

基于多项式回归与线性插值的全场 纳米谱学成像背景序列预测

邢彦军^{1,2,3} 高若阳^{2,3,4} 张玲^{2,3} 陶芬^{2,3} 刘一¹ 邓彪^{2,3,4}

1(上海理工大学 上海 200093)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(中国科学院上海高等研究院 上海同步辐射光源 上海 201204)

4(中国科学院大学 北京 100049)

摘要 全场纳米谱学成像(TXM-XANES)是将透射X射线显微镜(Transmission X-ray Microscope, TXM)与X射线近边吸收结构(X-ray Absorption Near Edge Structural, XANES)有机结合的成像方法,通过测量感兴趣元素K边前后多个能量点的TXM图像,无损获得样品内部纳米尺度化学元素价态分布,已应用于能源材料、生物医学和地球科学等多个学科领域。常规TXM-XANES数据需要采集每个能量点下的图像和背景图像,数据量大,采集时间长,由于纳米尺度下机械结构的不稳定和样品的移动都会对TXM-XANES数据分析产生一定的影响。基于已知数据,利用机器学习的算法建立了多项式回归与线性插值运算模型,实现了仅通过两张谱学背景图像完成背景图像序列预测建模。利用该方法对标准样品及锂电池正极材料进行谱学成像分析,结果表明:相对于常规TXM-XANES方法,该方法具有数据量少、采集时间短等优势,可显著提升TXM-XANES的实验效率。

关键词 全场纳米谱学成像, 多项式回归, 线性插值, 图像序列预测

中图分类号 TL54⁺4, TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030102

Background sequence prediction for TXM-XANES based on polynomial regression and linear interpolation

XING Yanjun^{1,2,3} GAO Ruoyang^{2,3,4} ZHANG Ling^{2,3} TAO Fen^{2,3} LIU Yi¹ DENG Biao^{2,3,4}

1(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

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

4(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] Full-field transmission X-ray microscopy (TXM) - X-ray absorption near-edge structural (XANES) (TXM-XANES) is an imaging method that combines TXM and XANES. By measuring the TXM images of multiple energy points before and after the K-edge of the element of interest, the distribution of elemental chemical states in the sample can be determined. Conventional TXM-XANES data requires the acquisition of images and background images at each energy point, which results in a large data volume and extended acquisition time. At the

国家重点研发计划(No.2021YFA1600703, No.2021YFF0701202, No.2021YFA1601001)、国家自然科学基金(No.U1932205, No.12275343)资助

第一作者: 邢彦军, 男, 1999年出生, 2021年毕业于长治学院, 现为硕士研究生, 研究领域为X射线成像

通信作者: 邓彪, E-mail: dengb@sari.ac.cn; 刘一, E-mail: yi.liu@usst.edu.cn

收稿日期: 2023-10-29, 修回日期: 2023-12-28

Supported by State Key Development Program for Basic Research of China (No.2021YFA1600703, No.2021YFF0701202, No.2021YFA1601001), and National Natural Science Foundation of China (No.U1932205, No.12275343)

First author: XING Yanjun, male, born in 1999, graduated from Changzhi University in 2021, master student, focusing on X-ray imaging

Corresponding author: DENG Biao, E-mail: dengb@sari.ac.cn; LIU Yi, E-mail: yi.liu@usst.edu.cn

Received date: 2023-10-29, revised date: 2023-12-28

nanoscale, the instability of the mechanical structure and the movement of the sample may impact the TXM-XANES data analysis. **[Purpose]** This study aims to use machine learning methods to achieve background-image sequence prediction modeling using only two spectral background images to reduce the data volume and shorten the acquisition time. **[Methods]** Machine learning, polynomial regression, and linear interpolation were used to generate background image sequences. A prediction model of the complex linear relationship between image grayscale values, pixel points, energy, and other related features based on the known data was established. Subsequently, the entire background image sequence could be predicted using only two spectral background images. Finally, 2D energy distribution maps obtained by conventional TXM-XANES method and this improved TXM-XANES method for standard powder samples and lithium battery cathode material sample were compared and analyzed in details. **[Results]** The proposed method achieves complete background-image sequence prediction modeling using only two spectral background images. The comparison results show that the proposed method requires a lower data volume and shorter acquisition time than the conventional TXM-XANES methods, which can significantly improve the experimental efficiency of TXM-XANES. **[Conclusions]** This study addresses the issues of prolonged data gathering time and poor experimental efficiency in TXM-XANES by developing a machine learning model that builds complex linear relationships between pixel values and related features, such as location and color, using machine learning. Using the two TXM-XANES background images for full-sequence background prediction achieves rapid prediction of the entire background image sequence.

Key words Full-field nanoscale imaging, Polynomial regression, Linear interpolation, Image sequence prediction

基于同步辐射的全场透射显微镜(Transmission X-ray Microscope, TXM)是一种可无损研究物质内部结构且具有纳米分辨的成像技术^[1-3],在纳米材料、地球科学和新能源等领域得到广泛的应用^[4-5]。透射X射线显微镜工作原理与光学显微镜类似: X射线束聚焦在样品上,透射的X射线被用作物镜的菲涅耳波带片放大,探测器接收经放大后的图像。随着高亮度、高性能同步辐射光源的发展,基于同步辐射的TXM成像技术获得了快速的发展,结合X射线谱学技术,可以实现样品中感兴趣的化学元素的元素分布和价态分布的成像研究^[6]。

X射线吸收精细结构(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)是一种基于同步辐射X射线源发展的光谱分析方法,XAFS在近十几年来迅速发展,已经成为材料科学研究中不可或缺的特征手段,在材料科学^[7-8]、环境科学^[9]和能源领域^[10]等广泛应用。XAFS分为X射线吸收近边结构(X-ray Absorption Near Edge Structural, XANES)和扩展X射线吸收精细结构(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)。现在XANES谱图的解析主要集中在边前峰上,XANES的边前峰可以给出配位结构信息,而吸收边对应的吸收阈值可反映元素的氧化态。因此,通过分析X射线近边吸收谱的能量位置、吸收峰的形状和强度等特征,可以实现有关化学元素和价态的分析^[11-13]。

