



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00226**

(22) Data de depozit: **28/04/2020**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2022** BOPI nr. **11/2022**

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. **2/2021**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **KUNCSEI ANDREI CRISTIAN,
STR.CHILIA-VECHE NR.7, BL.710, SC.A,
ET.5, AP.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **RADU CRISTIAN,
ALEEA PANSELUȚELOR, NR.1, BL.28,
SC.C, AP.37, DEVA, HD, RO;**
• **STANOIU ADELINA, ALEEA COSTINEȘTI
NR. 7, BL. 4, SC. A, ET. 2, AP. 6,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SIMION CRISTIAN EUGEN,
STR. MOLDOVENI NR. 6, BL. 59, SC. 1,
AP. 2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**ELKE V.D. & CO, "DETERMINATION OF
THE VOLUME- SPECIFIC SURFACE AREA
BY USING TRANSMISSION ELECTRON
TOMOGRAPHY FOR CHARACTERIZATION
AND DEFINITION OF NANOMATERIALS",
JOURNAL OF NANOBIO TECHNOLOGY,
PP.1-8, 2011; JACOB SPINBY & CO,
"VOLUME AND SURFACE-AREA
MEASUREMENTS USING TOMOGRAPHY,
WITH AND EXAMPLE FROM THE
BRENHAM PALLASITE METEORITE",
COMPUTERS & GEOSCIENCES,
PP.1-7, 2008**

(54) **PROCEDEU DE DETERMINARE A SUPRAFEȚEI SPECIFICE
A MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE**



1 Invenția se referă la un procedeu de analiză cantitativă a tomogramelor de electroni,
în vederea obținerii suprafețelor specifice pentru o gamă largă de materiale nanostructurate.

3 Suprafața specifică (SS) definită ca suprafața totală de material per unitatea de masă
(sau de volum, după caz) este o mărime esențială în descrierea proceselor catalitice și de
5 adsorbție. Astfel, dezvoltarea unor ramuri industriale și economice importante (energie,
mediu, alimentație, medicină) este direct influențată de capabilitatea de a descrie SS a unor
7 materiale cât mai rapid, precis și ieftin.

 Există varii metode pentru analiza suprafețelor specifice, în cazul sistemelor
9 nanodimensionale utilizându-se pe scară largă metoda BET (standardizată ISO 9277:2010)
care se bazează pe corelația dintre suprafața specifică și fenomene de adsorbție-desorbție
11 așa cum este descrisă în teoria Brunauer-Emmett-Teller.

 Problemele tehnice importante ridicate de metoda BET sunt atât faptul că este o
13 metodă indirectă (bazată pe un model care poate să aibă limitări semnificative în relație cu
particularitățile sistemelor fizice investigate) precum și faptul că sistemul analizat trebuie să
15 treacă printr-un proces foarte atent de degazare.

 O metodă directă de a determina SS este bazată pe tehnica de tomografie cu
17 electroni iar conceptul este descris în "**Determination of the volume-specific surface area
by using transmission electron tomography for characterization and definition
19 of nanomaterials**", Elke AF Van Doren et al, **J. Nanobiotechnology**, **9,17, 2011**. Deficiența
majoră a acestei metode este lipsa unei corelații dintre pragul de segmentare și valoarea SS,
21 deoarece pragul de segmentare are o influență foarte mare în determinarea SS.

 Ca metode directe de analiza cantitativă a tomogramelor de electroni în "**Volume and
23 surface-area measurements using tomography with an example from the Brenham
pallasite meteorite**", Spinsby et al, **J. Computers & Geosciences**, **34, 1-7, 2008**" prezintă
25 două programe de segmentare respectiv analiză a volumelor și suprafețelor. Deficiențele
acestor programe constă în faptul că nu prezintă o procedură automată de calcul al SS, nu
27 au fost verificate în acest sens pe sisteme reale și nici comparate cu măsurători de SS de
tip BET.

 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în determinarea în mod automat
a suprafețelor specifice ale materialelor nanostructurate.

