

# 同步辐射纳米成像技术的发展与应用\*

袁清习<sup>1,†</sup> 邓彪<sup>2,††</sup> 关勇<sup>3,†††</sup> 张凯<sup>1</sup> 刘宜晋<sup>4,††††</sup>

(1 中国科学院高能物理研究所 北京同步辐射装置 北京 100049)

(2 中国科学院上海高等研究院 上海光源 上海 201204)

(3 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室 合肥 230029)

(4 SLAC国家加速器实验室 斯坦福同步辐射光源 美国加利福尼亚 94025)

2019-01-14收到

† email: yuanqx@ihep.ac.cn

†† email: dengbiao@sinap.ac.cn

††† email: yongg@ustc.edu.cn

†††† email: liuyijin@slac.stanford.edu

DOI: 10.7693/wl20190401

## Novel developments and applications of nanoscale synchrotron radiation microscopy

YUAN Qing-Xi<sup>1,†</sup> DENG Biao<sup>2,††</sup> GUAN Yong<sup>3,†††</sup> ZHANG Kai<sup>1</sup> LIU Yi-Jin<sup>4,††††</sup>

(1 Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(2 Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

(3 National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(4 Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Acceleratory Laboratory, California 94025, USA)

**摘要** 伴随着相关技术的进步, X射线纳米成像方法近年来得到了长足的发展,并在能源材料、工业催化、生命科学和环境科学等多个科研领域中发挥着重要的作用。文章总结了同步辐射纳米成像技术的发展现状,并结合实例讨论了其在若干学科领域的前沿应用。在此基础上,作者强调了先进数据分析手段和科研大数据挖掘等在多尺度、多维度X射线成像领域中所扮演的重要角色。希望通过文章将同步辐射纳米成像技术系统地介绍给读者,以期进一步发掘该技术的潜力,促进其在各个科研领域的应用和推广。

**关键词** 同步辐射, X射线, 纳米成像, 关联成像, 机器学习, 科研大数据

**Abstract** Novel technical developments have facilitated groundbreaking improvements in nanoscale X-ray microscopy methodologies as evidenced by the important roles that they play in different research fields including energy materials, industrial catalysis, life science, and environmental science. Herein, we review the state-of-the-art nanoscale synchrotron radiation microscopy techniques and their cutting-edge scientific applications. We emphasize the importance of advanced computing methods, including big data mining and machine learning approaches, in analyzing high-dimensional X-ray imaging data. It is our wish that this comprehensive review will encourage further exploration and promotion of nanoscale synchrotron radiation microscopy and its scientific applications.

**Keywords** synchrotron radiation, X-ray, nano-imaging, correlative imaging, machine learning, scientific big data

\* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0400900, 2017YFA0206004, 2017YFA0402904, 2018YFF0109104)、国家自然科学基金(批准号: 11775224, U1632110, 11535015)资助项目

## 1 引言

X射线被称为19世纪物理学的三大发现之一,它的问世宣布了现代物理学时代的到来,使物理学和医学发生了革命性的变革。人类据此开创了利用X射线进行医学诊断的X射线成像技术。特别是20世纪70年代以来,三维无损计算机断层成像(CT)方法的出现,使得X射线成像技术进入了一个新的纪元,已经成为临床医学诊断<sup>[1]</sup>、工业探伤和质量检测的必备手段<sup>[2]</sup>。

近年来,随着与高亮度、高准直性、光谱连续可调的同步辐射X射线光源的结合,X射线成像技术得到了进一步的飞跃。具体体现在空间分辨率的提高,时间分辨率的提高,X射线成像技术与X射线光谱学、衍射技术的结合等。比如,在分辨率方面,硬X射线波段的同步辐射纳米成像已经实现优于30 nm的三维空间分辨率<sup>[3-6]</sup>;软X射线波段的纳米成像空间分辨率可以进一步提高到约为10 nm的水平<sup>[7]</sup>;而相干衍射成像理论上可以实现X射线波长量级的空间分辨率<sup>[8,9]</sup>。

更为重要的是,同步辐射纳米成像技术已经跨越了早期单一结构成像的局限,发展成为一种能够提供关于样品的多尺度三维结构<sup>[10]</sup>、化学成分价态<sup>[11]</sup>,以及动态行为<sup>[12]</sup>等信息的多模态成像技术。这些前沿技术的发展又进一步拓展了X射

线成像技术的应用领域。

本文着重讨论基于同步辐射装置的纳米成像方法的技术前沿和科学应用。首先系统地介绍同步辐射纳米成像方法所采用的几种技术方案以及它们各自的特点,然后针对具体的科研范例进行深入的剖析,并就如何拓展和推广这些科研范例中所采用的先进实验方案和数据处理手段开展讨论。我们希望通过对不同应用领域中的研究范例进行系统分析和相互借鉴,能够与读者产生共鸣并给读者提供最为有益的信息,对后续的技术发展和科研应用起到借鉴和指导作用。

## 2 同步辐射纳米成像技术的现状

同步辐射纳米成像方法的主要技术方案包括纳米分辨全场成像(几何放大成像、“透镜”放大成像)、纳米分辨探针扫描成像和纳米分辨相干衍射成像。这些成像技术可以应用在不同的能量范围,又各具特色。图1给出了基于同步辐射装置的常用的X射线成像技术示意图,其中包含了同步辐射X射线显微CT成像(Micro-CT)、基于波带片的纳米分辨全场成像(transmission X-ray microscopy, TXM)、纳米分辨探针扫描成像(Nano-probe)、相干衍射成像(coherent diffraction imaging, CDI)和几何放大投影成像(Projection microscopy)。

同步辐射纳米成像方法的多样性特点使得其在各学科领域均获得了广泛的应用。此外,还有近年来发展的一些更为复杂的技术组合,比如结合吸收谱学技术的谱学成像方法和结合X射线衍射技术的衍射成像方法等。我们将在这一章节中对上述几种纳米成像方法的技术方案进行系统地讨论。

### 2.1 同步辐射纳米分辨全场成像技术

文中所描述的全场成像是指通过一次曝光即可获得样品的完整二

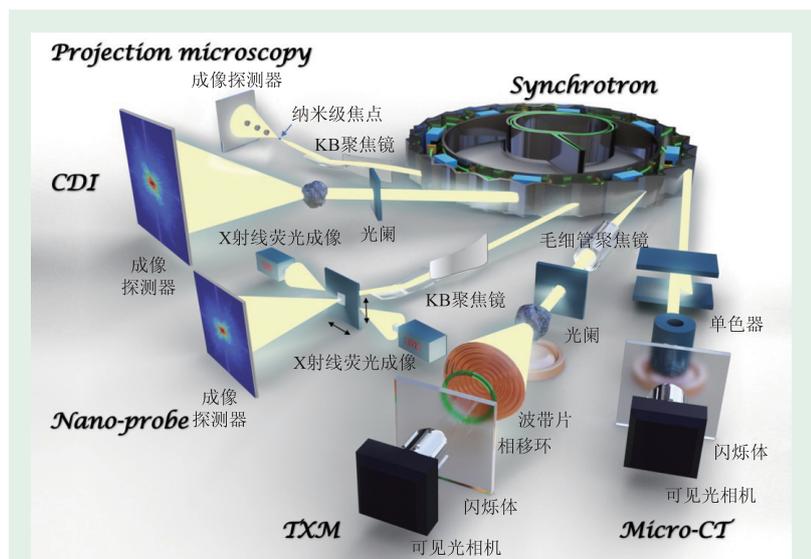


图1 基于同步辐射装置的X射线显微成像方法示意图

维投影信息的成像手段。全场成像条件下,可以方便地利用在样品的不同投影角度下采集的投影图像来进行CT重建以获得样品的三维结构。几何放大成像和“透镜”放大成像是目前纳米分辨全场成像采用的两种主要技术方案。

几何放大投影成像<sup>[13]</sup>是利用聚焦元件对X射线进行汇聚,将样品放置在焦点之后利用光束的几何放大作用在探测器上获得放大的图像。几何放大成像的空间分辨率极限与聚焦光斑的大小相当。聚焦元件是这种成像方法的主要光学元件,常用的聚焦元件包括波带片、K-B镜和复合折射透镜(CRL)等。目前,使用K-B镜聚焦的方式已经实现了十几纳米到几十纳米的聚焦光斑<sup>[14]</sup>。

