



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

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

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

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

(72) Inventatori:
• **KUNCSEER 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**

(54) **PROCEDEU DE DETERMINARE A SUPRAFEȚEI SPECIFICE
PRIN PRELUCRARE AUTOMATĂ A TOMOGRAMELOR
DE ELECTRONI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de determinare a suprafeței specifice pentru o gamă largă de materiale nanostructurate, folosind tehnica de tomografie cu electroni. Procedeu conform invenției implică reconstrucții 3D ale unor serii de imagini, informația obținută în urma reconstrucției fiind o matrice 3D de voxelii ale căror niveluri de gri sunt direct asociate cu densitatea materialului traversat de electroni, reconstrucțiile 3D fiind

urmate de aplicarea unui algoritm de analiză cantitativă a rezultatelor obținute prin reconstrucție care este structurat ca o succesiune de funcții pentru: citirea matricei 3D, segmentarea matricei după un prag ales și calculul suprafeței specifice.

Revendicări: 2
Figuri: 2



Procedeu de determinare a suprafeței specifice prin prelucrare automată a tomogramelor de electroni

Descrierea invenției:

Invenția se referă la un program de analiză a suprafețelor specifice pentru o gamă largă de materiale nanostructurate, folosind tehnica de tomografie cu electroni.

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 adsorbție. Astfel, dezvoltarea unor ramuri industriale și economice importante (energie, mediu, alimentație, medicină) este direct influențată de capacitatea de a descrie SS a unor materiale cât mai rapid, precis și ieftin.

Există varii metode pentru analiză suprafețelor specifice, în cazul sistemelor 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 așa cum este descris în teoria Brauner-Emmett-Teller.

Problemele tehnice importante ridicate de metoda BET sunt atât faptul că este o 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 treacă printr-un proces foarte atent de degazare.

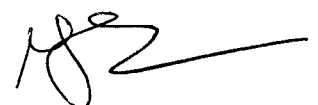
O metodă directă de a determina SS este bazată pe tehnica de tomografie cu electroni iar conceptul este descris în [*Determination of the volume-specific surface area by using transmission electron tomography for characterization and definition of nanomaterials, Elke AF Van Doren et al, J. Nanobiotechnology, 9, 17, 2011*]. În acest caz problema este legată atât de capacitatea de reconstrucție 3D cât mai precisă (problema ridicată chiar de către autori) precum și de lipsa unui procedeu automatizat care să investigheze corelația dintre pragul de segmentare și valoarea SS.

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

Programul de analiză revendicat (numit în continuare SSurf) face posibilă o analiză cantitativă automatizată a tomogramelor obținute în microscopia electronică de transmisie, în scopul obținerii rapide și precise a rezultatelor de suprafață specifică. În acest scop a fost propusă o nouă metodologie, de asemenea revendicată, care se bazează pe reconstrucții 3D precise folosind programul comercial GENFIRE. Rezultatele obținute au arătat o foarte bună concordanță cu rezultatele obținute prin măsurători BET efectuate pe aceleași probe.

Fata de abordările anterioare, SSurf prezintă următoarele avantaje:

- Caracterizarea complexă a sistemelor nano/mezo poroase în vederea variilor aplicații în domeniul catalizei implică la ora actuală atât studii BET cât și studii imagistice de microscopie electronică. Programul SSurf comasează cele două tipuri de studii într-o abordare 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 fasciculul de electroni



- Caracteristicile morfologice ale suprafeței pot fi rezolvate cu precizie mare (de ordinul nm)
- Poate fi folosit pentru o gama largă de SS. In exemplele de mai jos este aratata valabilitatea metodei pentru un interval SS de la 4 la 70 m²/g.
- Calculul SS devine un produs secundar al tehnicilor de microscopie electronica prin transmisie, in consecinta poate fi corelat direct cu o multitudine de informatii morfologice, structurale si chimice obtinute local.

SSurf lucreaza direct pe reconstructii 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 asigura o inlaturare optima a artefactelor rezultate in urma reconstructiei seriilor unghiulare limitate de imagini. Informatia obtinuta in urma reconstructiei este o matrice 3D de voxelii ale caror nivelului de gri sunt direct asociate cu densitatea materialului traversat de electroni. Pentru rezultate cat mai exacte, atat voxelii din volumul materialului cat si cei de pe suprafata lui trebuie identificati precis.

