

DISS. ETH NO. 28305

Sparse Synthesis for Hyperdimensional Ptychographic Tomography

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
ZIRUI GAO

M.Sc., ETH Zurich

born on 05.04.1996

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Marco F. M. Stampanoni
Dr. Manuel Guizar-Sicairos
Prof. Dr. Chris Jacobsen
Prof. Dr. Yukio Takahashi

2022

Abstract

Since the first demonstration of X-ray computed tomography in 1971, it has become an essential diagnostic tool in modern medicine and a key investigative method in material research. The high penetration and non-destructive imaging capability of X-rays allows computed tomography techniques to probe the interior structure of materials in three-dimensions with a previously unfathomable level of detail. Moreover, continuous developments in X-ray computed tomography have led to various improvements and modifications that increase its speed, quality, or widen its application to diverse research fields. On the other hand, technological advancements also bring higher demands on imaging techniques. In order to better understand the fundamental links between structure, composition, and function of complex systems and materials, from living organisms to industrial catalysts, there is often a need for a further level of information beyond static 3D images. This need can be fulfilled by extending computed tomography to higher than three dimensions to resolve properties such as dynamic processes or chemical compositions. As demonstrated in this thesis, these properties are critical to the durability and efficiency of functional materials in various applications, including catalysis, energy conversion, and energy storage. Advancing our understanding of these materials is key to further developments of the related technologies.

Presented in this thesis are works on some of the most representative cases of hyperdimensional tomography: tomographic spectroscopy and dynamic tomography. In particular, these works include novel methodologies that are focused on solving the most critical limitation for hyperdimensional imaging, which is the long acquisition time when aiming for higher spatial, spectral, and temporal resolution. Over three studies, this thesis showcases how a combination of tomographic acquisition and reconstruction processes utilizing sparse synthesis can significantly alleviate this limitation. By leveraging the correlations and continuities in hyper-dimensional imaging, which arise from sample properties and experimental conditions, novel sparse acquisition strategies are developed and demonstrated. These approaches reduce the measurement time by more than one order of magnitude compared to conventional methods, while specialized reconstruction methods are further introduced to avoid any loss of spatial resolution. The presented methods were demonstrated on samples of industrial catalysts, fuel cell membranes, and *operando* lithium battery cells. These methods were able to obtain chemical-state information of the catalysts with 8 times faster imaging speed, and time-resolved structural details of the dynamic systems with up to 40 times higher temporal resolution, compared to conventional approaches. The results provide highly valuable information for understanding the properties or mechanisms of the investigated materials, as well as insights towards improving their design and performance.

Chapters 1 and 2 of this thesis include a brief introduction on (i) X-ray imaging techniques, especially X-ray ptychography, which is the imaging technique used in all included works, (ii) X-ray computed tomography and (iii) hyperdimensional tomography. Following in Chapter 3, X-ray linear polarization-dependent spectroscopic ptychography is demonstrated for crystal grain characterization of polycrystalline materials. The approach serves as an essential step towards ptychographic vector tomography, which also constitutes a type of hyperdimensional tomography. In Chapters 4 to 6, the methodological concepts and experimental realization of sparse hyperdimensional tomography are presented for three case studies. These include (i) hyperspectral nanotomography for chemical state speciation of pristine and industrially used vanadium phosphorous oxide (VPO) catalysts in Chapter 4, (ii) dynamic nanotomography to resolve the controlled hydration process of hydrogen fuel-cell catalyst in Chapter 5, and (iii) *operando* nanoscale laminography imaging of structural changes of cathode particles in solid-state lithium battery cells in Chapter 6. Altogether, these works provide a basis for hyperdimensional imaging utilizing sparsity and demonstrate its potential in a wide variety of applications of material characterization studies.

Zusammenfassung

Röntgen-Computertomografie gehört zum unverzichtbaren Repertoire der medizinischen Diagnosetools und zu einer wichtigen Untersuchungsmethode der Materialforschung. Die hohe Eindringtiefe von Röntgenstrahlen ermöglicht es Computertomografiertechniken, die innere Struktur von Materialien in drei Dimensionen abzubilden. Seit seiner Demonstration im Jahr 1971 hat sich diese Technik stets weiterentwickelt, insbesondere im Hinblick auf Bildqualität, und Aufnahmegeschwindigkeit, woraufhin sich Relevanz und Anwendungsgebiet stets ausgeweitet haben. Auf der anderen Seite stellt der technologische Fortschritt moderne bildgebende Verfahren auch vor neue Herausforderungen. Um die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Struktur, Zusammensetzung und Funktion komplexer Systeme und Materialien, von lebenden Organismen bis hin zu industriellen Katalysatoren besser zu verstehen, ist häufig eine weitere Informationsebene erforderlich, die die statische 3-D-Bildgebung der regulären Tomografie komplementiert. Dies ist nötig, um zum Beispiel zeitaufgelöst dynamische Prozesse oder die lokale chemische Zusammensetzung der untersuchten Materialien zu verstehen. Wie später gezeigt wird, sind diese Prozesse entscheidend für die Haltbarkeit und Effizienz von Materialien aus diversen Anwendungsbereichen, einschließlich der Katalyse, Energieumwandlung und Energiespeicherung. Die Verbesserung unseres Verständnisses dieser Materialien ist der Schlüssel zur Weiterentwicklung der verwandten Technologien.

