

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 11월 10일 (10.11.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/178527 A1

- (51) 국제특허분류:
C12M 1/00 (2006.01) *H01M 8/023* (2016.01)
C25B 1/02 (2006.01) *C12P 1/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004742
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 4일 (04.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0063963 2015년 5월 7일 (07.05.2015) KR
10-2015-0063962 2015년 5월 7일 (07.05.2015) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR). 재단법인 지능형 바이오 시스템 설계 및 합성 연구단 (INTELLIGENT SYNTHETIC BIOLOGY CENTER) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, 401 호, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김동립 (KIM, Dong Rip); 06515 서울시 서초구 잠원로 14길 23 207동 603호(잠원동, 롯데캐슬밸리

시), Seoul (KR). 전민수 (JEON, Min Soo); 22241 인천시 남구 인하로 430번길 9 2동 903호(관교동), Incheon (KR). 황정훈 (HWANG, Jeong Hun); 03365 서울시 은평구 불광로 2길 16, 103동 802호 (불광동, 북한산현대홈타운아파트), Seoul (KR). 김선창 (KIM, Sun Chang); 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명과학과(구성동), Daejeon (KR). 조병관 (CHO, Byung Kwan); 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명과학과(구성동), Daejeon (KR). 허창성 (HEU, Chang Sung); 27372 충청북도 충주시 갯고개로 116 2동 1308호(연수동, 유원하나아파트), Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 대리인: 정은열 (JUNG, Eun Youl); 06025 서울시 강남구 논현로 154길 16 삼릉빌딩 5층 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

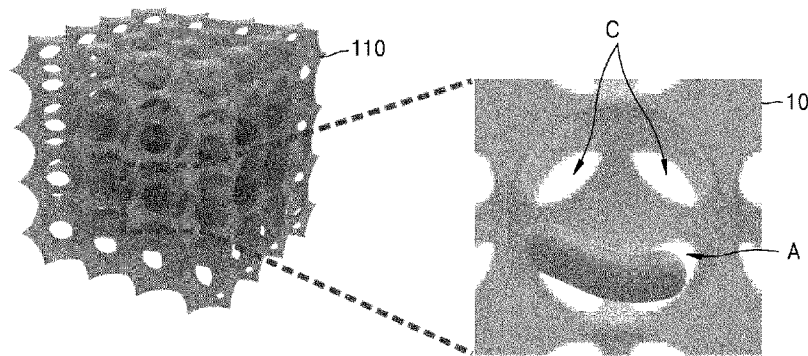
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POROUS STRUCTURE HAVING IMPROVED VOID RATIO AND PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND POROUS MULTI-STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 발명의 명칭 : 공극률을 향상시킨 다공성 구조체 및 그 제조 방법 및 다공성 다중 구조체 및 그 제조 방법

100



(57) Abstract: A porous structure according to one embodiment of the present invention comprises a frame having a plurality of voids linked to each other in three dimensions via a plurality of linking pathways. The porous structure according to one embodiment of the present invention is advantageous in that the void ratio can be maximised because a plurality of voids constituted by means of the frame have the closest packed distribution state, and the plurality of voids are linked to each other in three dimensions by means of a plurality of linking pathways formed as a symmetrical structure. Meanwhile, a porous multi-structure according to one embodiment of the present invention comprises: a first porous structure having a plurality of first voids linked to each other in three dimensions; and a second porous structure which has a plurality of second voids linked to each other in three dimensions with a different diameter to the first voids, and which is joined to and envelops the first porous structure. Also, a porous multi-structure according to another embodiment of the present invention comprises a frame having a plurality of first voids which are linked to each other in three dimensions and have microdiameters, and second voids which are linked to each other in three dimensions with diameters smaller than those of the first voids around the first voids.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2016/178527 A1



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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체는 다수의 연결통로를 통해 3차원으로 서로 연결된 공극을 다수 구비한 프레임으로 구성된다. 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체는 프레임에 의해 구현된 다수의 공극이 최소밀 분포 상태를 갖고, 대칭구조로 형성된 다수의 연결통로에 의해 다수의 공극이 서로 3차원으로 연결되므로 공극률을 극대화할 수 있는 효과가 있다. 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체; 및 상기 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고, 상기 제 1 다공성 구조체를 둘러싸 집합된 제 2 다공성 구조체;를 포함한다. 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 마이크로 직경을 갖고 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 1 공극 및 상기 제 1 공극 주위에 상기 제 1 공극보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하는 프레임을 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 공극률을 향상시킨 다공성 구조체 및 그 제조 방법 및 다공성 다중 구조체 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 다공성 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 공극 사이의 연결통로면적을 증가시켜 공극률을 향상시킨 다공성 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.
- [2] 또한, 본 발명은 다공성 다중 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 내부와 외부의 공극의 크기가 서로 다른 다공성 다중 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근에 환경오염 문제의 주체이며 점점 그 양이 고갈되어 가고 있는 화석연료에 대한 대체노력이 한창인 가운데 미생물 연료전지(microbial fuel cell)부터 신개념 미생물 화학물질 생산시스템까지 미생물을 활용한 전기 혹은 연료 생산이 주목받고 있다.
- [4] 특히, 최근에는 무한한 청정에너지원으로 각광받는 태양광을 이용하여 전기 혹은 수소를 생산하여 미생물에 공급하여 미생물의 전기생합성 반응을 일으켜 화학물질을 생산하는 연구가 한창이다.
- [5] 이러한 연구개발이 성공적으로 이루어진다면 기존의 석유산업이 담당하고 있는 에너지원과 화학물질 생산을 동시에 대체할 수 있을 뿐만 아니라 이산화탄소 배출 저감에도 크게 기여하는 혁신이 기대된다.
- [6] 이러한 미생물을 활용한 화학물질 생산을 위해서는 고부가가치 화학물질 대량 생산을 위한 미생물 개발만큼 중요한 것이 미생물 전기생합성을 극대화시킬 수 있는 구조체를 개발하는 것이다. 미생물로의 전기 혹은 수소 공급을 극대화하기 위해서는 미생물 친화적이면서 넓은 비표면적을 가져 미생물이 최대한 부착될 수 있으면서도 전기전도성이 뛰어난 구조체가 필요하기 때문이다.
- [7] 이를 위해서 미생물 크기가 수 내지 수십 마이크로미터인 것을 감안하여 비표면적을 최대한 증가시킬 수 있는 3차원 다공성 구조체를 제작하는 것이 필요하다.
- [8] 종래에 이와 관련하여 여러 연구 결과가 보고되었는데, 선행기술문헌에 기재된 Zhang et al.(2013)은 바이오 캐소드(bio cathode) 역할을 하는 여러 전극에 *sporomusa ovata*를 부착시켜 아세테이트(acetate) 생산량을 측정한 결과, 키토산(chitosan)이 코팅된 탄소천(carbon cloth) 전극에서 일반 탄소천 전극에 비해 6~7배가량 많은 아세테이트를 생산해낸다는 것을 밝혀냈다. 이에 대한 원인으로 일반 탄소천 전극에 비해 키토산 코팅 전극에 부착된 셀(cell)의 밀도가 9배나 증가한 것이 원인이라고 보고하였다.

- [9] 그러나, 이러한 다공성 구조체는 공극 크기 조절에 어려움이 있고, 공극보다 큰 크기의 미생물 포집 및 미생물의 이탈을 원천적으로 방지하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [10] 특허문헌 1: 공개특허공보 제10-2013-0021150호
- [11] (비특허문헌 1)Zhang, T. et al.(2013) "Improved cathode materials for microbial electrosynthesis". Energy Environ. Sci. 6, 217.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기 문제점을 해소하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 공극 사이의 연결통로면적을 증가시켜 공극률을 향상시킨 다공성 구조체를 제공하는 데 있다.
- [13] 본 발명의 다른 목적은 공극 사이의 연결통로면적을 증가시켜 공극률을 향상시킨 다공성 구조체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [14] 또한, 본 발명은 상기 문제점을 해소하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 다양한 크기의 미생물을 포집하고 미생물의 이탈을 원천적으로 방지하도록 내부와 외부의 공극의 크기가 서로 다른 다공성 다중 구조체를 제공하는 데 있다.
- [15] 본 발명의 다른 목적은 다양한 크기의 미생물을 포집하고 미생물의 이탈을 원천적으로 방지하도록 내부와 외부의 공극의 크기가 서로 다른 다공성 다중 구조체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [16] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체는 다수의 연결통로를 통해 3차원으로 서로 연결된 공극을 다수 구비한 프레임으로 구성된다.
- [17] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체에서 상기 프레임은 카본(carbon) 재질, 금속 재질 및 금속 산화물 중 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체에서 상기 공극은 마이크로 크기의 직경으로 구비되는 것을 특징으로 한다.
- [19] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체에서 상기 다수의 연결통로는 상기 공극의 중심을 기준으로 아래 방향으로 4개, 측면 방향으로 4개 및 윗 방향으로 4개로 구비되는 것을 특징으로 한다.
- [20] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 (A) 희생 템플릿 구조체를 다수 제작하고 적층 구조를 형성하는 단계; (B) 상기 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 가압 및 가열 공정을 수행하는 단계; (C) 가압 가열된 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 겔 전구체(gel precursor)를 투입하고 겔화(gelation)를 수행하는 단계; 및 (D) 겔화된 겔 전구체를 포함한 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 탄화(carbonization) 과정을 수행하는 단계;를 포함한다.

- [21] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에서 상기 (A) 단계는 (A-1) 폴리머 또는 산화물을 이용하여 폴리머 중합반응으로 상기 희생 템플릿 구조체를 구형으로 다수 제조하는 단계; 및 (A-2) 상기 다수의 희생 템플릿 구조체를 서냉 건조 또는 냉동 건조하여 적층 구조를 구현하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 또는, 선택적으로 유전영동법(dielectrophoresis)을 이용하여, 에탄올 용액에 담긴 다수의 희생 템플릿 구조체(101)를 정방적층구조로 정렬 배치할 수 있다.
- [23] 또한, 추가적으로 에틸렌글리콜(ethylene glycol)과 같은 폴리스티렌 희생 구조체보다 밀도가 높은 용액을 이용하여 희생 구조체를 띄워 적층시킨 후 용액을 증발시키는 방법을 택하여 정렬 배치하여 적층 구조를 구현할 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에서 상기 (A-2) 단계에서 상기 적층 구조는 육방 최조밀 적층 구조(hexagonal closest packed structure) 및 입방 최조밀 적층 구조(cubic closest packed structure)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에서 상기 (A-2) 단계는 15 °C 보다 낮은 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에서 상기 (B) 단계는 상기 희생 템플릿 구조체의 구성 재료에 대한 유리 전이 온도(glass transition temperature)를 기준으로 50 °C의 온도차 범위에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [27] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에서 상기 (B) 단계는 10 ~ 500 kPa의 가압조건과 110 ~ 150 °C의 가열 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [28] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 상기 (C) 단계에서 상기 겔 전구체를 레조르시놀(Resorcinol), 포름 알데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)을 포함한 것을 특징으로 한다. 또한, 추가적으로 톨루엔술포산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.
- [29] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 상기 (C) 단계에서 상기 겔 전구체의 투입을 0.1 atm 이하의 기압 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [30] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에서 상기 (D) 단계는 질소 분위기에서 2 ~ 3 시간 동안 800 ~ 1000 °C의 가열 온도로 가열하는 것을 특징으로 한다.
- [31]
- [32] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체; 및 상기 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고, 상기 제 1 다공성

- 구조체를 둘러싸 접합된 제 2 다공성 구조체;를 포함한다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 상기 제 2 다공성 구조체의 외부 일면에 형성된 전극을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체에서 상기 제 1 다공성 구조체와 제 2 다공성 구조체는 카본(carbon) 재질, 금속 재질 및 금속 산화물 중 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체에서 상기 제 1 공극은 마이크로 크기의 직경으로 형성되고, 상기 제 2 공극은 상기 제 1 공극의 직경보다 작은 직경으로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 상기 제 2 공극보다 작은 직경의 제 3 공극을 다수 갖고 상기 제 2 다공성 구조체를 둘러싸는 제 3 다공성 구조체; 및 상기 제 3 공극보다 작은 직경의 제 4 공극을 다수 형성하며 상기 제 3 다공성 구조체를 둘러싸는 제 4 다공성 구조체;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [37] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법은 (A) 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체를 제작하는 단계; 및 (B) 상기 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고, 상기 제 1 다공성 구조체를 둘러싸 접합된 제 2 다공성 구조체를 제작하는 단계;를 포함한다.
- [38] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법은 (C) 상기 제 2 공극보다 작은 직경의 제 3 공극을 다수 구비하고 상기 제 2 다공성 구조체를 둘러싸는 제 3 다공성 구조체를 제작하는 단계; 및 (D) 상기 제 3 공극보다 작은 직경의 제 4 공극을 다수 구비하며 상기 제 3 다공성 구조체를 둘러싸는 제 4 다공성 구조체를 제작하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법에서 상기 (A) 단계는 (A-1) 제 1 공극에 대응하는 크기의 1차 희생 템플릿 구조체를 제작하는 단계; (A-2) 상기 1차 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 1차 겔 전구체(gel precursor)를 투입하여 겔화(gelation)를 수행하는 단계; 및 (A-3) 겔화된 1차 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 1차 탄화(carbonization) 과정을 수행하여 제 1 다공성 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, (A) 단계에서 제 1 다공성 구조체의 준비는 상기에 한정되지 않고 일례로서 수십 내지 수백 마이크로 공극을 가지는 상용화된 다공성 카본 구조체를 준비함으로써 대체 가능하다.
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법에서 상기 (B) 단계는 (B-1) 상기 제 1 다공성 구조체에 충전제를 주입하는 단계; (B-2) 제 2 공극에 대응하는 크기의 2차 희생 템플릿 구조체를 다수 제작하는 단계; (B-3) 상기 충전제가 주입 건조된 상기 제 1 다공성 구조체의 외부면에 상기 2차 희생 템플릿 구조체를 다수 적층 도포하여 구비하는 단계; (B-4) 상기 2차 희생 템플릿

구조체의 적층 구조에 대해 2차 겔 전구체(gel precursor)를 투입하여 겔화(gelation)를 수행하는 단계; 및 (B-5) 겔화된 상기 2차 겔 전구체를 포함한 상기 2차 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 2차 탄화(carbonization) 과정을 수행하여 제 2 다공성 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[41] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법에서 상기 (A-1) 단계는 (A-11) 폴리머 또는 산화물을 이용하여 상기 1차 희생 템플릿 구조체를 구형으로 다수 제조하는 단계; (A-12) 다수의 상기 1차 희생 템플릿 구조체를 건조시켜 적층하는 단계; 및 (A-13) 상기 1차 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 가압 가열하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법은 상기 (A-2) 단계에서 상기 1차 겔 전구체를 레조르시놀(Resorcinol), 포르말데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)을 혼합하여 마련하는 것을 특징으로 한다. 또한, 추가적으로 톨루엔술포산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법에서 상기 충전제는 상기 1차 희생 템플릿 구조체의 재질과 동일한 것을 특징으로 한다.