Interfata grafica a programului SSsurf este realizat in Python (Figura 1). Programul este structurat ca o succesiune de functii (realizate atat in Python cat si in C++), folosite pentru: (i) citirea matricei 3D, (ii) segmentarea matricei dupa un prag ales, (iii) calculul suprafeței specifice. Ultimele doua functii sunt apelate iterativ pentru o scanare a valorilor de SS in functie de pragul de segmentare eliminandu-se astfel segmentarea manuale.

Functia de segmentare itereaza valorile din matricea 3D, si aplica o segmentare dupa niveluri de gri: pentru un nivel de gri bine definit (prag) se verifica fiecare element al matricei iar daca acest are valoare sub acest prag i se atribuie valoarea 0, altfel i se atribuie valoarea 1. Functia de calcul a suprafeței specifice itereaza matricea si verifica fiecare voxel daca este de suprafata sau de volum, sumeaza voxelii de suprafata si de volum, asociaza dimensiuni fizice voxelilor, citeste valoarea densitatii de material si genereaza valoarea SS calculata pentru un prag de segmentare bine specificat. Voxelii de suprafata sunt alesi pe baza aproximarii de 6 cei mai apropiati vecini (6NN). Astfel, daca voxelul verificat are valoarea 1 si cel puțin unul dintre 6NN are valoare 0 atunci voxelul este de suprafata.

Calculul SS este direct influentat de pragul de segmentare. O segmentare foarte restrictiva va inlatura artefactele dar va incepe sa elimine si din informatia utila pe cand o segmentare foarte permisiva nu va reusi sa inlature artefactele. In literatura 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 eficacitati.

In programul SSurf procesul de alegere a pragului optim este unul direct corelat cu SS si se bazeaza pe observatia experimentală ca SS atinge un minim la scanarea dupa pragurile de segmentare. Valabilitatea acestei metode este data de influenta pragului de segmentare in tendinta crescatoare/descrescatoare a SS. Astfel, tendinta descrescatoare la praguri cu valori mici este asociata eliminarii artefactelor iar tendinta crescatoare este asociata eliminarii semnalului ceea ce duce la micșorarea nanoentitatilor analizate (deci la cresterea SS). Cand cele doua tendinte se egaleaza (minim local), pragul de segmentare este optim.

In continuare se prezinta cateva exemple de aplicabilitate a programului in cazul unor sisteme mezoporoase cu aplicatii in senzori de gaze toxice, Au fost alese regimuri diferite de SS (mic, mediu si mare). Rezultatele obtinute folosind SSurf au fost comparate cu rezultatele BET. Corelatia acestora este prezentata in Fig 2.