微聚焦几何放大成像可以使用更高能量的X射线,在能量范围和穿透性方面具有一定优势,适用于很多不同类型的样品。根据所使用的聚焦元件的不同,几何放大成像通常使用的X射线能量可以高达几十千电子伏特。另一方面,由于微聚焦几何放大成像的聚焦点尺寸通常为几十纳米量级,焦点的位置稳定性会对成像质量有重要影响。因此,几何放大成像对光束线主要光学元件和聚焦元件的稳定性具有很高的要求。国际上采用这种技术手段的代表性光束线站包括ESRF的ID16A<sup>[15]</sup>和PETRA III的P10<sup>[16]</sup>。

“透镜”放大成像是利用X射线光学元件对样品的结构信息进行“透镜”放大成像后投射在探测器上。目前常见的“透镜”放大成像方法中,最主要的光学元件是波带片。利用基于波带片的“透镜”放大成像,可以使用微米量级像素尺寸的探测器实现几十纳米的样品空间分辨。波带片放大成像可以实现吸收模式成像,当在波带片的后焦平面放置相移环时也可以实现泽尼克相位衬度成像。

波带片成像可以在不同的X射线能量波段实现。软X射线全场成像的常用能量范围为200—600 eV,硬X射线全场成像目前的常用能量范围为5—14 keV。在软X射线能段开展成像实验十分适用于生物体系的研究。特别是能量范围为284—534 eV的X射线能量段(碳元素的吸收边之

上和氧元素的吸收边之下),X射线在水中的穿透深度比在蛋白质中的穿透深度大一个数量级,因此该能量段通常被称为“水窗”软X射线。这一个能量段的X射线为含水环境生物样品成像提供了天然的衬度增强机制。与软X射线相比,硬X射线具有更强的穿透能力,可以实现更大尺寸样品的高分辨成像。硬X射线和软X射线纳米成像技术各具特点,经常被用于不同科学领域的研究。

波带片放大全场成像方法的空间分辨率取决于波带片的最外环宽度,波带片的衍射效率取决于波带片环带的厚度。对于高分辨成像来说,希望实现小的波带片最外环宽度和大的环带厚度,即大的波带片最外环高宽比。目前,虽然微加工技术已经取得了一定的进展<sup>[17]</sup>,但是能够加工实现的适用于更高X射线能区的波带片效率还很低,这限制了波带片全场成像方法在更高能区的应用。

## 2.2 同步辐射纳米分辨探针扫描成像技术

同步辐射探针扫描成像也需要利用聚焦元件把X射线聚焦成很小的焦斑。但与几何放大成像不同的是,探针扫描成像样品放置在焦点处,通过逐点扫描方式获得样品的二维信息<sup>[18]</sup>。因此,探针扫描成像的空间分辨率极限就是其聚焦光斑的大小。探针扫描成像可以获得样品结构成像(吸收和相位信息)、荧光成像等信息,还可以和衍射、吸收谱等技术实现同时测量,获得样品的物相信息、元素信息等的空间分布。

聚焦元件是探针扫描成像的重要光学元件,常用的聚焦元件有毛细管聚焦镜、菲涅尔波带片、复合折射透镜、K-B镜和多层膜劳厄透镜等。其中,使用K-B镜<sup>[14]</sup>和多层膜劳厄透镜聚焦<sup>[19]</sup>的同步辐射硬X射线探针获得了约10 nm大小的聚焦光斑尺寸。

探针扫描成像需要通过逐点扫描的方式获得样品的二维图像。因此,同样分辨率条件下,所需扫描的样品范围越大意味着扫描的点数越多。在此情况下,如果需要采集样品的三维信息,则

探针扫描成像的数据采集时间会很长。通过选择合适的分辨率(聚焦光斑大小)和采用飞扫模式(fly-scan),可以大大缩短探针扫描成像采集三维数据的时间。另一方面,探针扫描成像可以实现同时采集样品的结构、荧光、谱学等信息,这也是其他方法所不具备的重要优势。

### 2.3 同步辐射纳米分辨相干衍射成像技术

由于X射线的波长处于纳米到埃米量级,因此X射线和样品相互作用产生的衍射信号往往携带着与样品晶格结构相关的信息。正是因为这个原因,同步辐射X射线晶体学已经成为同步辐射装置最重要的应用领域之一。当入射X射线具有足够的空间相干性时,X射线与样品相互作用所引入的衍射信号也可以用来进行相位重建,获得高分辨的成像数据。在这里,需要强调相干X射线衍射成像方法并不局限于晶格有序的材料,也可以用于无定形的材料。这种方法在过去的20年

里演化出了很多种原理相近的变体,并取得了一系列突破。相干衍射成像并不是我们这篇文章讨论的重点。感兴趣的读者可以参考由美国加州大学洛杉矶分校的缪建伟教授发表在《科学》杂志上的综述文章<sup>[8]</sup>以及由上海科技大学江怀东教授发表在《物理》杂志上的中文综述<sup>[9]</sup>。

### 2.4 同步辐射纳米分辨谱学成像

这里介绍的同步辐射纳米分辨谱学成像是将同步辐射纳米分辨全场成像技术和X射线光谱学技术相结合,获取样品中元素及价态三维分布的实验技术。谱学成像是利用样品中不同化学成分对X射线能量扫描的不同响应来同时获取样品形貌和化学成分的信息。这种实验手段所获取的数据结构可以认为是一系列具有空间分辨的X射线吸收谱,也可以被当作是一系列能量分辨的X射线透射图像<sup>[10, 20]</sup>。不论采用哪一种成像装置来开展谱学成像实验,最终的数据处理和分析都需要

要结合X射线成像和谱学的专业知识。图2是一个具有代表性的X射线谱学成像实例<sup>[21]</sup>,利用在不同能量下采集的一系列图像上对应像素点的灰度值可以获得基于该像素的吸收谱曲线,从而实现成分及价态空间分布信息的获取。由于样品的化学成分分布不均匀,X射线图像的每一个像素所对应的吸收谱都有可能是不一样的(图2(a))。如果对样品中可能出现的化学组分已经有所预期,则可以通过与标准谱线(图2(b))的对比得到定量的组分百分比,从而得到以颜色代表组分或价态的彩色X射线图像(图2(c))。在这里,需要强调的是,图像中的颜色是通过吸收谱线分析得出的定量结

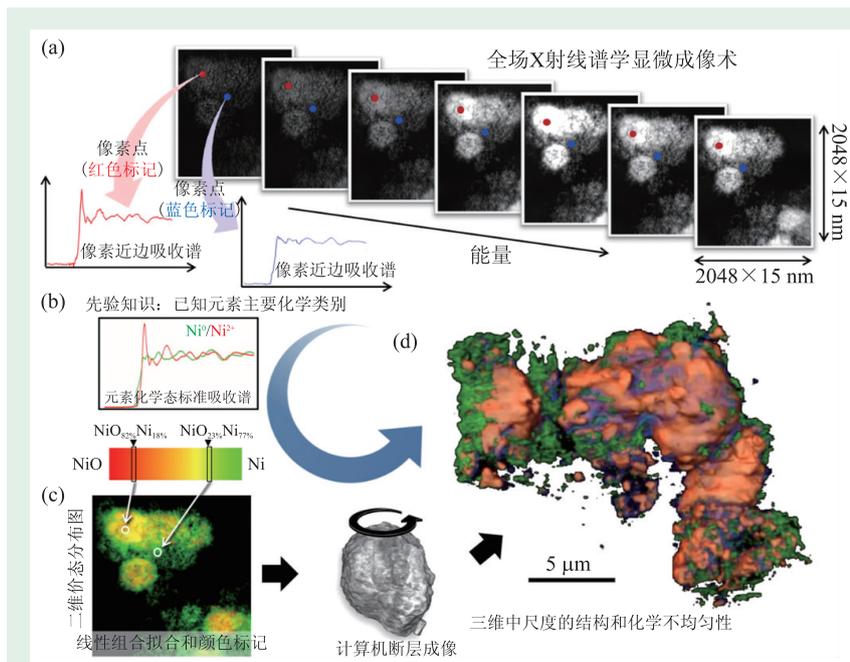


图2 同步辐射纳米分辨谱学成像的数据结构和处理流程图 (a)谱学成像得到的不同能量点下的数据结构;(b)预期会在样品内出现的标样吸收谱,这通常是通过大量的前期实验和调研得到的信息;(c)通过对每一个像素点所携带的X射线吸收谱进行线性拟合,得出二维化学成分分布图;(d)结合CT技术,得到样品内部化学成分的三维分布(引自参考文献[21])