[44] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조방법은 상기 제 2 다공성 구조체의 일면에 대해 도금 공정을 수행하여 전극을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[45] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 마이크로 직경을 갖고 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 1 공극 및 상기 제 1 공극 주위에 상기 제 1 공극보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하는 프레임 포함한다.

[46] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체에서 상기 프레임은 카본(carbon) 재질, 금속 재질 및 금속 산화물 중 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[47] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 상기 제 1 공극 주위에 상기 제 2 공극보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 3 공극을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[48] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 상기 제 1 공극 주위에 상기 제 3 공극보다 작은 나노 직경으로 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 4 공극을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[49] 그리고, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법은 (A) 폴리머 중합반응을 이용하여 마이크로 크기 내지 나노 크기의 공극들에 각각 대응하는 크기의 희생 템플릿 구조체들을 제작하는 단계; (B) 상기 희생 템플릿 구조체들을 설정된 질량비로 혼합하고 건조하여 적층하는 단계; (C) 상기 희생 템플릿 구조체들의 혼합 적층 구조에 대해 가압 가열하는 단계; (D) 상기 희생

템플릿 구조체들의 혼합 적층 구조에 대해 1차 겔 전구체(gel precursor)를 투입하고 가열시켜 겔화(gelation)를 수행하는 단계; 및 (E) 겔화된 1차 겔 전구체를 포함한 상기 희생 템플릿 구조체들의 혼합 적층 구조에 대해 1차 탄화(carbonization) 과정을 수행하는 단계;를 포함한다.

[50] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법에서 상기 (A) 단계는 (A-1) 상기 희생 템플릿 구조체들을 폴리머 또는 산화물을 이용하여 구형으로 다수 제작하는 단계; (A-2) 상기 희생 템플릿 구조체들을 계면활성제와 팽창제가 용해된 1차 교반 용액에 넣고 1차 교반 과정을 수행하는 단계; (A-3) 상기 1차 교반 용액에 가교제, 중합개시제 및 모노머를 혼합하여 2차 교반 과정을 수행하는 단계; 및 (A-4) 상기 2차 교반된 용액을 가열하여 중합 과정을 수행하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[51] 또한, (A) 단계에서 첨가 용액의 조성을 변화시켜 반복 수행함으로써 여러 크기를 갖는 희생 템플릿 구조체의 제작이 가능하다. 또한, (A) 단계는 크기가 다양한 여러 희생 템플릿 구조체를 준비하여 혼합함으로써 대체가 가능하다.

[52] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법에서 상기 (B) 단계는 상기 중합처리된 희생 템플릿 구조체들을 에탄올 용액에 혼합하고 건조하여 적층하는 것을 특징으로 한다.

[53] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법에서 상기 (C) 단계는 상기 희생 템플릿 구조체들 사이의 접촉면적에 따라 가압 조건과 가열 조건을 설정하는 것을 특징으로 한다.

[54] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법에서 상기 (C) 단계는 10 ~ 500 kPa의 가압 조건과 110 ~ 150 °C의 가열 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[55] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법은 상기 (D) 단계에서 상기 1차 겔 전구체를 레조르시놀(Resorcinol), 포르말데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)을 혼합하여 마련하는 것을 특징으로 한다. 또한, 추가적으로 톨루엔술포산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.

[56] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법에서 상기 모노머의 혼합량은 상기 공극들의 크기에 따라 설정되는 것을 특징으로 한다.

[57]

[58] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[59] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고, 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로

해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [60] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체는 프레임에 의해 구현된 다수의 공극이 최조밀 분포 상태를 갖고, 대칭구조로 형성된 다수의 연결통로에 의해 다수의 공극이 서로 3차원으로 연결되므로 공극률을 극대화할 수 있는 효과가 있다.
- [61] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 다수의 공극이 최조밀 분포 상태를 갖고, 대칭구조로 형성된 다수의 연결통로에 의해 다수의 공극이 서로 3차원으로 연결되어, 공극률을 극대화한 다공성 구조체를 구현할 수 있는 효과가 있다.
- [62] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 미생물이 이탈되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [63] 본 발명의 실시예에 따른 다공성 다중 구조체는 다양한 크기의 미생물들을 각 공극에서 배양할 수 있어서 한 개의 다공성 다중 지지체에서 다양한 화학물질을 생산할 수 있고, 각 공극에 배양된 각 미생물이 생산하는 화학물질의 반응을 통해 새로운 화학물질을 생산할 수 있는 효과가 있다.
- [64] 본 발명의 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법은 큰 직경의 공극 주위에 작은 직경의 공극들을 구비한 다공성 다중 구조체를 용이하게 제작하여, 성체가 된 미생물의 이탈 현상을 방지하고 다양한 크기의 미생물들을 각 공극에서 배양할 수 있는 다공성 다중 구조체를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [65] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체의 사시도이다.
- [66] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.
- [67] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법을 설명하기 위한 공정 예시도이다.
- [68] 도 4는 본 발명의 제 1 비교예에 따라 제조된 다공성 구조체의 SEM 이미지이다.
- [69] 도 5는 본 발명의 제2 비교예에 따라 제조된 다공성 구조체의 SEM 이미지이다.
- [70] 도 6은 본 발명의 제 3 비교예에 따라 제조된 다공성 구조체의 SEM 이미지이다.
- [71] 도 7은 본 발명의 제 1 실험예에 따라 제조된 다공성 구조체의 SEM 이미지이다.
- [72] 도 8은 본 발명의 제 2 실험예에 따라 제조된 다공성 구조체의 SEM 이미지이다.
- [73] 도 9a 내지 도 9c는 본 발명의 제 2 실험예에 따른 다공성 구조체의 형성과정을 설명하기 위한 예시도들이다.

- [74] 도 10a는 본 발명의 제 4 비교예에 따라 제조된 다공성 구조체의 SEM 이미지이다.
- [75] 도 10b는 본 발명의 제 2 실험예에 따라 제조된 다공성 구조체의 다른 SEM 이미지이다.
- [76] 도 11은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 절단한 단면도이다.
- [77] 도 12a는 도 11의 A 부분을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [78] 도 12b는 도 11의 B 부분을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [79] 도 12c는 도 11의 C 부분을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [80] 도 13은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 이용하여 미생물을 포집하는 과정을 나타낸 예시도이다.
- [81] 도 14는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [82] 도 15a 내지 도 5g는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 공정 예시도들이다.
- [83] 도 16은 본 발명의 제 2 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 나타낸 예시도이다.
- [84] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 다공성 다중 구조체에 백금 도금 후의 SEM 이미지이다.
- [85] 도 18은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 단면을 나타낸 예시도이다.
- [86] 도 19는 본 발명의 제 4 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 나타낸 예시도이다.
- [87] 도 20은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [88] 도 21은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 공정 예시도들이다.
- [89] 도 22는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [90] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 또한, 본 발명을 설명함에

있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[91]

[92] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체의 사시도이다.

[93] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체(100)는 도 1에 도시된 바와 같이 다수의 연결통로(C)를 통해 3차원으로 서로 연결된 공극(A)을 다수 구비한 프레임(110)으로 구성된다.

[94] 구체적으로, 프레임(110)은 예를 들어 카본(carbon) 재질, 니켈(Ni), 구리(Cu), 실리콘 등의 금속 재질 또는 이산화티타늄(TiO₂)의 금속 산화물 등으로 형성될 수 있고, 공극(A)은 마이크로 크기의 직경으로 구비될 수 있다.

[95] 특히, 공극(A)은 도 1에 도시된 바와 같이 마이크로 크기의 직경을 갖도록 형성되면서, 다른 공극(A)과 다수의 연결통로(C)를 통해 3차원으로 서로 연결된다. 이때, 다수의 연결통로(C)는 후술할 다수의 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 면접합에 의해 형성되는 것으로, 다수의 희생 템플릿 구조체(101)가 이루는 최조밀 적층구조(Closest packing structure)에서 형성된 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 면접합 부분이 다수의 연결통로(C)로 형성된다. 이러한 다수의 연결통로(C)는 예를 들어 공극(A)의 중심을 기준으로 아래 방향으로 4개, 측면 방향으로 4개 및 윗 방향으로 4개로 구비되는 대칭구조로 형성될 수 있다.

[96] 또 다른 예를 들면, 다수의 상기 공극은 각각 구(sphere) 형상으로 형성되며, 어느 하나의 공극을 중심공극으로, 서로 다른 8개의 공극이 중심공극에 인접 배치되는 체심입방구조를 단위구조로 하여, 다수의 단위구조가 연속적으로 배열되도록 배치되고, 다수의 연결통로는 중심공극과 인접하는 공극 사이를 소통시키며, 중심공극의 중심을 기준으로 아래 방향으로 4개, 각 측면 방향으로 4개씩, 그리고 윗 방향으로 4개로 구비된 대칭구조로 형성될 수 있다.

[97] 이러한 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 구조체(100)는 최소의 체적을 갖는 프레임(110)에 의해 구현된 다수의 공극(A)이 최조밀 분포 상태를 갖고, 대칭구조로 형성된 다수의 연결통로(C)에 의해 다수의 공극(A)이 서로 3차원으로 연결되므로 공극률을 극대화할 수 있다.

[98]

발명의 실시를 위한 형태

[99] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에 대해 도 2 내지 도 3d를 참조하여 설명한다. 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법을 설명하기 위한 공정 순서도이고, 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법을 설명하기 위한 공정 예시도이다.

- [100] 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 먼저 폴리머 중합반응을 이용하여 공극(A)에 대응하는 크기의 희생 템플릿 구조체(101)를 다수 제작하고 적층 구조를 형성한다(S210).
- [101] 구체적으로, 희생 템플릿 구조체(101)는 도 3a에 도시된 바와 같이 예를 들어 폴리스티렌(PS), 폴리메타크릴산 메틸(PMMA), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리머 또는 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2) 등의 산화물을 이용하여 예컨대 구형으로 다수 제조될 수 있다.
- [102] 이후, 다수의 희생 템플릿 구조체(101)를 에탄올 용액에 담가 15°C 이하의 온도에서 서냉 건조 또는 냉동 건조함에 따라, 다수의 희생 템플릿 구조체(101)는 도 3a에서처럼 적층 구조를 이루며 침전될 수 있다. 또는, 선택적으로 유전영동법(dielectrophoresis)을 이용하여, 에탄올 용액에 담긴 다수의 희생 템플릿 구조체(101)를 정방적층구조로 정렬 배치할 수 있다.
- [103] 또한, 추가적으로 에틸렌글리콜(ethylene glycol)과 같은 폴리스티렌 희생 구조체보다 밀도가 높은 용액을 이용하여 희생 구조체를 띄워 적층시킨 후 용액을 증발시키는 방법을 택하여 정렬 배치하여 적층 구조를 구현할 수 있다.
- [104] 이때, 형성되는 적층 구조는 예컨대 육방 최조밀 적층 구조(hexagonal closest packed structure) 또는 입방 최조밀 적층 구조(cubic closest packed structure)와 같은 최조밀 적층 구조를 포함할 수 있다.
- [105] 에탄올을 완전히 증발시킨 후, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에서 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 접촉면적을 증대시키기 위해, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대해 가압 및 가열 공정을 수행한다(S220).
- [106] 이때, 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 접촉면적은 공극(A) 사이의 3차원 연결통로(C)로서 구현되므로, 희생 템플릿 구조체(101)의 구성 재료 및 접촉면적의 크기 별로 가압 조건과 가열 온도를 설정할 수 있다. 여기서, 가열 온도는 희생 템플릿 구조체(101)의 구성 재료에 대한 유리 전이 온도(glass transition temperature)를 기준으로 50 °C의 온도차 범위에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [107] 예를 들어, 희생 템플릿 구조체(101)가 마이크로 직경의 크기를 갖고 폴리머 재질로 이루어진 경우에, 가압 및 가열 공정은 10 ~ 500 kPa의 가압 조건과 110 ~ 150 °C의 가열 온도에서 수행될 수 있다.
- [108] 이러한 가압 및 가열 공정(S220)에 의해 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 접촉면적은 증대되고, 도 3b에 도시된 바와 같이 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에서 다수의 희생 템플릿 구조체(101)는 더욱 조밀하게 밀착된다.
- [109] 이렇게 더욱 조밀해진 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대해 겔 전구체(gel precursor: 105)를 투입하고 가열시켜 겔화(gelation)를 수행한다(S230).
- [110] 여기서, 겔 전구체(105)는 예를 들어, 레조르시놀(Resorcinol), 포름알데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)를 예컨대 50:100:1:300의 몰랄 농도비로 교반하여 마련할 수 있다. 또한,

추가적으로 톨루엔술폰산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.

[111] 이러한 겔 전구체(105)를 도 3c에 도시된 바와 같이 희생 템플릿 구조체(101)의 최종 밀 적층 구조에 투입한 후 50 ~ 80 °C, 48 ~ 72 시간 동안 가열시켜 겔화(gelation) 과정을 수행할 수 있다. 여기서, 겔 전구체(105)의 투입을 원활하게 수행하기 위해, 겔 전구체(105)의 투입은 0.1 atm 이하의 기압 분위기에서 수행될 수 있다.

[112] 겔화된 겔 전구체(105)를 포함한 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대해 질소 분위기 하에서 예컨대 800 ~ 1000 °C, 2 ~ 3 시간 동안 가열하여 탄화(carbonization) 과정을 수행한다(S240).

[113] 이러한 탄화 과정에 의해 도 3d에 도시된 바와 같이, 희생 템플릿 구조체(101)는 소멸하고 겔화된 겔 전구체(105)가 탄화되어 형성된 프레임(110)에 의해 다수의 연결통로(C)를 통해 3차원으로 연결된 다수의 공극(A)을 갖는 다공성 구조체(110)가 형성될 수 있다.

[114] 따라서, 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 다수의 공극(A)이 최종 밀 분포 상태를 갖고, 대칭구조로 형성된 다수의 연결통로(C)에 의해 다수의 공극(A)이 서로 3차원으로 연결되며, 공극률을 극대화한 다공성 구조체(100)를 구현할 수 있다.