Exemplul 1. A fost investigat un sistem mezoporos $\text{SnO}_2\text{-CuWO}_4$ obtinut prin sinteza directa folosind TPA (tripropilamina) si PVP (polivinilpirolidon) ca matrice [Sensors based on mesoporous $\text{SnO}_2\text{-CuWO}_4$ with high selective sensitivity to H_2S at low operating temperature, A. Stanoiu et al, J. Haz. Mat., 331, 150-160, 2017]. Seria unghiulara de imagini a fost obtinuta semi-automat folosind microscopul JEOL 2100 operat la 200 kV. Seria a fost reconstruita folosind programul GENFIRE iar datele obtinute au fost introduse in SSurf. A fost realizata o iteratie dupa valoarea pragului de segmentare iar in urma acestui proces s-a obtinut o valoare a SS de $4.88 \text{ m}^2/\text{g}$. Masuratorile BET au fost realizate folosind un instrument Micrometrics (ASAP2010) si SS totala a fost de $\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Exemplul 2. A fost investigat un sistem mezoporos SnO_2 obtinut prin sinteza hidrotermala [Networked mesoporous SnO_2 nanostructures template by Brij® 35 with enhanced H_2S selective performance, A. Stanoiu et al, Microporous and Mesoporous Materials, 270, 93-101, 2018]. Seria unghiulara de imagini a fost obtinuta semi-automat folosind microscopul JEOL 2100 operat la 200 kV. Seria a fost reconstruita folosind programul GENFIRE iar datele obtinute au fost introduse in Ssurf. A fost realizata o iteratie dupa valoarea pragului de segmentare iar in urma acestui proces s-a obtinut o valoare a SS de $21 \text{ m}^2/\text{g}$. Masuratorile BET au fost realizate folosind un instrument Micrometrics (ASAP2010) si SS totala a fost de $\sim 21.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Exemplul 3. A fost investigat un sistem mezoporos SnO_2 obtinut prin sinteza hidrotermala si apoi filtrat dupa tratamentul termic [Networked mesoporous SnO_2 nanostructures template by Brij® 35 with enhanced H_2S selective performance, A. Stanoiu et al, Microporous and Mesoporous Materials, 270, 93-101, 2018]. Seria unghiulara de imagini a fost obtinuta semi-automat folosind microscopul JEOL 2100 operat la 200 kV. Seria a fost reconstruita folosind programul GENFIRE iar datele obtinute au fost introduse in Ssurf. A fost realizata o iteratie dupa valoarea pragului de segmentare iar in urma acestui proces s-a obtinut o valoare a SS de $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Masuratorile BET au fost realizate folosind un instrument Micrometrics (ASAP2010) si SS totala a fost de $\sim 66.9 \text{ m}^2/\text{g}$.

Fig2 demonstreaza foarte buna corelatie intre suprafetele specifice obtinute prin tehnica BET (valori de referinta, presupuse in graphic ca teoretice) si respectiv cu programul revendicat Ssurf (mentionate in graphic ca valori experimentale). Dreapta generata de setul de 3 masuratori are panta de ~ 1.04 , foarte apropiata de corelatia perfecta data de o panta ideala de valoare 1.

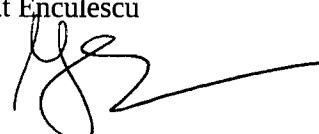
Intocmit

Dr. Andrei Kuncser



Director General INCDFM

Dr. Ionut Enculescu

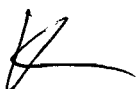


Procedeu de determinare a suprafeței specifice prin prelucrare automată a tomogramelor de electroni**Revendicari**

1. O nouă metodologie de analiză a suprafețelor specifice pentru o gamă largă de sisteme nanostructurate folosind tomografie cu electroni. Metodologia se bazează pe reconstrucții 3D precise folosind programul GENFIRE precum și pe o nouă metodă de analiză a tomogramelor în vederea obținerii suprafeței specifice.
2. Program de analiză cantitativă a tomogramelor de electroni, bazat pe un algoritm nou pentru identificarea pragului optim de segmentare în strictă corelație cu suprafața specifică. Algoritmul funcționează pentru un interval larg de suprafețe specifice caracteristice sistemelor mezo/nanoporoase implicate în fenomenele de cataliză și adsorbție, folosite în ramuri industriale diverse.

Intocmit

Dr. Andrei Kuncser



Director General INCDFM

Dr. Ionuț Enculescu



Figuri:

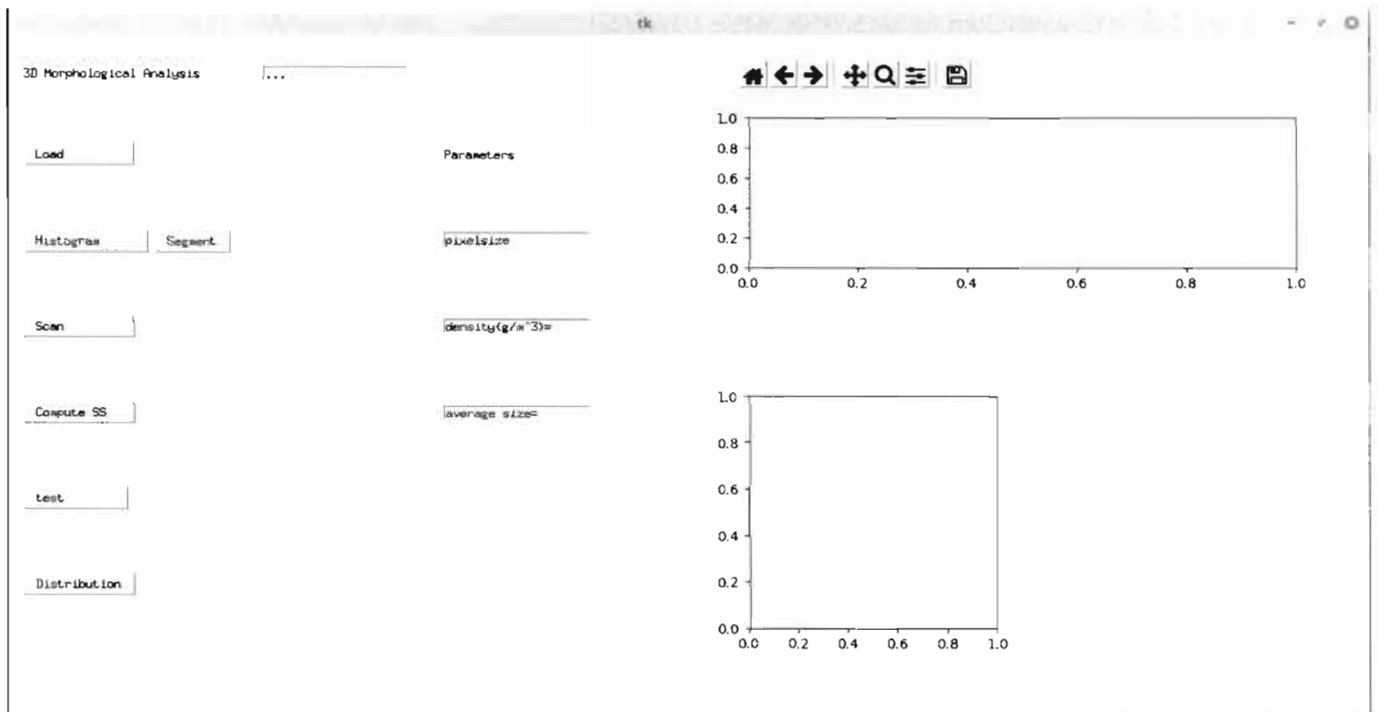


Fig1. Interfata grafica a programului Ssurf la deschiderea acestuia.

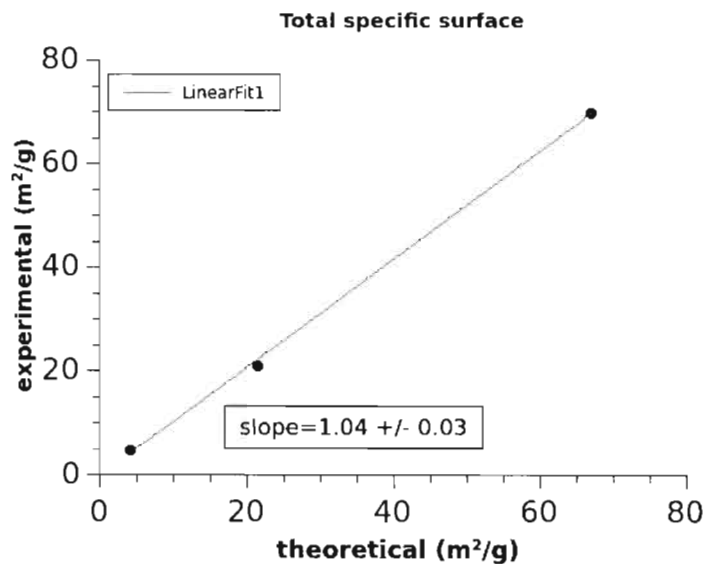


Fig2. Corelatia între măsurătorile de suprafață specifică obținute prin programul revendicat (experimental-ordonată) și respective prin măsurători BET (theoretical-abcisă)

Intocmit
Dr. Andrei Kuncser

Director General INCDFM
Dr. Ionut Enculescu