基于同步辐射的全场纳米谱学成像(TXM-XANES)是将TXM与XANES方法有机结合的成像

方法,利用特定元素对X射线能量的不同响应特性,获得样品内部对应元素的化学价态分布信息。TXM-XANES所获取的数据结构可以看作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具有能量分辨的X射线图像。全场纳米谱学成像与CT技术的结合,可以获得样品中特定元素的三维价态空间分布信息^[14-17]。上海光源纳米三维成像线站(BL18B)已建立TXM-XANES方法并对用户开放^[18],该技术已逐渐成为能源材料、纳米材料研究的重要实验方法。

1 简介

1.1 上海光源纳米三维成像线站

纳米三维成像线站(BL18B)是上海光源线站工程建设内容之一,能量范围为5~14 keV。主要实验方法包括TXM、纳米CT和全场纳米谱学成像。纳米三维成像光束线采用柱面准直镜、双晶单色器和超环面聚焦镜设计方案。实验站采用自主研发的TXM系统,实验线站整体布局如图1(a)所示,主要设备包括单毛细管椭球聚焦镜(Monocapillary Condenser)、针孔(Pinhole)、样品台(Sample Stage)、波带片(Zone Plate, ZPs)、成像探测器等,实验站照片如图1(b)所示。2021年上海光源BL18B线站完成带光调试与性能测试,实现了优于20 nm分辨率的TXM成像,2022年该线站已正式对用户开放使用。

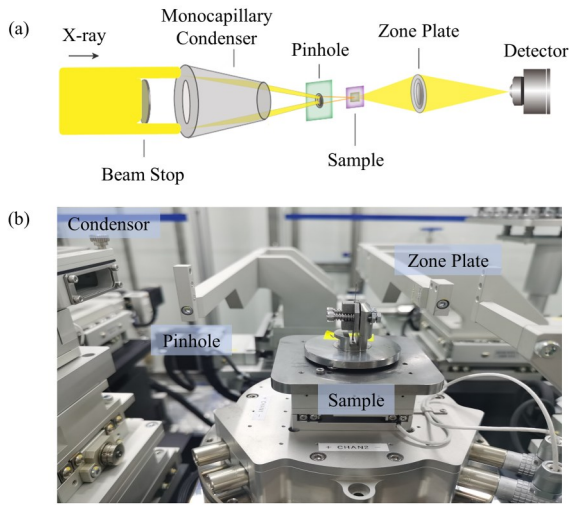


图1 上海光源纳米三维成像实验站BL18B示意图(a)和现场照片(b)
Fig.1 Schematic of SSRF BL18B end station (a) and field photograph (b)

1.2 全场纳米谱学成像

全场纳米谱学成像结合了TXM和XANES两种实验方法,能够获得样品中特定元素的化学价态分

布信息,我们基于上海光源BL18B光束线站建立了TXM-XANES方法。常规TXM-XANES数据采集和处理流程如图2(a,b)所示,首先调节单色器,针对特定元素的吸收边设置起始能量点 E_0 ,通过调节样品、波带片及探测器的相对位置采集一幅 E_0 下的TXM图片,随即将样品移出视场,采集一幅 E_0 下的样品背景图片;然后改变光束线能量为 $E_0 + \Delta E$,计算波带片移动距离并将波带片移至相应位置,采集 $E_0 + \Delta E$ 下的TXM图片,随即将样品移出视场,采集一幅 $E_0 + \Delta E$ 下的样品背景图片;重复上述操作,在特定元素吸收边前边后分别采集一系列不同能量点的TXM图像和样品背景图像。TXM-XANES数据处理时,不同能量下的系列投影图像扣除背景图像,提取该系列投影图像上指定区域的灰度信息,获得具有空间分辨的XANES数据。通过数据拟合和图像处理,最后可以获得样品纳米分辨的化学分布信息。

常规TXM-XANES数据采集方法需要采集每个能量点下的图像和背景图像,采集时间长、数据量大,纳米尺度下,由于机械结构的不稳定和样品的移动会对TXM-XANES分析产生一定的影响。

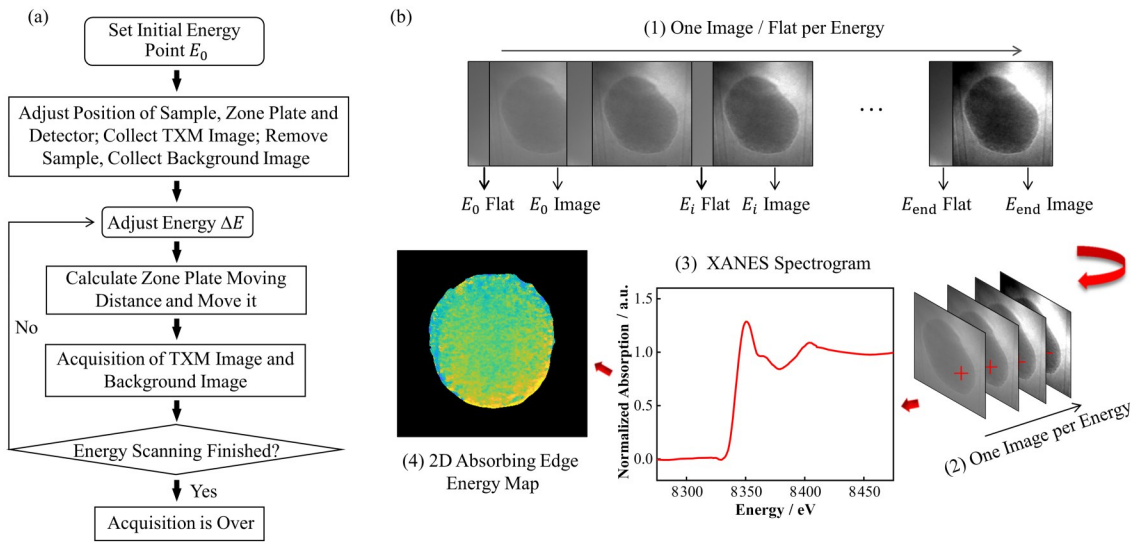


图2 常规TXM-XANES方法图示 (a) 数据采集流程图, (b) TXM-XANES数据处理流程示意图
Fig.2 Illustration of conventional TXM-XANES method
(a) Flowchart of data acquisition, (b) Diagram of TXM-XANES data processing