[115]

[116] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법에 대해 다수의 비교예와 실험예를 통해 그 효율을 설명한다.

[117]

[118] 제 1 비교예

[119] 제 1 비교예는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법과 동일하지만, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대한 가압 및 가열 공정(S220)을 생략하고 수행한다.

[120]

[121] 제 2 비교예

[122] 제 2 비교예는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법과 동일하지만, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대한 가압 및 가열 공정(S220)을 가압없이 130 °C의 가열 조건 만으로 수행한다.

[123]

[124] 제 3 비교예

[125] 제 3 비교예는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법과 동일하지만, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대한 가압 및 가열 공정(S220)을 가열없이 10 kPa의 가압 공정만으로도 수행한다.

[126]

[127] 제 4 비교예

- [128] 제 4 비교예는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법과 동일하지만, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조를 형성하는 공정(S210)을 상온에서 건조하는 것으로 수행한다.
- [129]
- [130] 제 1 실험예
- [131] 제 1 실험예는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법과 동일하지만, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대한 가압 및 가열 공정(S220)을 10 kPa의 가압 상태에서 130 °C의 가열 조건에서 수행한다.
- [132]
- [133] 제 2 실험예
- [134] 제 2 실험예는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법과 동일하여, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조를 형성하는 공정(S210)이 냉동 건조(freeze drying) 방식으로 이루어지고, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대한 가압 및 가열 공정(S220)이 15 kPa의 가압 상태와 150 °C의 가열 조건에서 수행한다.
- [135] 이러한 비교예들과 실험예들 각각의 결과는 도 4 내지 도 7 및 도 10a에 도시된 SEM 이미지로 검출되어, 도 4에 도시된 제 1 비교예에 따라 제조된 다공성 구조체는 공극 사이의 연결통로가 생성되지 않았고, 도 5와 도 6에 각각 도시된 제 2 비교예와 제 3 비교예에 따라 제조된 다공성 구조체는 공극 사이의 연결통로가 미비하게 생성된 것을 확인할 수 있다.
- [136] 또한, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조를 형성하는 공정(S210)을 상온에서 건조하는 제 4 비교예는 도 10a에 도시된 바와 같이 다수의 공극과 공극 사이의 연결통로가 도 10b에 도시된 다수의 공극과 공극 사이의 연결통로보다 불규칙하게 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [137] 반면에, 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대한 가압 및 가열 공정(S220)을 수행한 제 1 실험예와 제 2 실험예는 도 7과 도 8에 각각 도시된 바와 같이 다수의 공극과 공극 사이의 연결통로가 규칙적으로 형성되고 공극 사이의 연결통로가 확장되어 다수 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [138] 특히, 도 8에 도시된 제 2 실험예에 따른 다공성 구조체는 냉동 건조(freeze drying) 방식으로 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조를 형성하여 구현하는 특징이 있다.
- [139] 구체적으로, 이러한 냉동 건조 방식으로 인해 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조는 도 9a에 도시된 바와 같이 제 1 층(I)에서 3개의 희생 템플릿 구조체(101)에 중첩하여 제 2 층(II)에서 1개의 희생 템플릿 구조체(101)가 적층되고, 이어서 15 kPa의 가압 상태와 150 °C의 가열 조건을 갖는 가압 및 가열 공정(S220)에 의해 도 9b에서처럼 각 층(I,II)의 희생 템플릿 구조체(101)가 변형 배열되어 제 1 층(I)에서 4개의 희생 템플릿 구조체(101)에 대해 제 2 층(II)에서 1개의 희생 템플릿 구조체(101)가 적층되는 최조밀 적층구조를 형성하게 된다.

- [140] 이때, 도 9b의 최조밀 적층구조는 도 9c에 도시된 바와 같이 희생 템플릿 구조체(101)가 서로 면접합하여, 면접합 부분(B)을 갖게 된다. 특히, 도 9b의 최조밀 적층구조에서 1개의 희생 템플릿 구조체(101)는 이러한 면접합 부분(B)을 하부에 4개, 측면 부분에 4개 및 상부에 4개로 총 12개를 갖게 된다.
- [141] 이후, 탄화 과정(S240)에 의해 이러한 면접합 부분(B)은 도 8과 도 10b에 도시된 연결통로(C)로 구현된다.
- [142] 따라서, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 구조체는 최조밀 적층구조에 의해 프레임(110)이 최소한의 체적을 갖게 되고 다수의 연결통로(C)를 통해 공극(A)이 서로 3차원으로 연결되므로, 공극률이 향상될 수 있다.
- [143]
- [144] 도 11은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 절단한 단면도이고, 도 12a는 도 11의 A 부분을 나타낸 SEM 이미지이며, 도 12b는 도 11의 B 부분을 나타낸 SEM 이미지이며, 도 12c는 도 11의 C 부분을 나타낸 SEM 이미지이며, 도 13은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 이용하여 미생물을 포집하는 과정을 나타낸 예시도이다.
- [145] 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(100)는 도 11에 도시된 바와 같이 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체(110) 및 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고 제 1 다공성 구조체(110)를 둘러싸 접합된 제 2 다공성 구조체(120)를 포함하고, 선택적으로 제 2 다공성 구조체(120)의 외부 일면에 형성된 전극(130)을 포함할 수 있다.
- [146] 제 1 다공성 구조체(110)와 제 2 다공성 구조체(120)는 예를 들어 카본(carbon) 재질, 니켈(Ni), 구리(Cu), 실리콘 등의 금속 재질, 이산화티타늄(TiO₂)의 금속 산화물 등으로 프레임을 형성하고, 제 1 다공성 구조체(110)의 제 1 공극과 제 2 다공성 구조체(120)의 제 2 공극은 서로 직경이 다르게 구비될 수 있다. 특히, 제 1 다공성 구조체(110)의 제 1 공극은 도 12a에 도시된 바와 같이 마이크로 크기의 직경을 갖고 제 2 다공성 구조체(120)의 제 2 공극은 도 12c에 도시된 바와 같이 제 1 공극보다 작은 직경으로 형성될 수 있다. 이때, 제 2 다공성 구조체(120)의 제 2 공극은 예를 들어 나노 크기의 직경으로 형성될 수도 있다.
- [147] 전극(130)은 전도성 금속으로 예를 들어 알루미늄, 구리, 백금 등을 전기 도금의 방법으로 제 2 다공성 구조체(120)의 외부 일면에 선택적으로 형성할 수 있다.
- [148] 이와 같이 내부의 제 1 공극을 갖는 제 1 다공성 구조체(110)와 외부의 제 1 공극보다 작은 직경의 제 2 공극을 갖는 제 2 다공성 구조체(120)를 접합 구성한 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(100)는 도 13a에서처럼 초기에 미생물을 외부의 제 2 공극을 갖는 제 2 다공성 구조체(120)로 투입하여 내부의 제 1 다공성 구조체(110)까지 진입시킬 수 있다.
- [149] 이후, 도 13b에서처럼 제 1 다공성 구조체(110)의 내부에서 미생물이 증식하고, 그 결과 다수의 미생물들이 밀집하여 전체 크기가 증가하게 된다. 따라서, 전체

크기가 커진 미생물들은 외부의 제 2 다공성 구조체(120)의 제 2 공극을 빠져나가지 못하게 됨으로써, 미생물들이 다공성 다중 구조체(100)에서 이탈되는 확률을 상당히 낮출 수 있다.

[150] 또한, 제 1 다공성 구조체(110)와 제 2 다공성 구조체(120)는 카본으로 프레임을 제작되므로 미생물과 다공성 구조체(110,120) 사이의 안정성을 만족시킴과 동시에 선택적으로 백금(platinum) 나노입자 도금에 의해 형성된 전극(130)을 이용하여 전기분해를 통한 수소 공급이 용이하다. 즉, 전극(130)을 통해 전기를 공급하면, 전극(130)에서 물의 전기분해 반응이 발생하고, 이에 따라 수소를 생산하게 되며, 생성된 수소는 물보다 가볍기 때문에 다공성 다중 구조체(100) 내부를 통해 외부로 빠져나가게 된다. 이때 제 1 다공성 구조체(110) 내부의 미생물이 수소를 흡수하여 화학물질을 생산할 수 있다.

[151]

[152] 이하, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법에 대해 도 14 내지 도 5g를 참조하여 설명한다. 도 14는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 15a 내지 도 5g는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 공정 예시도들이다.

[153] 도 14에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법은 먼저 폴리머 중합반응을 이용하여 제 1 공극에 대응하는 크기의 1차 희생 템플릿 구조체(101)를 제작한다(S410).

[154] 구체적으로, 1차 희생 템플릿 구조체(101)는 도 15a에 도시된 바와 같이 예를 들어 폴리스티렌(PS), 폴리메타크릴산 메틸(PMMA), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리머 또는 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2) 등의 산화물을 이용하여 예컨대 구형으로 다수 제조될 수 있다.

[155] 이후, 다수의 1차 희생 템플릿 구조체(101)를 에탄올 용액에 담가 10 °C 이하의 온도에서 냉장 건조시킴에 따라, 다수의 1차 희생 템플릿 구조체(101)는 적층 구조로 침전될 수 있다. 또는, 선택적으로 유전영동법(dielectrophoresis)을 이용하여, 에탄올 용액에 담긴 다수의 희생 템플릿 구조체(101)를 정방적층구조로 정렬 배치할 수 있다.

[156] 또한, 추가적으로 에틸렌글리콜(ethylene glycol)과 같은 폴리스티렌 희생 구조체보다 밀도가 높은 용액을 이용하여 희생 구조체를 띄워 적층시킨 후 용액을 증발시키는 방법을 택하여 정렬 배치하여 적층 구조를 구현할 수 있다.

[157] 에탄올을 완전히 증발시킨 후, 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에서 1차 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 접촉면적을 증대시키기 위해, 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대해 10 ~ 500 kPa의 가압 조건과 110 ~ 150 °C의 가열 조건에서 가압 및 가열 공정을 수행한다.

[158] 이때, 1차 희생 템플릿 구조체(101) 사이의 접촉면적은 제 1 공극 사이의 3차원 연결(interconnection) 구조로서 구현되므로, 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 구성

- 재료 및 접촉면적의 크기 별로 가압 조건과 가열 온도를 설정할 수 있다.
- [159] 이렇게 형성된 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대해 1차 겔 전구체(gel precursor: 105)를 투입하고 가열시켜 겔화(gelation)를 수행한다(S420).
- [160] 여기서, 1차 겔 전구체(105)는 예를 들어, 레조르시놀(Resorcinol), 포름알데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)를 예컨대 50:100:1:300의 몰랄 농도비로 교반하여 마련할 수 있다. 또한, 추가적으로 톨루엔술포산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.
- [161] 이러한 1차 겔 전구체(105)를 도 5b에 도시된 바와 같이 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 투입한 후 50 ~ 80 °C, 48 ~ 72시간 동안 가열시켜 겔화(gelation) 과정을 수행할 수 있다. 여기서, 1차 겔 전구체(105)의 투입을 원활하게 수행하기 위해, 0.1 atm 이하의 기압 분위기에서 투입이 수행될 수 있다.
- [162] 겔화된 1차 겔 전구체(105)를 포함한 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 적층 구조에 대해 질소 분위기 하에서 예컨대 800 ~ 1000 °C, 2 ~ 3 시간 동안 가열하여 1차 탄화(carbonization) 과정을 수행한다(S430).
- [163] 이러한 1차 탄화 과정에 의해 1차 희생 템플릿 구조체(101)는 소멸하고 겔화된 1차 겔 전구체(105)가 탄화되어, 도 5c에 도시된 바와 같이 카본 재질의 프레임으로 이루어진 제 1 다공성 구조체(110)가 형성될 수 있다. 또한, 제 1 다공성 구조체(110)의 준비는 상기에 한정되지 않고 일례로서 수십 내지 수백 마이크로 공극을 가지는 상용화된 다공성 카본 구조체를 준비함으로써 대체 가능하다.
- [164] 제 1 다공성 구조체(110)를 형성한 후, 도 5d에 도시된 바와 같이 형성된 제 1 다공성 구조체(110)에 대해 충전제(115)를 주입하고 건조한다(S440).
- [165] 여기서, 충전제(115)는 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 재질과 동일한 폴리스티렌(PS), 폴리메타크릴산 메틸(PMMA), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리머 또는 이산화규소(SiO₂), 이산화티타늄(TiO₂)등의 산화물을 이용할 수 있다.
- [166] 이어서, 폴리머 중합반응을 이용하여 제 2 공극에 대응하는 크기의 2차 희생 템플릿 구조체(121)를 다수 제작하고, 충전제(115)가 주입 건조된 제 1 다공성 구조체(110)의 외부면에 2차 희생 템플릿 구조체(121)를 적층 도포한다(S450).
- [167] 구체적으로, 2차 희생 템플릿 구조체(121)는 제 2 공극에 대응하는 크기를 갖고 1차 희생 템플릿 구조체(101)의 재질과 동일하게 예를 들어 폴리스티렌(PS), 폴리메타크릴산 메틸(PMMA), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리머 또는 이산화규소(SiO₂), 이산화티타늄(TiO₂)등의 산화물을 이용하여 예컨대 구형으로 다수 제조될 수 있다.
- [168] 이후, 도 5e에 도시된 바와 같이 다수의 2차 희생 템플릿 구조체(121)를 충전제(115)가 주입 건조된 제 1 다공성 구조체(110)의 외부면에 적층 도포하고, 예를 들어 110 ~ 150 °C의 온도조건에서 가열한다.