果,是有明确的物理化学意义的。X射线谱学成像可以和CT技术相结合,获得样品内部各种化学成分及价态在三维空间中的分布。图2(d)显示,一颗电池材料颗粒在部分放电后,颗粒形貌发生剧烈变化的同时伴随着Ni价态的降低。

谱学成像方法和衍射成像方法这些前沿的实验手段具有可以同时获得高分辨率的三维形貌信息、化学价态信息和晶格结构信息的优势,受到了越来越多的关注。特别是在锂离子电池研究领域,这个方法已经获得了广泛的应用<sup>[21]</sup>。

### 3 同步辐射纳米成像技术的应用

正如前文所讨论的,同步辐射纳米成像技术是一个应用广泛的实验手段。根据不同的科研需求,可以选取不同的实验装置、采用不同的技术方案、选择不同的X射线能量波段以获取具体科研课题中所关注的相关信息。本节将结合一些应用实例进行详细讨论。我们选择下面这些应用实例不仅是因为它们具有一定的代表性,更重要的是它们从一个侧面反映了同步辐射纳米成像数据中无比丰富的信息量。从某种意义上来说,能否对这些信息进行有效的发掘,决定了同步辐射纳米成像技术在具体科研课题中所能起到的作用。希望对这些科研案例的讨论能够给予读者以启发,起到举一反三的效果,进而推进同步辐射纳米成像前沿技术的发展与应用。

#### 3.1 定量三维形貌分析与材料功能的关系

“所见即所得”很好地诠释了成像技术的特点。同步辐射X射线纳米成像技术能够提供图像数据,直观而有效地反映样品的一些形貌信息。

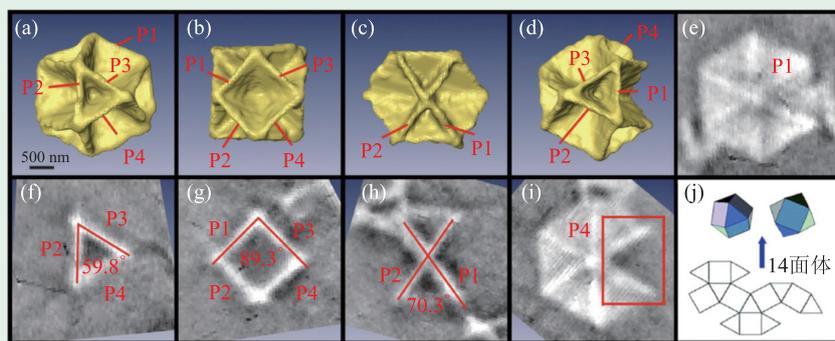


图3 凹陷Escher型硫化铜四面体微晶的三维结构定量分析 (a—d)不同角度的三维渲染图;(e—i)断层图,其中(f—i)分别对应于(a—d);(j)其表面6个正方形和8个三角形的构造示意图(引自参考文献[22])

因此,通常认为这种方法简单有效且入门门槛低。这的确是X射线成像技术的一个重要优势所在。但是,在很多科研课题的深入研究中,定量分析样品的三维结构信息可以帮助研究人员进一步了解样品的微结构信息与其性能的关系。这就需要不仅仅停留在定性观察的层面,而是对成像数据进行深入的发掘,从中提取出一些令人感兴趣的关键结构参数。X射线纳米成像技术在材料科学、能源科学、地球科学等各学科领域中的广泛应用都是和成像数据的深度定量分析紧密相关的。

具有复杂形貌和独特功能的材料一直都是研究者们关注的内容,如何观察并分析它们的三维结构,是纳米材料研究中的一个重要内容。合肥国家同步辐射实验室田扬超教授课题组利用纳米成像技术表征了凹陷Escher型硫化铜四面体微晶的三维形貌结构<sup>[22]</sup>。通过对硫化铜微晶进行X射线三维纳米成像,不仅得到了样品的三维形貌信息,而且在重构数据基础上开展了数据深度发掘,揭示了该硫化铜微晶由4个相同的六边形薄板通过相互交叉构成了具有14个腔洞的立体结构。这些腔洞包括8个三角形和6个正方形的表面形态。每个六边形薄板的厚度约为200 nm,边长约为1—1.5 μm。图3(a—d)为不同角度的硫化铜微晶三维渲染图,图3(f—i)分别对应图(a—d)不同角度相应位置的断层图。根据这些图像,他们还进一步测量了不同六边形薄板之间形成的夹

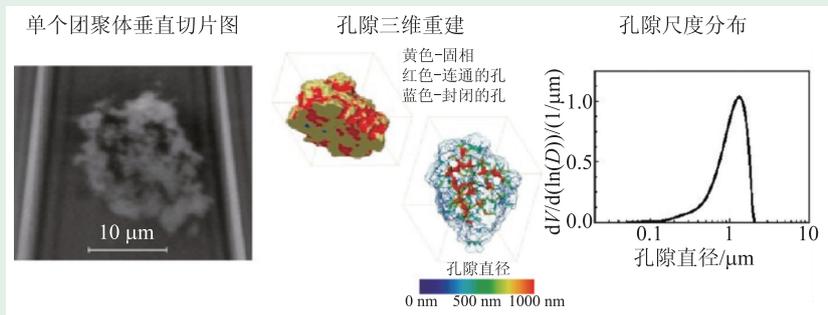


图4 聚集体的三维重构断层图、三维渲染图和孔隙大小分布(引自参考文献[23])

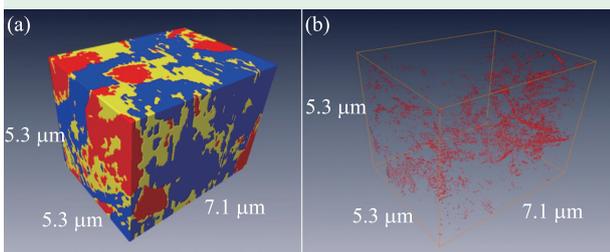


图5 Ni—YSZ 阳极材料三维分割图 (a)Ni—YSZ 阳极的三维渲染图(黄色: 孔隙; 红色: Ni; 蓝色: YSZ); (b)三相界面的空间分布(引自参考文献[24])

角大小。通过测量可以发现，这些薄板之间的夹角分别为 $59.8^\circ$ 、 $89.3^\circ$ 、 $70.3^\circ$ 。这些结果与图3(j)中所显示的理想构造模型具有很高的吻合度。值得一提的是，从图3(d)和(i)中可以看出，这颗硫化铜微晶中的一个六边形薄板缺失了一小部分，而且并没有呈现出规则边缘。通过对这个缺陷的观察，推断该微晶的生长很可能是以缺失的那块三角形为基本单位生长而组合起来的。合成环境中的某些因素，造成了其中一小块剥落或者抑制了该区域的生长。通过对该微晶体积的定量计算，总结出4个六角形薄板的体积占其表面模型包裹总体积的38.7%。这说明在硫化铜微晶的构造中，4块六角形薄板是以最节省空间的方式组合在一起的。这个研究案例很好地反映了对同步辐射纳米成像数据开展深入发掘的重要性。下面讨论另外一个例子，来进一步强调定量分析的重要性。

瑞士联邦材料与科学实验室的Pavel Trtik教授等研究者利用X射线纳米成像技术对由直径165 nm的聚苯乙烯基本粒子团聚形成的3个聚集体进行了三维结构表征<sup>[23]</sup>(图4)。通过后期的图像

分割渲染及定量计算，揭示了聚集体是多孔结构，并首次得到了整个聚集体内部的孔隙率。定量计算结果表明，聚集体内的孔隙率随着基本粒子尺寸增大而增大，孔隙大小的分布范围是100 nm到3 μm，而且孔隙连通率几乎为100%。他们利用X射线成像技术无损地得到较大尺寸团聚体整体结构信息，