本文提出一种基于机器学习、多项式回归与线性插值运算模型生成背景图像序列的方法,基于已知数据,利用多项式回归和线性插值技术建立图像灰度值、像素点、能量等相关特征之间复杂线性关系的预测模型,实现了仅通过两张谱学背景图像完成背景图像序列预测建模。相对于常规的TXM-XANES数据采集方法,该方法具备数据量少、采集时间短等优势,可显著提升TXM-XANES效率。

2 算法介绍

2.1 多项式回归

回归分析(Regressive Analysis, RA)是机器学习中的一种监督学习方法,是一种用于时间序列建模、预测的机器学习技术,主要功能是建模和分析变量之间的关系^[19]。多项式回归是一种处理非线性数据

的回归模型。多项式函数是一种由常数与自变量 x 经过有限次乘法与加法运算得到的函数,可以通过变量转换为多元线性回归问题来解决。多项式回归的关键在于为数据添加了原有特征多项式的组合形式的新特征,通过采用这种方法解决非线性问题。多项式回归技术被广泛应用于图像去噪、平滑以及图像序列像素值预测等任务中,多项式回归能够通过拟合像素值与其他相关特征(如位置、颜色等)之间的复杂线性关系,从而实现像素值的预测。

2.2 图像插值算法

图像插值算法是视频编码中的关键技术^[20],能够在图像帧间预测中起到重要作用,用来生成预测帧的像素值,从而减少视频数据的存储和传输量。双线性插值是线性插值在二维时空的推广^[21],双线性插值的算法原理是在水平、垂直两个方向上共做了三次线性插值,定义了一个双曲抛物面与4个已知点拟合,具体操作为在 x 方向上进行两次线性插值计算,然后在 y 方向上进行一次线性插值计算。

$f(x, y)$ 为二元函数,已知 $f(x_0, y_0)$ 、 $f(x_0, y_1)$ 、 $f(x_1, y_0)$ 、 $f(x_1, y_1)$ 4点灰度值,首先在 x 方向上进行两次线性插值,得到:

$$f(x, y_0) = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_0} f(x_0, y_0) + \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} f(x_1, y_0) \quad (1)$$

$$f(x, y_1) = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_0} f(x_0, y_1) + \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} f(x_1, y_1) \quad (2)$$

再在 y 方向上进行两次线性插值,得到:

$$f(x, y) = \frac{y_1 - y}{y_1 - y_0} f(x, y_0) + \frac{y - y_0}{y_1 - y_0} f(x, y_1) \quad (3)$$

综合起来,就是双线性插值的结果:

$$f(x, y) = \frac{(y_1 - y)(x_1 - x)}{(y_1 - y_0)(x_1 - x_0)} f(x_0, y_0) + \frac{(y_1 - y)(x - x_0)}{(y_1 - y_0)(x_1 - x_0)} f(x_1, y_0) + \frac{(y - y_0)(x_1 - x)}{(y_1 - y_0)(x_1 - x_0)} f(x_0, y_1) + \frac{(y - y_0)(x - x_0)}{(y_1 - y_0)(x_1 - x_0)} f(x_1, y_1) \quad (4)$$

在式(4)中,将待求像素点的灰度值 $f(x, y)$ 通过周围4点的像素值在 x, y 方向上通过加权方式计算。图像插值算法相当于一种图像低通滤波器,但由于TXM-XANES背景图像数据通常具备少量高频信息,故双线性插值算法可提升灰度值预测速度。

2.3 背景预测的多项式回归插值算法

为实现只采集首尾两张背景图像实现TXM-XANES序列背景预测,基于上海光源纳米三维成像线站采集的TXM-XANES图像数据建立了训练集和测试集,训练集用于建立多项式回归模型,测试集用于评估和优化模型。

算法模型流程如图3(a)所示,总体模型结构设计见图3(b)。具体步骤如下:

1) 首先裁剪训练集和测试集图像至相同尺寸,将图像序列分为首尾和中间两部分,分别作为训练数据和测试数据的输入和输出。

2) 针对每个图像序列中像素点,提取其在图像序列中的首尾位置灰度值作为输入特征,将图像序列中间灰度值作为输出特征。

3) 针对图像中每个像素点,利用多项式回归算法拟合输入特征和输出特征之间关系建立多项式回归模型,选择合适的多项式阶数在拟合过程中平衡模型的复杂度和对数据的拟合能力,使用最小二乘

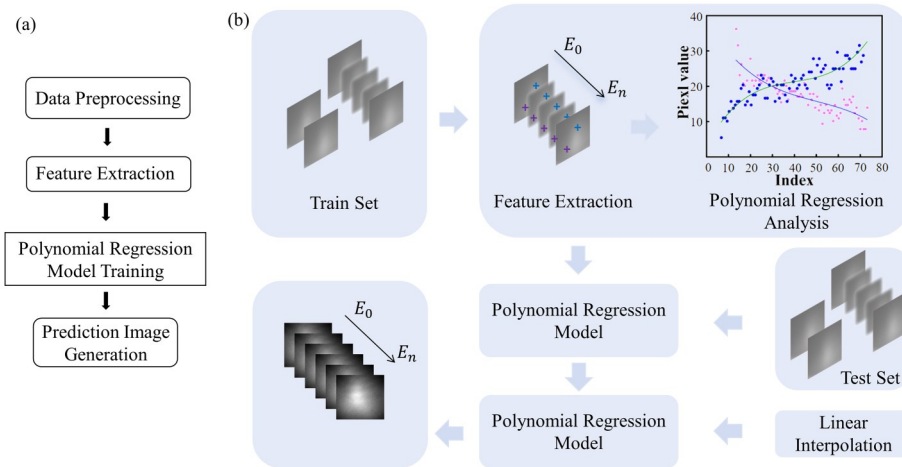


图3 (a) 算法模型流程, (b) 总体模型结构设计示意图
Fig.3 (a) Workflow of algorithm model process, (b) Diagram of overall model structure design

法最小化拟合误差来评估多项式系数。最后将测试集数据的输入特征和输出特征,输入已拟合完成的多项式中进行微调和优化。

4) 基于训练好的多项式回归模型D,根据首尾图像的灰度值和位置信息,逐像素点进行图像灰度值预测,引入插值算法提升灰度值预测速度。

2.4 改进的TXM-XANES数据采集与处理

改进的TXM-XANES数据采集流程如下,首先调节单色器,针对特定元素的吸收边设置起始能量点 E_0 ,将样品移出视场并采集一幅 E_0 下的样品背景图片,通过调节样品、波带片及探测器的相对位置采集一幅 E_0 下的TXM图片;然后改变光束线能量为 $E_0 + \Delta E$,计算波带片移动距离并将波带片移至相应位置,采集 $E_0 + \Delta E$ 下的TXM图片;重复上述操作,在特定元素吸收边前后采集一系列不同能量点的TXM图像;最后将样品移出视场并采集一幅 E_{end} 下的样品背景图片。