- [169] 이렇게 다수의 2차 희생 템플릿 구조체(121)를 적층 형성한 후, 2차 희생 템플릿 구조체(121)의 적층 구조에 대해 2차 겔 전구체(gel precursor: 125)를 투입하고 가열시켜 겔화(gelation)를 수행한다(S460).
- [170] 여기서, 2차 겔 전구체(125)는 1차 겔 전구체(105)와 동일하게 예를 들어, 레조르시놀(Resorcinol), 포름 알데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)를 예컨대 50:100:1:300의 몰랄 농도비로 교반하여 마련할 수 있다. 또한, 추가적으로 톨루엔술포산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.
- [171] 이러한 2차 겔 전구체(125)를 도 5f에 도시된 바와 같이 2차 희생 템플릿 구조체(121)의 적층 구조에 투입한 후 50 ~ 80 °C, 48 ~ 72 시간 동안 가열시켜 겔화(gelation) 과정을 수행할 수 있다. 여기서, 2차 겔 전구체(125)의 투입을 원활하게 수행하기 위해, 0.1 atm 이하의 기압 분위기에서 투입이 수행될 수 있다.
- [172] 겔화된 2차 겔 전구체(125)를 포함한 구조체에 대해 질소 분위기 하에서 예컨대 850 ~ 1000 °C, 2 ~ 3 시간 동안 가열하여 2차 탄화(carbonization) 과정을 수행한다(S470).
- [173] 이러한 2차 탄화 과정에 의해 충전제(115)와 2차 희생 템플릿 구조체(121)는 소멸하고 겔화된 2차 겔 전구체(125)가 탄화되어, 도 5g에 도시된 바와 같이 카본 재질의 프레임으로 이루어진 제 2 다공성 구조체(120)가 제 1 다공성 구조체(110)를 둘러싸는 형태로 형성될 수 있다.
- [174] 이후, 선택적으로 제 2 다공성 구조체(120)의 일면을 전극(130)의 재질이 함유된 수용액에 담근 후 도금 공정을 수행하여 전극(130)을 형성할 수 있다. 즉, 제 2 다공성 구조체(120)의 하단부만 예컨대 백금 수용액에 담근 후 100 ~ 2000 초 동안 0.1 ~ 0.5 V를 인가하는 전기 도금을 수행하여, 도 17에 도시된 바와 같이 백금 나노입자가 도금된 전극(130)을 형성할 수 있다.
- [175] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법은 충전제를 주입하고 건조하는 단계(S440) 내지 2차 탄화(carbonization) 과정을 수행하는 단계(S470)를 반복적으로 수행하여, 제 2 공극보다 작은 직경의 제 3 공극을 다수 갖고 제 2 다공성 구조체(120)를 둘러싸는 제 3 다공성 구조체 및 제 3 공극보다 작은 직경의 제 4 공극을 다수 형성하며 제 3 다공성 구조체를 둘러싸는 제 4 다공성 구조체를 더 구비한 다공성 다중 구조체를 형성할 수도 있다.
- [176] 즉, 도 16에 도시된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(200)와 같이 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체(210), 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고 제 1 다공성 구조체(210)의 일측에 접합되거나 또는 둘러싸 접합된 제 2 다공성 구조체(220) 및 제 2 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 3 공극을

다수 구비하고 제 2 다공성 구조체(220)의 일측에 접합되거나 또는 둘러싸 접합된 제 3 다공성 구조체(240)를 구현할 수 있다. 물론 제 3 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 4 공극을 다수 구비하고 제 3 다공성 구조체(240)의 일측에 접합되거나 또는 둘러싸 접합한 제 4 다공성 구조체(도시하지 않음)를 더 구비할 수도 있다.

[177] 이에 따라, 본 발명의 제 2 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(200)는 구역별로 공극 크기가 각각 다른 캐스케이드(cascade) 다공성 다중 구조체로 구현되어, 각 공극 크기에 맞는 미생물을 배양할 수 있어서 한 개의 다공성 다중 지지체에서 다양한 화학물질을 생산할 수 있다. 또한, 각 공극에 배양된 각 미생물이 생산하는 화학물질의 반응을 통해 새로운 화학물질을 생산할 수도 있다.

[178]

[179] 이하, 본 발명의 실시예에 따라 큰 직경의 공극 주위에 작은 직경의 공극들을 구비한 다공성 다중 구조체에 대해 도 18과 도 19를 참조하여 설명한다. 도 18은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 단면을 나타낸 예시도이고, 도 19는 본 발명의 제 4 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 나타낸 예시도이다.

[180] 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(300)는 도 18a와 도 18b에 도시된 바와 같이 카본(carbon) 재질, 니켈(Ni), 구리(Cu), 실리콘 등의 금속 재질 및 이산화티타늄(TiO₂)의 금속 산화물 중 어느 하나로 이루어진 프레임(330)으로 이루어진 구조로서, 마이크로 직경을 갖고 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 1 공극(310) 및 제 1 공극(310) 주위에 제 1 공극(310)보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극(320)을 다수 포함하는 형태로 구비된다.

[181] 이러한 구조의 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(300)는 도 18a에서처럼 초기에 미생물을 외부의 제 2 공극(320)을 통해 투입하여 내부의 제 1 공극(310)까지 진입시키고, 이후 도 18b에서처럼 증식된 다수의 미생물이 밀집하여 외부로 빠져나가지 못하게 함으로써, 미생물의 이탈 확률을 매우 낮출 수 있다.

[182] 반면에, 본 발명의 제 4 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(400)는 도 19에 도시된 바와 같이 마이크로 직경을 갖고 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 1 공극(410), 제 1 공극(410) 주위에 제 1 공극(410)보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극(420) 및 제 1 공극(410) 주위에 제 2 공극(420)보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 3 공극(430)을 다수 포함하는 형태로 구비될 수 있다. 물론, 본 발명의 제 4 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(400)는 제 3 공극(430)보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 다른 공극(도시하지 않음)을 제 1 공극(410) 주위에 다수 구비할 수도 있다.

[183] 이러한 구조의 본 발명의 제 4 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(400)는 제 1 공극(410)을 중심으로 각 영역별로 공극 크기가 각각 다른 다공성 다중 구조체로 구현되어, 다양한 크기의 미생물들을 각 공극에서 배양할 수 있어서 한 개의 다공성 다중 지지체에서 다양한 화학물질을 생산할 수 있다. 또한, 각 공극에

배양된 각 미생물이 생산하는 화학물질의 반응을 통해 새로운 화학물질을 생산할 수도 있다.

[184]

[185] 이하, 본 발명의 실시예에 따라 큰 직경의 공극 주위에 작은 직경의 공극들을 구비한 다공성 다중 구조체의 제조 방법에 대해 도 20 내지 도 22를 참조하여 설명한다. 도 20은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 21은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 공정 예시도들이며, 도 22는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 SEM 이미지이다. 여기서, 본 발명의 실시예에 따라 큰 직경의 공극 주위에 작은 직경의 공극들을 구비한 다공성 다중 구조체의 제조 방법으로 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(300)를 예로 들어 설명하지만, 이에 한정되지 않고 본 발명의 제 4 실시예에 따른 다공성 다중 구조체(400)에도 적용될 수 있다.

[186] 도 20에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 큰 직경의 공극 주위에 작은 직경의 공극들을 구비한 다공성 다중 구조체의 제조 방법은 먼저 폴리머 중합반응을 이용하여 다양한 크기의 공극들에 각각 대응하는 크기의 희생 템플릿 구조체들을 제작한다(S1010).

[187] 구체적으로, 희생 템플릿 구조체(311,321)는 도 21a에 도시된 바와 같이 예를 들어 폴리스티렌(PS), 폴리메타크릴산 메틸(PMMA), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리머 또는 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2) 등의 산화물을 이용하여 예컨대 구형으로 다수 제조될 수 있다.

[188] 이렇게 제조된 다수의 희생 템플릿 구조체(311,321)를 계면활성제(sodium dodecylsulfate) 및 팽창제(cyclohexane)이 용해된 용액에 넣고 1차 교반 과정을 수행한다.

[189] 이어서 1차 교반된 용액에 디비닐벤젠(Divinylbenzene)과 같은 가교제, 과산화벤조일(benzoyl peroxide)와 같은 중합개시제, 및 선택적으로 스티렌 모노머(Styrene Monomer)와 같은 모노머를 넣고 2차 교반 과정을 수행한다.

[190] 이렇게 2차 교반된 용액을 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol) 용액과 섞고 70 ~ 80 °C에서 12 ~ 18 시간 가열하여 중합 과정을 수행한다.

[191] 이때, 중합 반응이 끝난 희생 템플릿 구조체(311,321)에 대해 1차 교반 과정부터 중합 과정까지의 과정을 한번 더 수행하면, 도 21a에 도시된 2차 희생 템플릿 구조체(321)와 같이 이중 구형 템플릿 구조체를 제작할 수 있다.

[192] 특히, 2차 교반 과정에서 모노머는 투입량이 조절되어 선택적으로 혼합되고 다수의 희생 템플릿 구조체(311,321)의 크기를 증가시킬 수 있으므로, 이후 형성될 공극들의 다양한 크기를 결정할 수 있다.

[193] 이렇게 제작된 희생 템플릿 구조체들을 설정된 질량비로 에탄올 용액에 혼합하고 건조한다(S1020).

[194] 구체적으로, 제작된 희생 템플릿 구조체들(311,321)의 혼합 정도는 1차 희생

템플릿 구조체(311)에 대해 크기가 작은 2차 희생 템플릿 구조체(321)를 예를 들어 5:1 ~ 10:1의 질량비로 혼합할 수 있다. 물론, 1차 희생 템플릿 구조체(311)와 2차 희생 템플릿 구조체(321) 이외에 다른 직경을 갖는 다수의 다른 희생 템플릿 구조체를 일정 질량비로 추가 혼합할 수도 있다.

- [195] 이후 에탄올 용액이 휘발하여 자연 건조됨에 따라, 1차 희생 템플릿 구조체(311)와 2차 희생 템플릿 구조체(321)가 서로 혼재된 형태로 적층 구조를 형성한다.
- [196] 이러한 1차 희생 템플릿 구조체(311)와 2차 희생 템플릿 구조체(321)의 혼합 적층 구조에 대해 도 21c에 도시된 바와 같이 1차 희생 템플릿 구조체(311)와 2차 희생 템플릿 구조체(321) 사이의 접촉면적을 증대시키기 위해, 예를 들어 10 ~ 500 kPa의 가압조건에서 110 ~ 150 °C에서 가열한다(S1030).
- [197] 이때, 1차 희생 템플릿 구조체(311)와 2차 희생 템플릿 구조체(321) 사이의 접촉면적은 이후 형성될 제 1 공극(310)과 제 2 공극(320) 사이의 3차원 연결(interconnection) 구조로서 구현되므로, 1차 희생 템플릿 구조체(311)와 2차 희생 템플릿 구조체(321)의 구성 재료 및 접촉면적의 크기 별로 가압 조건과 가열 온도를 설정할 수 있다.
- [198] 이렇게 가압 가열된 1차 희생 템플릿 구조체(311')와 2차 희생 템플릿 구조체(321')의 혼합 적층 구조에 대해 1차 겔 전구체(gel precursor: 331)를 투입하고 가열시켜 겔화(gelation)를 수행한다(S1040).
- [199] 여기서, 1차 겔 전구체(331)는 예를 들어, 레조르시놀(Resorcinol), 포름알데히드(Formaldehyde), 탄산나트륨(Sodium carbonate) 및 순수물(DI water)를 예컨대 50:100:1:300의 몰랄 농도비로 교반하여 마련할 수 있다. 또한, 추가적으로 톨루엔술포산(Toluenesulfonic acid), 탄산칼슘(Calcium Carbonate) 등을 첨가제로 사용함으로써 다공성 구조체의 강도 및 경도를 향상시킬 수 있다.
- [200] 이러한 1차 겔 전구체(331)를 도 21d에 도시된 바와 같이 가압 가열된 1차 희생 템플릿 구조체(311')와 2차 희생 템플릿 구조체(321')의 혼합 적층 구조에 투입한 후 50 ~ 80 °C, 48 ~ 72 시간 동안 가열시켜 겔화(gelation) 과정을 수행할 수 있다. 이때, 1차 겔 전구체(331)의 투입을 원활하게 수행하기 위해, 0.1 atm 이하의 기압 분위기에서 투입이 수행될 수 있다.
- [201] 겔화된 1차 겔 전구체(331)를 포함한 혼합 적층 구조에 대해 질소 분위기 하에서 예컨대 800 ~ 1000 °C, 2 ~ 3 시간 동안 가열하여 1차 탄화(carbonization) 과정을 수행한다(S1050).
- [202] 이러한 1차 탄화 과정에 의해 가압 가열된 1차 희생 템플릿 구조체(311')와 2차 희생 템플릿 구조체(321')는 소멸하고 겔화된 1차 겔 전구체(331)가 탄화되어, 도 21e와 도 22에 도시된 바와 같이 마이크로 직경을 갖고 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 1 공극(310) 및 제 1 공극(310) 주위에 제 1 공극(310)보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극(320)을 다수 포함하는 프레임(330)으로 이루어진 본 발명의 제 3 실시예에 따른 다공성 다중

구조체(300)가 형성될 수 있다.

[203] 이후, 선택적으로 다양한 희생 템플릿 구조체들을 제작하는 단계(S1010) 내지 1차 탄화 과정을 수행하는 단계(S1050)를 반복 수행하여, 다공성 다중 구조체(300)의 외부면에 다른 직경의 공극을 갖는 다공성 다중 구조체를 추가 구비할 수 있다.

[204] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따른 다공성 다중 구조체의 제조 방법은 큰 직경의 공극 주위에 작은 직경의 공극들을 구비한 다공성 다중 구조체를 용이하게 제작하여, 공극 내부에서 증식된 미생물들의 이탈 현상을 방지하고 다양한 크기의 미생물들을 각 공극에서 배양할 수 있는 다공성 다중 구조체를 제공할 수 있다.

[205]

[206] 본 발명의 기술사상은 상기 바람직한 실시예에 따라 구체적으로 기술되었으나, 전술한 실시예들은 그 설명을 위한 것이며, 그 제한을 위한 것이 아님을 주의하여야 한다.

[207] 또한, 본 발명의 기술분야의 통상의 전문가라면 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 실시가 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

[208] 본 발명에 따른 다공성 구조체는 프레임에 의해 구현된 다수의 공극이 최조밀 분포 상태를 갖고, 대칭구조로 형성된 다수의 연결통로에 의해 다수의 공극이 서로 3차원으로 연결되므로 공극률을 극대화할 수 있으므로, 산업상 이용가능성을 갖는다.

[209] 또한, 본 발명에 따른 다공성 다중 구조체는 미생물이 이탈되는 현상을 방지할 수 있으므로, 산업상 이용가능성을 갖는다.