 Procedeu de analiză revendicat realizează în mod automat analiza cantitativă a
31 tomogramelor de electroni, prin rafinarea iterativă a pragului de segmentare, estimarea
automată a suprafețelor și volumelor și raportarea suprafeței totale la volumul total. Supra-
33 fața specifică (SS) astfel obținută este în corelație cu pragul de segmentare și se dovedește
35 a fi în concordanță foarte bună cu rezultate obținute prin măsurători BET efectuate pe
aceleași probe.

 Față de abordările consacrate tip BET, invenția prezintă următoarele avantaje:

 - caracterizarea complexă a sistemelor nano/mezo poroase în vederea variilor
39 aplicații în domeniul catalizei implică la ora actuală atât studii BET cât și studii imagistice de
microscopie electronică. Procesul comasează cele două tipuri de studiu într-o abordare
41 unitară, folosind exclusiv tehnica imagistică, reducând astfel intervalul de timp, costurile și
infrastructura necesară caracterizărilor experimentale;

 - SS este obținută direct, din tehnici de imagistică;

 - poate fi folosit pentru orice material nanostructurat rezistent la fascicul de electroni;
45 - caracteristicile morfologice ale suprafeței pot fi rezolvate cu precizie mare (de
ordinul nm);

 - poate fi folosit pentru o gamă largă de SS. În exemplele de mai jos este arătată
47 valabilitatea metodei pentru un interval SS de la 4 la 70 m²/g;

- calculul SS devine un produs al tehnicilor de microscopie electronică prin transmisie, în consecință poate fi corelat direct cu o multitudine de informații morfologice, structurale și chimice obținute local.	1
În continuare se prezintă niște exemple de realizare a procedurii conform invenției în legătură, cu fig. 1-2 care reprezintă:	3
- fig. 1, interfața grafică a programului Ssurf pentru implementarea procedurii;	5
- fig. 2, corelația între măsurătorile de suprafață specifică obținute conform procedurii revendicate și respectiv măsurătorile BET.	7
Este de menționat că procedura propusă pornește (dar nu este limitată) de la reconstrucții 3D realizate cu programul GENFIRE [GENFIRE: A generalized Fourier iterative reconstruction algorithm for high-resolution 3D imaging, Alan Pryor Jr et al, Sci. Rep, 7, 10409, 2017] ceea ce asigură o înlăturare optimă a artefactelor rezultate în urma reconstrucției seriilor unghiulare limitate de imagini. Informația obținută în urma reconstrucției este o matrice 3D de voxelii ale căror niveluri de gri sunt direct asociate cu densitatea materialului traversat de electroni.	9
În mod uzual, pentru obținerea SS pornind de la o reconstrucție 3D, este necesară realizarea unei segmentări a matricei de voxelii, urmată de identificarea voxelilor de suprafață și volum, sumarea acestora și evaluarea raportului dintre cantitatea de pixelii de suprafață și de volum. Procedura propusă spre brevetare aduce o nouă modalitate automatizată de efectuare a etapelor descrise mai sus, bazată pe algoritmi iterativi, așa cum este prezentat în continuare.	11
Procedura se caracterizează prin următoarea succesiune de algoritmi/pași, implementați în Python: (i) alegerea unui prag de segmentare, (ii) segmentarea matricei 3D după un prag ales, (iii) calculul SS, (iv) modificarea pragului de segmentare, (v) reluarea procesului, procesul este întrerupt atunci când se detectează un minim al SS iar acea valoare minimă este SS cea mai precisă.	13
Algoritmul de segmentare iterează valorile din matricea 3D, și aplică o segmentare după niveluri de gri: pentru un nivel de gri bine definit (prag) se verifică fiecare element al matricei iar dacă aceasta are valoare sub acest prag i se atribuie valoarea 0, altfel i se atribuie valoarea 1. Algoritmul de calcul al suprafeței specifice iterează matricea și verifică fiecare voxel dacă este de suprafață sau de volum, sumează voxelii de suprafață și de volum, asociază dimensiuni fizice voxelilor, citește valoarea densității de material și generează valoarea SS calculată pentru un prag de segmentare bine specificat. Voxelii de suprafață sunt aleși pe baza aproximării de 6 cei mai apropiați vecini (6NN). Astfel, dacă voxelul verificat are valoarea 1 și cel puțin unul din cei 6NN are valoare 0 atunci voxelul este de suprafață.	15
Calculul SS este direct influențat de pragul de segmentare. O segmentare foarte restrictivă va înlătura artefactele dar va începe să elimine și din informația utilă pe când o segmentare foarte permisivă nu va reuși să înlătore artefactele. În literatură sunt descrise varii metode [The effectiveness of different thresholding techniques in segmenting micro CT images of porous carbonates to estimate porosity, Farzaneh Rezaei et al., J. Petroleum and Sci. Eng., 117, 518-527, 2019] de a alege pragul de segmentare, fiecare cu diverse eficacități.	17
În procedura propusă, noua modalitate de alegere a pragului optim de segmentare este una direct corelată cu SS și se bazează pe observația experimentală ca SS atinge un minim la iterarea pragurilor de segmentare. Valabilitatea acestei metode este dată de influența pragului de segmentare în tendința crescătoare/descrescătoare a SS. Astfel, tendința descrescătoare la praguri cu valori mici este asociată eliminării artefactelor de	19