改进TXM-XANES数据流程处理时,首先将首尾能量下的背景图像输入多项式回归模型中,预测样品在不同能量下的一系列背景图像;不同能量下的系列投影图像扣除背景图像,提取该系列投影图像上指定区域的灰度信息;后续处理与常规TXM-XANES数据处理流程一样,最后得到样品的化学分布信息。

3 全场纳米谱学成像实验

3.1 材料与方法

采用标样和电池材料作为实验样品。标样为Ni和NiO两种粉末(上海麦克林生化科技股份有限公司提供,规格型号为:N814638-1g、N814702-2g)。两种电池材料样品为分别为高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)原始颗粒和经放电循环后的颗粒(由广东科路得新能源科技有限公司提供)。

基于上海光源纳米三维成像实验站,利用TXM-XANES方法对4种样品进行TXM-XANES实验表征。TXM-XANES数据采集时,能量扫描范围为8 200~8 595 eV,分成5个能量段采集,单幅曝光时间为5 s。在8 200~8 250 eV、8 455~8 595 eV能量段以10 eV为步长分别采集6、15个数据点;在8 250~8 315 eV、8 365~8 455 eV能量段以5 eV为步长分别采集14、19个数据点;在8 315~8 365 eV能量段以1 eV为步长采集51个数据点,共105个能量点。常规TXM-XANES方法分别采集每个能量下样品的投影和背景两幅图像,共计210幅图像;改进

的TXM-XANES方法只采集首尾能量下的两幅背景图像和每个能量下样品的投影图像,共计107幅图像,然后利用多项式回归插值模型生成背景序列。最后利用斯坦福光源的TXM-wizard软件^[22]对两种方法获得的全场纳米谱学成像数据进行处理。

采用峰值信噪比(Peak Signal Noise Ratio, PSNR)和结构相似性指数(Structure Similarity Index Measure, SSIM)评价改进的TXM-XANES方法得到的图像。一般认为PSNR指标越高,图像质量越好,当PSNR介于30~40 dB之间表示图像质量良好、细节清晰、失真较小;当PSNR高于40 dB时说明图像质量极好、几乎无失真^[23]。PSNR具体计算公式如下:

$$\text{PSNR} = 10\lg\left(\frac{\text{MAX}_1^2}{\text{MSE}}\right) = 20\lg\left(\frac{\text{MAX}_1}{\sqrt{\text{MSE}}}\right) \quad (5)$$

式中: MAX_1 是表示图像中最大像素值;MSE是原始图像与处理图像之间均方误差。

SSIM用于衡量原始图像与重建图像之间结构相似程度,通过比较两幅图像的亮度、对比度和结构上的相似性来计算得到一个0~1之间的数值,其值越接近1表示两张图片结构相似度越高^[24]。SSIM具体计算公式如下:

$$\text{SSIM}(x, y) = \frac{(2\mu_x\mu_y + C_1)(2\sigma_{xy} + C_2)}{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + C_1)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + C_2)} \quad (6)$$

式中: x 和 y 分别表示对比的图片; μ_x 和 μ_y 分别表示 x 和 y 的均值; μ_x^2 和 μ_y^2 分别表示 x 和 y 的方差; σ_{xy} 为 x 和 y 的协方差; C_1 和 C_2 是自定义的常数。

3.2 实验设置

训练数据集源于上海光源纳米三维成像线站(BL18B)采集的不同能量下的背景数据,图像采集能量范围为8.2~8.6 keV,背景图像尺寸为428×352像素,单次曝光时间为5 s,共计840张背景数据。基于上述840张训练数据集,本研究分别进行100次、500次、1 000次和2 000次训练研究,经过500次训练后重构背景图像精确且稳定,经过1 000次训练后,开始出现拟合情况,高于1 000次训练后的重构背景图像精确率因过拟合而持续下降。训练1 000次共耗时11.25 h。本次实验的计算机硬件环境:中央处理器(Central Processing Unit, CPU)型号Intel Xeon W-2245,内存256 GB,显卡为NVIDIA Quaro5000,16 GB显存,编译环境为Python 3.8。