[210]

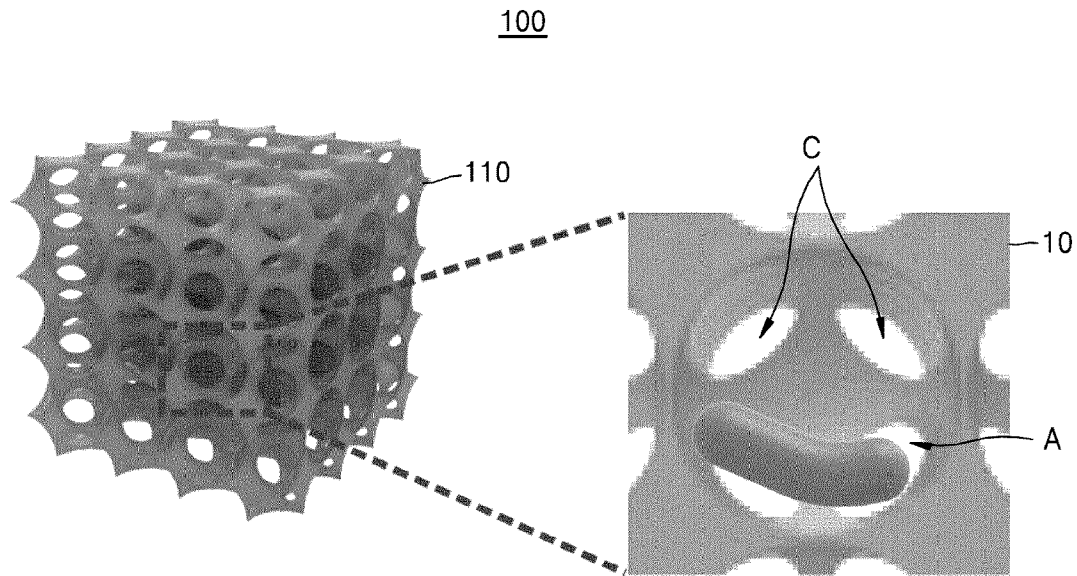
청구범위

- [청구항 1] 다수의 연결통로를 통해 3차원으로 서로 연결된 공극을 다수 구비한 프레임으로 구성된 다공성 구조체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 프레임은 카본(carbon) 재질, 금속 재질 및 금속 산화물 중 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 구조체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 공극은 마이크로 크기의 직경으로 구비되는 것을 특징으로 하는 다공성 구조체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 다수의 연결통로는 상기 공극의 중심을 기준으로 아래 방향으로 4개, 측면 방향으로 4개 및 윗 방향으로 4개로 구비되는 것을 특징으로 하는 다공성 구조체.
- [청구항 5] (A) 희생 템플릿 구조체를 다수 제작하고 적층 구조를 형성하는 단계;
(B) 상기 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 가압 및 가열 공정을 수행하는 단계;
(C) 가압 가열된 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 겔 전구체(gel precursor)를 투입하고 겔화(gelation)를 수행하는 단계; 및
(D) 겔화된 겔 전구체를 포함한 희생 템플릿 구조체의 적층 구조에 대해 탄화(carbonization) 과정을 수행하는 단계;를 포함하는 다공성 구조체의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 (A) 단계는,
(A-1) 폴리머 또는 산화물을 이용하여 폴리머 중합반응으로 상기 희생 템플릿 구조체를 구형으로 다수 제조하는 단계; 및
(A-2) 상기 다수의 희생 템플릿 구조체를 서냉 건조 또는 냉동 건조하여 적층 구조를 구현하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조체의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 (A-2) 단계에서 상기 적층 구조는 육방 최조밀 적층 구조(hexagonal closest packed structure) 및 입방 최조밀 적층 구조(cubic closest packed structure)를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조체의 제조방법.
- [청구항 8] 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체; 및
상기 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고, 상기 제 1 다공성 구조체를 둘러싸 접합된 제 2 다공성 구조체;를 포함하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,

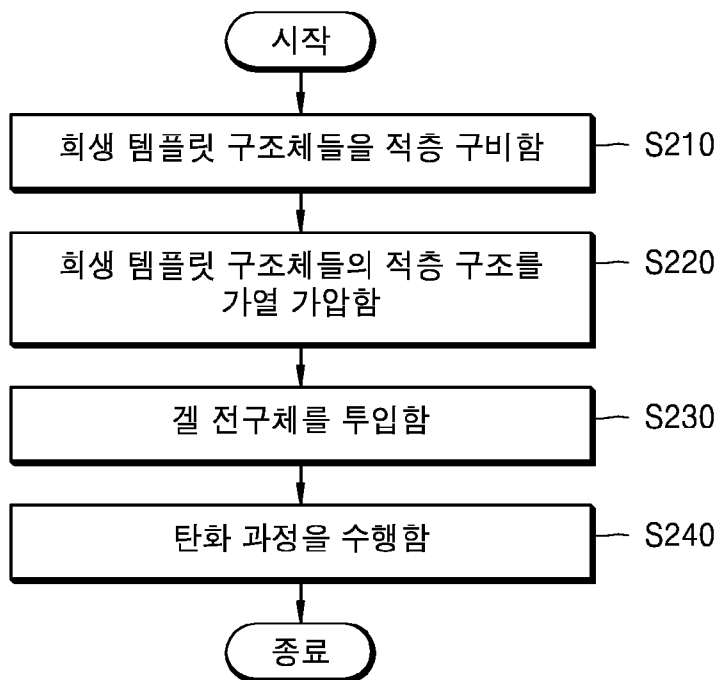
- 상기 제 2 다공성 구조체의 외부 일면에 형성된 전극을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서,
상기 제 1 다공성 구조체와 제 2 다공성 구조체는 카본(carbon) 재질, 금속 재질 및 금속 산화물 중에서 선택되는 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 11] 제 8 항에 있어서,
상기 제 1 공극은 마이크로 크기의 직경으로 형성되고, 상기 제 2 공극은 상기 제 1 공극의 직경보다 작은 직경으로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 12] 제 8 항에 있어서,
상기 제 2 공극보다 작은 직경의 제 3 공극을 다수 갖고 상기 제 2 다공성 구조체를 둘러싸는 제 3 다공성 구조체; 및 상기 제 3 공극보다 작은 직경의 제 4 공극을 다수 형성하며 상기 제 3 다공성 구조체를 둘러싸는 제 4 다공성 구조체;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 13] (A) 3차원으로 서로 연결된 제 1 공극을 다수 구비한 제 1 다공성 구조체를 제작하는 단계; 및
(B) 상기 제 1 공극과 다른 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하고, 상기 제 1 다공성 구조체를 둘러싸 접합된 제 2 다공성 구조체를 제작하는 단계;를 포함하는 다공성 다중 구조체의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
(C) 상기 제 2 공극보다 작은 직경의 제 3 공극을 다수 구비하고 상기 제 2 다공성 구조체를 둘러싸는 제 3 다공성 구조체를 제작하는 단계; 및 (D) 상기 제 3 공극보다 작은 직경의 제 4 공극을 다수 구비하며 상기 제 3 다공성 구조체를 둘러싸는 제 4 다공성 구조체를 제작하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체의 제조 방법.
- [청구항 15] 마이크로 직경을 갖고 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 1 공극 및 상기 제 1 공극 주위에 상기 제 1 공극보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 제 2 공극을 다수 구비하는 프레임을 포함하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서,
상기 프레임은 카본(carbon) 재질, 금속 재질 및 금속 산화물 중 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 17] 제 15 항에 있어서,
상기 제 1 공극 주위에 상기 제 2 공극보다 작은 직경으로 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 3 공극을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.

- [청구항 18] 제 17 항에 있어서,
상기 제 1 공극 주위에 상기 제 3 공극보다 작은 나노 직경으로 3차원으로 서로 연결된 다수의 제 4 공극을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체.
- [청구항 19] (A) 폴리머 중합반응을 이용하여 마이크로 크기 내지 나노 크기의 공극들에 각각 대응하는 크기의 희생 템플릿 구조체들을 제작하는 단계;
(B) 상기 희생 템플릿 구조체들을 설정된 질량비로 혼합하고 건조하여 적층하는 단계;
(C) 상기 희생 템플릿 구조체들의 혼합 적층 구조에 대해 가압 가열하는 단계;
(D) 상기 희생 템플릿 구조체들의 혼합 적층 구조에 대해 1차 겔 전구체(gel precursor)를 투입하고 가열시켜 겔화(gelation)를 수행하는 단계; 및
(E) 겔화된 1차 겔 전구체를 포함한 상기 희생 템플릿 구조체들의 혼합 적층 구조에 대해 1차 탄화(carbonization) 과정을 수행하는 단계;를 포함하는 다공성 다중 구조체의 제조 방법.
- [청구항 20] 제 19 항에 있어서,
상기 (A) 단계에서 상기 희생 템플릿 구조체들은 폴리머 또는 산화물을 이용하여 구형으로 다수 제작하는 것을 특징으로 하는 다공성 다중 구조체의 제조 방법.

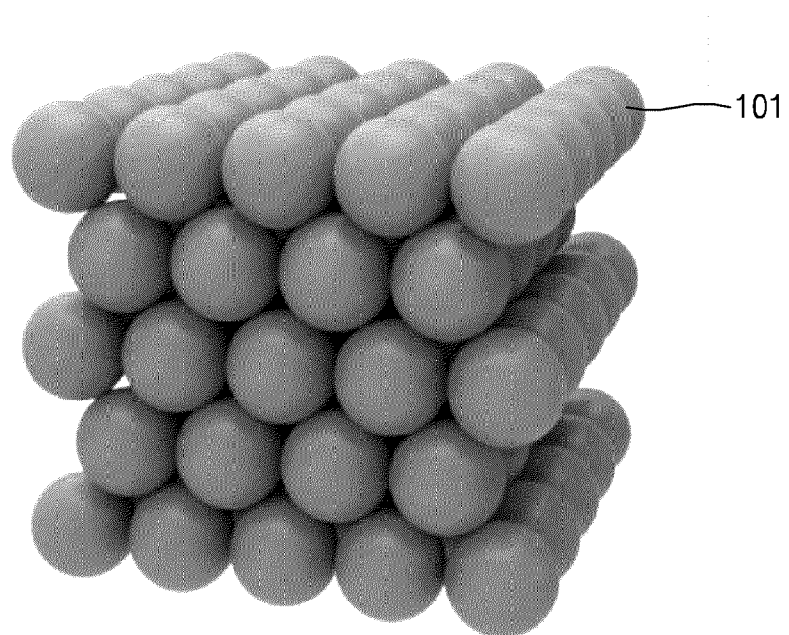
[도1]



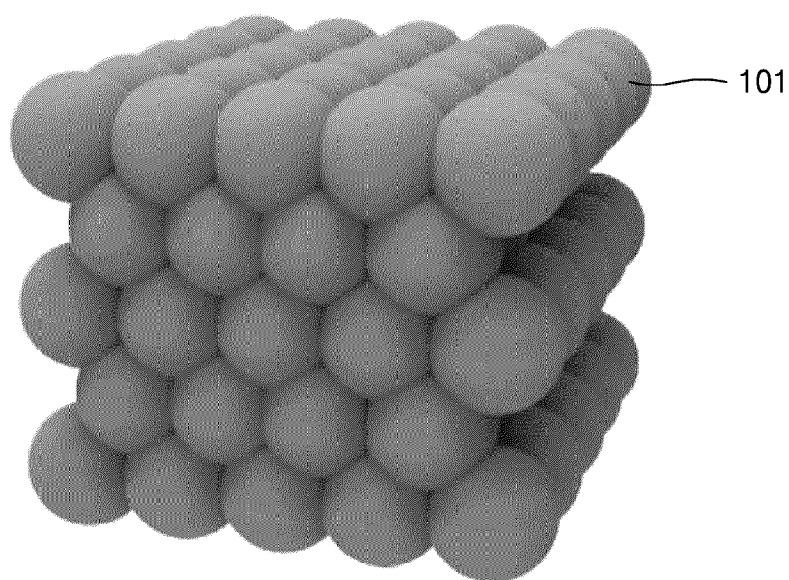
[도2]



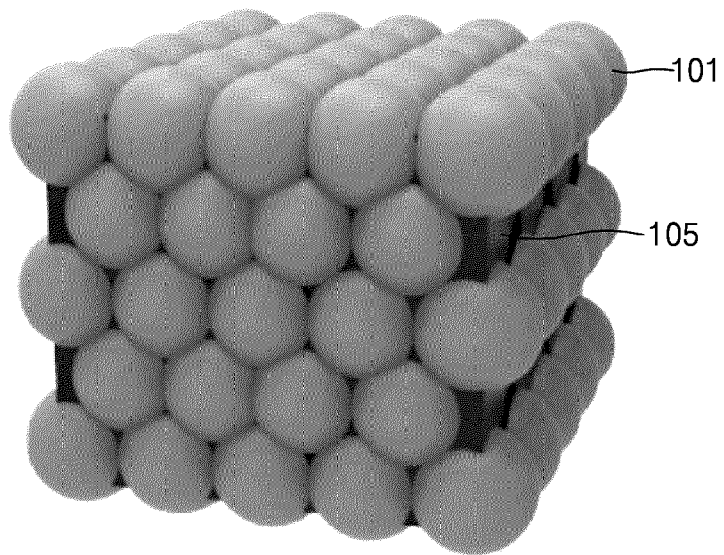
[도3a]



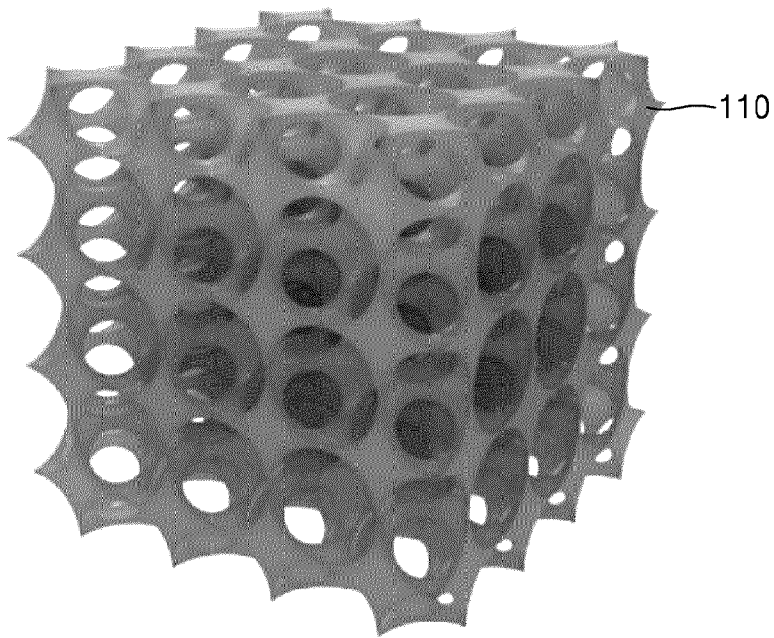
[도3b]



