

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 2월 13일 (13.02.2025) **WIPO | PCT**

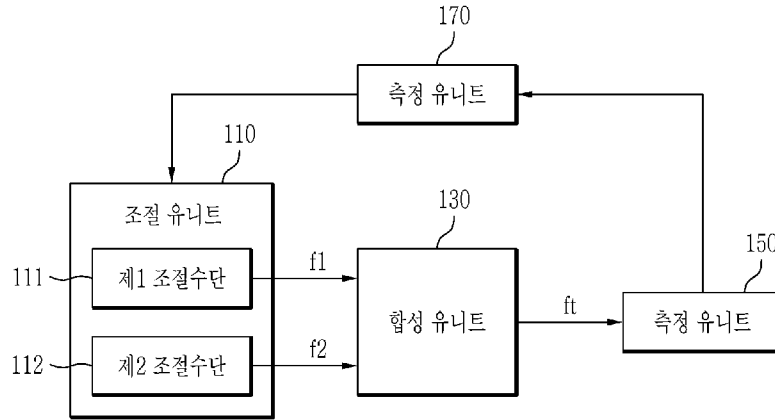


(10) 국제공개번호
WO 2025/033934 A1

- (51) 국제특허분류: **B01J 4/00** (2006.01) **B01J 19/24** (2006.01) **뽀황강 (BUI, Hoang Khang)**; 16702 경기도 수원시 영통구 덕영대로1673번길 8-11, B02호, Gyeonggi-do (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/011599
- (22) 국제출원일: 2024년 8월 6일 (06.08.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0104033 2023년 8월 9일 (09.08.2023) KR
- (71) 출원인: 경희대학교 산학협력단 (**UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY**) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 서태석 (**SEO, Tae Seok**); 16709 경기도 수원시 영통구 청명북로 33, 433동 1901호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 천지 (**IPCJ PATENT & LAW FIRM**); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR SYNTHESIZING HETEROGENEOUS MATERIALS BY USING FLOW CHEMISTRY SYSTEM INTEGRATED WITH PID FEEDBACK

(54) 발명의 명칭: PID 피드백이 통합된 유동 화학 시스템을 이용한 이종 물질 합성 장치 및 방법



110 ... Adjustment unit
111 ... First adjustment means
112 ... Second adjustment means
130 ... Synthesis unit
150, 170 ... Measurement unit

(57) Abstract: A synthesis apparatus is provided. The synthesis apparatus may comprise: a synthesis unit in which a plurality of reactants are synthesized into one product; and a control unit for feedback-controlling the flow rate of a specific reactant introduced into the synthesis unit by using measurement information of the product, wherein the compositions of each reactant constituting the product may be automatically adjusted by means of the control unit according to set conditions. An adjustment unit for adjusting the flow rate of the specific reactant outputted toward the synthesis unit is provided, and the adjustment unit may be feedback-controlled by means of the control unit.

(57) 요약서: 합성 장치가 제공된다. 상기 합성 장치는 복수의 반응물이 하나의 생성물로 합성되는 합성 유닛; 상기 생성물의 측정 정보를 이용하여 상기 합성 유닛으로 유입되는 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 제어 유닛; 를 포함하고, 상기 생성물을 구성하는 각 반응물의 조성이 상기 제어 유닛에 의해 설정 조건에 맞춰 자동으로 조절될 수 있다. 상기 합성 유닛을 향해 출력되는 상기 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유닛이 마련되고, 상기 조절 유닛은 상기 제어 유닛에 의해 피드백 제어될 수 있다.

[다음 쪽 계속]

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, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, 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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: PID 피드백이 통합된 유동 화학 시스템을 이용한 이중 물질 합성 장치 및 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 유동 화학 시스템을 이용하여 이중 물질을 합성하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 혼합 금속 나노 입자(NP, Mixed-metal nanoparticles)는 조성 및 반응 조건 요인의 복잡한 상호 작용으로 인해 높은 정밀도와 재현성으로 합성하기 어려운 작업을 제시한다.
- [3] AgAu 합금 등과 같은 이중 물질이 섞인 나노 박스를 합성하기 위해 매우 정밀하고 자동화된 유동 화학 기술이 마련될 필요가 있다.
- [4] 합성 프로세스에는 원하는 UV-vis(Ultra violet-Visible Spectroscopy) 흡광도 값을 갖는 대상 AgAu 나노 박스를 달성하기 위해 유속과 같은 반응 매개변수의 정확한 조절이 수행될 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 PID 피드백 제어를 이용하여 복수의 이중 물질(반응물)을 하나의 생성물로 합성하는 합성 장치 및 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 합성 장치 및 합성 방법이 제공된다. 상기 합성 장치는 복수의 반응물이 하나의 생성물로 합성되는 합성 유니트; 상기 생성물의 측정 정보를 이용하여 상기 합성 유니트로 유입되는 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 제어 유니트;를 포함할 수 있다.
- [7] 이때, 상기 생성물을 구성하는 각 반응물의 조성이 상기 제어 유니트에 의해 설정 조건에 맞춰 자동으로 조절될 수 있다.
- [8] 복수의 반응물의 합성이 이루어지는 합성 유니트로 유입되는 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유니트가 마련될 수 있다. 조절 유니트는 상기 제어 유니트에 의해 피드백 제어될 수 있다.
- [9] 제1 조절 수단 및 제2 조절 수단이 마련될 수 있다.
- [10] 상기 제1 조절 수단은 상기 합성 유니트를 향해 출력되는 제1 반응물의 제1 유속을 조절하며, 상기 제2 조절 수단은 상기 합성 유니트를 향해 출력되는 제2 반응물의 제2 유속을 조절할 수 있다.
- [11] 상기 제1 반응물 및 상기 제2 반응물은 용액 상태로 존재하며, 상기 제어 유니트는 상기 제1 유속이 증가되면 상기 제2 유속이 감소되도록 상기 제1 조절 수단 및 상기 제2 조절 수단을 제어할 수 있다.

- [12] 상기 제어 유니트에 의해, 상기 생성물은 상기 제1 유속 또는 상기 제2 유속의 변화에 상관없이 항상 기설정 용량을 만족할 수 있다.
- [13] 상기 생성물의 광특성 측정에 필요한 측정 광을 생성하는 광원, 상기 생성물과 상기 측정 광이 교차 통과하는 플로우셀, 상기 생성물을 통과한 측정 광 스펙트럼을 획득하는 분광계가 마련될 수 있다.
- [14] 이때, 상기 제어 유니트는 상기 스펙트럼의 분석을 통해 상기 광특성을 파악하고, 상기 광특성에 따라 상기 특정 반응물의 유속을 피드백 제어할 수 있다.
- [15] 상기 생성물의 광특성을 측정하는 측정 유니트가 마련되고, 상기 제어 유니트는 상기 측정 유니트에서 측정된 측정 광특성이 기설계된 조성을 갖는 생성물의 설계 광특성을 추종하도록 상기 특정 반응물의 유속을 피드백 제어할 수 있다.
- [16] 상기 합성 유니트를 향해 출력되는 상기 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유니트가 마련되고, 상기 합성 유니트로부터 출력된 상기 생성물의 광특성을 측정하는 측정 유니트가 마련될 수 있다.
- [17] 상기 조절 유니트로부터 출력된 상기 특정 반응물이 상기 합성 유니트를 거쳐 상기 측정 유니트에 도달하는데 걸리는 시간이 응답 시간으로 정의될 때, 상기 제어 유니트는 피드백 제어값에 해당하는 제1 제어값을 생성하고, 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공하고, 상기 제어 유니트는 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에 상기 측정 유니트에서 측정된 광특성을 상기 제1 제어값의 실행 결과로 파악할 수 있다.
- [18] 상기 제어 유니트는 파악된 상기 제1 제어값의 실행 결과를 이용하여 새로운 피드백 제어값에 해당하는 제2 제어값을 생성하고, 상기 조절 유니트에 상기 제2 제어값을 제공할 수 있다.
- [19] 상기 생성물의 광특성을 측정하는 측정 유니트가 마련되고, 상기 제어 유니트는 상기 측정 유니트에 의해 측정된 상기 광특성을 이용하여 상기 피드백 제어값을 생성할 수 있다.
- [20] 상기 제어 유니트는 일단 상기 제1 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공하면, 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점부터 상기 제2 제어값의 생성 시까지 상기 조절 유니트에 대한 상기 피드백 제어값을 상기 제1 제어값으로 유지할 수 있다.
- [21] 상기 제어 유니트는 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점부터 상기 제2 제어값의 생성까지의 구간 동안 상기 광특성이 변화하더라도 변화된 광특성에 대응되는 새로운 피드백 제어값을 상기 조절 유니트에 미제공할 수 있다.
- [22] 상기 제어 유니트는 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에 상기 제1 제어값의 실행 결과가 파악되면, 비로소 상기 제1 제어값을 대신하여 제1 제어값의 실행 결과에 기초한 상기 제2 제어값을 상기 조절 유니트에 제공할 수 있다.
- [23] 제1 커넥터, 제2 커넥터, 반응 튜브 및 기포 트랩이 마련될 수 있다.

- [24] 상기 제1 커넥터는 상기 복수의 반응물이 하나로 병합되도록 형성되며, 상기 제2 커넥터는 상기 제1 커넥터에서 하나로 병합되어 출력되는 출력물과 설정 유속을 제공하기 위한 보조 용액이 병합되도록 형성되고, 상기 반응 튜브는 상기 제1 커넥터 및 상기 제2 커넥터를 통해 병합된 용액이 합성되도록 형성되며, 상기 기포 트랩은 상기 반응 튜브를 통해 합성된 생성물에 포함된 기포를 제거하도록 형성될 수 있다.
- [25] 상기 제어 유닛은 상기 기포 트랩으로부터 출력되는 생성물의 측정 정보를 이용하여 상기 특정 반응물의 유속을 피드백 제어할 수 있다.
- [26] 상기 복수의 반응물 중 어느 하나에는 은 나노큐브(Ag NanoCube)가 포함되고, 상기 복수의 반응물 중 다른 하나에는 HAuCl_4 가 포함되고, 상기 보조 용액은 아스코르빈산(AA, Ascorbic Acid) 및 PVP(Poly Vinyl Pyrrolidone)를 포함할 수 있다.
- [27] 상기 보조 용액의 유속은 제1 설정값으로 일정하게 유지되고, 상기 반응물의 유속은 상기 제1 설정값보다 높은 범위 내에서 상기 제어 유닛에 의해 조절될 수 있다.
- [28]
- [29] 복수의 반응물의 합성이 이루어지는 합성 유닛으로 유입되는 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유닛이 마련될 때, 상기 합성 방법은 상기 조절 유닛에 지령을 제공하는 지령 단계; 상기 지령에 따라 상기 조절 유닛으로부터 출력된 상기 특정 반응물이 상기 합성 유닛을 거쳐 측정 유닛에 도달하는데 걸리는 시간이 응답 시간으로 정의될 때, 상기 조절 유닛에 상기 지령을 제공한 시점으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에, 상기 복수의 반응물이 하나로 합성된 생성물의 측정 정보를 상기 측정 유닛으로부터 획득하는 획득 단계; 상기 측정 정보가 상기 지령을 추종하도록 PID 제어를 수행하는 제어 단계;를 포함할 수 있다.
- [30] 상기 제어 단계는 상기 측정 정보와 상기 지령의 차이를 해소하는 제1 제어값을 생성하고 상기 조절 유닛에 제공할 수 있다.
- [31] 상기 제어 단계는 상기 조절 유닛에 상기 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에 측정된 측정 정보를 상기 제1 제어값의 실행 결과로 파악할 수 있다.
- [32] 상기 제어 단계는 상기 제1 제어값의 실행 결과와 상기 지령의 차이를 해소하는 새로운 제2 제어값을 생성하고 상기 조절 유닛에 제공할 수 있다.
- [33]
- [34] 상기 합성 방법은 FOPDT(First-Order Plus Dead-Time) 모델을 이용하여 프로세스 게인(K_p), 프로세스 시간 상수(τ_p) 및 프로세스 데드 타임(θ_p) 중 적어도 하나가 포함된 초기 컨트롤러 튜닝 상수를 획득할 수 있다.
- [35] 상기 합성 방법은 획득된 K_p , τ_p 및 θ_p 값을 기반으로 PID 제어의 P, I 및 D를 결정하며, 결정된 P, I 및 D 값을 기반으로 상기 반응물의 유속을 목표 나노 물질이 생성될 때까지 변화시킬 수 있다.

[36] 상기 합성 방법은 IMC(Internal Model Control) 방법을 이용하여 컨트롤러 상기 P에 해당하는 게인(KC)과 상기 I에 해당하는 적분 재설정 시간(τ_I)을 획득할 수 있다.

[37] 상기 합성 방법은 상기 D에 해당하는 미분 시간 상수(τ_D)를 0으로 설정하고, 상기 반응물의 초기 유속, TP(Target Peak) 및 샘플링 간격 시간(SIT) 중 적어도 하나는 사용자로부터 획득할 수 있다.