3.3 实验结果

针对4种样品分别采用常规和改进的TXM-XANES方法,获取了8套TXM-XANES数据,实验结果如图4~7所示,分别为样品TXM投影图、二维

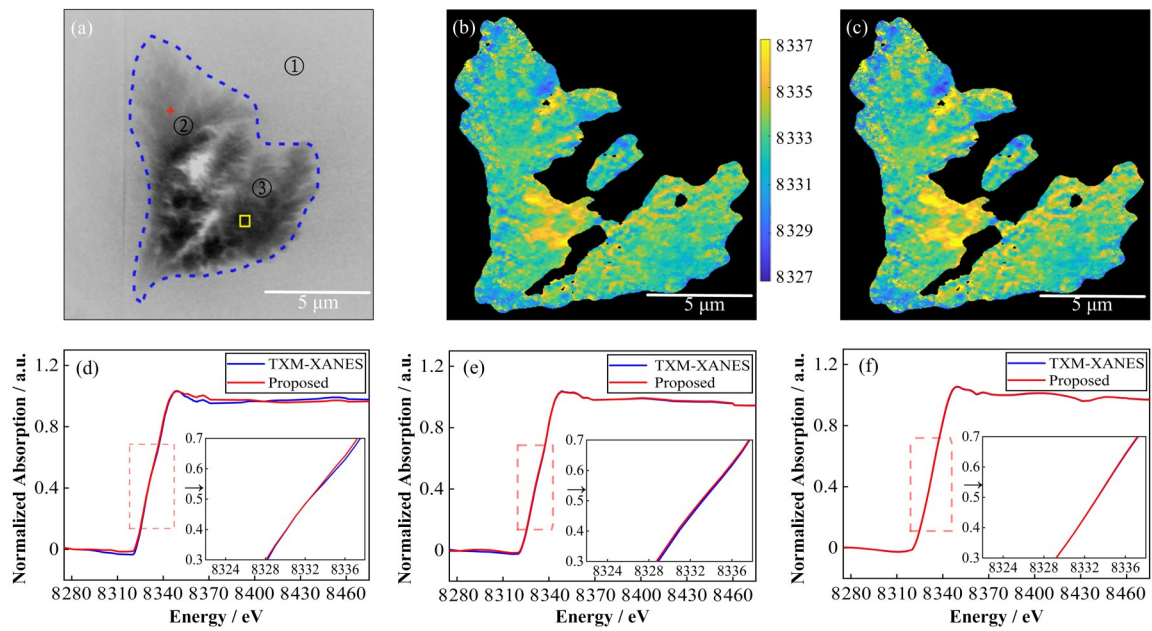


图4 Ni粉标样TXM-XANES实验结果

(a) TXM投影图, (b) 常规TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (c) 改进TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (d) 区域①XANES谱, (e) 随机点②XANES谱, (f) 区域③XANES谱

Fig.4 Experimental results of TXM-XANES for Ni standard powder sample

(a) TXM projection, (b) 2D energy distribution map obtained by conventional TXM-XANES, (c) 2D energy distribution map obtained by improved TXM-XANES, XANES spectra of region ① (d), random points ② (e), and region ③ (f)

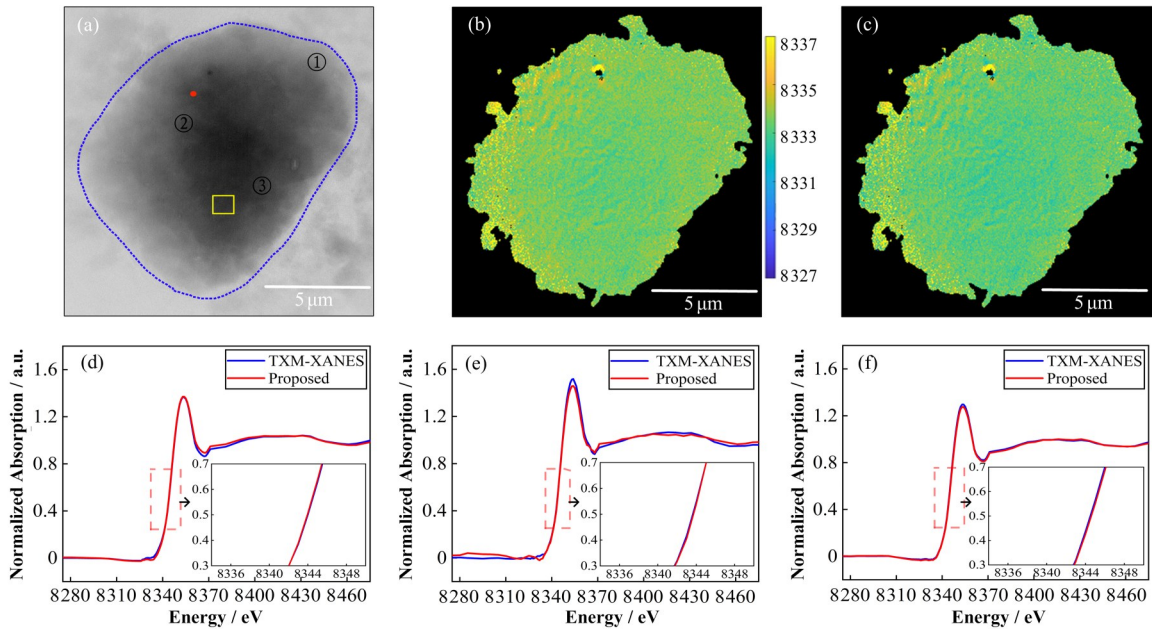


图5 NiO粉标样品的TXM-XANES实验结果

(a) TXM投影图, (b) 常规TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (c) 改进TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (d) 区域①XANES谱, (e) 随机点②XANES谱, (f) 区域③XANES谱

Fig.5 Experimental results of TXM-XANES for NiO standard powder sample

(a) TXM projection, (b) 2D energy distribution map obtained by conventional TXM-XANES, (c) 2D energy distribution map obtained by improved TXM-XANES, XANES spectra of region ① (d), random points ② (e), and region ③ (f)