In dieser Dissertation werden multiple Arbeiten und neu entwickelte Methoden der hyperdimensionalen Tomografie vorgestellt. Speziell bezüglich der spektroskopischen und dynamischen Tomografie. Diese erweitern die Röntgen-Computertomografie um eine chemische oder zeitliche informationsebene bzw Dimension. Im Fokus stehen hier neue Konzepte, die sich auf die Lösung der kritischsten Einschränkung der hyperdimensionalen Tomografie konzentrieren, die langen Aufnahmezeiten, insbesondere wenn eine hohe räumliche wie auch zeitliche bzw. spektrale Auflösung angestrebt wird. Anhand drei verschiedener Systeme wird gezeigt wie eine Kombination von tomographischen Aufnahme- und Rekonstruktionsverfahren unter Verwendung eines sparsity Ansatzes diese Einschränkung deutlich reduzieren kann. Unter Ausnutzung der Korrelationen und Kontinuitäten in der hyperdimensionalen Bildgebung, die sich aus den Eigenschaften der Probe und den experimentellen Bedingungen ergeben, werden neuartige Messstrategien entwickelt und demonstriert. Diese Ansätze reduzieren die Messzeit um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu konventionellen Methoden, beruhen gleichzeitig aber auf speziellen Rekonstruktionsansätzen, welche sicherstellen dass die räumliche Auflösung erhalten bleibt. Die vorgestellten Methoden wurden an Proben von industriellen Katalysatoren, Brennstoffzellen-Membranen und Lithiumbatterien demonstriert. Die mit dem Ansatz erzielten Ergebnisse liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren, wobei die Bildgebungsgeschwindigkeit 8x schneller ist als mit

konventionellen Methoden. Für die Messungen der dynamischen Systeme zeigt sich, dass die Ergebnisse der Strukturcharakterisierung eine bis zu 40x höhere zeitliche Auflösung haben im Vergleich zu herkömmlichen Ansätzen, wobei die hohe räumliche Auflösung für alle Zeitschritte erhalten bleibt. Die Ergebnisse liefern wertvolle Informationen um das Verständnis über Funktionalität und dynamische Prozesse in allen 3 Systemen zu vertiefen, welches in Zukunft zur Verbesserung ihres Designs und ihrer Leistung führen könnte.

Die Kapitel 1 und 2 dieser Dissertation enthalten eine kurze Einführung in (i) bildgebende Röntgenverfahren, insbesondere der Röntgen-Ptychographie, die in allen Arbeiten als bildgebendes Verfahren verwendet wird, (ii) Röntgen-Computertomographie und (iii) hyperdimensionale Tomographie. In Kapitel 3 wird ein Ansatz zur linear polarisations-abhängigen Röntgen-Ptychographie vorgestellt. Der Ansatz ist ein wesentlicher Schritt in Richtung der ptychografischen linearen dichroitischen Vektortomografie, einer dritten Art hyperdimensionaler Tomografie, die eine mikrostrukturelle Charakterisierung von kristallinen Materialien ermöglicht. In den Kapiteln 4 bis 6 werden methodische Konzepte zur experimentellen Umsetzung der hyperdimensionalen Tomographie mit dem sparsity Konzept anhand von drei Fallstudien vorgestellt. Kapitel 4 stellt anhand der Untersuchung von industriellen Vanadium-Phosphor-Oxid (VPO)-Katalysatoren quantitative hyperspektrale Nanotomografie vor. Kapitel 5 realisiert eine Form der dynamischen Nanotomografie zur Auflösung des Hydratationsprozesses eines Wasserstoff-Brennstoffzellen-Katalysators. Kapitel 6 verwirklicht Operando-Laminographie um die strukturelle Entwicklung von Kathodenpartikeln in zwei Festkörper-Lithiumbatterien zu untersuchen. Insgesamt bieten diese Arbeiten eine Grundlage von multidimensionaler Computertomografie unter Verwendung von sparsity Konzepten. Ihr Potenzial wird anhand von verschiedenen Anwendungsbeispielen zur Materialcharakterisierung demonstriert.