발명의 효과

[38] 본 발명에 따르면, 유동 화학 분야에 미도입된 피드백 제어, PID 제어를 적용하여 유동 화학의 합성물의 조성이 자동 조절되는 시스템이 제공될 수 있다.

[39] 본 발명에 따르면, 생성물의 측정 정보를 이용하여 상기 합성 유니트로 유입되는 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 제어 유니트를 통해 생성물을 구성하는 반응물의 조성이 자동 조절될 수 있다.

[40] 예를 들어, 생성물에 해당하는 혼합 금속 나노 입자(NP)는 조성 및 반응 조건 요인의 복잡한 상호 작용으로 인해 높은 정밀도와 재현성으로 합성하기 어려운 작업 분야에 해당된다.

[41] 본 발명의 합성 장치 및 방법은 맞춤형 광학 특성을 갖는 AgAu 합금(금은 합금) 나노 박스를 합성하기 위한 매우 정밀하고 자동화된 유동 화학 기술을 제공할 수 있다.

[42] 본 발명의 합성 장치 및 방법은 원하는 UV-vis 흡광도 파장과 같은 광특성을 갖는 대상 AgAu 나노 박스를 달성하기 위해 유속과 같은 반응 매개변수의 정확한 조절을 가능하게 하는 비례-적분-미분(PID) 피드백 제어 메커니즘을 포함할 수 있다.

[43] PID 제어 알고리즘은 나노 합금 제품의 최대 흡광도 피크와 전구체의 유속을 연관시키는 FOPDT(First-Order Plus Dead-Time) 모델을 기반으로 할 수 있다.

[44] 본 발명의 합성 장치는 실시간으로 측정된 UV-vis 흡광도 파장과 목표 파장의 차이를 기반으로 AgAu 합금 나노 박스의 실시간 흡광도 파장이 목표 파장이 될 때까지 전구체의 유속(즉, 시약 농도)을 반복 프로세스를 통해 조정할 수 있다.

[45] 유동 화학 시스템에서 PID 피드백 제어 메커니즘을 구현하면 농도 변화가 자동으로 조절 가능함으로써, 사용자의 개입 필요성이 최소화될 수 있다. 이를 통해, 일관성과 신뢰성이 크게 향상된 온디맨드 복합 나노 물질을 생성하기 위한 매우 다재다능하고 보편적인 전략적 환경이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[46] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 합성 장치를 나타낸 블록도이다.

[47] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 합성 장치를 나타낸 개략도이다.

[48] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 합성 방법을 나타낸 흐름도이다.

[49] 도 4는 AgAu 나노 박스의 특성을 나타낸 개략도이다.

- [50] 도 5는 스크리닝(screening) 및 모델링 단계에서 합성 단계까지의 전체 워크플로우를 설명하는 순서도이다.
- [51] 도 6은 AgAu 나노 합금의 흡광도 피크가 타겟 피크(TP)에 접근할 수 있도록 하는 Au 전구체 용액의 출력 유량을 산출하는 수식이다.
- [52] 도 7은 K_c 값을 산출하는 수식이다.
- [53] 도 8은 스크리닝 단계 테스트 실험의 결과를 나타낸 그래프이다.
- [54] 도 9는 스크리닝 실험을 통해 획득된 K_p , τ_p , θ_p 값을 나타낸 표이다.
- [55] 도 10은 청색 편이 실험에서 기록된 데이터의 플롯을 나타낸 개략도이다.
- [56] 도 11은 적색 편이 PID 피드백 제어를 사용하여 AgAu 나노합금 합성에 대하여 기록된 데이터의 플롯을 나타낸 개략도이다.
- [57] 도 12는 청색 편이 실험에서 획득된 흡광도 파장 450 nm인 AgAu 합금 나노 박스 제품과 적색 편이 실험에서 획득된 흡광도 파장 535 nm인 AgAu 합금 나노 박스 제품을 나타낸 개략도이다.
- [58] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른, 컴퓨팅 장치를 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [59] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [60] 본 명세서에서, 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.
- [61] 또한 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 '연결되어' 있다거나 '접속되어' 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 '직접 연결되어' 있다거나 '직접 접속되어' 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [62] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용되는 것으로써, 본 발명을 한정하려는 의도로 사용되는 것이 아니다.
- [63] 또한 본 명세서에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.
- [64] 또한 본 명세서에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것일 뿐, 하나 또는 그 이상의 다른 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.

- [65] 또한 본 명세서에서, '및/또는'이라는 용어는 복수의 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다. 본 명세서에서, 'A 또는 B'는, 'A', 'B', 또는 'A와 B 모두'를 포함할 수 있다.
- [66] 또한 본 명세서에서, 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략될 것이다.
- [67] 유동 화학은 파이프 라인 등의 유동 장비를 사용하여 정밀 화학 물질을 합성하는 기술이다. 유동 화학 분야에서 원하는 화학적 특성을 갖는 나노 물질 생산용 대규모 유동 합성 또는 연속 유동 합성은 시행 착오 접근 방식이 필요하며 이는 많은 시간과 자원을 필요로 한다. 또 다른 중요한 문제는 연속 유동 합성이 농도 및 온도와 같은 제어 가능한 요인뿐만 아니라 용액의 노화, 시약 농도의 작은 변화, 유동 변동 등과 같은 반응 조건의 사소한 교란에 의해 영향을 받아 원하는 속성과 급격한 차이를 나타내는 것이다.
- [68] 이러한 불일치(차이)는 위에서 언급한 실험 매개변수의 피할 수 없는 불안정성으로 인해 연속 합성 중에 발생하는 일상적인 변동 및 불규칙성과 관련된다. 반응 조건을 최적화하고 반응 안정성을 향상시키기 위해 자동 합성이 이용될 수 있다. 그러나, 펄스 피드백 제어가 배제된 자동화는 전구체 농도의 불안정성을 근절하지 못하므로 여전히 대상 제품을 얻기 위해 시행 착오 접근 방식이 필요하다.
- [69] 사용자의 수작업에 의존하는 시행 착오 접근 방식을 대신하여 자동 합성을 위해 입력 또는 교란의 변화에 따라 시스템의 출력을 조정하는 제어 신호를 생성하는 PID 제어가 이용될 수 있다.
- [70] PID(Proportional-Integral-Derivative) 제어는 특히 묘사 동적 모델과 쌍을 이룰 때 간단하고 매우 효과적이다. 동적 모델은 개방 루프(수동) 또는 폐쇄 루프(자동) 제어에서 시스템 역학을 이해하는 데 필수적이다. 특히 FOPDT(First-Order Plus Dead-Time) 모델은 다양한 산업 공정에서 안정적인 동적 제어를 위해 사용되는 표준 실증 모델이다. FOPDT 모델은 프로세스 게인(K_p), 프로세스 시간 상수(τ_p) 및 프로세스 데드 타임(θ_p)과 같은 초기 컨트롤러 튜닝 상수를 얻기 위해 사용될 수 있다. 이러한 값은 PID 컨트롤러를 설계하기 위해 사전 지정된 튜닝 알고리즘에서 사용될 수 있다. K_p , τ_p 및 θ_p 값을 기반으로 P, I 및 D를 결정할 수 있으며, 이 값을 기반으로 전구체 용액의 유속을 목표 나노 물질이 생성될 때까지 지속적으로 변화시킬 수 있다.
- [71] 이러한 맥락에서 주문형 AgAu 합금 나노 박스를 모델로 합성하기 위한 연속 미세 유체 시스템(예를 들어, 본 발명의 합성 장치)이 제시됨으로써 유동 화학에서 PID 제어의 실현 가능성이 입증될 수 있다. Ag(은)의 화학적 안정성과 촉매로서의 Au(금)의 높은 활성 사이의 균형을 고려하여 AgAu 나노합금의 목표 최대 흡광도 파장이 미리 정의될 수 있다. 이때, Ag(은)와 Au(금)의 조성은 PID 알고리즘에 의해 자동으로 조정될 수 있다. 이하의 설명은 주로 흡광도 기반의 피드백을

중심으로 하고 있으나, 본 발명의 합성 장치는 페로브스카이트 합성과 같이 형광측정 기반 피드백에도 적용 가능하다.

[72] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 합성 장치를 나타낸 블록도이다. 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 합성 장치를 나타낸 개략도이다.

[73] 도 1에 도시된 합성 장치는 합성 유니트(130), 제어 유니트(170), 조절 유니트(110) 및 측정 유니트(150)를 포함할 수 있다. 합성 장치는 유동 화학 분야에 적용될 수 있다.

[74] 합성 유니트(130)에서 복수의 반응물이 하나의 생성물로 합성될 수 있다.

[75] 일 예로, 합성 유니트(130)에는 제1 커넥터(131), 제2 커넥터(132), 반응 튜브(133) 및 기포 트랩(135)이 마련될 수 있다.

[76] 제1 커넥터(131)는 복수의 반응물이 하나로 병합되도록 형성될 수 있다. 일 예로, 제1 커넥터(131)는 직선으로 연장되는 제1 관부, 제1 관부의 가운데로부터 돌출 형성된 제2 관부를 포함할 수 있다. 유로적인 측면에서 제1 관부와 제2 관부는 서로 연통되게 형성될 수 있다. 이때, 제1 커넥터(131)의 양측 말단에는 제1 반응물이 입력되는 제1 입구, 제2 반응물이 입력되는 제2 입구가 형성될 수 있다. 제2 관부의 말단에는 제1 반응물과 제2 반응물이 섞인 출력물이 출력되는 출구가 형성될 수 있다. 제1 커넥터(131)는 제1 관부와 제2 관부의 연결 형태가 'T' 형태를 가지므로, T형 커넥터로 지칭될 수 있다.

[77] 제2 커넥터(132)는 제1 커넥터(131)에서 하나로 병합되어 출력되는 출력물과 설정 유속을 제공하기 위한 보조 용액이 병합되도록 형성될 수 있다. 제2 커넥터(132) 역시 T형 커넥터를 포함할 수 있다.

[78] 제2 커넥터(132)의 입구 중 하나에는 제1 커넥터(131)의 출구로부터 출력된 출력물이 입력되고, 나머지 하나에는 보조 용액이 입력될 수 있다. 제2 커넥터(132)의 출구에서는 제1 커넥터(131)의 출구로부터 출력된 출력물과 보조 용액이 병합된 용액이 출력될 수 있다.

[79] 반응 튜브(133)는 제1 커넥터(131) 및 제2 커넥터(132)를 통해 병합된 용액이 합성되도록 형성될 수 있다. 일 예로, 반응 튜브(133)는 물통에 잠기게 형성된 1~5m 길이의 플렉시블한 관을 포함할 수 있다.

[80] 기포 트랩(135)은 반응 튜브(133)를 통해 합성된 생성물에 포함된 기포를 제거하도록 형성될 수 있다.

[81] 보조 용액은 아스코르빈산(AA, Ascorbic Acid) 및 PVP(Poly Vinyl Pyrrolidone)를 포함할 수 있다.

[82] 보조 용액의 유속은 제1 설정값으로 일정하게 유지될 수 있다. 보조 용액을 제2 커넥터(132)로 주입하는 펌프 등의 주입 수단(139)이 마련될 수 있다.

[83] 반응물의 유속은 제1 설정값보다 높은 범위 내에서 제어 유니트(170)에 의해 조절될 수 있다.

[84] 일 예로, 도 2는 AgAu 합금 나노 박스를 합성하기 위해 PID 제어로 작동되는 통합 유동 화학 합성 시스템에 해당하는 합성 장치를 나타낼 수 있다.