这是用其他表征手段(比如透射电子显微镜)无法得到的。

同步辐射纳米成像技术及其后续的定量分析手段还被广泛应用于能源材料的研究中。接下来举例来讨论这个领域的研究前沿。

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种新型的、洁净的能源，是解决能源利用率低和环境污染双重问题的重要研究方向。为了提高SOFC的使用寿命，SOFC在运行过程中必须具有良好的机械和热稳定性以及良好的电化学稳定性。在SOFC长期运行中，研究人员发现其性能会发生急剧下降，这是其大范围推广所面临的一个亟待解决的问题。因此，通过研究燃料电池运行后电极微结构的变化来了解燃料电池性能退化机理具有非常重要的意义。结合纳米分辨全场成像技术的高分辨率无损三维成像优势和同步辐射能量连续可调的优点以及元素的吸收边特性，可以表征电极材料中关键元素的三维分布，从而了解电极中的电子迁移过程和路径。这些研究将为提高SOFC的性能和效率提供重要的指导。

合肥国家同步辐射实验室的关勇等<sup>[24]</sup>在Ni元素吸收边前后分别对固体氧化物燃料电池Ni—YSZ阳极微结构进行了无损的三维纳米成像，并基于Ni的吸收边前后的成像差异成功分割了Ni—YSZ阳极中Ni、YSZ和孔隙的三相(图5)。但是Ni—YSZ阳极材料比较复杂，仅仅靠人眼观察三维重构和渲染数据很难得到一些关键信息，必须对重构数据进行定量分析。研究人员发展了相关的定量分析方法，基于三维的图像分割数据计算

了一些关键的结构参数, 比如各相体积分数、各相比表面积、三相界面、各相连通率和粒径大小分布等(表1)。这些数据为了解电极结构和性能的关系提供了重要的信息。在此研究的基础上, 他们进一步研究了热循环条件下Ni—YSZ阳极支撑层的三维微结构变化<sup>[25]</sup>。通过基于三维CT重建图像的定量分析计算, 发现Ni的三维空间结构发生了变化, 进而导致其表面积、连通率下降, Ni相连通率的降低进一步导致阳极电导率的降低。计算还表明热循环过程中总的三相界面长度和连通的三相界面长度也在逐渐减少。有趣的是, 阳极结构中YSZ相在高温环境下几乎保持稳定, 这是由于其所形成的网络结构在阳极中起支撑骨架作用, 阻止Ni颗粒的聚集长大。采用三维成像方法和电性能测试技术, 他们把阳极微结构的变化和其性能关联起来, 揭示了该燃料电池性能衰减的机理。基于这些定量分析数据, 研究人员得到了有效TPB(反应位点)的空间分布, 然后进一步发展了气体扩散和电化学反应耦合模型模拟电极内的气体扩散和电化学反应过程, 研究了气体扩散及电极结构对电化学反应的影响, 为优化电池性能提供理论模型及必要的数据<sup>[26]</sup>。

表1 定量计算得到的Ni—YSZ阳极一些关键结构参数<sup>[24]</sup>

参数	样品1	样品2
Ni相体积百分比(%)	23.2	24.0
YSZ相体积百分比(%)	35.8	35.6
孔隙率(%)	41.0	40.4
连通孔隙率(%)	40.7	40.0
Ni相体比表面积(m <sup>-1</sup> )	1.7	1.6
YSZ相体比表面积(m <sup>-1</sup> )	4.1	3.9
孔隙体比表面积(m <sup>-1</sup> )	3.6	3.7
Ni/YSZ界面体比表面积(m <sup>-1</sup> )	1.2	0.9
Ni相平均粒径(nm)	820	900
YSZ相平均粒径(nm)	520	550
孔隙平均直径(nm)	680	650
三相界面长度(m/cm <sup>3</sup> )	4.44×10 <sup>6</sup>	3.10×10 <sup>6</sup>
电导率(S/cm)	188.99—502.74	233.10—597.07

### 3.2 三维元素分布与材料功能的关系

准确定位元素在样品内部的三维空间分布, 在能源、材料、催化和环境科学等领域具有重要的意义。在特定元素的吸收边附近, 该元素的线性吸收系数随着X射线能量变化而剧烈变化。基于这个现象, 在元素吸收边前后两个能量点分别采集图像并对图像相减得到元素分布信息(元素吸收边双能减影成像)的技术可标识元素的三维分布, 结合纳米成像方法和CT重建技术, 可以获得样品内部各个元素在纳米尺度下的三维空间分布。这个方法被广泛应用于能源材料的研究中。除了上一小节中所讨论到的燃料电池领域的应用, 下面我们举另外两个例子进行具体探讨, 其中一个为锂离子电池的研究, 另外一个是在工业催化领域中的应用。

在锂电池领域, 镍钴锰三元正极材料由于具有高比容量、长循环寿命、低毒性和廉价的特点而受到了广泛的关注, 一直是研究的热点。除了镍钴锰材料以外, 锂离子电池的正极材料还包括钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂及锂钴锰镍复合氧化物等。材料科学家往往采取掺杂、表面镀膜等手段来进行材料改性。在这些材料中, 不同金属元素之间往往具有良好的协同效应, 但是深层次的机理仍然并不十分清楚。因此, 能够准确测定电池正极材料中各元素含量及空间分布具有重要意义。有鉴于此, 美国劳伦斯伯克利国家实验室Marca Doeff研究员课题组利用双能纳米CT技术研究了LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>球形颗粒<sup>[27]</sup>。他们研究发现, 采用简单喷雾热解法制备的LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>球形颗粒具有局部元素偏析现象(图6)。而元素的偏析造成了颗粒表面富锰、内部富镍的结果(图6(f))。这种元素分布的不均匀性使得这个材料的循环性能得到了大幅提高。这是因为富镍的组分更有利于能量密度的提高, 但是容易产生表面重构现象, 不利于电池寿命。与之相反, 富锰的组分稳定性好但是会导致能量密度受到限制。这个团队制备的材料表面形成了富锰的保护层, 在保

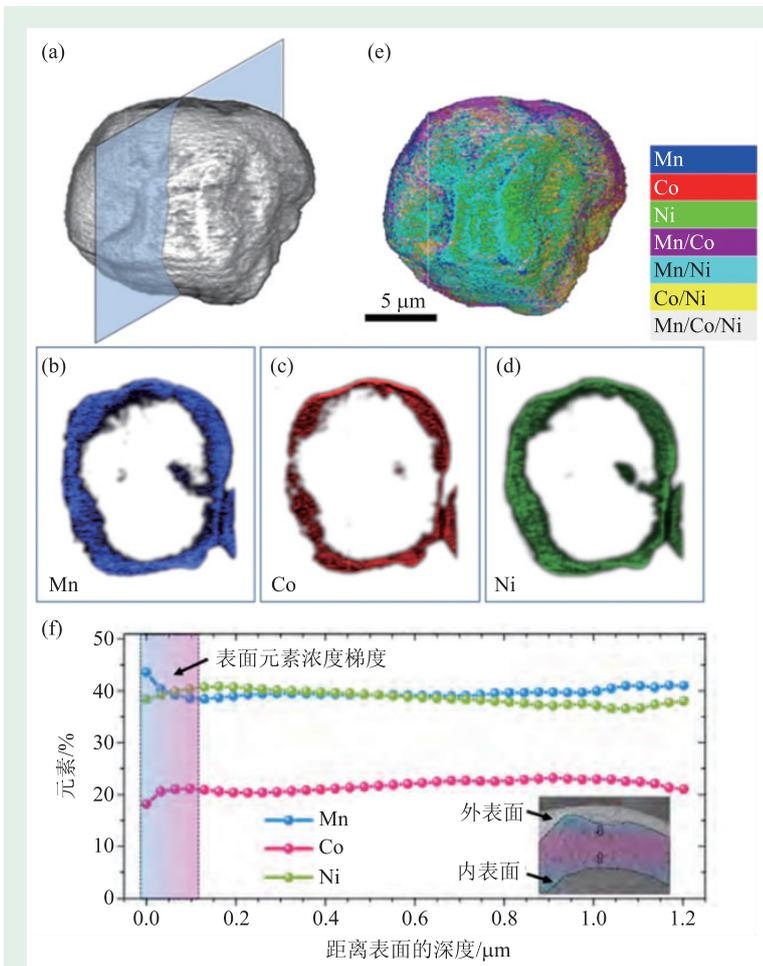


图6  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 球形颗粒纳米成像三维图及元素分布图 (a)颗粒的三维结构渲染图; (b—d)颗粒中心断层上的元素分布; (e)颗粒的三维元素关联组分分布图; (f)颗粒内部的元素分布随着深度变化而变化(引自参考文献[21])