1 reconstructive 3D iar tendința crescătoare este asociată eliminării semnalului util ceea ce
duce la micșorarea nanoentităților analizate (deci la creșterea SS). Când cele două tendințe
3 se egalează (minim local), pragul de segmentare este optim.

5 Procedul alcătuit din pașii descriși anterior este implementat într-un program cu
interfața grafică (numit în continuare SSurf), scris în Python (fig. 1).

7 În continuare se prezintă câteva exemple tipice de aplicabilitate a procedului în
cazul unor sisteme mezoporoase cu aplicații în senzori de gaze toxice (hidrogen sulfurat).
Au fost alese regimuri diferite de SS (mic, mediu și mare). Rezultatele obținute folosind pro-
9 cesul de calcul propus au fost comparate cu metodologia consacrată BET. Corelația dintre
metodologii este foarte bună și este prezentată în fig. 2. S-a observat că procedul propus
11 poate oferi rezultate cu o marjă de eroare de până în 2% față de valorile obținute prin BET.

Exemplul 1

13 A fost investigat un sistem mezoporos $\text{SnO}_2\text{-CuWO}_4$ obținut prin siteza directă folo-
sind TPA (tripropilamina) și PVP (polivinilpirolidon) ca matrice [**Sensors based on**
15 **mesoporous $\text{SnO}_2\text{-CuWO}_4$ with highselective sensitivity to H_2S at low operating tempe-**
17 **perature, A. Stanoiu et al, J. Haz. Mat., 331, 150-160, 2017].** Seria unghiulară de imagini a
fost obținută semi-automat folosind microscopul JEOL 2100 operat la 200 kV. Seria a fost
reconstruită folosind programul GENFIRE iar datele obținute au fost introduse în SSurf. A
19 fost realizată o iterație după valoarea pragului de segmentare iar în urma acestui proces s-a
obținut o valoare a SS de 4,88 m²/g.

21 Măsurătorile BET au fost realizate folosind un instrument Micrometrics (ASAP2010)
și SS totală a fost de ~ 4 m²/g.

Exemplul 2

23 A fost investigat un sistem mezoporos SnO_2 obținut prin sinteza hidrotermală. Seria
unghiulară de imagini a fost obținută semi-automat folosind microscopul JEOL 2100 operat
25 la 200 kV. Seria a fost reconstruită folosind programul GENFIRE iar datele obținute au fost
introduse în Ssurf. A fost realizată o iterație după valoarea pragului de segmentare iar în
27 urma acestui proces s-a obținut o valoare a SS de ~ 21 m²/g.