- [85] 시약의 유속을 조절하기 위한 맞춤형 주사기 펌프 모듈(조절 유닛(110)에 포함됨), 생산된 AgAu 합금 나노 박스의 UV-vis 흡광도를 실시간으로 측정하기 위한 플로우셀(159)(측정 유닛(150)에 포함됨), 반응 조건을 재설정하기 위한 피드백 컨트롤러(제어 유닛(170)에 포함됨), 그리고 샘플 수집기(90)가 마련될 수 있다.
- [86] 실험에서, 주사기 펌프 모듈은 Cut2D 버전 10.5 소프트웨어(Vectric, USA)를 사용하여 설계되었으며 TinyCNC-6060C 밀링 머신(Tinyrobo, South Korea)에 의해 PMMA 시트(Acrylics, South Korea)로 제작되었다. 주사기 펌프 모듈에는 유속을 미세 조정하기 위해 51/1 감속 기어가 장착되었으며 Python API(pyTMCL)를 통해 TCM-3110 모터 드라이버(TRINAMIC, Germany)로 제어되었다. Seabreeze 패키지는 휴대용 분광계(153) 인터페이스에 사용되었으며 matplotlib 패키지는 프로세스 모니터링에 사용되었다. 흡광도 플로우셀(159)에는 표준 큐벳을 모방하기 위한 10mm 광 경로가 마련될 수 있다. 중수소 및 텅스텐 할로겐 램프를 사용하는 균형 광원(151)은 필터를 통과하여 가시 영역의 알파 중수소 선을 제거할 수 있다. 2개의 광 케이블은 강화된 전송 광 신호(QP400-2-UV-vis, Ocean Optics, UK)를 위해 직경이 400 μ m인 2m 길이의 다중 모드 광섬유를 사용하였다. 첫 번째 케이블은 광원(151)에서 흡광도 플로우셀(159)에 연결되었다. 두 번째 케이블을 첫 번째 케이블과 정렬하고 플로우셀(159)의 다른 쪽 끝에 꽂은 다음 휴대용 분광계(153)(USB4000, Ocean Optics, UK)에 연결했다. 단일 보드 컴퓨터 라즈베리 파이 4(Raspberry Pi 4)는 신호 처리, 시각화 및 PID 피드백 제어에 사용되었다. 피크 검출은 1D Box 필터(폭 = 10)를 사용하여 원시 신호 처리 후 스펙트럼의 상반부를 다항식에 맞추는 방식으로 수행되었다.
- [87] 보조 용액의 유속 f_3 는 150 μ L/min으로 유지되었고, Ag 나노큐브와 HAuCl₄ 전구체 용액의 총 유속은 AA-PVP 용액의 두 배인 300 μ L/min으로 유지되었다.
- [88] 제1 커넥터(131)와 제2 커넥터(132) 간의 튜브 길이는 500mm로 설정하였다.
- [89] 제2 커넥터(132)로부터 출력되는 용액을 70도 온도의 물에 담긴 반응 튜브(133)에 통과시켰다
- [90] 제2 커넥터(132)로부터 출력되는 용액의 총 유속 f_t 는 450 μ L/min이며, 제2 커넥터(132)의 출구로부터 플로우셀(159)까지의 튜브 길이는 1750mm(대략 2분 소요)로 설정되었다. AgAu 합금 나노 박스가 플로우셀(159)을 통과할 때 실시간 흡광도 측정값이 모니터 화면에 표시될 수 있다.
- [91] 제어 유닛(170)는 기포 트랩(135)으로부터 출력되는 생성물의 측정 정보를 이용하여 합성 유닛(130)로 유입되는 특정 반응물의 유속을 피드백 제어할 수 있다.
- [92] 생성물을 구성하는 각 반응물의 조성이 제어 유닛(170)에 의해 설정 조건 또는 지령에 맞춰 자동으로 조절될 수 있다.

- [93] 조절 유닛(110)는 합성 유닛(130)를 향해 출력되는 특정 반응물의 유속을 조절할 수 있다. 조절 유닛(110)는 제어 유닛(170)에 의해 피드백 제어될 수 있다.
- [94] 조절 유닛(110)에는 제1 조절 수단(111), 제2 조절 수단(112)이 마련될 수 있다.
- [95] 제1 조절 수단(111)은 합성 유닛(130)를 향해 출력되는 제1 반응물의 제1 유속 f_1 을 조절할 수 있다.
- [96] 제2 조절 수단(112)은 합성 유닛(130)를 향해 출력되는 제2 반응물의 제2 유속 f_2 를 조절할 수 있다.
- [97] 제1 조절 수단(111) 및 제2 조절 수단(112)은 주사기 펌프 모듈 등을 포함할 수 있다.
- [98] 제1 반응물 및 제2 반응물은 용액 상태로 존재할 수 있다. 일 예로, 제1 반응물은 은(Ag)을 포함할 수 있다. 구체적으로 제1 반응물은 나노큐브(Ag NanoCube)를 포함할 수 있다. 제2 반응물은 금(Au)을 포함할 수 있다. 구체적으로 제2 반응물은 HAuCl_4 를 포함할 수 있다.
- [99] 제1 반응물과 제2 반응물이 하나로 합성된 생성물은 AgAu(은금 또는 금은) 합금 나노 박스를 포함할 수 있다.
- [100] 제어 유닛(170)은 제1 유속 f_1 이 증가되면 제2 유속 f_2 가 감소되도록 제1 조절 수단(111) 및 제2 조절 수단(112)을 제어할 수 있다.
- [101] 생성물은 제어 유닛(170)에 의해 제1 유속 f_1 또는 제2 유속 f_2 의 변화에 상관없이 항상 기설정 용량을 만족할 수 있다.
- [102] 측정 유닛(150)은 생성물의 광특성을 측정할 수 있다. 광특성에는 흡광도 또는 형광측정값 등이 포함될 수 있다.
- [103] 측정 유닛(150)에는 광원(151), 플로우셀(159), 분광계(153)가 마련될 수 있다.
- [104] 광원(151)은 생성물의 광특성 측정에 필요한 측정 광을 생성할 수 있다.
- [105] 플로우셀(159)은 복수의 반응물이 합성된 생성물과 측정 광이 교차 통과하게 형성될 수 있다.
- [106] 분광계(153)는 생성물을 통과한 측정 광 스펙트럼을 획득할 수 있다.
- [107] 이때, 제어 유닛(170)은 스펙트럼의 분석을 통해 생성물의 광특성(흡광도 포함)을 파악하고, 광특성에 따라 특정 반응물의 유속, 예를 들어 제1 유속 f_1 또는 제2 유속 f_2 를 피드백 제어할 수 있다. 예를 들어, 제어 유닛(170)은 측정 유닛(150)에서 측정된 측정 광특성이 기설계된 조성을 갖는 생성물의 설계 광특성을 추종하도록 특정 반응물의 유속을 피드백 제어할 수 있다.
- [108] 기설계된 조성은 사용자에게 의해 설정된 조성으로, 다시 말해 사용자의 지령에 해당될 수 있다. 측정 유닛(150)에 의해 획득되는 광특성과 비교하기 위해 제어 유닛(170)은 기설계된 조성을 광특성으로 환산, 변환할 수 있으며, 이렇게 기설계된 조성에 대응되는 광특성이 설계 광특성에 해당될 수 있다.

- [109] 조절 유닛(110)로부터 출력된 특정 반응물(예를 들어 제1 반응물 또는 제2 반응물)이 합성 유닛(130)를 거쳐 측정 유닛(150)에 도달하는데 걸리는 시간이 응답 시간으로 정의될 수 있다.
- [110] 이때, 제어 유닛(170)는 피드백 제어값에 해당하는 제1 제어값을 생성하고, 조절 유닛(110)에 제1 제어값을 제공할 수 있다. 제어 유닛(170)는 조절 유닛(110)에 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 응답 시간이 경과된 이후에 측정 유닛(150)에서 측정된 광특성을 제1 제어값의 실행 결과로 파악할 수 있다.
- [111] 제어 유닛(170)는 제1 제어값의 실행 결과를 이용하여 새로운 피드백 제어값에 해당하는 제2 제어값을 생성하고, 조절 유닛(110)에 상기 제2 제어값을 제공할 수 있다. 제1 제어값 때와 마찬가지로, 제2 제어값을 조절 유닛(110)에 제공한 시점으로부터 응답 시간이 경과된 이후에 측정 유닛(150)에서 측정된 광특성이 제어 유닛(170)에 의해 제2 제어값의 실행 결과로 파악될 수 있다.
- [112] 앞에서 설명된 바와 같이, 제어 유닛(170)는 측정 유닛(150)에 의해 측정된 광특성을 이용하여 피드백 제어값을 생성할 수 있다.
- [113] 제어 유닛(170)는 일단 제1 조절 유닛(110)에 제1 제어값을 제공하면, 조절 유닛(110)에 제1 제어값을 제공한 시점부터 제2 제어값의 생성시까지 조절 유닛(110)에 대한 피드백 제어값을 제1 제어값으로 유지할 수 있다. 다시 말해, 제어 유닛(170)는 조절 유닛(110)에 상기 제1 제어값을 제공한 시점부터 제2 제어값의 생성까지의 구간 동안 광특성이 변화하더라도 변화된 광특성에 대응되는 새로운 피드백 제어값을 조절 유닛(110)에 미제공할 수 있다.
- [114] 제어 유닛(170)는 조절 유닛(110)에 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 응답 시간이 경과된 이후에 제1 제어값의 실행 결과가 파악되면, 비로소 제1 제어값을 대신하여 제1 제어값의 실행 결과에 기초한 제2 제어값을 조절 유닛(110)에 제공할 수 있다.
- [115] 높은 신뢰성을 확보하기 위해, 제어 유닛(170)는 응답 시간이 경과된 시점으로부터 설정 시간이 추가로 경과된 후에 측정된 광특성을 제1 제어값의 실행 결과로 파악할 수 있다.
- [116] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 합성 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [117] 도 3의 합성 방법은 도 1에 도시된 합성 장치, 구체적으로 제어 유닛(170)에 의해 수행될 수 있다.
- [118] 합성 방법은 지령 단계(S 510), 획득 단계(S 520), 제어 단계(S 530)를 포함할 수 있다.
- [119] 제어 유닛(170)는 조절 유닛(110)에 지령을 제공하는 지령 단계(S 510)를 수행할 수 있다. 지령 단계(S 510)는 사용자로부터 소망하는 생성물의 조성을 입수하고, 해당 입수값 또는 입수값을 달성하기 위한 지령값, 지령 정보를 조절 유닛(110)에 제공할 수 있다.
- [120] 제어 유닛(170)는 조절 유닛(110)에 지령을 제공한 시점으로부터 응답 시간이 경과된 이후에, 복수의 반응물이 하나로 합성된 생성물의 측정 정보를 측정

유니트(150)로부터 획득하는 획득 단계(S 520)를 수행할 수 있다. 제어의 일관성을 유지하기 위해 제어 유니트(170)는 지령을 제공한 시점으로부터 응답 시간의 경과 전까지의 구간에 획득된 생성물의 측정 정보는 무시할 수 있다.

- [121] 제어 유니트(170)는 측정 정보가 지령을 추종하도록 PID 제어를 수행하는 제어 단계(S 530)를 수행할 수 있다. 대부분의 경우 측정 정보는 지령과 차이가 있으며, 이때의 차이값(에러값)을 해소하기 위해 PID 제어가 제어 유니트(170)에 의해 수행될 수 있다. 제어 유니트(170)는 에러값을 경감, 보정하기 위해 제1 제어값으로 조절 유니트(110)를 제어할 수 있다. 반응 시간의 경과 후 제1 제어값에 기초한 측정 정보를 입수하고, 다시 에러값을 파악할 수 있다. 해당 에러값을 경감, 보정하기 위해 제어 유니트(170)는 제2 제어값으로 조절 유니트(110)를 제어할 수 있다. 이와 같은 과정은 에러값이 목표 범위 내로 경감될 때(지령 추종 완료)까지 반복될 수 있다.
- [122] 다시 말해, 제어 단계(S 530)는 측정 정보와 지령의 차이를 해소하는 제1 제어값을 생성하고, 조절 유니트(110)에 제1 제어값을 제공할 수 있다.
- [123] 제어 단계(S 530)는 조절 유니트(110)에 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 응답 시간이 경과된 이후에 측정된 측정 정보를 제1 제어값의 실행 결과로 파악할 수 있다.
- [124] 제어 단계(S 530)는 제1 제어값의 실행 결과와 지령의 차이를 해소하는 새로운 제2 제어값을 생성하고 조절 유니트(110)에 제공할 수 있다.
- [125] 도 4는 AgAu 나노 박스의 특성을 나타낸 개략도이다.
- [126] 도 4의 (a)는 Ag와 Au 원소 사이의 비율에 따른 AgAu 합금 나노 박스의 색상(왼쪽에서 오른쪽으로, Ag/Au의 유량 비율 = 290/10, 270/30, 250/50, 230/70, 210/90, 90/110, 170/130)을 나타낸다.
- [127] 도 4의 (b)는 연속 유동 합성 시스템에서 Ag 나노큐브 및 Au 이온 용액의 유속을 조정하여 제조된 결과 AgAu 합금 나노 박스의 UV-vis 흡광도 스펙트럼을 나타낸다.
- [128] 도 4의 (c)는 Ag 나노큐브 및 상응하는 TEM 이미지 상에 코팅된 Au 이온으로서 AgAu 합금 나노 박스의 반응 개략도를 나타낸다. 보이드 핵형성은 Ag 나노 박스에서 처음 관찰되었고, 보이드 전파 및 셸 증착이 뒤따랐다.
- [129] 도 4의 (d)는 Au 이온 용액의 유속을 기준으로 최대 흡광도 파장을 나타내는 비선형 곡선을 나타낸다.
- [130] 연속 유동 화학 합성에서 PID 피드백 제어를 통해 주문형 AgAu 합금 나노 박스를 생성하기 위해 청색 편이(440, 450 및 460nm) 및 적색 편이(525, 535 및 545nm) 실험을 위해 3개의 TP(Target Peak)가 선택되었다.
- [131] Ag 나노큐브와 H_{Au}Cl₄ 전구체 용액의 유속 비율을 변경하여 연속 유동 합성 시스템에 해당하는 합성 장치에서 7가지 유형의 AgAu 합금 나노 박스를 합성했다. H_{Au}Cl₄ 전구체 용액의 유속이 점차 증가함에 따라 합성된 AgAu 합금 나노 박스의 색상은 노란색에서 갈색, 보라색, 파란색으로 변했다. 생성된 AgAu 합금 나노

박스는 Ag와 Au 간에 서로 다른 금속 조성을 가졌기 때문에 AgAu 나노 합금은 중수소 및 텅스텐 할로젠 램프의 조사 하에서 서로 다른 UV-vis 흡광도 파장을 나타냈다.