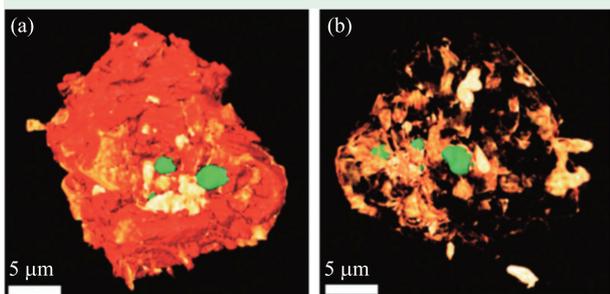


图7 同步辐射纳米成像技术揭示了铁基费托催化剂颗粒中,铁(红色)、锌(绿色)和钛(黄色)元素的三维分布(a); (b)为铁被隐藏后的透视图(引自参考文献[29])

证能量密度的前提下,提高了该材料的循环性能。这个工作为设计高性能电池电极材料提供了新的思路。在这个思路的启发下,美国弗吉尼亚理工学院林锋教授课题组进一步开展了系统的研究,制备了元素分布很不均匀的锰钴镍和铜铁锰<sup>[28]</sup>

电池正极材料,分别在锂电池和钠电池的应用中都有出色的表现。

在化工催化领域,费托合成(Fischer—Tropsch process, 又称F—T合成)是以合成气(一氧化碳和氢气的混合气体)为原料在催化剂和适当条件下合成液态的烃或碳氢化合物的工艺过程。铁基费托催化剂的活性点位于纳米颗粒上,工业上往往加入助催化剂以提高催化活性并影响对轻烯烃的选择性。荷兰乌得勒支大学 Bert Weckhuysen 教授课题组利用双能 X 射线纳米 CT 技术研究了铁基费托催化剂<sup>[29]</sup>。他们的实验结果显示该催化剂颗粒内部多种元素分布非常不均匀。其中锌呈现为亚微米尺度的颗粒,附着在铁颗粒表面富钛的区域(图7)。这些数据为研究铁基费托催化剂的反应机理以及深入了解各掺杂元素的功能提供了重要信息。

### 3.3 三维化学价态分布与材料功能的关系

除了对不同元素的敏感性以外,同步辐射谱学成像技术还可以识别材料的氧化态,并且在三维空间中对不同价态组分进行精确定位。这个方法被广泛应用于储能材料的研究,并且取得了巨大成功。下面举两个具体的例子来讨论三维化学价态分布与能源材料性能之间的关系。

随着锂离子电池在便携式设备和电动汽车领域应用愈加广泛,对锂离子电池电极材料的容量、倍率性能和循环性能提出了越来越高的要求。这些性能与电极材料中锂离子的运输机制、过渡金属离子的价态变化以及电极材料的表面成分与结构直接相关。研究锂离子电池电极材料中的化学结构,尤其是锂元素的分布及引起的过渡金属元素的价态分布不均性,有助于了解锂离子在电极材料内部的输运行为以及电极结构的稳定

性,对深入理解材料充放电性能具有重要意义。弗吉尼亚理工学院田赤霞教授等<sup>[30]</sup>利用同步辐射纳米分辨谱学成像对电池锰钴镍三元正极材料进行了镍氧化态分布的实验,研究了三元电极颗粒的体相不均匀性以及颗粒的表面化学成分,获得了一系列二维化学价态分布图(图8)。他们观察到二次颗粒尺度下,明显存在局域充放电程度的不均一性。结合谱学成像技术所提供的信息,这个团队分析了电解液在电化学反应中所扮演的重要角色,并指出如何解决这种不均一性是提高材料性能的关键。

在电池电极材料中,对过渡金属氧化态分布的表征不仅局限于二维空间,结合CT技术可以获得其在三维空间内的分布。这种三维表征可以避免二维投影数据对厚度信息的不敏感性。更重要的是,利用过渡金属价态的三维梯度,可以分析锂离子在颗粒内部传输的通道和路径,从而了解电极颗粒对局部化学环境的响应行为。

岩盐型材料是一种高度对称(立方体,空间组为Fm-3m)的电池阴极材料,其中最具代表性的是 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_0.3\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 。

这种材料因其氧化还原反应能带来巨大的能量密度(>300 mAh/g)而引起了电池工作者的广泛关注。在岩盐型材料中,由于没有局部压力的积聚,一般认为这种高度对称的材料体系能造成均匀的化学及电化学反应,有利于电池的性能与寿命。为揭示岩盐型材料的电化学性能和该材料中微观尺度的特性,美国劳伦斯伯克利实验室的陈国英研究员课题组以微米尺度的单晶颗粒为模型样本,结合密度泛函理论(DFT)计算揭示了岩盐型材料所存在的原子短程有序现象<sup>[31]</sup>。他们进一步利用同步辐射纳米分辨三维谱学成像技术,获得了锰元素的三维化学价态分布图(图9),揭示单颗粒内部存在充电不均一性现象、三维价态分布和

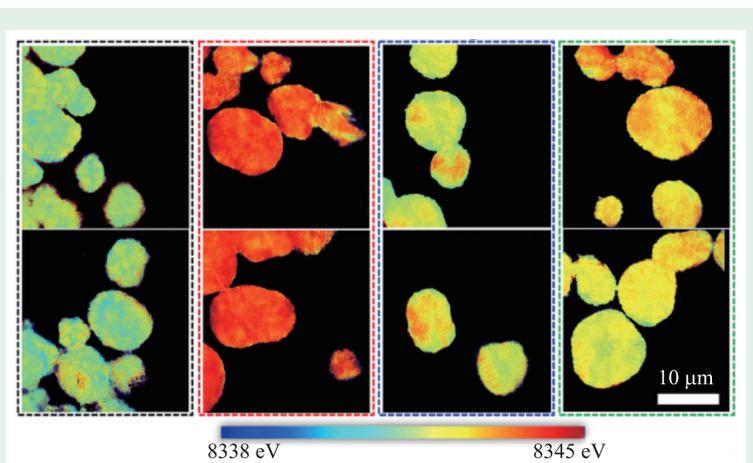


图8 锰钴镍三元电极材料中镍元素氧化态的二维分布图。这些颗粒处于不同的整体充放电状态,并且显示出颗粒内部的局域充放电程度不均一性(引自参考文献[30])

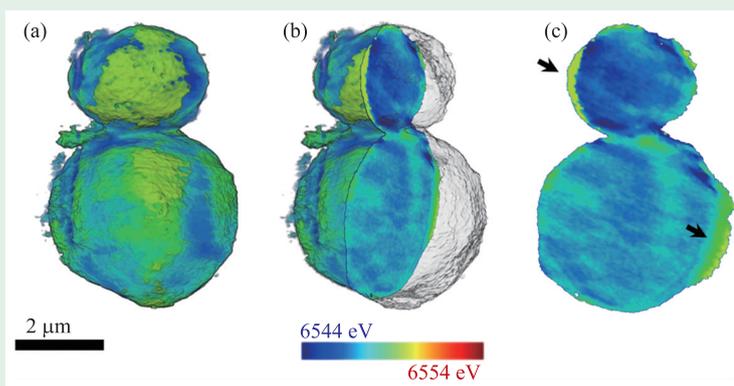


图9 锰的价态在脱锂态的单颗粒 $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 内部的三维分布情况 (a)表面;(b)表面及内部;(c)内部断层数据的放大,黑色箭头指向高价锰的区域(引自参考文献[31])

锂离子扩散路径的不均匀性。数据显示在颗粒内部存在一些局域的有序结构,从而造成锂离子通道的阻塞,并在很大程度上影响这些颗粒参与整个电池的电化学反应。

### 3.4 相位衬度在纳米成像中的应用

在硬X射线波段,由于X射线与物质相互作用的相位因子比吸收因子高3个数量级,因此利用相位机制的衬度成像可以获得更高的成像质量。针对生物、医学等主要由轻元素组成的样品,与吸收成像相比,相位衬度成像可以获得更高的成像灵敏度和实际空间分辨率。

相位衬度成像在纳米成像领域的主要应用方式有两种：一是通过引入相移环，在波带片全场成像系统中实现泽尼克相衬成像；二是在微聚焦几何放大成像方法中基于同轴相位衬度技术实现相位衬度成像，目前常用的方法是把样品放置在光路中4个不同的位置分别采集图像以获得更好的相位恢复结果<sup>[32]</sup>。