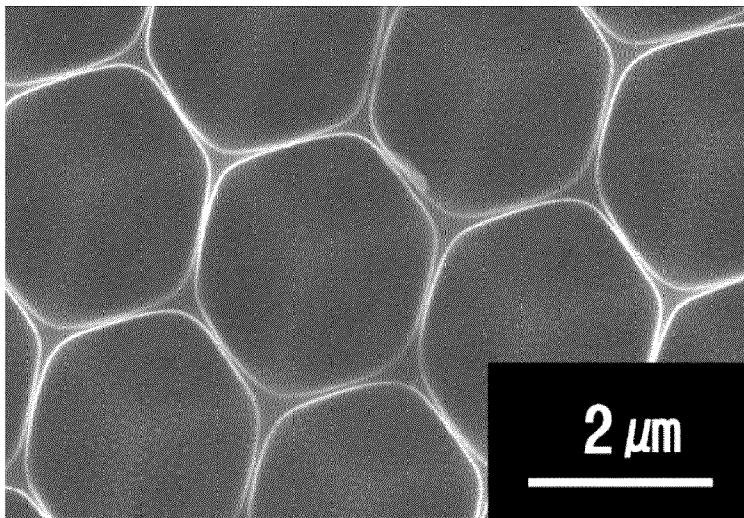
[도3c]



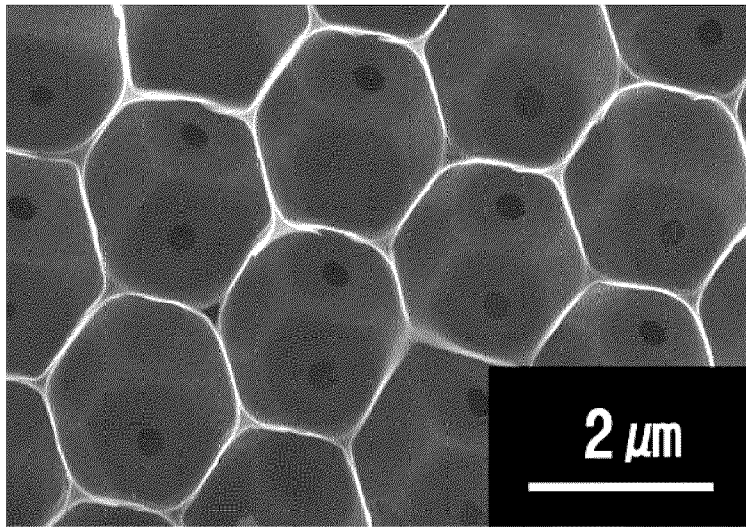
[도3d]



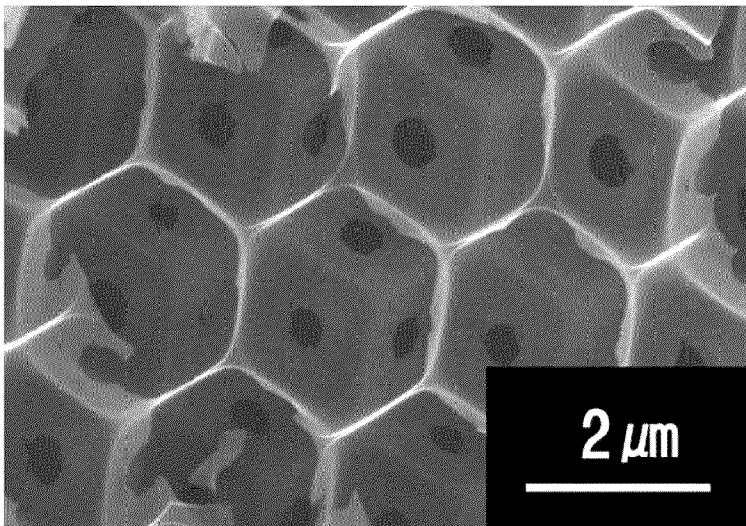
[도4]



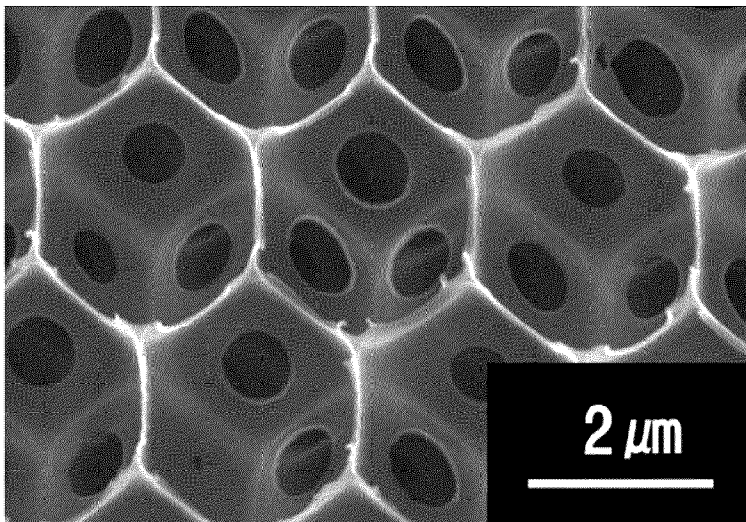
[도5]



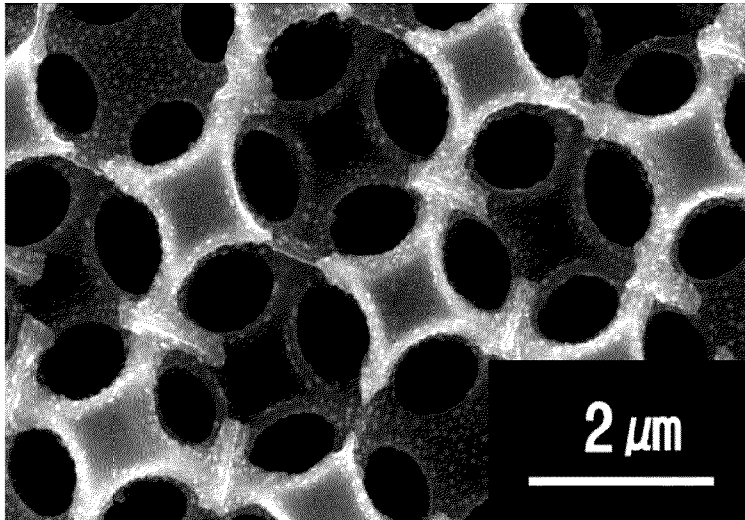
[도6]



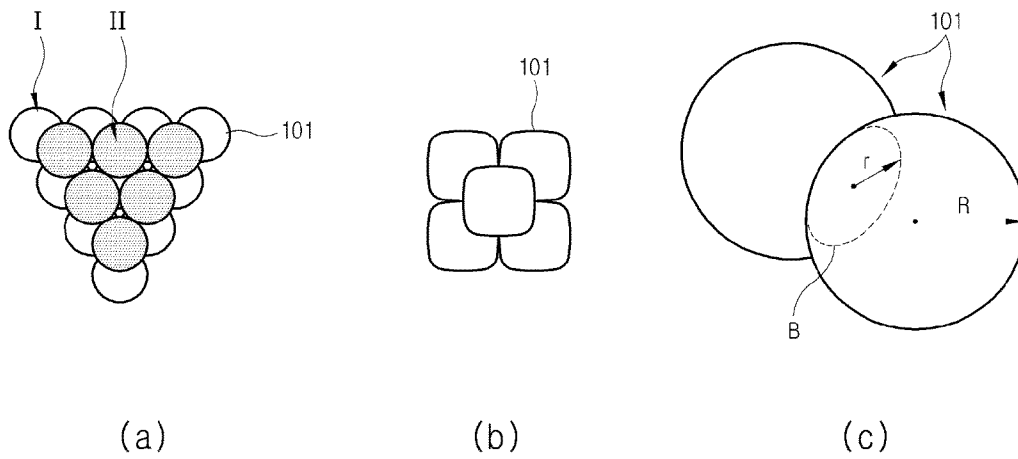
[도7]



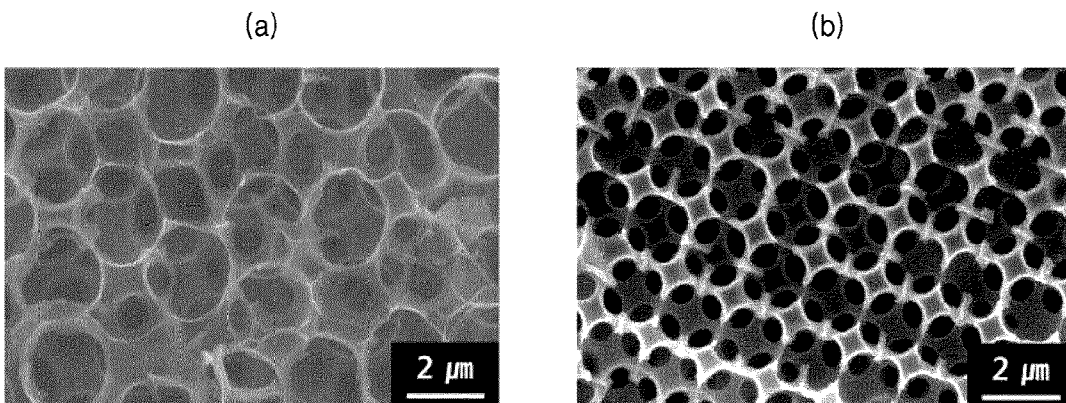
[도8]



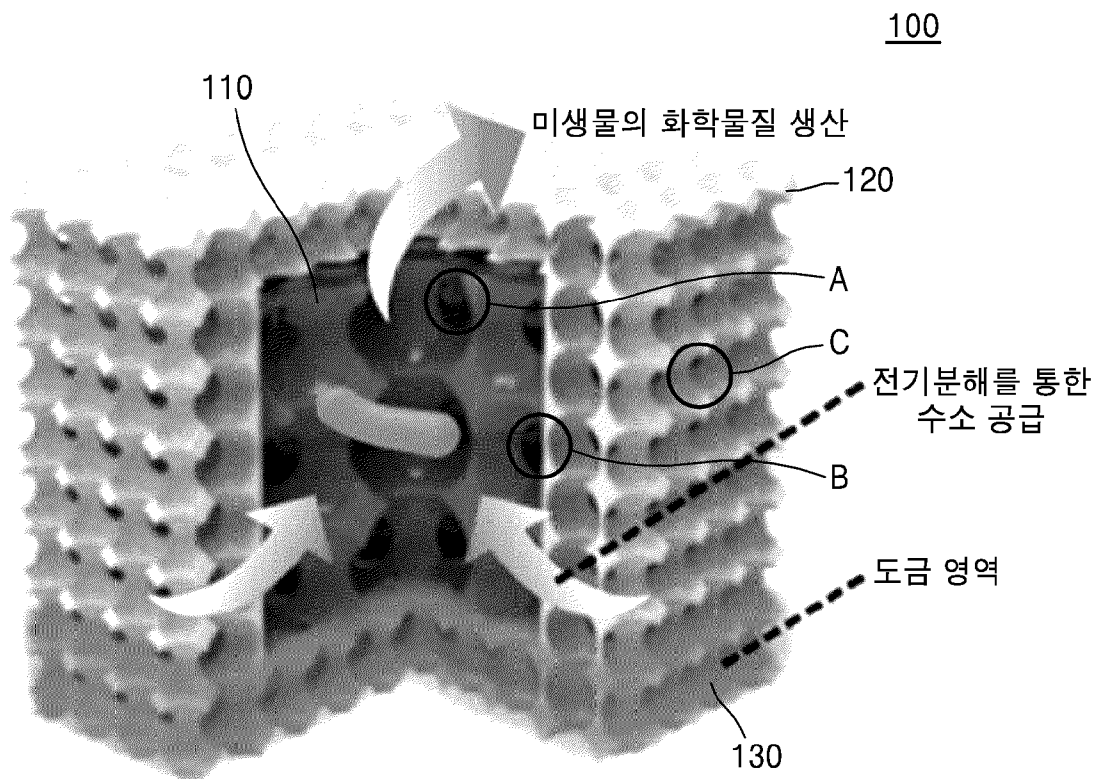
[도9]



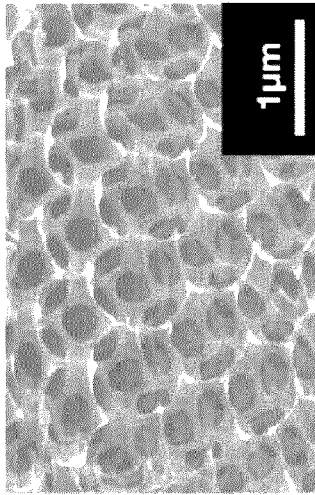
[도10]



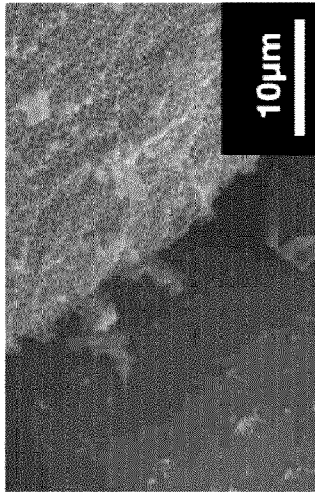
[도11]



[도12]



(c)

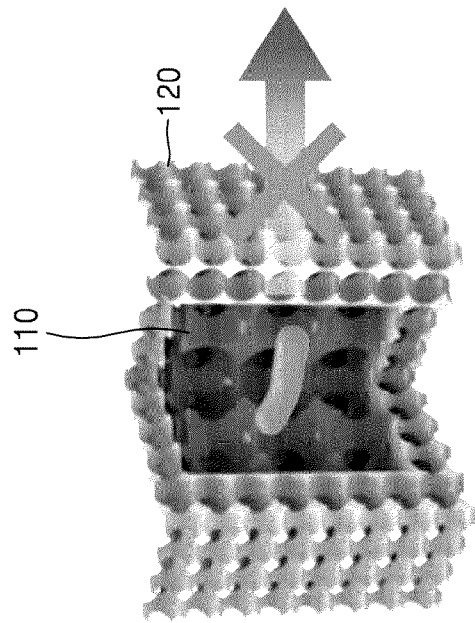


(b)