[132] 도 4의 (b)에서 Ag NC(나노큐브) 및 Au 이온 용액에 대해 각각 290 $\mu\text{L}/\text{min}$: 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 유속 비율로 434 nm의 가장 짧은 UV-vis 흡광도 파장이 관찰되었다. 한편, 두 용액의 유속비가 170:130일 때 가장 긴 파장인 615 nm가 검출되었다. H₂AuCl₄ 전구체 용액의 유속이 점차 증가함에 따라 Au 이온이 Ag 나노큐브에 코팅된 후, Ag 나노 박스에서 보이드 핵형성이 형성되고, 보이드 전파 및 셀 증착이 뒤따랐다(도 2의 (c)). 도 2의 (d)는 Au 이온 용액의 유량에 따른 최대 흡광도 피크의 이동을 비선형 그래프로 나타낸 것이다. 본 발명의 합성 장치는 PID 제어가 적용된 연속 유동 합성 시스템을 사용하여 원하는 최대 흡광 파장을 가진 AgAu 합금 나노 박스를 자동으로 생산하는 것을 목표로 할 수 있다. 자동 PID 제어의 타당성을 입증하기 위해 적색 편이 실험을 위한 3개의 TP(Target Peak)(525, 535 및 545nm)와 청색 편이 실험을 위한 3개의 TP(Target Peak)(440, 450 및 460nm)를 설정했다.

[133] 도 5는 스크리닝(screening) 및 모델링 단계에서 합성 단계까지의 전체 워크플로우를 설명하는 순서도이다. 도 6은 AgAu 나노 합금의 흡광도 피크가 타겟 피크(TP)에 접근할 수 있도록 하는 Au 전구체 용액의 출력 유량을 산출하는 수식이다.

[134] 먼저 스크리닝 및 모델링 단계에서 UV-vis 흡광도 피크와 Au 이온 용액의 유속을 연관시키기 위해 단계 테스트를 수행했다. 단계 테스트 동안 Au 이온 전구체(반응물) 용액의 유속을 체계적으로 변화시켜 전구체 용액에 적용된 유속 단계의 변화에 따라 흡광도 피크를 단계별로 구별(유속의 튜닝 수에 대응됨)하였다. 각 단계의 지속 시간은 600초이고, 마지막 단계는 출력(최대 흡광 파장)이 안정화되도록 1200초 동안 유지했다.

[135] 단계 테스트 데이터에서 K_p , τ_p 및 θ_p 값은 SLSQP(Sequential Least Squares Programming) 옵티마이저와 함께 아래의 수식 1과 같이 FOPDT 모델을 사용하여 계산할 수 있다(S 531).

[136]
$$\tau_p \frac{dy(t)}{dt} = -y(t) + K_p u(t - \theta_p) \dots \text{수식 1}$$

[137] 여기서, $y(t)$ 는 기록된 최대 흡광도 피크이고, $u(t)$ 는 Au 이온 용액의 유량이다.

[138] 다음 단계에서는 IMC(Internal Model Control) 방법으로 추가 조정 단계를 거친 후 컨트롤러 게인(K_c)과 적분 재설정 시간(τ_i)을 획득했다. τ_i 값은 초기에 IMC 방법에 의해 생성되었지만, TP(Target Peak)에 도달한 후 최대 흡광도 피크의 변동을 최소화하기 위해 실험적으로 최적화했다. 미분 시간 상수(τ_D) 값은 합성 실험 중에 TP(Target Peak)가 변경되지 않았기 때문에 0으로 설정되었다. 이 과정을 통

해 P , I , D 에 해당하는 K_C , τ_I , τ_D 값이 결정되었다(S 552). PID 피드백 제어에 대한 이러한 값의 적절성은 청색 편이 및 적색 편이 실험에서 평가되었다.

- [139] 합성 단계는 사용자에게 제공되는 그래픽 사용자 인터페이스(GUI)를 통해 제어기가 이루어지거나(특정 값의 입력을 통해 수행됨) 진행 과정이 표시될 수 있다. 본 발명의 합성 장치에는 합성 단계에 필요한 GUI가 표시되는 디스플레이(179)가 추가로 마련될 수 있다.
- [140] 사용자는 GUI를 통하여 전구체 용액의 초기 유속, TP(Target Peak), 샘플링 간격 시간(SIT), K_C 및 τ_I 값, 기타 필요한 정보를 입력할 수 있다(S 511, 파라미터 정의). PID 제어를 트리거하기 전에 전체 합성 시스템을 안정화하기 위해 초기 유속을 240초 동안 일정하게 유지했다. 그런 다음 전구체 용액의 임의의 초기 유속으로 무한 루프가 시작되고 생성된 흡광도 스펙트럼을 기록하고 TP(Target Peak)와 비교했다(S 521, 스펙트럼 감지). 목표 피크와 현재 관찰된 흡광도 피크 사이의 파장 차이(도 6의 수식에서 $e(t)$ 로 표시됨)를 계산하고 PID 제어는 $e(t)$ 값을 입력으로 간주한다(S 523). 그런 다음 결과 AgAu 나노 합금의 흡광도 피크가 타겟 피크(TP)에 접근할 수 있도록 하는 Au 전구체 용액의 출력 유량(즉, 도 6의 수식에서 $u(t)$)의 새로운 세트를 제공한다. 미리 정의된 K_C , τ_I 및 τ_D 값을 사용하여 도 6의 수식을 사용하여 Ag 나노큐브 및 Au 이온 전구체 용액의 조정된 유속을 계산했다.
- [141] 여기서, u_{bias} 는 현재 유량, $e(t)$ 는 파장 차이, Δt 는 샘플링 간격 시간, PV 는 공정 변수, $u(t)$ 는 Au 이온 용액의 새로운 유량이다. 미분(D) 제어는 $TP(\tau_D = 0)$ 의 변화가 없기 때문에 0과 같다.
- [142] Ag NC(나노큐브) 및 Au 이온 용액에 대한 맞춤형 주사기 펌프의 유량을 변경하기 위해 PID 제어기로부터 수신된 조정된 유량에 대한 명령이 모터 드라이버로 전달될 수 있다. 새로운 전구체 용액 세트는 흡광도 파장이 이전보다 TP에 더 가까운 새로운 AgAu 나노합금을 합성할 수 있다. 다시, 합성 장치는 TP와 현재 피크 사이의 파장 차이를 측정하고(즉, $e(t)$ 값) 도 6의 방정식을 기반으로 새로운 $u(t)$ 값을 생성할 수 있다. 이러한 전구체 용액의 유속 조정은 현재 UV-vis 흡광도 피크가 최종적으로 TP와 일치할 때까지 반복될 수 있다(S 530, PID 제어).
- [143] 제어 유닛(170)에 마련된 디스플레이(179)에는 Ag 및 Au 전구체 용액의 현재 유속, 최대 흡광도 스펙트럼의 변화 및 Au 이온 용액의 유속 변화에 기초한 현재의 스펙트럼이 표시될 수 있다. 이러한 무한 반복 프로세스 동안 흡광도 스펙트럼의 모든 데이터와 전구체 용액의 유속이 자동으로 CSV(Comma Separated Values) 형식으로 기록될 수 있다. 전구체 농도에 침전과 같은 급격한 변화가 발생하더라도 반복적인 과정을 통해 시스템 자체 교정이 가능하다. 사용자는 디스플레이(179)에 표시되는 GUI 창을 닫고 데이터 손실 없이 언제든지 실험을 종료할 수 있다.
- [144] AgAu 합금 나노 박스의 최대 흡광도 피크에 대한 Au 이온 유속의 단계적 변화의 영향을 관찰하기 위해 4가지 종류의 단계 테스트를 수행했다. 첫 번째 실험은

스텝업이었다. 즉, Au 이온 용액의 유속이 10 μ L/min에서 110 μ L/min로 점진적으로 증가하고 증분 단계는 20 μ L/min이다. 두 번째 실험은 110 μ L/min에서 10 μ L/min으로 단계를 낮추는 것으로, 20 μ L/min의 6개 감소 단계가 있다. 세 번째와 네 번째 실험에서는 Au 이온 용액의 유속을 무작위로 6단계로 변화시켰다.

[145] 도 8은 스크리닝 단계 테스트 실험의 결과를 나타낸 그래프이다.

[146] 도 8의 (a)의 승압 시험에서는 유속이 증가함에 따라 최대 흡광도 피크가 증가한 반면, 도 8의 (b)의 강압 시험에서는 Au 이온 용액의 유량에 비례하여 흡광도 피크가 점진적으로 감소하였다. 2개의 무작위 단계 테스트에서 흡광도 피크의 프로파일은 유량의 프로파일과 유사했다. 따라서, 4개의 모든 실험 시도에서, AgAu 합금 나노 박스의 측정된 최대 흡광도 피크는 계산된 총 반응 시간과 일치하는 약 2분의 시간 지연으로 Au 이온 용액의 유속과 상관 관계를 나타냈다. 각 단계 테스트는 SLSQP 옵티마이저와 함께 FOPDT 모델을 사용하여 고유한 K_p , τ_p 및 θ_p 값 세트를 생성했다. 따라서, K_p , τ_p , θ_p 값의 4개 세트와 이들의 평균은 4번의 스크리닝 실험 후에 도 9와 같이 얻어졌다.

[147] 도 9는 스크리닝 실험을 통해 획득된 K_p , τ_p , θ_p 값을 나타낸 표이다.

[148] 이상의 스크리닝 과정, 합성 과정을 통해 AgAu 합금 나노 박스의 측정된 최대 흡광도 피크와 Au 이온 용액의 유속 사이의 상관 관계를 정확하게 특성화하는 설명 모델이 확립될 수 있다.

[149] 그런 다음 평균 K_p , τ_p 및 θ_p 값을 IMC 방법으로 상관 관계를 조정하는 다음 단계에 사용했다. IMC 기반 튜닝 과정을 통해 τ_c 값을 입력하여 K_c 값을 얻었다. τ_c 매개변수는 현재 피크와 TP 사이의 편차에 대한 응답으로 PID 제어 시스템의 응답 정도(적극적, 중간적 또는 보수적)를 조절하는 역할을 한다. 따라서 τ_c 는 다음 옵션으로 선택될 수 있으며 그에 따라 K_c 값이 도 7의 수식과 같이 계산될 수 있다.

[150] 도 7에 도시된 공격적(aggressive), 중간적(moderate) 또는 보수적(conservative) 튜닝 중 선택 규칙은 일반적으로 데드 타임이 낮고 입력(제어 변수) 및 출력(프로세스 변수)의 오버슈팅에 대한 높은 허용 오차를 갖는 산업 공정에 적용될 수 있다. 그러나 현재의 흐름 합성 시스템은 입력(유속) 오버 슈팅에 대한 허용 오차가 낮고 데드 타임이 길었다(즉, 상대적으로 긴 반응 시간). 예를 들어, Ag 및 Au 전구체 용액의 총 유속을 300 μ L/min으로 유지했기 때문에 Au의 초과 유속은 Ag 전구체 용액의 음의 유속으로 이어질 것이다. 따라서 긴 반응 시간 동안 조정된 유속의 오버슈트가 최소화되도록 이 경우에는 극도로 보수적인 조정 접근 방식이 적절할 수 있다. 결과적으로 PID 제어 시스템은 현재의 피크와 TP(Target Peak) 사이의 차이에 대해 상대적으로 느린 응답을 보일 수 있지만 이러한 알고리즘은 오버슈팅 문제 또는 음의 유량 발생을 방지한다. 이러한 모든 요소를 고려하여 τ_c 값을 1200 τ_p 로 설정하여 22868.793에 해당하고 K_c 값은 0.01로 구했다. 실험적 최적화를 통해 τ_i 의 최적 값은 5000으로 결정되었다. 이 값은 TP에 도달하는 데 걸

리는 시간과 TP에 도달한 후 관찰되는 최대 흡광도 피크의 변동량 사이의 균형을 기준으로 선택되었다.

[151] 블루 시프트(청색 편이) 피드백 제어를 위해 GUI를 사용하여 TP 값(440, 450 및 460nm)과 PID 값($K_C = 0.01$, $\tau_I = 5000$, $\tau_D = 0$)을 설정했다.

[152] 도 10은 청색 편이 실험에서 기록된 데이터의 플롯을 나타낸 개략도이다.