纳米分辨相位衬度成像在各学科领域都有重要应用，比如，台北中研院胡宇光教授课题组利用泽尼克相衬成像方法开展了细胞水平上纳米粒子的分布及量化研究<sup>[33]</sup>和神经元的高分辨成像研究<sup>[34]</sup>(图10)；中国科学技术大学李良彬教授课题组利用泽尼克相衬成像开展了针对天然橡胶—炭黑填充物体系、有机硅聚合物—二氧化硅纳米填料体系中材料结构变化的研究<sup>[35-37]</sup>(图11)；Simone Cagno等人利用几何放大的相位衬度成像

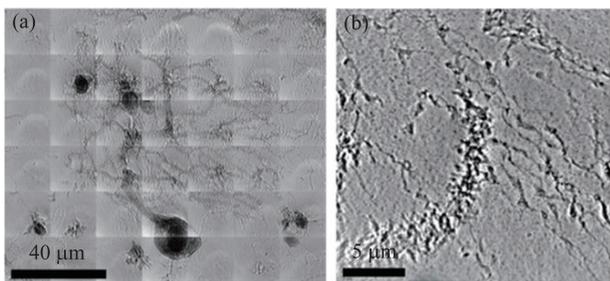


图10 (a)神经元的纳米分辨显微成像结果(下部包含了一个浦肯野细胞)和(b)局部放大结果可以看到神经元树突结构(引自参考文献[34])

方法对秀丽隐杆线虫结构及体内钴纳米粒子的分布开展了高分辨成像研究<sup>[38]</sup>(图12)。

图10为神经元纳米分辨相位衬度成像结果，从图中的神经元高分辨相衬成像结果可以看出，纳米成像可以清楚地看到神经元的结构(图10(a))和神经元的树突结构(图10(b))。相位衬度方法的这个应用很好地展现了该方法在低吸收样品成像中的优势。

有机硅聚合物—二氧化硅纳米填料体系纳米相衬成像结果显示，纳米二氧化硅填料形成了三维连接的网络结构，这个三维网络结构与有机硅链形成二重的网络结构，探索了纳米二氧化硅填料可以大大增强有机硅橡胶机械性能的机制。不同应变条件下的成像结果显示，虽然在大的应变条件下二氧化硅填料的网络发生了很大的变化，但是二氧化硅填料的连通性并没有明显的变化。图11是利用纳米相衬三维成像数据进行图像分割渲染后获得的不同应变条件下有机硅聚合物—二氧化硅纳米填料体系中填料网络结构的演变情况。其中，图11(a—e)对应的应变分别为0、0.5、2.0、3.0和4.0。

图12为秀丽隐杆线虫的纳米相衬成像结果。其中，图12(a)以解剖学形式显示了线虫的相衬成像结果，可以明显地看到咽部(P)、上消化道颊腔(BC)等结构；图12(b)基于三维相衬成像结果给出了线虫咽部和上消化道的解剖学形式表面展示图，可以看到颊腔(BC)、管腔(L)等结构细节；图12(c)显示了线虫身体中间部位的显微结构，可以看到管腔(L)、性腺(G)和子宫中的受精胚胎(E)等结构。

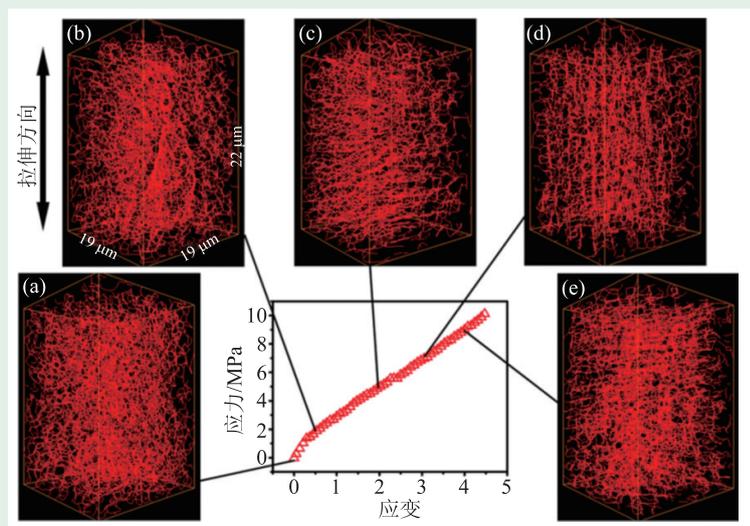


图11 利用纳米三维成像结果重建的不同应变条件下有机硅聚合物—二氧化硅纳米填料体系中填料网络结构演变情况(引自参考文献[37])

## 4 同步辐射纳米成像技术发展展望

### 4.1 X射线多模态显微成像

虽然X射线显微成像技术已经获得了长足的发展。但是，单一的成像模式仍然存在一定的局限，不能完全

满足复杂的科研课题的需求。例如X射线全场显微成像结合CT技术可以快速而高效地获得样品的三维空间结构信息。但由于工作能量区间的制约,其元素分辨的本领受到一定的限制。这就限制了单能X射线全场显微成像技术在材料的结构与性质、生物分子功能与亚细胞结构的关系等学科研究中的应用。例如,核壳结构的钴纳米材料能够吸收0.54—0.64 GHz范围内的电磁波,可以作为吸波材料。这一性能和材料的化学成分、核壳结构都有着密切的关系,但是由于缺乏研究手段,目前人们还无法解释材料化学成分和三维核壳结构是如何共同作用对材料的性能产生影响的<sup>[39]</sup>。再如,人类健康与疾病的生物学基础所涉及的分子水平生命现象的研究,不仅需要获得样品三维结构信息,还迫切需要获得元素和电子局域结构等信息以帮助人们了解生命系统的生物学过程和化学过程<sup>[40]</sup>。因此前沿科学的发展迫切需要发展X射线多模态显微成像技术,以实现不同实验技术甚至跨装置的关联成像,从而实现样品三维结构、元素分布等多种信息的获取和无缝融合。

前文介绍的将X射线近边谱学技术引入X射线全场成像中发展的谱学成像就是一个不同实验技术关联成像的实例。在探针扫描成像中,实现谱学、衍射等信息的同时采集是近年来发展的重点,也是关联成像实例。此外,实现上述需求还可以通过跨装置的实验设计来完成。例如,可以将位于不同同步辐射装置的X射线全场显微成像装置和X射线纳米探针成像装置相结合,利用CT成像技术和荧光成像技术实现三维元素分布信息和三维结构信息的结合。这样的研究课题涉及到复杂的实验规划,还有一系列后期数据对准融合等计算方面的问题。图13为我们近期开展的关于页岩样品关联成像实验的一些初步结果。将X射线全场显微成像装置(位于美国加州的SLAC国家加速器实验室)与X射线纳米探针成像装置(位于

美国长岛的布鲁克海文国家实验室的国家同步辐射光源II)相结合的关联成像方式,获得了同一油页岩样品的三维空间结构信息和样品内部元素的三维分布信息。这些信息的获取可以帮助研究人员建立油页岩的性质、物质结构及构成之间的相互联系。

利用X射线多模态成像技术可以从多个角度更为全面地反映物质的复杂特性。其数据融合过

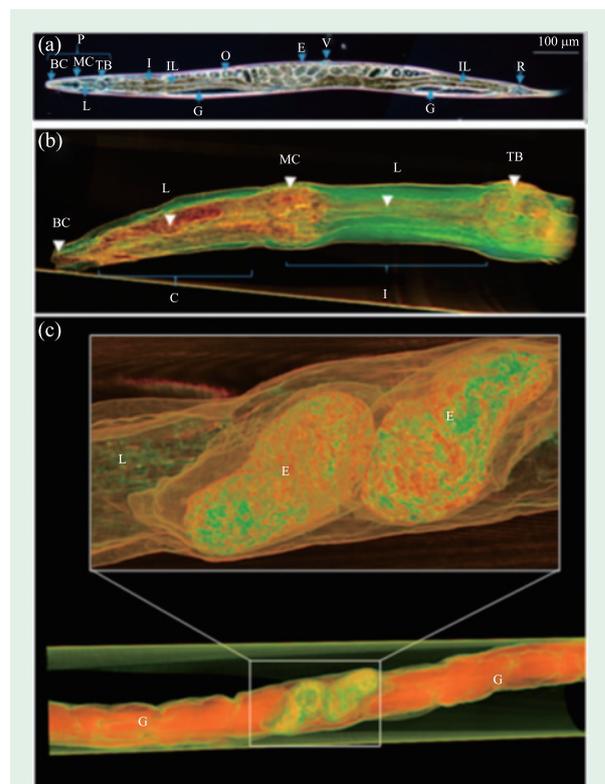


图12 秀丽隐杆线虫的纳米相衬三维成像结果(引自参考文献[38])