能量分布图和样品整体(区域1)、随机点(区域2)及局部(区域3)提取的XANES谱。

实验结果表明,改进的TXM-XANES方法得到

二维能量分布图与常规TXM-XANES方法得到的结果吻合度很高,同时,两种方法提取的样品相同部位的XANES谱基本一致。

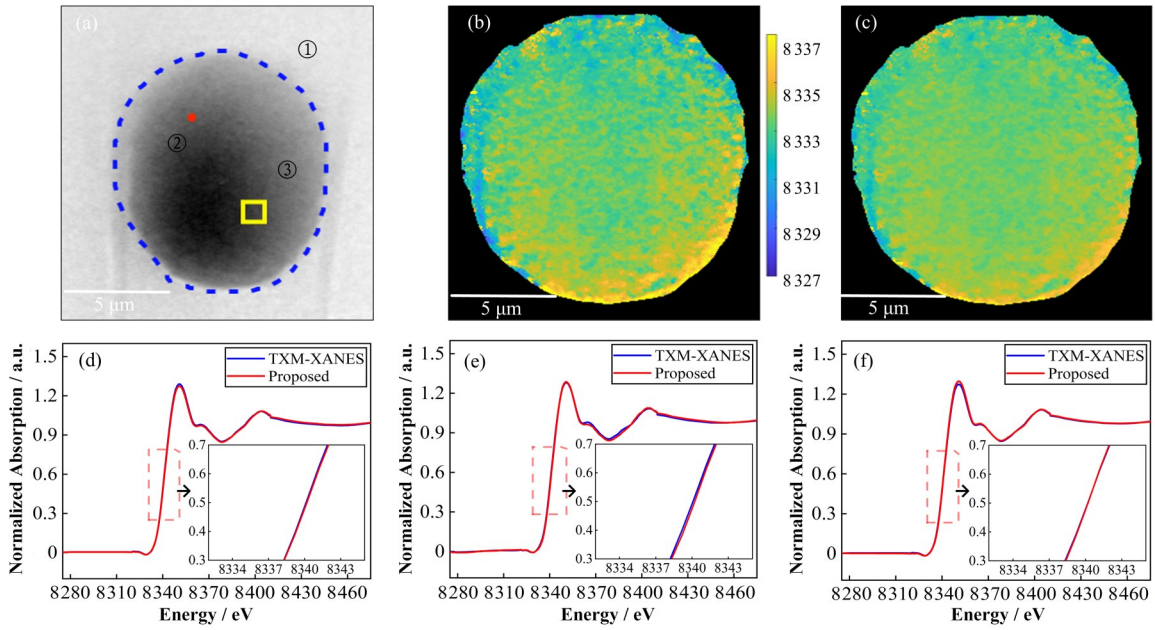


图6 原始NCM811样品TXM-XANES实验结果 (a) TXM投影图, (b) 常规TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (c) 改进TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (d) 区域①XANES谱, (e) 随机点②XANES谱, (f) 区域③XANES谱
Fig.6 Experimental results of TXM-XANES for pristine NCM811 particle sample
 (a) TXM projection, (b) 2D energy distribution map obtained by conventional TXM-XANES, (c) 2D energy distribution map obtained by improved TXM-XANES, XANES spectra of region ① (d), random points ② (e), and region ③ (f)

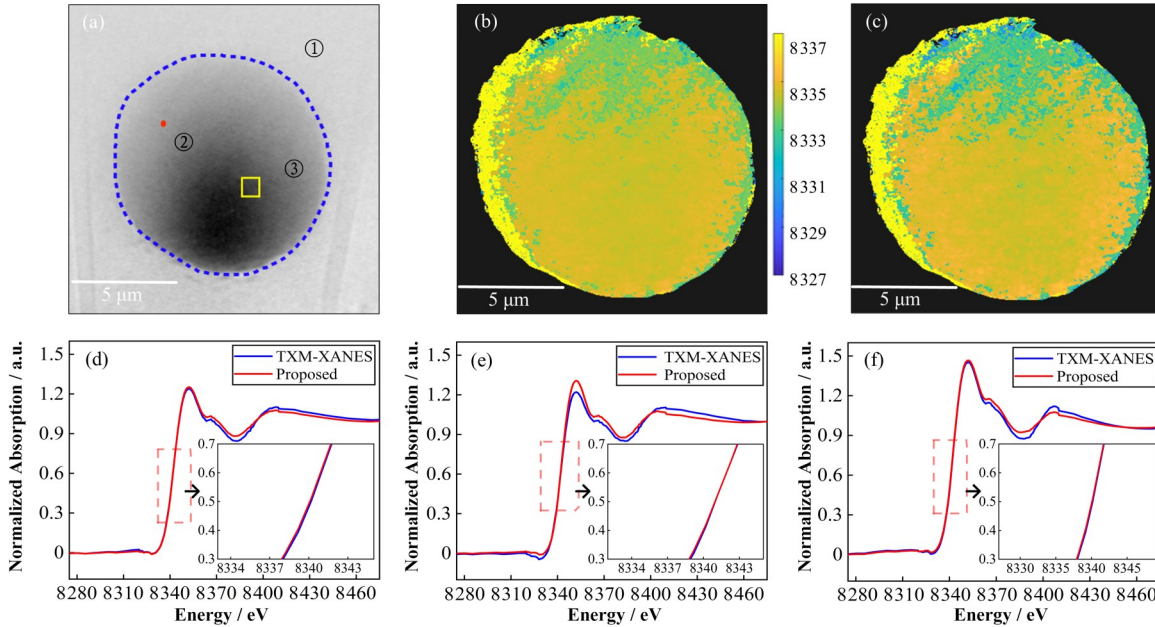


图7 循环后NCM811样品TXM-XANES实验结果 (a) TXM投影图, (b) 常规TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (c) 改进TXM-XANES方法获得二维能量分布图, (d) 区域①XANES谱, (e) 随机点②XANES谱, (f) 区域③XANES谱
Fig.7 Experimental results of TXM-XANES for cycled NCM811 particle sample
 (a) TXM projection, (b) 2D energy distribution map obtained by conventional TXM-XANES, (c) 2D energy distribution map obtained by improved TXM-XANES, XANES spectra of region ① (d), random points ② (e), and region ③ (f)

3.4 结果分析

随机抽取通过背景建模得到的5幅背景图像, 基于实际采集的背景图像计算SSIM和PSNR值, 结果如表1所示。5张图像的SSIM值分布在0.979~

0.986之间、PSNR分布在30~44之间。采集图像时存在采集条件和传输过程的不可控性, 故在部分图像数据中存在微弱失真, 但大部分试验结果的PSNR高于40 dB。结果表明根据本文提出的模型可以较为精确地预测全场纳米谱学成像背景图像。

表1 背景图像预测评价指标值
Table 1 Background-image prediction of evaluation index values

样品 Sample	评价指标 Evaluation index	抽取图像序列索引 Extracting image sequence indices				
		2	12	32	62	102
Ni 标样	SSIM	0.991	0.986	0.993	0.992	0.991
Ni standard sample	PSNR / dB	41.914	37.843	43.458	37.641	43.084
NiO 标样	SSIM	0.990	0.992	0.989	0.991	0.988
NiO standard sample	PSNR / dB	44.429	44.857	42.894	44.987	42.329
NCM811 pristine	SSIM	0.986	0.979	0.986	0.985	0.984
	PSNR / dB	33.580	36.374	31.414	30.708	32.362
NCM811 cycled	SSIM	0.993	0.988	0.979	0.990	0.992
	PSNR / dB	43.422	42.857	34.894	43.987	36.329

表2为采用改进的TXM-XANES方法得到的二维能量分布图像的SSIM和PSNR值,SSIM值分布在0.982~0.985之间,PSNR值均在41以上。结果表

明改进的TXM-XANES方法得到的二维能量分布图像与常规方法得到的图像基本一致。

表2 改进TXM-XANES方法二维能量分布图评价指标数据

Table 2 Improvement in evaluation index data of two-dimensional energy distribution diagram using TXM-XANES method

评价指标 Evaluation index	样品 Sample			
	Ni 标样 Ni standard sample	NiO 标样 NiO standard sample	NCM811 pristine	NCM811 cycled
SSIM	0.985	0.983	0.985	0.958
PSNR / dB	41.410	41.036	41.019	41.237