[153] 도 10의 (a)는 Au 이온 용액의 유속 변화를 보여주고, 도 10의 (b)는 생성된 AgAu 나노합금의 최대 UV-vis 흡광도 피크를 보여준다. Ag NC 및 H₂AuCl₄ 전구체 용액의 초기 유속은 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ 으로 설정되어 흡광도 파장이 약 560nm인 AgAu 합금 나노 박스를 생성했다. 초기 유속은 전체 합성 시스템을 안정화하기 위해 240초 동안 유지되었다. 그런 다음 전구체 용액의 유속은 관찰된 파장과 목표 파장의 차이를 기반으로 PID 피드백 제어에 의해 조정되었다. 이러한 반복은 5000초 동안의 합성 실험 동안 10초마다 반복되었다. Au 이온 용액의 유속이 점차 감소함에 따라 생성된 AgAu 나노합금의 최대 UV-vis 흡광도 파장은 유속의 패턴과 유사하게 감소하였다. 440, 450, 460 nm의 TP에 대해 모든 유속이 감소하고 1500초에 약 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 으로 감소한 다음 각각 62.7, 54.6 및 49.3 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 뚜렷한 유속에서 안정화되었다(도 10의 (c)). 동시에, 흡광도 피크는 약간의 오버슈트와 언더슈트로 점차 TP에 접근한 다음 TP 주변에서 안정화되었다(도 10의 (d)). 실험 기간 동안 흡광도 스펙트럼의 완전한 변화는 440nm의 TP에 대한 도 10의 (e), 450nm의 TP에 대한 도 10의 (f), 460nm의 TP에 대한 도 10의 (g)에 나타나 있다.

[154] 살펴보면, UV-vis 흡광도 파장의 약 560nm에서 시작하여 1600s 이후에 각 대상 파장에 닿도록 청색 편이되고 안정성을 유지하여 PID 피드백 제어 기반 유동 화학이 신속하고 정확하게 동작하는 것이 확인되었다. 3개의 TP 파장 사이의 간격은 10nm에 불과하여 제안된 합성 방법론의 높은 정밀도를 나타낸다.

[155] 청색 편이 실험을 완료한 후 제안된 합성 장치를 525 nm, 535 nm 및 545 nm의 TP를 사용하여 적색 편이 실험으로 추가로 테스트했다.

[156] 도 11은 적색 편이 PID 피드백 제어를 사용하여 AgAu 나노합금 합성에 대하여 기록된 데이터의 플롯을 나타낸 개략도이다.

[157] 도 10의 (a)와 유사하게 Au 이온 용액의 유량 변화를 도 11의 (a)에 나타내었다. 실험을 통해 525 nm, 535 nm 및 545 nm의 TP를 갖는 타겟 나노 물질을 생성하였다. 동시에, 생성된 AgAu 나노합금의 최대 UV-vis 흡광도 피크의 전이가 도 11의 (b)에 표시되었다.

[158] 청색 편이 PID 제어 실험과 비교하여 적색 편이 PID 제어 실험을 위해 수행된 추가 수정은 초기 유량과 GUI의 TP였다. PID 값, 샘플링 간격 시간(SIT), 총 실행 시간(5000초) 및 모니터링 플롯 매개변수와 같은 다른 모든 매개변수는 청색 편이 PID 제어 실험 때의 것을 그대로 사용하였다. Ag NC 및 H₂AuCl₄ 전구체 용액의 초기 유속은 각각 290 $\mu\text{L}/\text{min}$ 및 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 으로 설정되어 흡광도 파장이 420 nm인 AgAu 합금 나노 박스를 생성했다. 그 후, PID 제어에 의해 Ag NCs의 유속

이 감소하고 HAuCl_4 전구체 용액의 유속이 증가하여 AgAu 나노합금의 흡광도 피크가 적색 편이되었다. Au 이온 용액의 유속은 $10 \mu\text{L}/\text{min}$ 에서 $90 \mu\text{L}/\text{min}$ 이상으로 증가한 다음 다른 유속에서 안정화되어 다른 TP를 가진 뚜렷한 AgAu 나노합금을 생성했다(도 11의 (c)). 545 nm 의 TP와 초기 피크(420 nm) 사이의 간격이 가장 컸기 때문에 유속의 기울기는 3개의 TP 중에서 가장 가파른 기울기를 보였다. Au 이온 용액의 유속이 안정화됨에 따라 UV-vis 흡광도 피크는 점차 TP에 접근하고 TP 주위에서 진동했다(도 11의 (d)). TP에 도달하는 데 필요한 시간은 모든 경우에 대해 약 1200초이었다. TP가 초기 값인 420 nm 에서 멀었지만, 합성된 AgAu 나노합금의 흡광도 피크는 큰 오버슈트 없이 빠르고 원활하게 TP에 도달하여 PID 제어의 장점 중 하나를 부각시켰다. 평형 상태에서 합성된 AgAu 나노합금은 각각 525 , 535 및 545 nm 에서 뚜렷한 흡광도 피크를 나타냈으며(도 11의 (d)), 이는 정상 상태 오차를 줄이는 데 있어 PID 제어의 또 다른 이점을 나타낸다. 비례 제어 또는 적분 제어와 같은 다른 방법과 달리 PID 제어는 비례 및 적분 구성 요소를 모두 통합하여 현재 오류뿐만 아니라 누적된 과거 오류에도 반응할 수 있다. 이를 통해 시스템은 목표 설정점을 정확하게 추적할 수 있으며 시스템 교란 또는 기타 외부 요인으로 인해 발생할 수 있는 지속적인 오류를 보상할 수 있다. 세 가지 다른 TP를 사용한 적색 편이 실험에 대한 전체 흡광도 스펙트럼이 도 11의 (e)~(g)에 나타나 있다.

- [159] 3D 그래프는 흡광도 스펙트럼의 전체 변화에 대한 전반적인 뷰와 평형 상태에서 전체 스펙트럼의 안정성을 나타낸다.
- [160] 청색 편이 및 적색 편이 실험 모두 TP를 갖는 주문형 나노 물질을 생산하기 위한 PID 제어의 채택 가능성이 성공적으로 입증되었다. 도 11의 (a)와 (b)는 수직으로 뒤집힌 패턴을 갖는 도 10의 (a), (b)와 유사하다.
- [161] 청색 편이 실험과 비교하여 적색 편이 실험은 전구체 용액의 유속과 흡광도 TP의 변동이 적었다. 3개의 TP에서 평균 흡광도 파장의 표준 편차(SD)는 적색 편이의 경우 8.8 nm 인 반면 청색 편이 대응물은 19.8 nm 를 나타내었다. 또한, HAuCl_4 전구체 용액 유속의 평균 표준 편차는 적색 편이 실험에서 $1.8 \mu\text{L}/\text{min}$ 으로, 이에 상응하는 청색 편이 실험의 $2.6 \mu\text{L}/\text{min}$ 보다 낮았다. 이러한 현상은 광원(151)의 불안정한 영역의 영향 때문일 수 있다.
- [162] PID 제어는 페루프 제어이기 때문에 유속과 흡광도 피크는 서로 연계될 수 있다. 유속의 조정은 흡광도 피크에 의해 가이드되며, 이는 차례로 유속의 안정화를 촉진했다. 도 10의 (c)와 도 11의 (c)에서 볼 수 있듯이 평형 상태의 유속은 청색 편이보다 적색 편이에서 변동이 적다. 이러한 결과는 PID 피드백 제어를 사용한 유동 화학이 TP에 도달하는 데 필요한 시간을 줄이고 오버슈팅 문제를 최소화하는 동시에 TP에 도달한 후 전체 합성 장치의 안정성을 증가시킬 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 특성은 자동 유동 화학 플랫폼에서 강력한 이점으로 작용할 수 있다.

- [163] 도 12는 청색 편이 실험에서 획득된 흡광도 파장 450 nm인 AgAu 합금 나노 박스 제품과 적색 편이 실험에서 획득된 흡광도 파장 535 nm인 AgAu 합금 나노 박스 제품을 나타낸 개략도이다.
- [164] 도 12의 (a)는 청색 편이 실험에서 얻은 흡광도 파장이 450 nm인 AgAu 합금 나노 박스 제품을 나타낸다. 도 12의 (b)는 적색 편이 실험에서 나온 흡광도 파장이 535 nm인 제품을 나타낸다.
- [165] FE-TEM 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 매핑을 사용하여 크기, 형태 및 구성을 분석했다.
- [166] 두 샘플의 TEM 이미지는 결정성이 좋은 입방체 모양을 보여준다. 생성된 AgAu 나노합금은 평균 크기가 50 ± 5 nm였다. EDS 데이터는 AgAu 나노합금에서 Au 및 Ag 원소의 매핑을 보여준다. Ag 및 Au의 원소 비율은 청색 편이 제품의 경우 각각 97.56% 및 2.44%인 반면, 적색 편이 제품의 경우 각각 81.97% 및 18.03%였다. Au 이온 전구체의 유속과 합성된 나노입자의 원소 조성 사이에서 관찰된 관계는 환원 과정의 동역학에 기인할 수 있다. Au 이온의 더 높은 유속은 반응 혼합물에서 Au 이온의 농도를 증가시켜 더 높은 환원 속도와 최종 적색 편이 생성물에서 더 높은 백분율의 Au 원자를 초래할 수 있다.
- [167] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른, 컴퓨팅 장치를 나타내는 도면이다. 도 13의 컴퓨팅 장치(TN100)는 본 명세서에서 기술된 장치(예, 합성 장치 또는 제어 유닛(170) 등) 일 수 있다.
- [168] 도 13의 실시예에서, 컴퓨팅 장치(TN100)는 적어도 하나의 프로세서(TN110), 송수신 장치(TN120), 및 메모리(TN130)를 포함할 수 있다. 또한, 컴퓨팅 장치(TN100)는 저장 장치(TN140), 입력 인터페이스 장치(TN150), 출력 인터페이스 장치(TN160) 등을 더 포함할 수 있다. 컴퓨팅 장치(TN100)에 포함된 구성 요소들은 버스(bus)(TN170)에 의해 연결되어 서로 통신을 수행할 수 있다.
- [169] 프로세서(TN110)는 메모리(TN130) 및 저장 장치(TN140) 중에서 적어도 하나에 저장된 프로그램 명령(program command)을 실행할 수 있다. 프로세서(TN110)는 중앙 처리 장치(CPU: central processing unit), 그래픽 처리 장치(GPU: graphics processing unit), 또는 본 발명의 실시예에 따른 방법들이 수행되는 전용의 프로세서를 의미할 수 있다. 프로세서(TN110)는 본 발명의 실시예와 관련하여 기술된 절차, 기능, 및 방법 등을 구현하도록 구성될 수 있다. 프로세서(TN110)는 컴퓨팅 장치(TN100)의 각 구성 요소를 제어할 수 있다.
- [170] 메모리(TN130) 및 저장 장치(TN140) 각각은 프로세서(TN110)의 동작과 관련된 다양한 정보를 저장할 수 있다. 메모리(TN130) 및 저장 장치(TN140) 각각은 휘발성 저장 매체 및 비휘발성 저장 매체 중에서 적어도 하나로 구성될 수 있다. 예를 들어, 메모리(TN130)는 읽기 전용 메모리(ROM: read only memory) 및 랜덤 액세스 메모리(RAM: random access memory) 중에서 적어도 하나로 구성될 수 있다.
- [171] 송수신 장치(TN120)는 유선 신호 또는 무선 신호를 송신 또는 수신할 수 있다. 송수신 장치(TN120)는 네트워크에 연결되어 통신을 수행할 수 있다.

- [172] 한편, 본 발명의 실시예는 지금까지 설명한 장치 및/또는 방법을 통해서만 구현되는 것은 아니며, 본 발명의 실시예의 구성에 대응하는 기능을 실현하는 프로그램 또는 그 프로그램이 기록된 기록 매체를 통해 구현될 수도 있으며, 이러한 구현은 상술한 실시예의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자라면 쉽게 구현할 수 있는 것이다.
- [173] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 통상의 기술자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 복수의 반응물이 하나의 생성물로 합성되는 합성 유니트;
상기 생성물의 측정 정보를 이용하여 상기 합성 유니트로 유입되는 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 제어 유니트;를 포함하고,
상기 생성물을 구성하는 각 반응물의 조성이 상기 제어 유니트에 의해 설정 조건에 맞춰 자동으로 조절되는 합성 장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 합성 유니트를 향해 출력되는 상기 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유니트가 마련되고,
상기 조절 유니트는 상기 제어 유니트에 의해 피드백 제어되는 합성 장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
제1 조절 수단 및 제2 조절 수단이 마련되고,
상기 제1 조절 수단은 상기 합성 유니트를 향해 출력되는 제1 반응물의 제1 유속을 조절하며,
상기 제2 조절 수단은 상기 합성 유니트를 향해 출력되는 제2 반응물의 제2 유속을 조절하고,
상기 제1 반응물 및 상기 제2 반응물은 용액 상태로 존재하며,
상기 제어 유니트는 상기 제1 유속이 증가되면 상기 제2 유속이 감소되도록 상기 제1 조절 수단 및 상기 제2 조절 수단을 제어하고,
상기 제어 유니트에 의해, 상기 생성물은 상기 제1 유속 또는 상기 제2 유속의 변화에 상관없이 항상 기설정 용량을 만족하는 합성 장치.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 생성물의 광특성 측정에 필요한 측정 광을 생성하는 광원, 상기 생성물과 상기 측정 광이 교차 통과하는 플로우셀, 상기 생성물을 통과한 측정 광 스펙트럼을 획득하는 분광계가 마련되고,
상기 제어 유니트는 상기 스펙트럼의 분석을 통해 상기 광특성을 파악하고, 상기 광특성에 따라 상기 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 합성 장치.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 생성물의 광특성을 측정하는 측정 유니트가 마련되고,
상기 제어 유니트는 상기 측정 유니트에서 측정된 측정 광특성이 기설계된 조성을 갖는 생성물의 설계 광특성을 추종하도록 상기 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 합성 장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 합성 유니트를 향해 출력되는 상기 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유니트가 마련되고,

상기 합성 유니트로부터 출력된 상기 생성물의 광특성을 측정하는 측정 유니트가 마련되며,

상기 조절 유니트로부터 출력된 상기 특정 반응물이 상기 합성 유니트를 거쳐 상기 측정 유니트에 도달하는데 걸리는 시간이 응답 시간으로 정의 될 때,

상기 제어 유니트는 피드백 제어값에 해당하는 제1 제어값을 생성하고, 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공하고,

상기 제어 유니트는 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점 으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에 상기 측정 유니트에서 측정된 광특성을 상기 제1 제어값의 실행 결과로 파악하는 합성 장치.