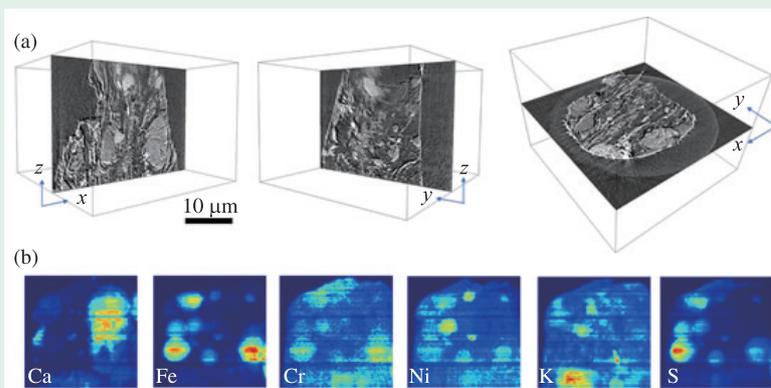


图13 油页岩样品的跨装置关联成像结果 (a)利用位于美国加州SLAC国家加速器实验室的X射线全场显微成像技术获得油页岩样品的三维结构信息;(b)利用位于美国长岛布鲁克海文国家实验室的X射线纳米探针技术获得的同一油页岩样品的二维元素分布信息

程不仅仅是各自模态影像的简单叠加,更重要的是充分利用彼此的信息的互补性,发挥各自模态影像的优势,为具体的科研应用提供更强大和丰富的信息。随着X射线多模态显微成像技术在理论方法、多源数据关联算法、多模态成像设备等方面的日趋完善,多模态成像技术在各个领域的应用必将更加深入。

#### 4.2 大数据挖掘算法在纳米成像中的应用

在当前的信息时代,数据量呈指数的增长。这种趋势不仅体现在我们的日常生活中,也体现在前沿的科研工作中。有一个典型的例子是利用大科学装置开展跨领域的科研合作,并产生“海量”的实验数据。以瑞士同步辐射光源(SLS)的TOMCAT实验站所运行的时间分辨CT扫描成像为例,每1—2 s就可以获得样品的8000张投影图像<sup>[41]</sup>。另外一个例子是位于美国斯坦福大学SLAC国家加速器实验室的LCLS装置,在现有的120 Hz的运行模式下,其像素阵列探测器每秒钟可产生1 GB的实验数据。未来随着LCLS-II的升级计划的完成,该装置将会产生1 MHz的光子脉冲。这些“海量”科学大数据的产生对数据处理技术提出了新的挑战 and 机遇。在传统的研究方式中,人们对数据的认知多专注于数据之间简单的因果关

系。而科研大数据则要求实现数据的快速分析并寻找数据之间的弱关联和逻辑性,最终形成精炼的科研数据信息并总结出具有归纳性的结论。因此,科研大数据是一个新兴的重要研究方向,在同步辐射及自由电子激光研究领域有着重要的应用。

在同步辐射领域引入科研大数据的概念,需要我们深入了解这个领域的发展现状、趋势及其可能产生的深远影响,进而明确以海量数据为基础进行信息发掘的科研思路。接下来,以纳米分辨X射线谱学成像在电池材料中的研究为例,探讨应用先进的机器学习算法于科研大数据挖掘的可行性。2017年底,斯坦福同步辐射装置的刘宜晋研究员团队<sup>[42]</sup>对软包电池中数百个LiCoO<sub>2</sub>颗粒进行的纳米尺度谱学成像,在短时间里获得了上千万条X射线近边吸收谱。他们首先对X射线近边吸收谱进行特征提取(图14),再利用多种数据聚类算法实现了对海量X射线近边吸收谱的快速分析和识别。通过利用上述方法对海量X射线近边吸收谱进行特征提取和聚类后,基于机器学习算法自动总结出了几条和钴酸锂电池性能衰减机理相关的结论(图15)。绝大多数的颗粒,在该软包电池充放电的过程中,经历了正常的嵌锂和析锂的过程,因此反映出来的Co的谱学特征和常规的标准样品是高度一致的。而颗粒内部有一些Co价态的不均匀,很可能是因为锂离子的分布不均

匀造成的。然而基于机器学习算法也找到了一些颗粒,具备出乎意料的谱学特征。通过进一步的分析,他们首次直接观测到了LiCoO<sub>2</sub>/Li电池在充放电过程中的一些副反应,导致了Co单质和Li<sub>1+x</sub>CoO<sub>2-y</sub>/Li<sub>2</sub>O成分的产生。这一发现有效地解释了电极片上的金属阳离子分解和沉淀效应,以及局部过度锂化和局部失活造成的电池储能性能的下降。这个工作的发现有利于推动LiCoO<sub>2</sub>/Li电池的退化机制以及性能改善的研究。需要强调的一点是,这些副反应的产物通常总量小,而且分布随机,只能通过海量

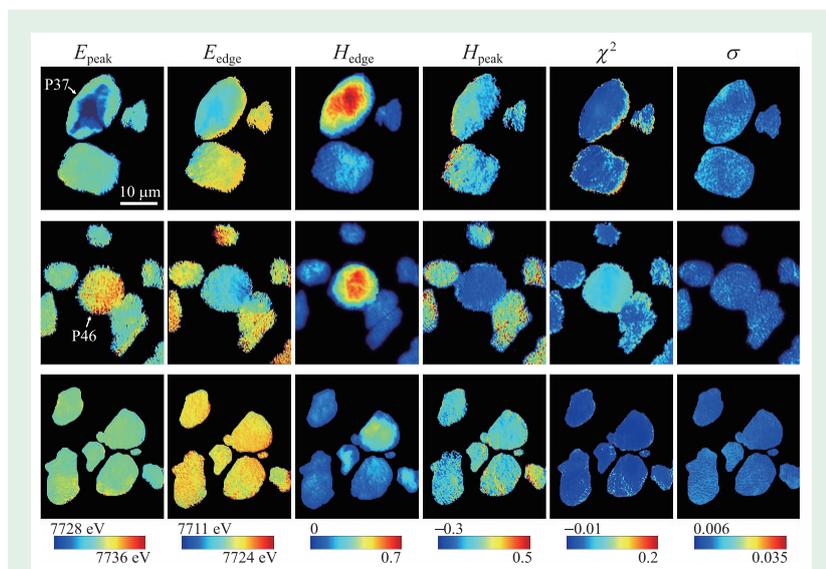


图14 纳米分辨X射线谱学成像在电池材料中的研究(引自参考文献[42])

数据的采集来捕捉一些蛛丝马迹。若不是先进的机器学习算法的应用,这类科研课题的研究效率可想而知是非常低下的。更多关于同步辐射纳米谱学成像在储能正极材料中的应用,建议读者阅读斯坦福同步辐射光源刘宜晋研究员团队撰写的英文综述<sup>[21]</sup>。

上述例子仅仅是大数据分析技术在基础科学研究中应用的“冰山一角”。随着大数据概念日益完善、特点日益突出、关键技术日益提高,对海量数据进行信息发掘已成为新一轮信息技术革命的发动机。因此做好大数据核心技术研究,推动大数据分析技术在科学研究中的应用,将会对科技进步起到至关重要的推动作用。

## 5 国内同步辐射纳米成像装置现状

作为同步辐射的三大实验技术之一,成像相关线站的建设一直是同步辐射装置建设的重要内容。近年来,随着同步辐射光学元件技术的发展,纳米分辨成像线站也相继出现在国内外的主要同步辐射装置上。中国大陆和台湾地区的主要同步辐射装置都建设了或正在建设纳米分辨成像线站。其中,北京同步辐射装置的硬X射线纳米