图8为改进的TXM-XANES方法得到的Ni/NiO标样及NCM811颗粒整体的XANES,通过对比吸收谱曲线可以实现对样品中Ni元素的价态进行定性

分析,结合二维能量分布图像可以得到样品中Ni元素化学态的空间分布,对推动材料科学等相关领域的研究具有重要的价值和意义。

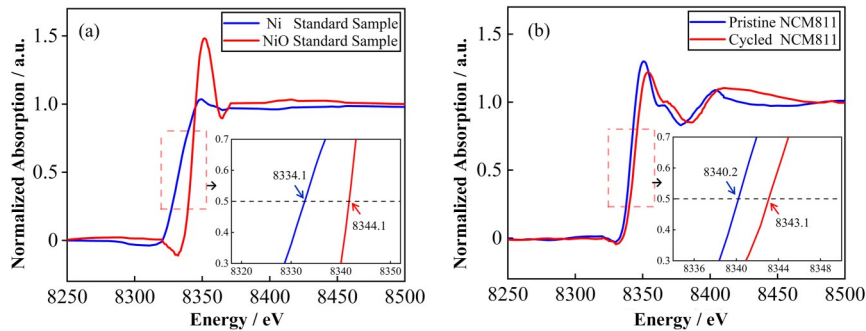


图8 Ni、NiO标样(a)和NCM811颗粒(b)两种方法获得的吸收谱线对比图

Fig.8 Comparison of spectra obtained by XANES method for Ni/NiO standard sample (a) and NCM811 particles (b)

很多应用场景对TXM-XANES成像的实时性要求较高,同时图像预测的速度是衡量方法适用性的重要指标。本次实验常规TXM-XANES采集数据时间为24 min,改进TXM-XANES数据采集时间为10 min,实验效率提升了64%。原始数据为像素尺寸为428×352的图像序列,基于CPU的背景建模时间为5 s。图像建模预测时间可线下进行,对TXM-XANES实验数据采集影响不大。

4 结语

TXM-XANES是一种先进的谱学成像技术,可获得样品化学态在纳米尺度上的空间分布信息。基于上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)纳米三维成像线站(BL18B),将高分辨率、穿透性强的硬X射线TXM成像方法与X射线吸收近边结构(XANES)方法结合,实现了TXM-XANES成像。针对目前存在的数据采集时间长,实验效率低的问题,本文通过采用机器学习建立像素

值与位置、颜色等相关特征之间复杂线性关系的模型,利用两张TXM-XANES背景图像进行全序列背景预测,实现了整个背景图像序列的快速预测。通过Ni/NiO标样和NCM811电池颗粒的TXM-XANES实验,验证了该方法的可行性。实验结果表明,相对于常规的TXM-XANES数据采集模式,该方法具有数据量少、采集时间短等优势,可显著提升TXM-XANES方法的实验效率。

作者贡献声明 邢彦军负责实验的设计、实验数据的收集、文章的起草和最终版本的修订;高若阳负责数据的整理、文章最终版本的修订;张玲负责文章最终版本的修订、项目的监督和管理;陶芬负责实验的设计、数据的整理;刘一负责最终版本的修订;邓彪负责研究的提出及设计、项目的监督和管理、最终版本的修订。

参考文献

- 陶芬, 张玲, 苏博, 等. 上海同步辐射光源纳米三维成像线站设计、研发及调试[J]. 光学学报, 2022, **42**(23): 245 - 251. DOI: [10.3788/AOS202242.2334001](https://doi.org/10.3788/AOS202242.2334001).
- TAO Fen, ZHANG Ling, SU Bo, *et al.* Design, development and commissioning of 3D nano image beamline at Shanghai synchrotron radiation facility[J]. Acta Optica Sinica, 2022, **42**(23): 245 - 251. DOI: [10.3788/AOS202242.2334001](https://doi.org/10.3788/AOS202242.2334001).
- 苏博, 陶芬, 李可, 等. 同步辐射纳米CT图像配准方法研究[J]. 物理学报, 2021, **70**(16): 53 - 67. DOI: [10.7498/aps.70.20210156](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210156).
- SU Bo, TAO Fen, LI Ke, *et al.* Image alignment for synchrotron radiation based X-ray nano-CT[J]. Acta Physica Sinica, 2021, **70**(16): 53 - 67. DOI: [10.7498/aps.70.20210156](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210156).
- Zhang L, Tao F, Wang J, *et al.* The 3D nanoimaging beamline at SSRF[J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, **34**(12): 201. DOI: [10.1007/s41365-023-01347-4](https://doi.org/10.1007/s41365-023-01347-4).
- Weker J N, Liu N, Misra S, *et al.* In-situ nanotomography and operando transmission X-ray microscopy of micron-sized Ge particles[J]. Energy & Environmental Science, 2014, **7**(8): 2771 - 2777. DOI: [10.1039/c4ee01384k](https://doi.org/10.1039/c4ee01384k).
- Yang Y, Xu Z R, Steiner J D, *et al.* Quantitative probing of the fast particle motion during the solidification of battery electrodes[J]. Applied Physics Letters, 2020, **116**(8): 081904. DOI: [10.1063/1.5144889](https://doi.org/10.1063/1.5144889).
- Li W J, Wang N, Chen J, *et al.* Quantitative study of interior nanostructure in hollow zinc oxide particles on the basis of nondestructive X-ray nanotomography[J]. Applied Physics Letters, 2009, **95**(5): 053108. DOI: [10.1063/1.3196250](https://doi.org/10.1063/1.3196250).
- Duan P Q, Bao H L, Li J, *et al.* In-situ high-energy-resolution X-ray absorption spectroscopy for UO₂ oxidation at SSRF[J]. Nuclear Science and Techniques, 2017, **28**: 2. DOI: [10.1007/s41365-016-0155-x](https://doi.org/10.1007/s41365-016-0155-x).
- Zhang M L, Wang L H, Zhang L L, *et al.* Influence of copper element distribution and speciation on the color of Chinese underglaze copper-red porcelain in the Yuan dynasty[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(7): 114. DOI: [10.1007/s41365-019-0630-2](https://doi.org/10.1007/s41365-019-0630-2).
- Meirer F, Weckhuysen B M. Spatial and temporal exploration of heterogeneous catalysts with synchrotron radiation[J]. Nature Reviews Materials, 2018, **3**(9): 324 - 340. DOI: [10.1038/s41578-018-0044-5](https://doi.org/10.1038/s41578-018-0044-5).
- 梅丙宝. 同步辐射高分辨XES和XAFS方法及其在电催化中的应用研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2021. DOI: [10.27585/d.cnki.gkshs.2021.000030](https://doi.org/10.27585/d.cnki.gkshs.2021.000030).
- MEI Bingbao. Synchrotron radiation high-energy-resolution XES and XAFS methods and their application in the research of electrocatalysis[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences), 2021. DOI: [10.27585/d.cnki.gkshs.2021.000030](https://doi.org/10.27585/d.cnki.gkshs.2021.000030).
- 袁静, 罗立强. 同步辐射微区X射线荧光和吸收谱技术在大气、土壤和动植物分析中的应用[J]. 核技术, 2014, **37**(8): 080101. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.080101](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.080101).
- YUAN Jing, LUO Liqiang. Synchrotron μ -XRF and XAFS in element distribution and speciation of air, soil and biological samples[J]. Nuclear Techniques, 2014, **37**(8): 080101. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.080101](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.080101).
- Su B, Gao R Y, Tao F, *et al.* Dual U-Net based feature map algorithm for automatic projection alignment of synchrotron nano-CT[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2022, **1040**: 167242. DOI: [10.1016/j.nima.2022.167242](https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.167242).
- Zhang L, Tao F, Du G H, *et al.* In-house design hard X-ray transmission microscope at SSRF[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2023, **1057**: 168781. DOI: [10.1016/j.nima.2023.168781](https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168781).
- 卫晨希. 基于X射线谱学成像技术的锂离子电池正极材料稳定性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.