[청구항 7] 제6항에 있어서,

상기 제어 유니트는 파악된 상기 제1 제어값의 실행 결과를 이용하여 새로운 피드백 제어값에 해당하는 제2 제어값을 생성하고, 상기 조절 유니트에 상기 제2 제어값을 제공하는 합성 장치.

[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 생성물의 광특성을 측정하는 측정 유니트가 마련되고,

상기 제어 유니트는 상기 측정 유니트에 의해 측정된 상기 광특성을 이용하여 상기 피드백 제어값을 생성하며,

상기 제어 유니트는 일단 상기 제1 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공 하면, 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점부터 상기 제2 제어값의 생성시까지 상기 조절 유니트에 대한 상기 피드백 제어값을 상기 제1 제어값으로 유지하고,

상기 제어 유니트는 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점 부터 상기 제2 제어값의 생성까지의 구간 동안 상기 광특성이 변화하더라도 변화된 광특성에 대응되는 새로운 피드백 제어값을 상기 조절 유니트에 미제공하는 합성 장치.

[청구항 9] 제8항에 있어서,

상기 제어 유니트는 상기 조절 유니트에 상기 제1 제어값을 제공한 시점 으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에 상기 제1 제어값의 실행 결과가 파악되면, 비로소 상기 제1 제어값을 대신하여 제1 제어값의 실행 결과에 기초한 상기 제2 제어값을 상기 조절 유니트에 제공하는 합성 장치.

[청구항 10] 제1항에 있어서,

제1 커넥터, 제2 커넥터, 반응 튜브 및 기포 트랩이 마련되고,

상기 제1 커넥터는 상기 복수의 반응물이 하나로 병합되도록 형성되며,

상기 제2 커넥터는 상기 제1 커넥터에서 하나로 병합되어 출력되는 출력 물과 설정 유속을 제공하기 위한 보조 용액이 병합되도록 형성되고,

상기 반응 튜브는 상기 제1 커넥터 및 상기 제2 커넥터를 통해 병합된 용액이 합성되도록 형성되며,

상기 기포 트랩은 상기 반응 튜브를 통해 합성된 생성물에 포함된 기포를 제거하도록 형성되고,

상기 제어 유닛은 상기 기포 트랩으로부터 출력되는 생성물의 측정 정보를 이용하여 상기 특정 반응물의 유속을 피드백 제어하는 합성 장치.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 복수의 반응물 중 어느 하나에는 은 나노큐브(Ag NanoCube)가 포함되고, 상기 복수의 반응물 중 다른 하나에는 H₂SO₄가 포함되고,
상기 보조 용액은 아스코르빈산(AA, Ascorbic Acid) 및 PVP(Poly Vinyl Pyrrolidone)를 포함하며,

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 보조 용액의 유속은 제1 설정값으로 일정하게 유지되고,
상기 반응물의 유속은 상기 제1 설정값보다 높은 범위 내에서 상기 제어 유닛에 의해 조절되는 합성 장치.

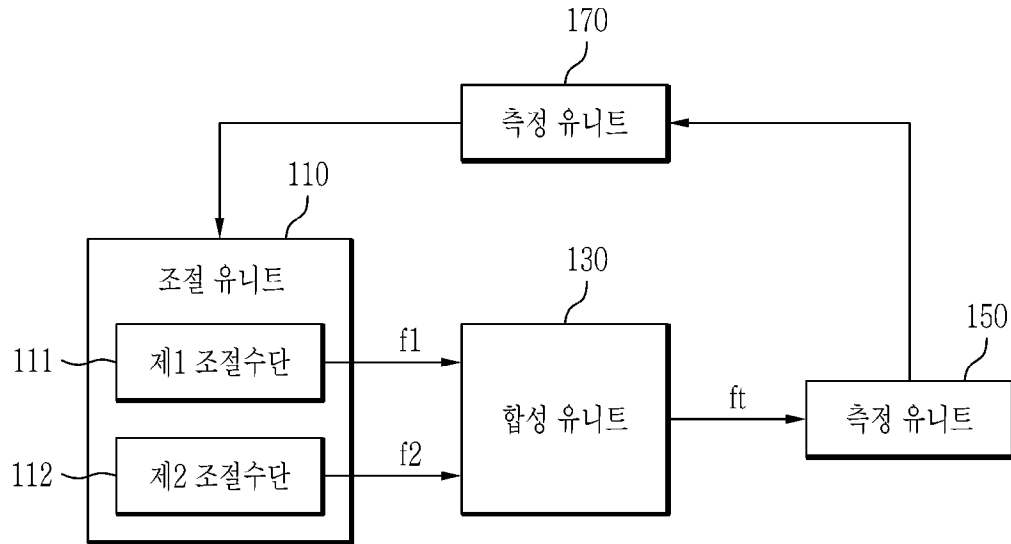
[청구항 13] 합성 장치에 의해 수행되는 합성 방법에 있어서,
복수의 반응물의 합성이 이루어지는 합성 유닛으로 유입되는 특정 반응물의 유속을 조절하는 조절 유닛이 마련될 때,
상기 조절 유닛에 지령을 제공하는 지령 단계;
상기 지령에 따라 상기 조절 유닛으로부터 출력된 상기 특정 반응물이 상기 합성 유닛을 거쳐 측정 유닛에 도달하는데 걸리는 시간이 응답 시간으로 정의될 때,
상기 조절 유닛에 상기 지령을 제공한 시점으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에, 상기 복수의 반응물이 하나로 합성된 생성물의 측정 정보를 상기 측정 유닛으로부터 획득하는 획득 단계;
상기 측정 정보가 상기 지령을 추종하도록 PID 제어를 수행하는 제어 단계;
를 포함하는 합성 방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 제어 단계는 상기 측정 정보와 상기 지령의 차이를 해소하는 제1 제어값을 생성하고 상기 조절 유닛에 제공하며,
상기 제어 단계는 상기 조절 유닛에 상기 제1 제어값을 제공한 시점으로부터 상기 응답 시간이 경과된 이후에 측정된 측정 정보를 상기 제1 제어값의 실행 결과로 파악하고,
상기 제어 단계는 상기 제1 제어값의 실행 결과와 상기 지령의 차이를 해소하는 새로운 제2 제어값을 생성하고 상기 조절 유닛에 제공하는 합성 방법.

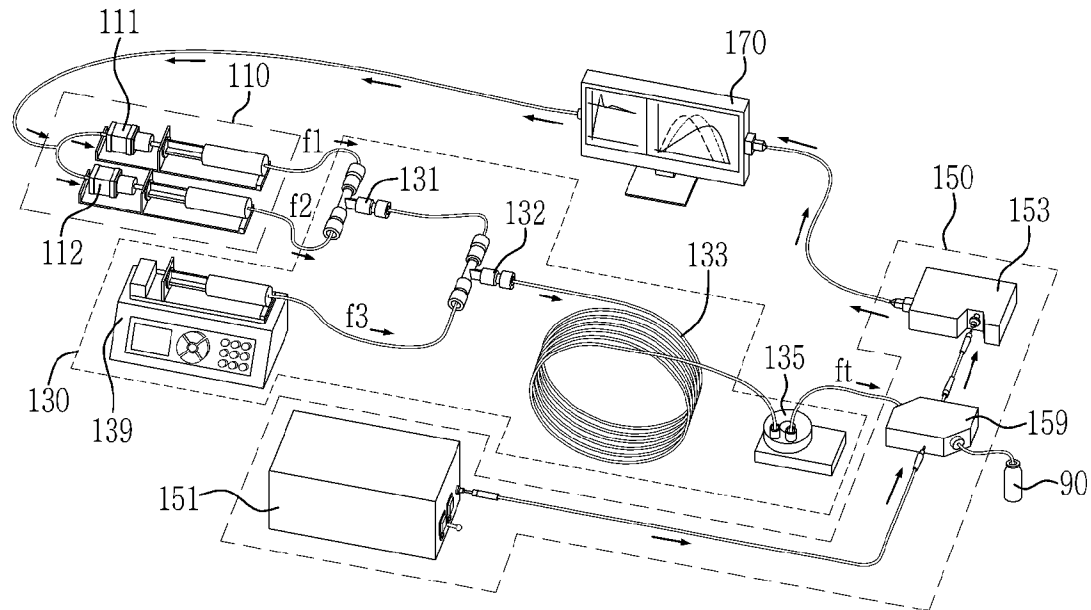
[청구항 15] 합성 장치에 의해 수행되는 합성 방법에 있어서,

FOPDT(First-Order Plus Dead-Time) 모델을 이용하여 프로세스 게인(K_p), 프로세스 시간 상수(τ_p) 및 프로세스 데드 타임(θ_p) 중 적어도 하나가 포함된 초기 컨트롤러 튜닝 상수를 획득하고, 획득된 K_p , τ_p 및 θ_p 값을 기반으로 PID 제어의 P, I 및 D를 결정하며, 결정된 P, I 및 D 값을 기반으로 상기 반응물의 유속을 목표 나노 물질이 생성될 때까지 변화시키고, IMC(Internal Model Control) 방법을 이용하여 컨트롤러 상기 P에 해당하는 게인(K_c)과 상기 I에 해당하는 적분 재설정 시간(τ_i)을 획득하며, 상기 D에 해당하는 미분 시간 상수(τ_d)를 0으로 설정하고, 상기 반응물의 초기 유속, TP(Target Peak) 및 샘플링 간격 시간(SIT) 중 적어도 하나는 사용자로부터 획득하는 합성 방법.

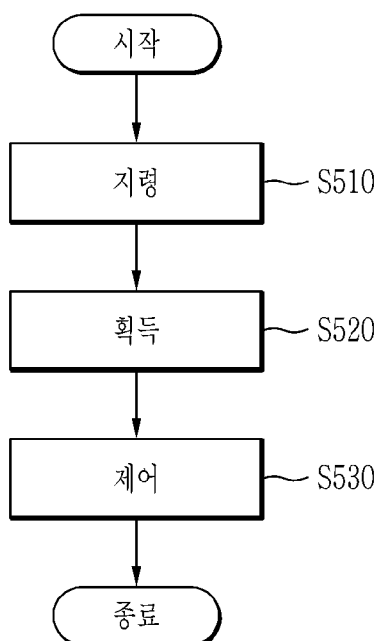
[도1]