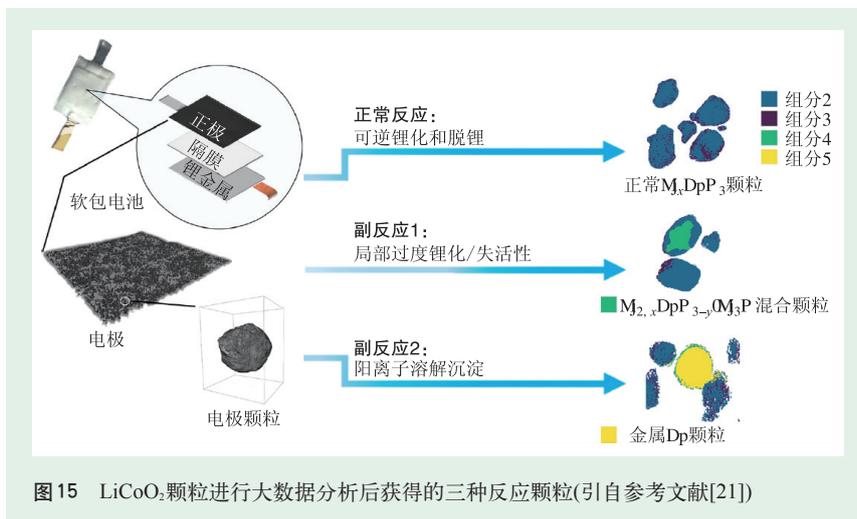


图 15 LiCoO<sub>2</sub>颗粒进行大数据分析后获得的三种反应颗粒(引自参考文献[21])

分辨全场成像线站,合肥光源的软X射线纳米分辨成像线站,台湾光源的全场成像线站,上海光源的软X射线纳米分辨谱学显微线站(探针扫描)是目前正在运行的4个装置。上海光源正在建设的硬X射线纳米全场成像线站和探针扫描线站计划于2020年开始调试并逐步实现向用户开放。北京高能同步辐射光源首批线站中的纳米全场成像线站、纳米探针线站和相干衍射线站计划于2024年开始调试并陆续实现向用户开放。其他计划中的光源也同样有纳米成像相关线站建设计划。可以预见,随着同步辐射光源纳米成像线站的逐步投入运行、相关方法学的进步和用户群体的不断发展,同步辐射纳米成像技术将会应用到更加广阔的科研领域,大大推动相关科研工作的进步。

## 参考文献

- [1] Brenner D J, Hall E J. N. Engl. J. Med., 2007, 357: 2277
- [2] De Chiffre L, Carmignato S, Kruth J P *et al.* CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2014, 63: 655
- [3] Liu Y, Andrews J C, Meirer F *et al.* AIP Conference Proceedings, 2011, 1365: 357
- [4] Yuan Q X, Zhang K, Hong Y L *et al.* J. Synchrotron Rad., 2012, 19: 1021
- [5] Wang J, Karen Chen Y C, Yuan Q X *et al.* Appl. Phys. Lett., 2012, 100: 143107
- [6] De Andrade V, Deriy A, Wojcik M J *et al.* PIE Newsroom, 2016, doi:10.1117/2.1201604.006461
- [7] Chao W, Fischer P, Tyliczszak T. Optics Express, 2012, 20(9): 9777
- [8] Miao J W, Ishikawa T, Robinson I K *et al.* Science, 2015, 348 (6234): 530
- [9] 孙智斌, 范家东, 江怀东. 物理, 2018, 47(8): 491
- [10] Meirer F, Cabana J, Liu Y J *et al.* J. Synchrotron Rad., 2011, 18 (5): 773
- [11] Liu Y J, Meirer F, Wang J Y *et al.* Anal. Bioanal. Chem., 2012, 404: 1297
- [12] Ge M Y, Coburn D S, Nazaretski E *et al.* Appl. Phys. Lett., 2018, 113: 083109
- [13] Bleuett P, Cloetens P, Gergaud P *et al.* Review of Scientific Instruments, 2009, 80: 056101
- [14] da Silva J C, Pacureanu A, Yang Y *et al.* Optica, 2017, 4(5): 492
- [15] Hubert M, Pacureanu A, Guilloud C *et al.* Appl. Phys. Lett., 2018, 112: 203704
- [16] Bernhardt M, Nicolas J D, Osterhoff M *et al.* Nature Communi-

- cations, 2018, 9:3641
- [17] Chang C, Sakdinawat A. *Nature Communications*, 2014, 5:4243
- [18] Rarback H, Shu D, Feng S C *et al.* *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59:52
- [19] Yan H F, Bouet N, Zhou J *et al.* *Nano Futures*, 2018, 2:011001
- [20] Guttmann P, Bittencourt C, Rehbein S *et al.* *Nature Photonics*, 2012, 6:25
- [21] Wei C X, Xia S H, Huang H *et al.* *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(10):2484
- [22] Chen J, Wu C Y, Tian J P *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92:233104
- [23] Trtik P, Soos M, Munch B *et al.* *Langmuir*, 2011, 27:12788
- [24] Guan Y, Li W J, Gong Y H *et al.* *Journal of Power Sources*, 2011, 196:1915
- [25] Guan Y, Gong Y H, Li W J *et al.* *Journal of Power Sources*, 2011, 196:10601
- [26] Guo P F, Guan Y, Liu G *et al.* *Journal of Power Sources*, 2016, 327:127
- [27] Lin F, Nordlund D, Li Y Y *et al.* *Nature Energy*, 2016, 1:15004
- [28] Rahman M M, Xu Y H, Cheng H *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11:2496
- [29] Gonzalez-Jimenez I D, Cats K, Davidian T *et al.* *Angew. Chem.*, 2012, 124:12152
- [30] Tian C X, Xu Y H, Nordlund D *et al.* *Joule*, 2018, 2(3):464
- [31] Kan W H, Deng B, Xu Y H *et al.* *Chem*, 2018, 4:2108
- [32] Gramaccioni C, Yang Y, Procopio A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112:053701
- [33] Chen H H, Chien C C, Petibois C *et al.* *Journal of Nanobiotechnology*, 2011, 9:14
- [34] Wu H R, Chen S T, Chu Y S *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, 45:242001
- [35] Zhou W M, Chen L, Lu J *et al.* *RSC Adv.*, 2014, 4:54500
- [36] Chen L, Zhou W M, Lu J *et al.* *Macromolecules*, 2015, 48:7923
- [37] Song L X, Wang Z, Tang X L *et al.* *Macromolecules*, 2017, 50:7249
- [38] Cagno S, Brede D A, Nuyts G *et al.* *Anal. Chem.*, 2017, 89(21):11435
- [39] Kato Y, Sugimoto S, Shinohara K I *et al.* *Materials Transactions*, 2002, 43(3):406
- [40] Golosio B, Somogyi A, Simionovici A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84:2199
- [41] Walker S M, Schwyn D A, Mokso R *et al.* *PLoS Biol.*, 2014, 12(3):e1001823
- [42] Zhang K, Ren F, Wang X L *et al.* *Nano Lett.*, 2017, 17:7782



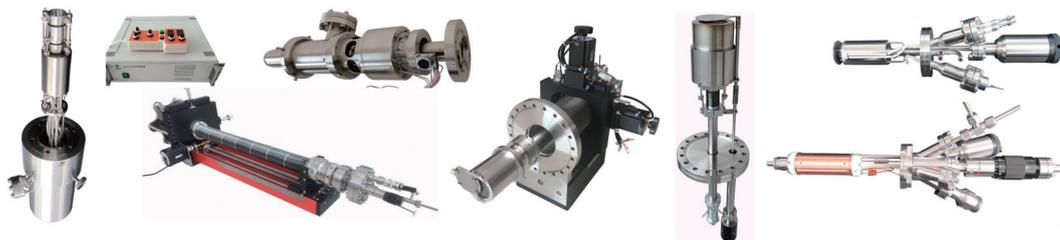
## 大连齐维科技发展有限公司

地址: 大连高新园区龙头工业园龙天路27号

电话: 0411-8628-6788 传真: 0411-8628-5677

E-mail: [info@chi-vac.com](mailto:info@chi-vac.com) HP: <http://www.chi-vac.com>

表面处理和薄膜生长产品: 氩离子枪、RHEED、磁控溅射靶、束源炉、电子轰击蒸发源、样品台。



超高真空腔室和薄膜生长设备: PLD系统、磁控溅射系统、分子束外延系统、热蒸发镀膜装置。