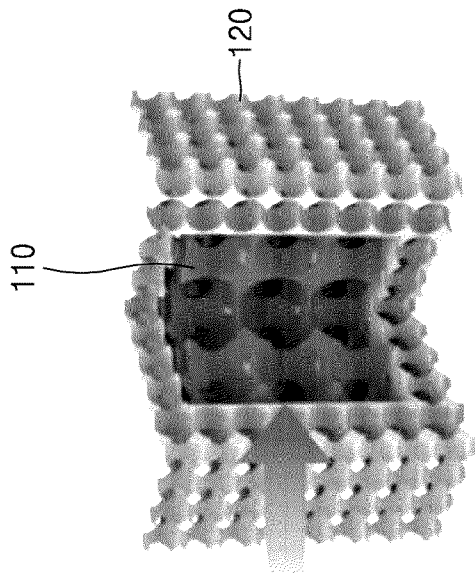


(a)

[도13]

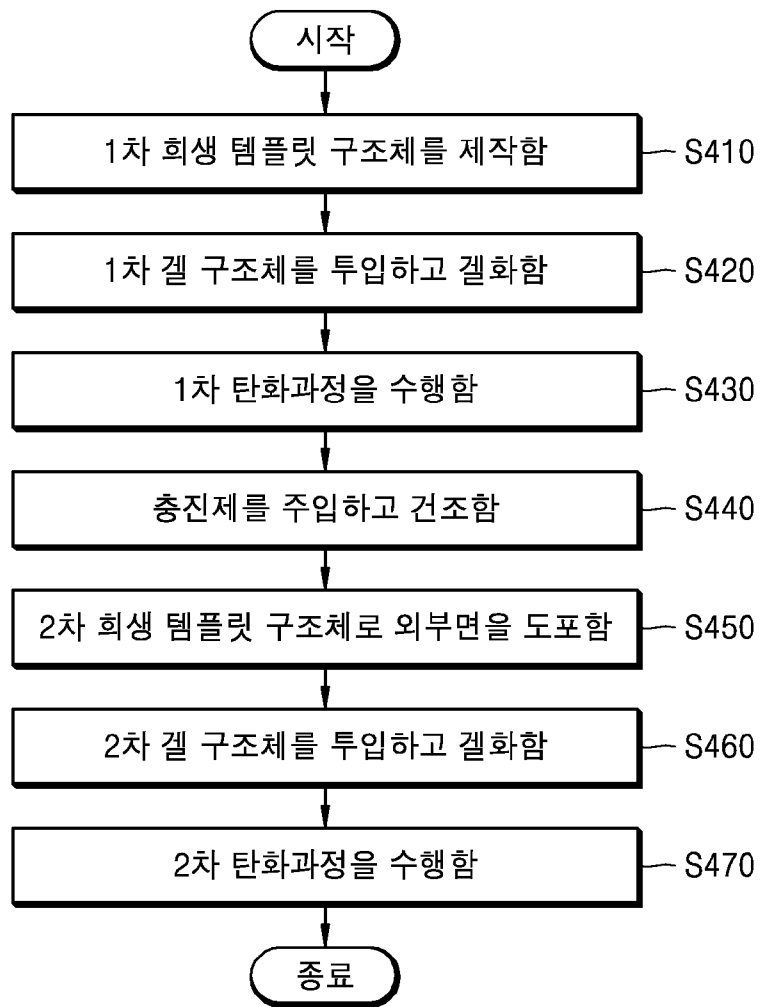


(b)

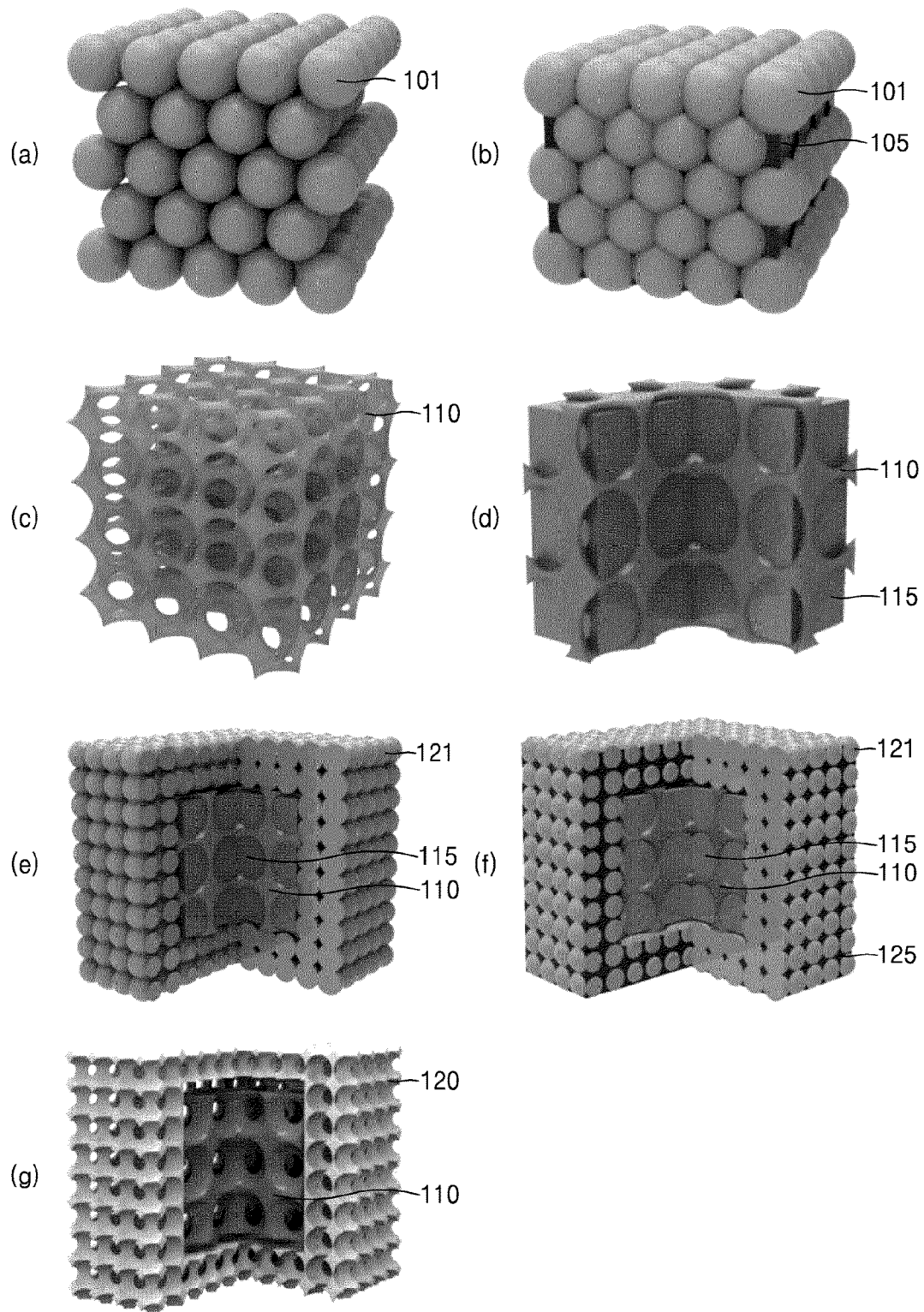


(a)

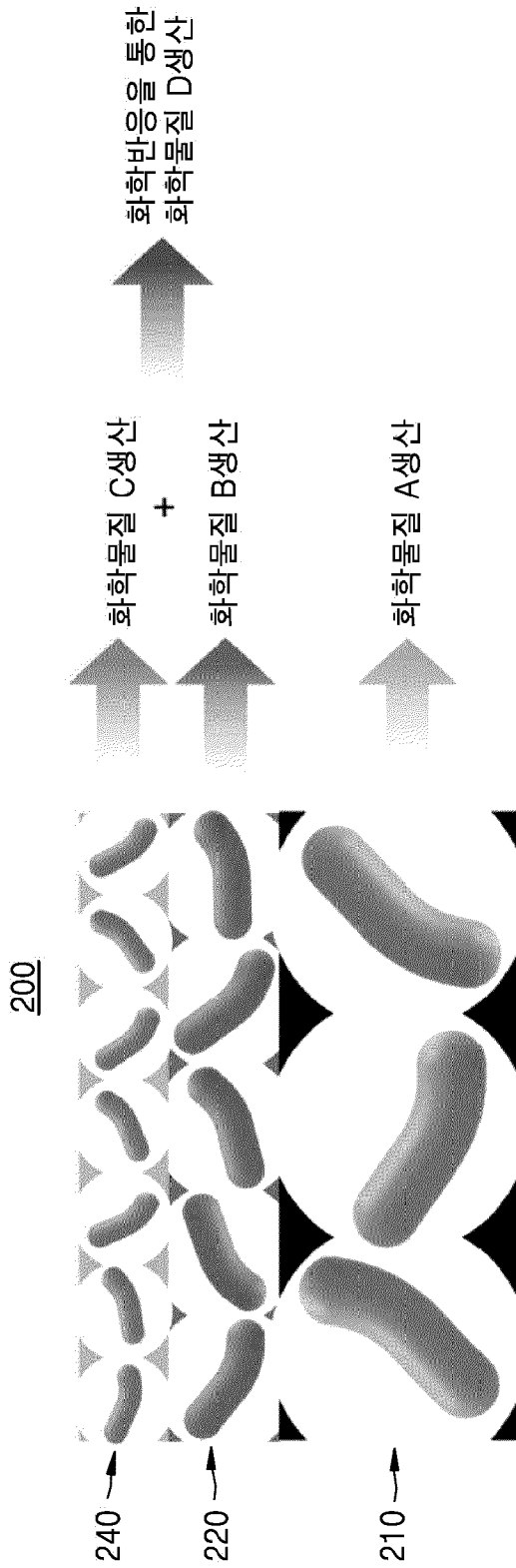
[도14]



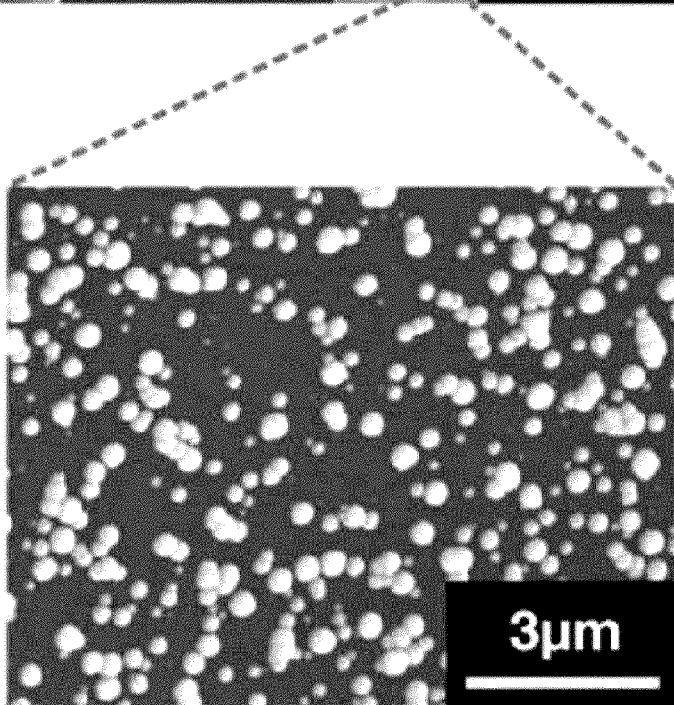
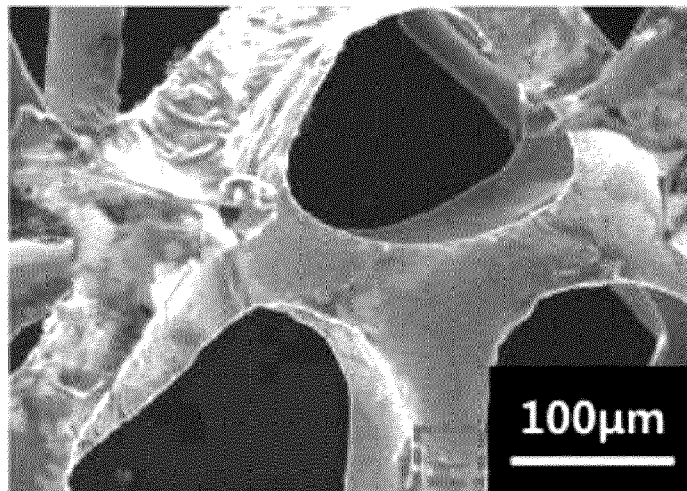
[도15]



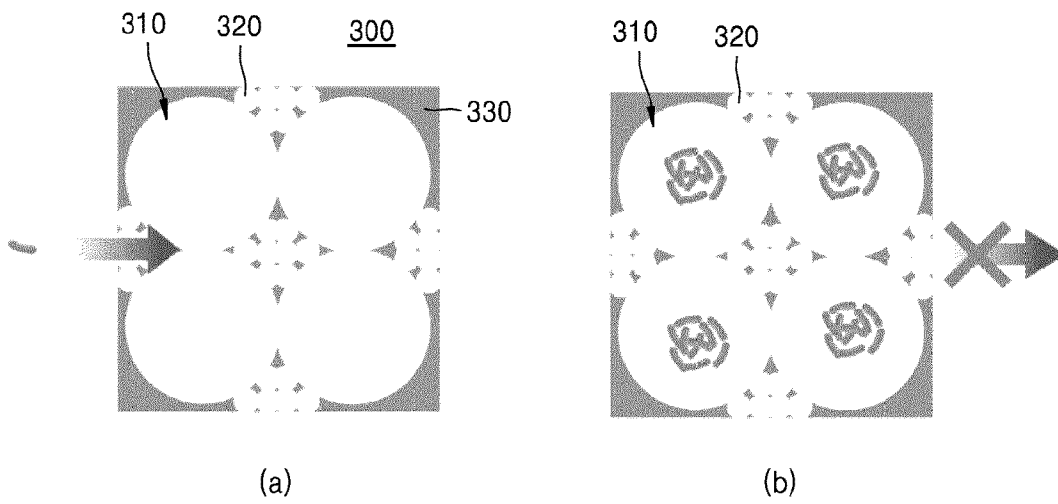
[도16]