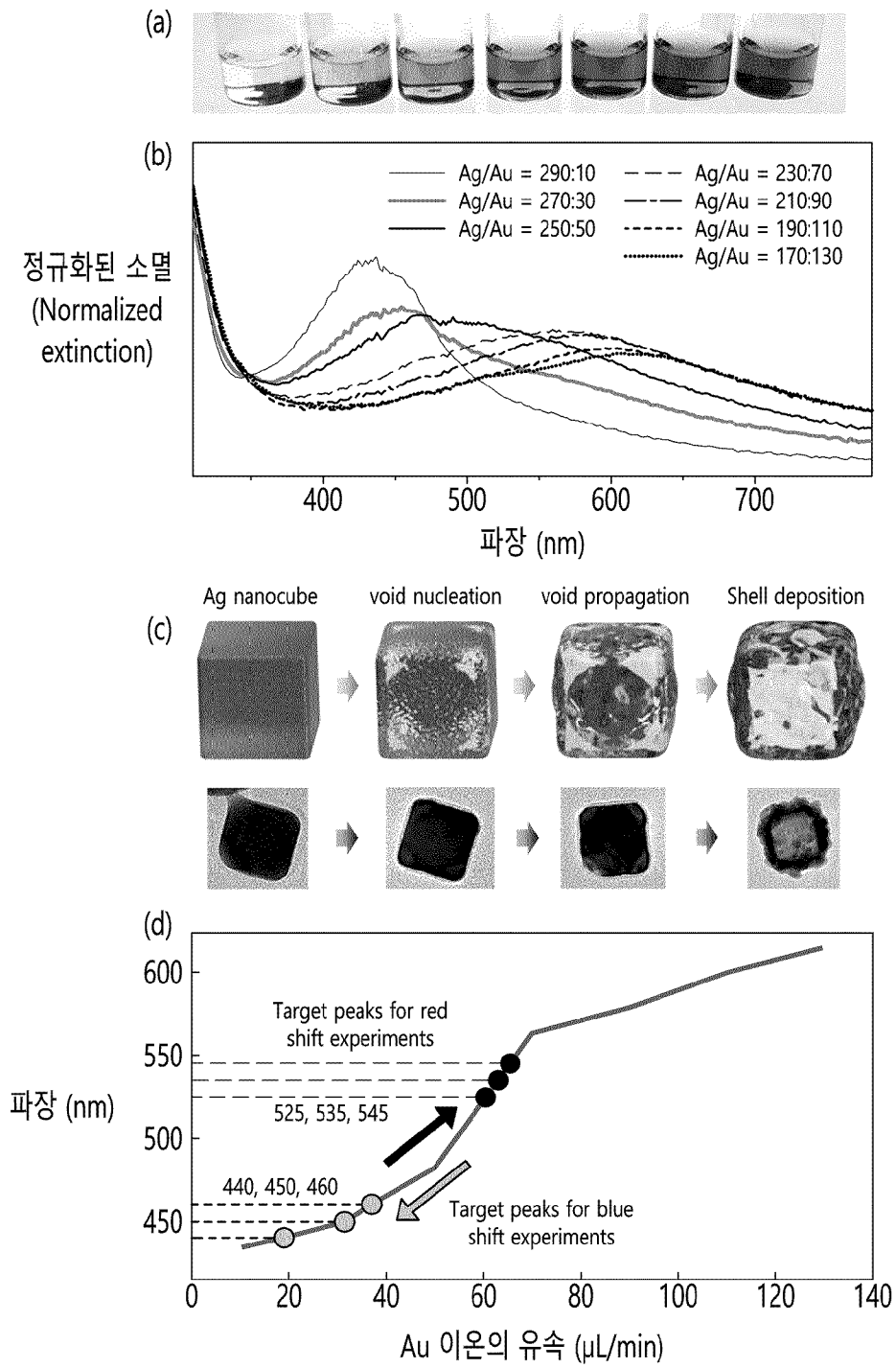
[도2]



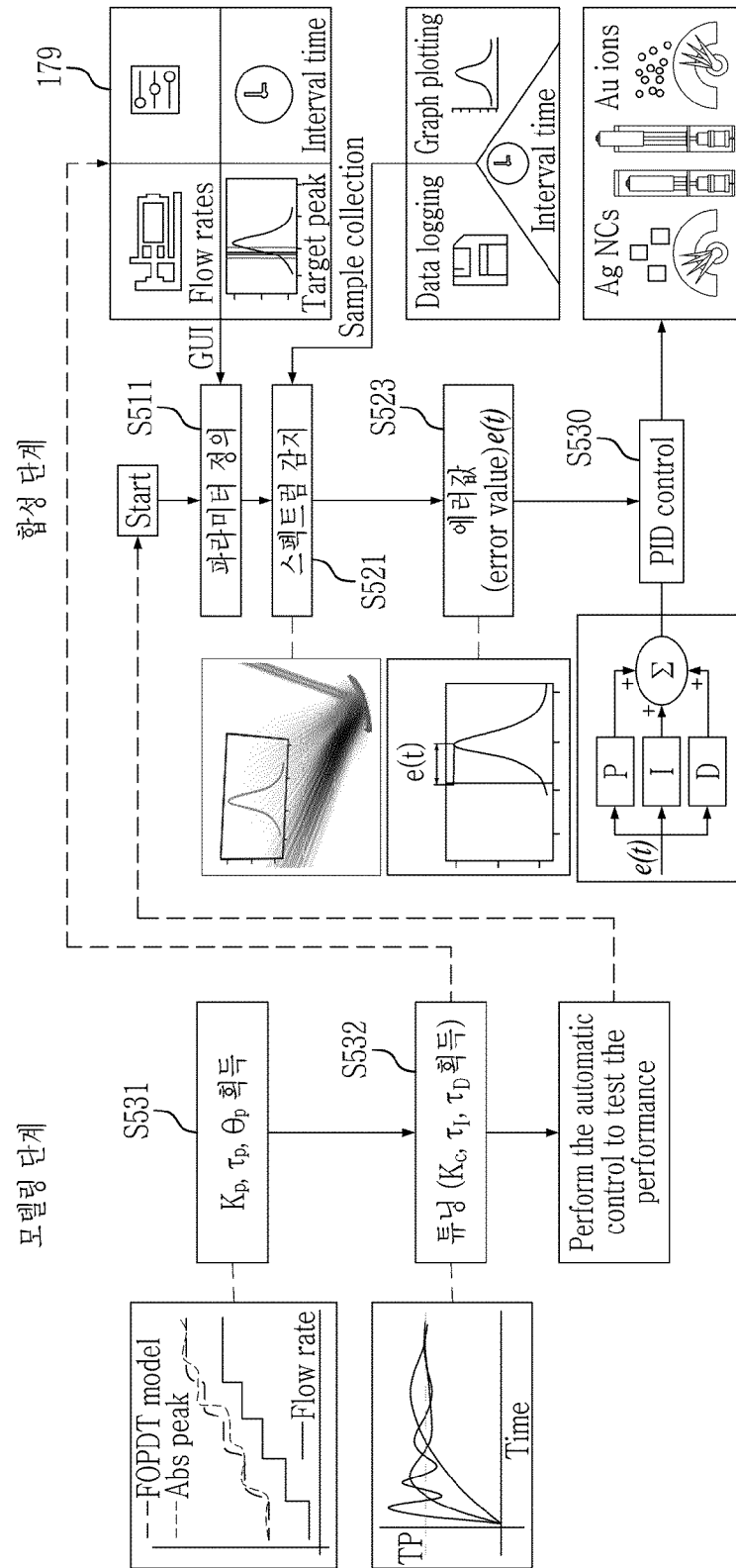
[도3]



[도4]



[도5]



[도6]

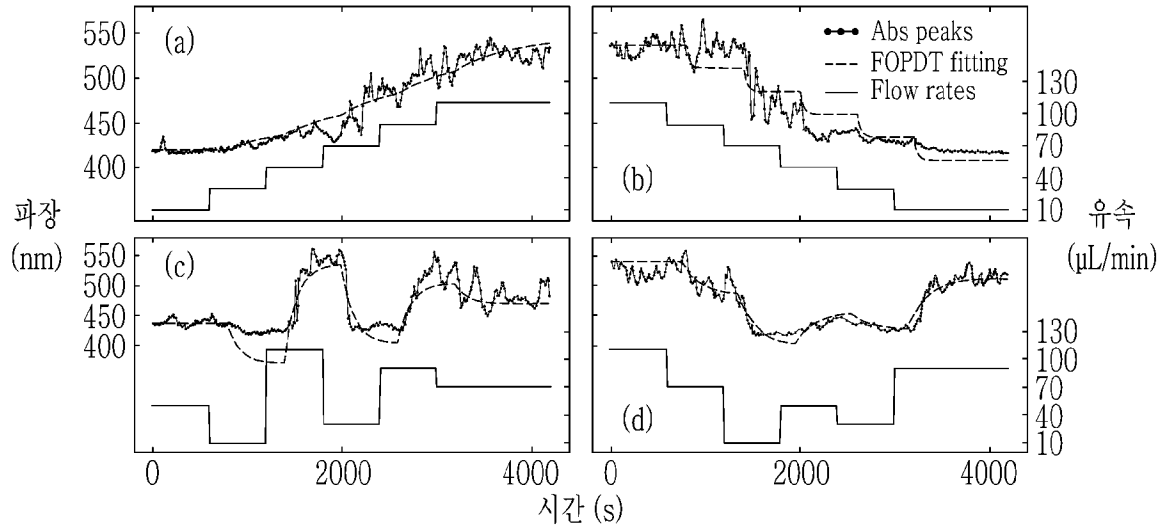
$$u(t) = u_{bias} + \underbrace{K_c e(t)}_{\text{Proportional}} + \underbrace{\frac{K_c}{\tau_I} \sum_{i=1}^{n_i} e_i(t) \Delta t}_{\text{Integral}} - \underbrace{K_c \tau_D \frac{PV_{n_t} - PV_{n_t-1}}{\Delta t}}_{\text{Derivative}}$$

[도7]

Aggressive Tuning: $\tau_c = \max(0.1\tau_p, 0.8\theta_p)$ Moderate Tuning: $\tau_c = \max(1.0\tau_p, 8.0\theta_p)$ Conservative Tuning: $\tau_c = \max(10.0\tau_p, 80.0\theta_p)$

$$K_c = \frac{1}{K_p} \frac{\tau_p + 0.5\theta_p}{(\tau_c + 0.5\theta_p)}$$

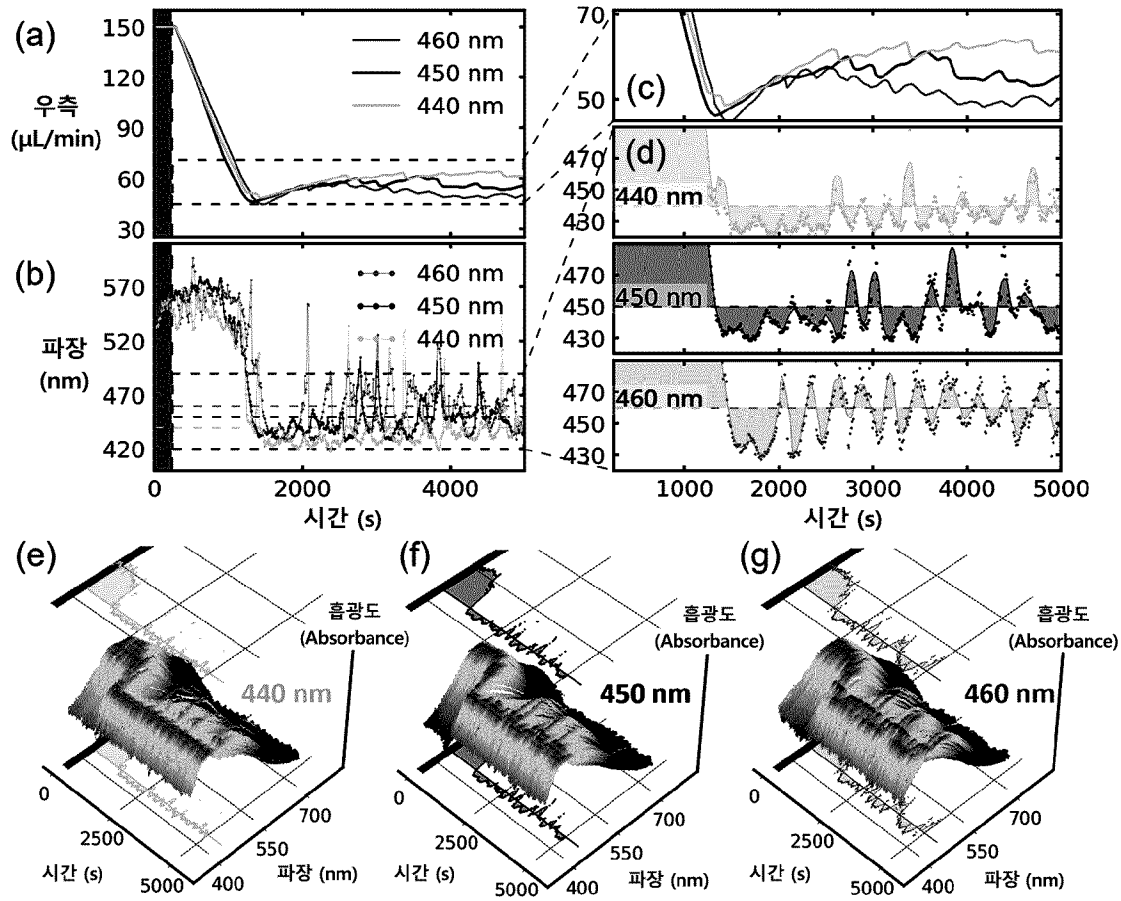
[도8]