- DOI: [10.27517/d.cnki.gzkju.2020.000211](https://doi.org/10.27517/d.cnki.gzkju.2020.000211).
WEI Chenxi. Research on stability of cathode materials of Li-ion battery based on X-ray spectro-microscopy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020. DOI: [10.27517/d.cnki.gzkju.2020.000211](https://doi.org/10.27517/d.cnki.gzkju.2020.000211).
- 15 Wei C X, Xia S H, Huang H, *et al.* Mesoscale battery science: the behavior of electrode particles caught on a multispectral X-ray camera[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, **51**(10): 2484 - 2492. DOI: [10.1021/acs.accounts.8b00123](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00123).
- 16 Guttmann P, Bittencourt C, Rehbein S, *et al.* Nanoscale spectroscopy with polarized X-rays by NEXAFS-TXM [J]. Nature Photonics, 2012, **6**(1): 25 - 29. DOI: [10.1038/nphoton.2011.268](https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.268).
- 17 王利光. 基于同步辐射技术对储钠/锂电极材料充放电特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
WANG Liguang. Study of charge and discharge properties for sodium/lithium storage materials via the synchrotron-based techniques[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- 18 Waychunas G A. Synchrotron radiation XANES spectroscopy of Ti in minerals: Effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption edge structure[J]. American Mineralogist, 1987, **72**(1 - 2): 89 - 101. DOI: [10.1016/0040-1951\(87\)90354-4](https://doi.org/10.1016/0040-1951(87)90354-4).
- 19 廖彬, 张陶, 于炯, 等. QPR-NN: 一种结合二次多项式回归与神经网络的推荐算法[J]. 西安交通大学学报, 2019, **53**(9): 79 - 87, 136. DOI: [10.7652/xjtuxb201909011](https://doi.org/10.7652/xjtuxb201909011).
LIAO Bin, ZHANG Tao, YU Jiong, *et al.* QPR-NN: a new recommendation algorithm combining quadric polynomial regression and neural network[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, **53**(9): 79 - 87, 136. DOI: [10.7652/xjtuxb201909011](https://doi.org/10.7652/xjtuxb201909011).
- 20 钟宝江, 陆志芳, 季家欢. 图像插值技术综述[J]. 数据采集与处理, 2016, **31**(6): 1083 - 1096. DOI: [10.16337/j.1004-9037.2016.06.002](https://doi.org/10.16337/j.1004-9037.2016.06.002).
ZHONG Baojiang, LU Zhifang, JI Jiahuan. Review on image interpolation techniques[J]. Journal of Data Acquisition and Processing, 2016, **31**(6): 1083 - 1096. DOI: [10.16337/j.1004-9037.2016.06.002](https://doi.org/10.16337/j.1004-9037.2016.06.002).
- 21 黄元忠, 廖小华, 卢庆华. 结合双线性插值与局部均值的红外图像插值算法[J]. 计算技术与自动化, 2020, **39**(2): 133 - 137. DOI: [10.16339/j.cnki.jsjsydh.202002027](https://doi.org/10.16339/j.cnki.jsjsydh.202002027).
HUANG Yuanzhong, LIAO Xiaohua, LU Qinghua. Infrared images interpolation algorithm combining bilinear interpolation and local mean[J]. Computing Technology and Automation, 2020, **39**(2): 133 - 137. DOI: [10.16339/j.cnki.jsjsydh.202002027](https://doi.org/10.16339/j.cnki.jsjsydh.202002027).
- 22 Liu Y J, Meirer F, Williams P A, *et al.* TXM-Wizard: a program for advanced data collection and evaluation in full-field transmission X-ray microscopy[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2012, **19**(Pt 2): 281 - 287. DOI: [10.1107/S0909049511049144](https://doi.org/10.1107/S0909049511049144).
- 23 佟雨兵, 张其善, 祁云平. 基于PSNR与SSIM联合的图像质量评价模型[J]. 中国图象图形学报, 2006, **11**(12): 1758 - 1763. DOI: [10.1016/S0379-4172\(06\)60085-1](https://doi.org/10.1016/S0379-4172(06)60085-1).
TONG Yubing, ZHANG Qishan, QI Yunping. Image quality assessing by combining PSNR with SSIM[J]. Journal of Image and Graphics, 2006, **11**(12): 1758 - 1763. DOI: [10.1016/S0379-4172\(06\)60085-1](https://doi.org/10.1016/S0379-4172(06)60085-1).
- 24 Wang Z, Bovik A C, Sheikh H R, *et al.* Image quality assessment: from error visibility to structural similarity[J]. IEEE Transactions on Image Processing: a Publication of the IEEE Signal Processing Society, 2004, **13**(4): 600 - 612. DOI: [10.1109/tip.2003.819861](https://doi.org/10.1109/tip.2003.819861).