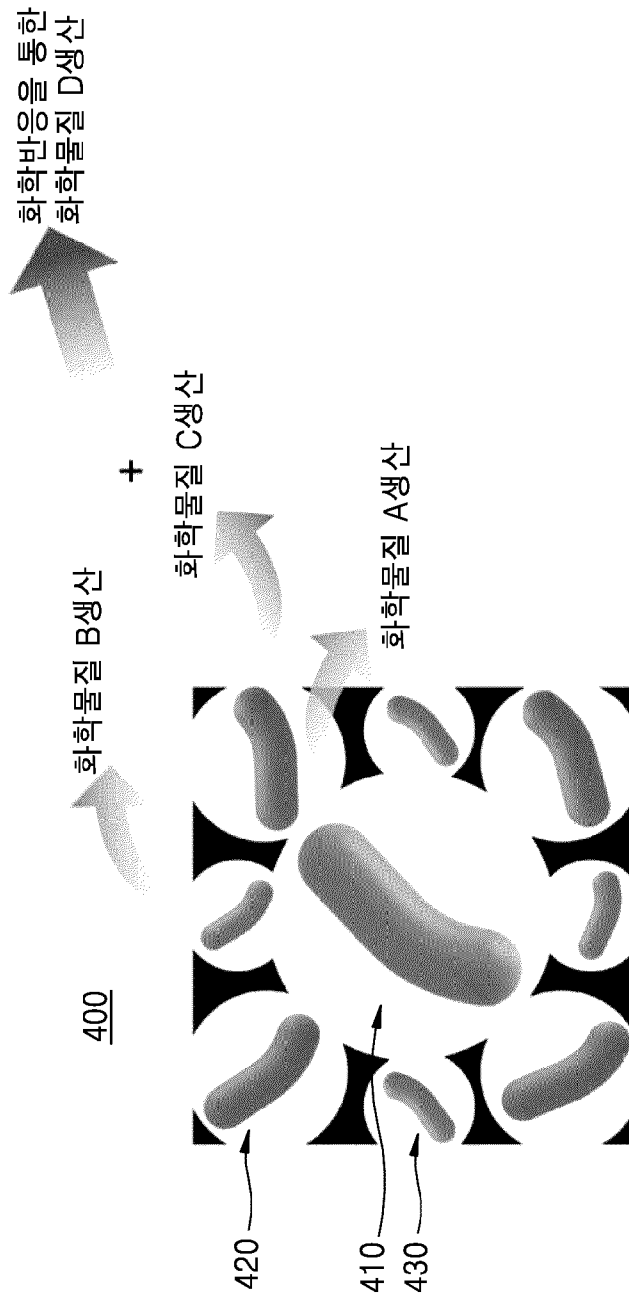
[도17]



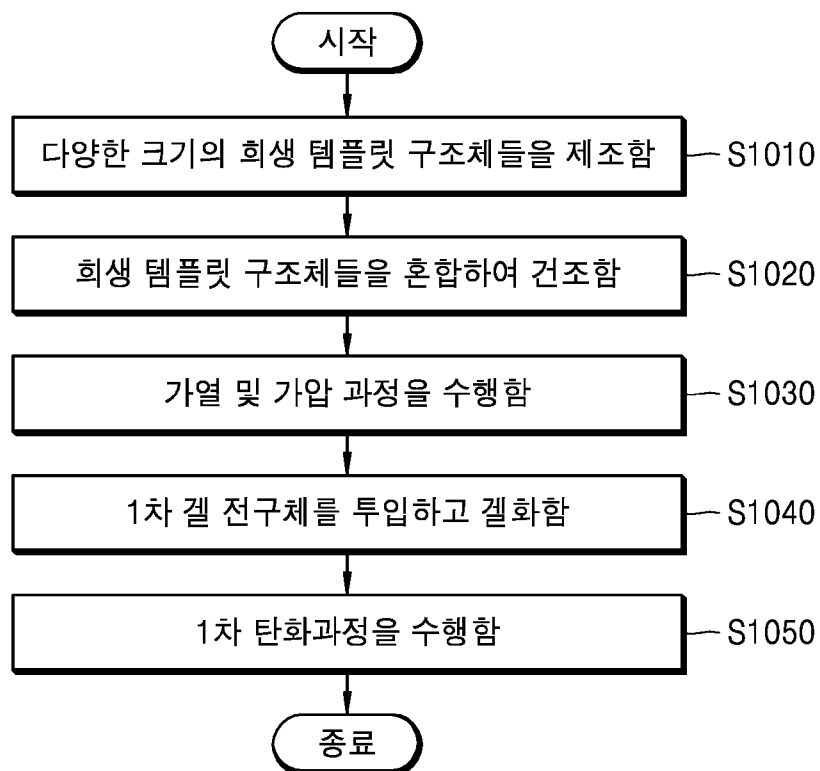
[도18]



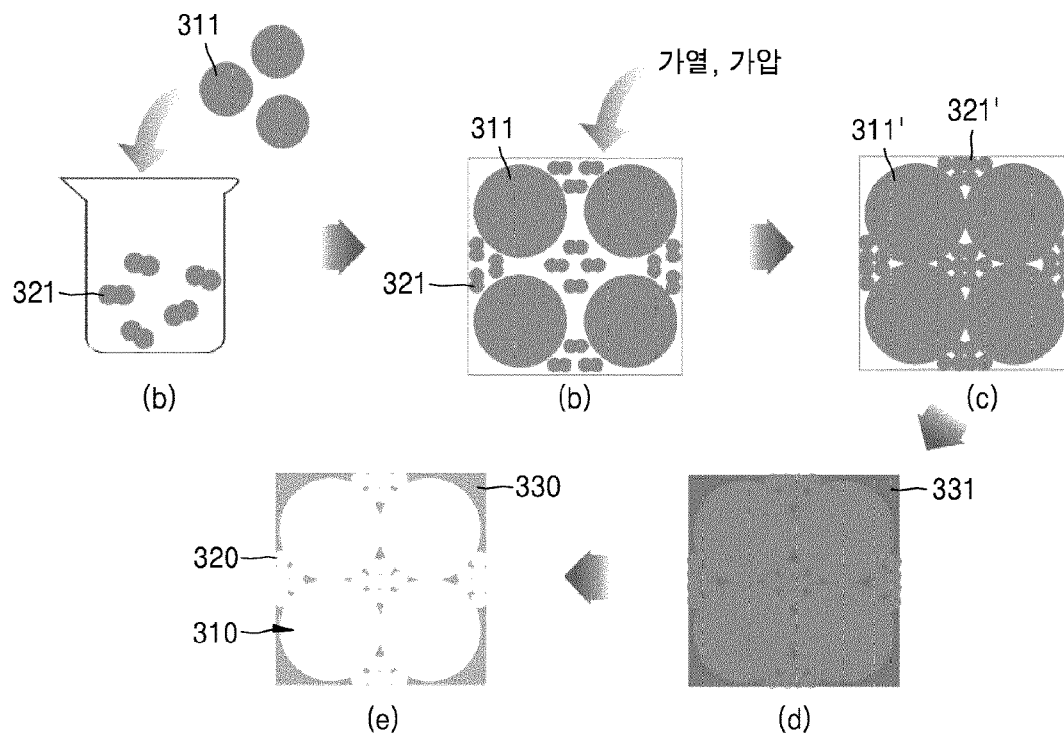
[도19]



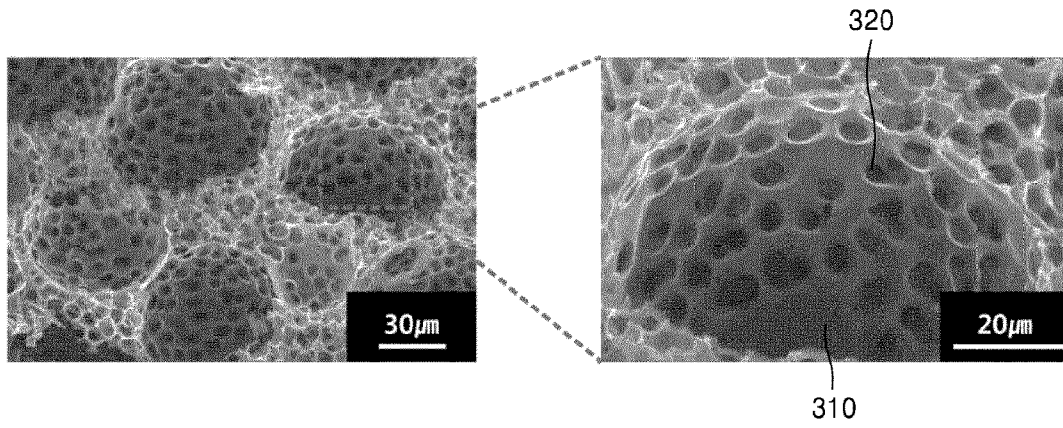
[도20]



[도21]



[도22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004742**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C12M 1/00(2006.01)i, C25B 1/02(2006.01)i, H01M 8/023(2016.01)i, C12P 1/00(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)

C12M 1/00; G03F 7/16; G01N 30/88; H01G 9/016; C04B 38/06; C01B 31/02; G03F 7/34; B01D 69/00; B01D 69/02; C25B 1/02; H01M 8/023; C12P 1/00

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: porous structure, aperture, 3D

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DUTTA, Saikat et al., "Hierarchically Porous Carbon Derived from Polymers and Biomass: Effect of Interconnected Pores on Energy Applications", Energy & Environmental Science, 2014, vol. 7, no. 11, pages 3574-3592 See abstract; pages 3575-3580; figures 1-3.	1-4,8,10-11,13,15-17
A		5-7,9,12,14,18-20
X	JP 2007-145636 A (SHIMADZU CORP.) 14 June 2007 See abstract; claims 1 and 8; paragraphs [0024] and [0026]-[0028]; figure 1.	1-4
A	KR 10-2012-0021647 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 09 March 2012 See abstract; claims 1, 3 and 13-14; figures 1-2.	1-20
A	KR 10-2013-0049616 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 14 May 2013 See abstract; claims 1-2 and 17.	1-20
A	JP 2004-503456 A (FINECELL CO., LTD. et al.) 05 February 2004 See abstract; claim 1.	1-20



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

"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

19 AUGUST 2016 (19.08.2016)

Date of mailing of the international search report

19 AUGUST 2016 (19.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004742

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-145636 A	14/06/2007	NONE	
KR 10-2012-0021647 A	09/03/2012	KR 10-1269871 B1	07/06/2013
KR 10-2013-0049616 A	14/05/2013	KR 10-2014-0105132 A	01/09/2014
		US 2013-0112613 A1	09/05/2013
		US 2014-0048477 A1	20/02/2014
		US 8695811 B2	15/04/2014
JP 2004-503456 A	05/02/2004	CN 1231414 C	14/12/2005
		CN 1452592 A	29/10/2003
		EP 1292534 A1	19/03/2003
		EP 1292534 A4	14/07/2004
		KR 10-0376811 B1	19/03/2003
		KR 10-0392418 B1	22/07/2003
		US 2004-0047798 A1	11/03/2004
		WO 01-89991 A1	29/11/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C12M 1/00(2006.01)I, C25B 1/02(2006.01)I, H01M 8/023(2016.01)I, C12P 1/00(2006.01)I																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C12M 1/00; G03F 7/16; G01N 30/88; H01G 9/016; C04B 38/06; C01B 31/02; G03F 7/34; B01D 69/00; B01D 69/02; C25B 1/02; H01M 8/023; C12P 1/00 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: 다공성 구조체, 공극, 3차원																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>DUTTA, SAIKAT 등, 'Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications', Energy & Environmental Science, 2014, 제7권, 제11호, 3574-3592 페이지 초록; 페이지 3575-3580; 도면 1-3 참조.</td> <td>1-4, 8, 10-11, 13, 15-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5-7, 9, 12, 14, 18-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-145636 A (SHIMADZU CORP.) 2007.06.14 요약; 청구항 1 및 8; 단락 [0024] 및 [0026]-[0028]; 도면 1 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0021647 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.09 요약; 청구항 1, 3 및 13-14; 도면 1-2 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0049616 A (삼성전자주식회사 등) 2013.05.14 요약; 청구항 1-2 및 17 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-503456 A (FINECELL CO., LTD. 등) 2004.02.05 요약; 청구항 1 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	DUTTA, SAIKAT 등, 'Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications', Energy & Environmental Science, 2014, 제7권, 제11호, 3574-3592 페이지 초록; 페이지 3575-3580; 도면 1-3 참조.	1-4, 8, 10-11, 13, 15-17	A		5-7, 9, 12, 14, 18-20	X	JP 2007-145636 A (SHIMADZU CORP.) 2007.06.14 요약; 청구항 1 및 8; 단락 [0024] 및 [0026]-[0028]; 도면 1 참조.	1-4	A	KR 10-2012-0021647 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.09 요약; 청구항 1, 3 및 13-14; 도면 1-2 참조.	1-20	A	KR 10-2013-0049616 A (삼성전자주식회사 등) 2013.05.14 요약; 청구항 1-2 및 17 참조.	1-20	A	JP 2004-503456 A (FINECELL CO., LTD. 등) 2004.02.05 요약; 청구항 1 참조.	1-20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	DUTTA, SAIKAT 등, 'Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications', Energy & Environmental Science, 2014, 제7권, 제11호, 3574-3592 페이지 초록; 페이지 3575-3580; 도면 1-3 참조.	1-4, 8, 10-11, 13, 15-17																					
A		5-7, 9, 12, 14, 18-20																					
X	JP 2007-145636 A (SHIMADZU CORP.) 2007.06.14 요약; 청구항 1 및 8; 단락 [0024] 및 [0026]-[0028]; 도면 1 참조.	1-4																					
A	KR 10-2012-0021647 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.09 요약; 청구항 1, 3 및 13-14; 도면 1-2 참조.	1-20																					
A	KR 10-2013-0049616 A (삼성전자주식회사 등) 2013.05.14 요약; 청구항 1-2 및 17 참조.	1-20																					
A	JP 2004-503456 A (FINECELL CO., LTD. 등) 2004.02.05 요약; 청구항 1 참조.	1-20																					
☐ 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 “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 신구성 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 2016년 08월 19일 (19.08.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 08월 19일 (19.08.2016)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-8150 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/004742

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-145636 A	2007/06/14	없음	
KR 10-2012-0021647 A	2012/03/09	KR 10-1269871 B1	2013/06/07
KR 10-2013-0049616 A	2013/05/14	KR 10-2014-0105132 A	2014/09/01
		US 2013-0112613 A1	2013/05/09
		US 2014-0048477 A1	2014/02/20
		US 8695811 B2	2014/04/15
JP 2004-503456 A	2004/02/05	CN 1231414 C	2005/12/14
		CN 1452592 A	2003/10/29
		EP 1292534 A1	2003/03/19
		EP 1292534 A4	2004/07/14
		KR 10-0376811 B1	2003/03/19
		KR 10-0392418 B1	2003/07/22
		US 2004-0047798 A1	2004/03/11
		WO 01-89991 A1	2001/11/29