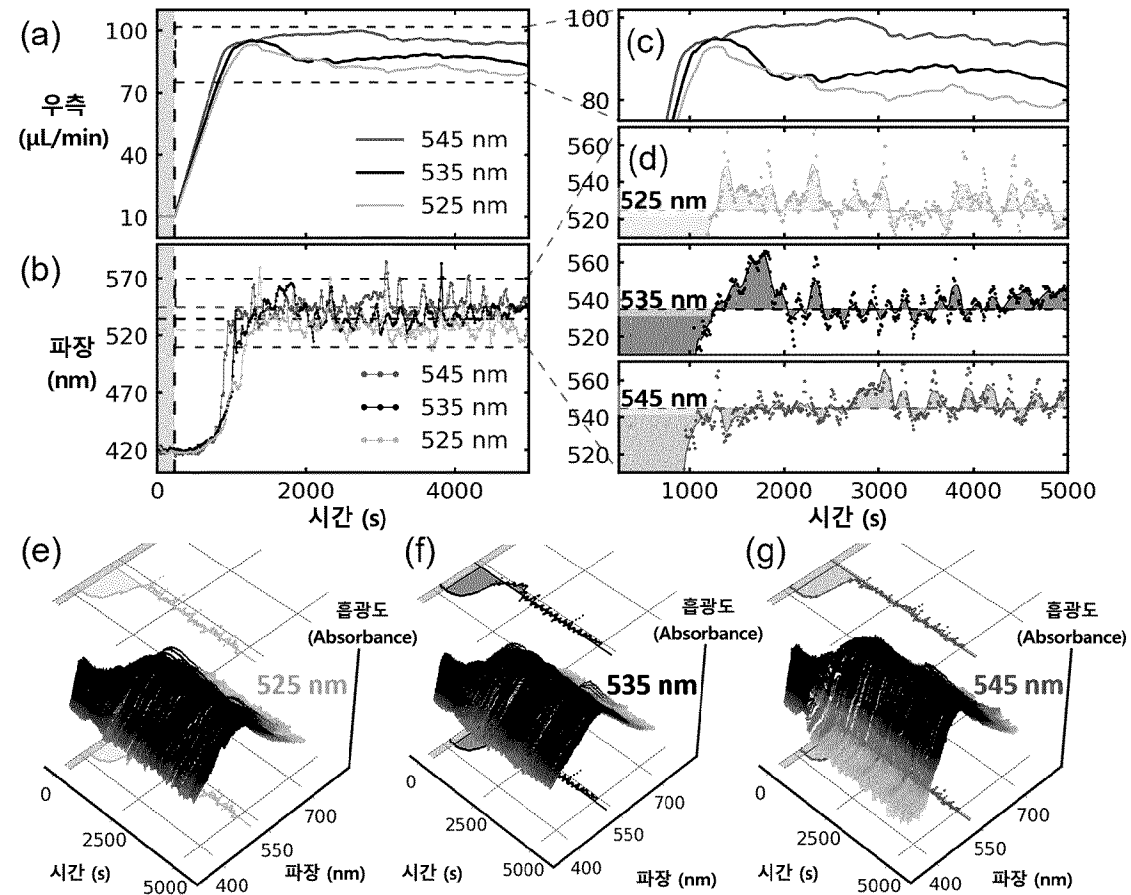
[도9]

	(a) Step-up	(b) Step-down	(c) 1 st random	(d) 2 nd random	Average
K_p	1.256	1.288	1.681	1.431	1.414
τ_p	563.685	32.643	129.651	200.252	231.558
θ_p	186.918	215.231	192.957	149.883	186.247

[도10]

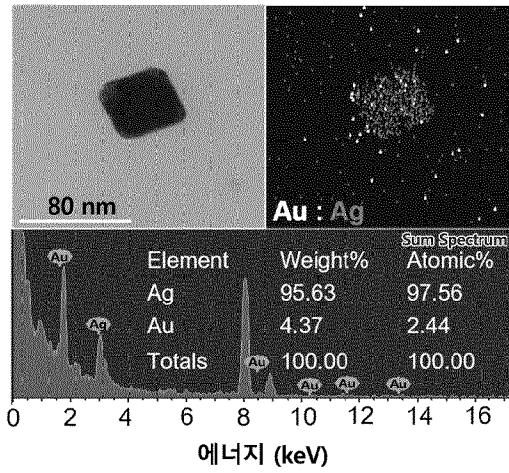


[도11]

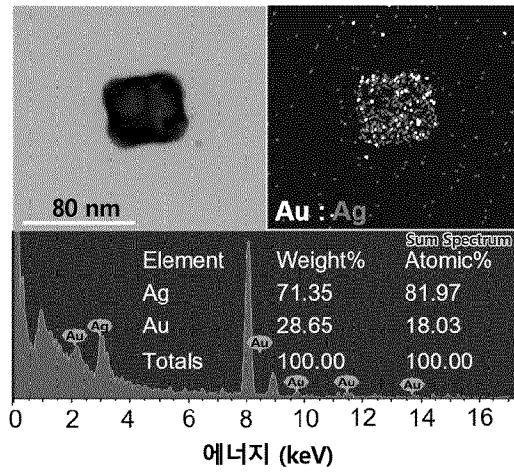


[도 12]

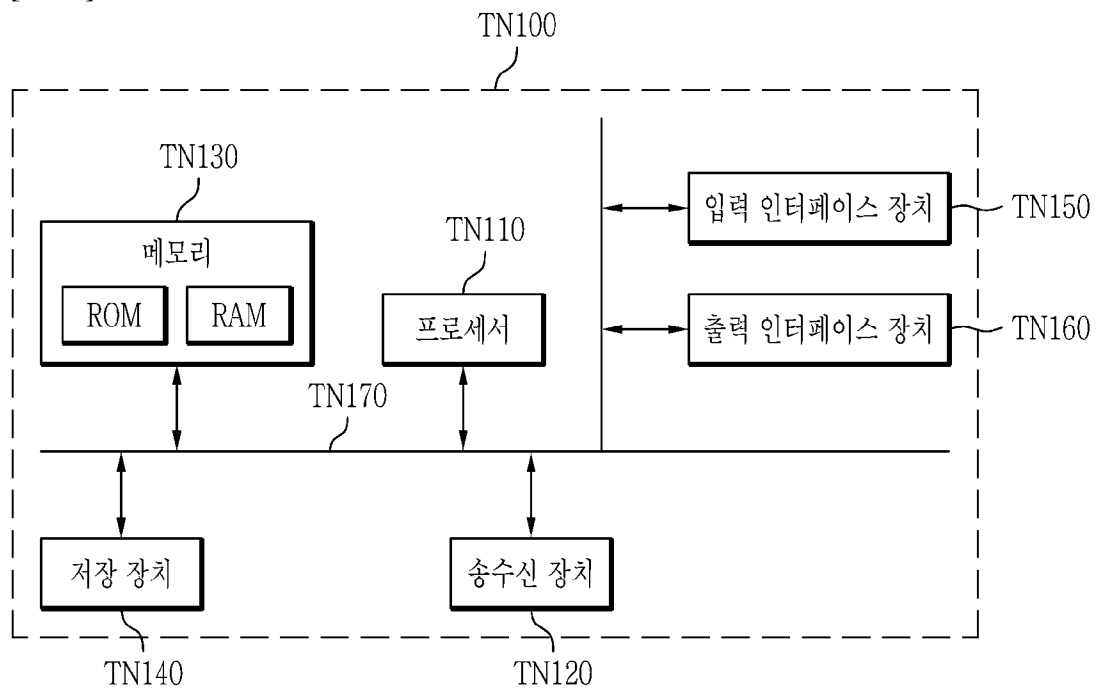
(a)



(b)



[도 13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/011599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 4/00(2006.01)i; B01J 19/24(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) B01J 4/00(2006.01); B22F 1/00(2006.01); B22F 9/16(2006.01); B82Y 20/00(2011.01); B82Y 40/00(2011.01); G01J 3/443(2006.01); G01N 21/71(2006.01); G05D 7/06(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: 비례-적분-미분 제어(PID, Proportional-Integral-Derivative Control), AgAu 합금 (AgAu alloy), 자동(automatic), 피드백(feedback), 유속(flow rate)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2148689 B1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC et al.) 28 August 2020 (2020-08-28) See claims 1-13; paragraphs [0038]-[0047]; and figures 1 and 3b.	1-15
A	KUSADA, K. et al. Continuous-flow syntheses of alloy nanoparticles. Materials Horizons. 2022, vol. 9, pp. 547-558. See pages 549-552; figure 2; and table 1.	1-15
A	KR 10-2016-0009018 A (SHOEI ELECTRONIC MATERIALS, INC.) 25 January 2016 (2016-01-25) See claims 1-55.	1-15
A	US 2023-0008231 A1 (THERMO FISHER SCIENTIFIC (ECUBLENS) SARL) 12 January 2023 (2023-01-12) See claims 1-31.	1-15
A	JP 2021-009544 A (AZBIL CORP.) 28 January 2021 (2021-01-28) See claims 1-9.	1-15
☐ 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 25 November 2024		Date of mailing of the international search report 27 November 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/011599

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2148689	B1	28 August 2020	CN	109071210	A	21 December 2018
				CN	114538369	A	27 May 2022
				EP	3397588	A1	07 November 2018
				EP	3397588	A4	07 August 2019
				JP	2019-505403	A	28 February 2019
				JP	2021-035718	A	04 March 2021
				JP	7018021	B2	09 February 2022
				KR	10-2019-0072491	A	25 June 2019
				US	2018-0273844	A1	27 September 2018
				WO	2017-116487	A1	06 July 2017
KR	10-2016-0009018	A	25 January 2016	CN	105246586	A	13 January 2016
				CN	113813899	A	21 December 2021
				EP	2969178	A2	20 January 2016
				EP	2969178	A4	07 June 2017
				EP	2969178	B1	31 July 2019
				EP	3578254	A1	11 December 2019
				EP	3578254	B1	04 August 2021
				JP	2016-520414	A	14 July 2016
				JP	6335272	B2	30 May 2018
				KR	10-2302598	B1	16 September 2021
				TW	201602005	A	16 January 2016
				TW	I641556	B	21 November 2018
				US	2014-0264171	A1	18 September 2014
				US	2016-0375495	A9	29 December 2016
				US	9592555	B2	14 March 2017
				WO	2014-153266	A2	25 September 2014
				WO	2014-153266	A3	24 December 2014
US	2023-0008231	A1	12 January 2023	CN	114729881	A	08 July 2022
				EP	4065960	A1	05 October 2022
				EP	4065960	B1	03 January 2024
				GB	2589367	A	02 June 2021
				GB	2589367	B	12 January 2022
				JP	2023-503433	A	30 January 2023
				JP	7450033	B2	14 March 2024
				US	12050181	B2	30 July 2024
JP	2021-009544	A	28 January 2021	WO	2021-104809	A1	03 June 2021
				None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 4/00(2006.01)i; B01J 19/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 4/00(2006.01); B22F 1/00(2006.01); B22F 9/16(2006.01); B82Y 20/00(2011.01); B82Y 40/00(2011.01);
G01J 3/443(2006.01); G01N 21/71(2006.01); G05D 7/06(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: 비례-적분-미분 제어(PID, Proportional-Integral-Derivative Control),
AgAu 합금(AgAu alloy), 자동(automatic), 피드백(feedback), 유속(flow rate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2148689 B1 (다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 등) 2020.08.28 청구항 1-13; 단락 [0038]-[0047]; 도면 1, 3b	1-15
A	KUSADA, K. 등, "Continuous-flow syntheses of alloy nanoparticles", Materials Horizons, 2022, 제 9권, 페이지 547-558 페이지 549-552; 도면 2; 표 1	1-15
A	KR 10-2016-0009018 A (쇼에이 일렉트로닉 머티리얼즈, 인코포레이티드) 2016.01.25 청구항 1-55	1-15
A	US 2023-0008231 A1 (THERMO FISHER SCIENTIFIC (ECUBLENS) SARL) 2023.01.12 청구항 1-31	1-15
A	JP 2021-009544 A (AZBIL CORP.) 2021.01.28 청구항 1-9	1-15



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

2024년11월25일(25.11.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년11월27일(27.11.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2148689 B1	2020/08/28	CN 109071210 A	2018/12/21
		CN 114538369 A	2022/05/27
		EP 3397588 A1	2018/11/07
		EP 3397588 A4	2019/08/07
		JP 2019-505403 A	2019/02/28
		JP 2021-035718 A	2021/03/04
		JP 7018021 B2	2022/02/09
		KR 10-2019-0072491 A	2019/06/25
		US 2018-0273844 A1	2018/09/27
		WO 2017-116487 A1	2017/07/06
KR 10-2016-0009018 A	2016/01/25	CN 105246586 A	2016/01/13
		CN 113813899 A	2021/12/21
		EP 2969178 A2	2016/01/20
		EP 2969178 A4	2017/06/07
		EP 2969178 B1	2019/07/31
		EP 3578254 A1	2019/12/11
		EP 3578254 B1	2021/08/04
		JP 2016-520414 A	2016/07/14
		JP 6335272 B2	2018/05/30
		KR 10-2302598 B1	2021/09/16
		TW 201602005 A	2016/01/16
		TW I641556 B	2018/11/21
		US 2014-0264171 A1	2014/09/18
		US 2016-0375495 A9	2016/12/29
		US 9592555 B2	2017/03/14
		WO 2014-153266 A2	2014/09/25
US 2023-0008231 A1	2023/01/12	WO 2014-153266 A3	2014/12/24
		CN 114729881 A	2022/07/08
		EP 4065960 A1	2022/10/05
		EP 4065960 B1	2024/01/03
		GB 2589367 A	2021/06/02
		GB 2589367 B	2022/01/12
		JP 2023-503433 A	2023/01/30
		JP 7450033 B2	2024/03/14
		US 12050181 B2	2024/07/30
JP 2021-009544 A	2021/01/28	WO 2021-104809 A1	2021/06/03
		없음	