29 Măsurătorile BET au fost realizate folosind un instrument Micrometrics (ASAP2010)
și SS totală a fost de ~ 21,4 m²/g.

Exemplul 3

31 A fost investigat un sistem mezoporos SnO_2 obținut prin sinteza hidrotermală și apoi
filtrat după tratamentul termic. Seria unghiulară de imagini a fost obținută semi-automat
33 folosind microscopul JEOL 2100 operat la 200 kV. Seria a fost reconstruită folosind
programul GENFIRE iar datele obținute au fost introduse în Ssurf. A fost realizată o iterație
35 după valoarea pragului de segmentare iar în urma acestui proces s-a obținut o valoare a SS
de 70 m²/g.

37 Măsurătorile BET au fost realizate folosind un instrument Micrometrics (ASAP2010)
și SS totală a fost de ~ 66,9 m²/g.

39 Fig. 2 demonstrează foarte bună corelație între suprafețele specifice obținute prin
tehnică BET (valori de referință, presupuse în graphic ca teoretice) și respectiv cu programul
41 revendicat SSurf (menționate în graphic ca valori experimentale). Dreapta generată de setul
de 3 măsurători are panta de ~ 1,04, foarte apropiată de corelația perfectă dată de o pantă
43 ideală de valoare 1.

RO 134774 B1

Revendicare

	1
Procedeu de determinare a suprafeței specifice a materialelor nanostructurate prin prelucrare automată a tomogramelor de electroni, caracterizat prin aceea că se parcurge următoarea succesiune de etape:	3
	5
i) alegerea unei valori pentru pragul de segmentare al tomogramei,	
ii) segmentarea tomogramei,	7
iii) estimarea volumului și suprafeței,	
iv) estimarea suprafeței specifice prin raportarea suprafeței obținute la volumul obținut, și	9
v) reluarea procesului până la atingerea unui minim al suprafeței specifice.	11

(51) Int.Cl.

G01N 15/08 (2006.01);

G06T 7/10 (2017.01);

G06T 17/30 (2006.01)

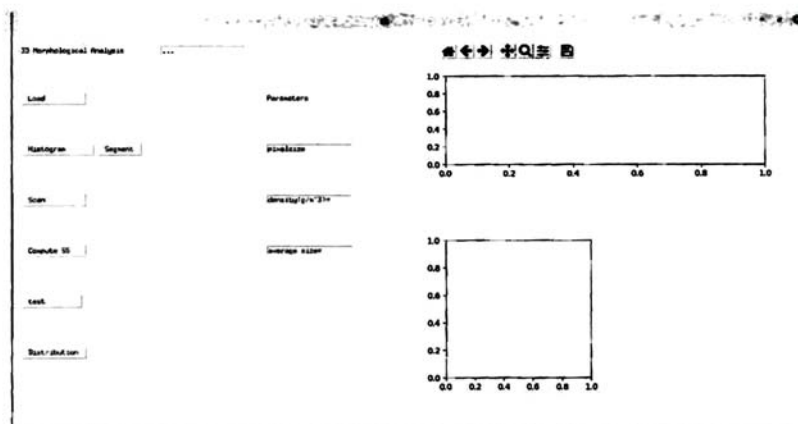


Fig. 1

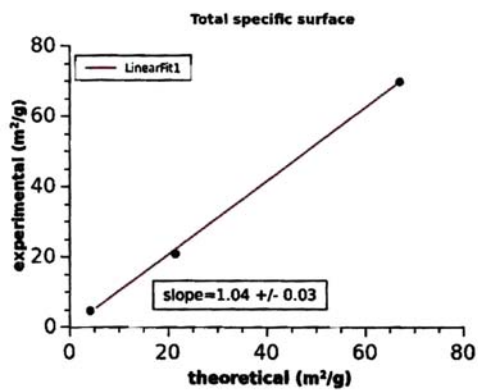


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 501/2022