



探讨面向能源电化学的新一代表征方法 ——从工况表征到人工智能

乔羽^{1,2†}, 胡仁^{1†}, 谷宇^{1,2}, 汤富杰², 罗思恒¹, 张海棠¹, 田景华², 程俊^{1,2}, 田中群^{1,2*}

1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

2. 福建省能源材料科学与技术创新(嘉庚)实验室, 厦门 361005

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

收稿日期: 2023-11-23; 接受日期: 2023-12-28; 网络版发表日期: 2024-01-08

国家重点基础研究发展规划(编号: 2015CB932300)和国家自然科学基金(编号: 29233071, 21727807, 21991131, 22021001)资助项目

摘要 电化学科学与技术在新能源等领域扮演着日益重要的角色且面临巨大挑战, 传统的原位和非原位表征方法难以满足具有大流量、高密度且动态变化的传荷、传能和传质的大型电化学能源器件的需求, 无法全面获取有关各类界面结构与过程的能(量)–时(间)–空(间)相关信息。本文在讨论谱学电化学发展脉络和分析非原位、原位和工况三类表征的本质性区别的基础上, 展望面向新型电化学能源器件/系统的新一代工况表征实验和理论方法, 建议着重发展可实时检测关键反应中间物/产物的谱学和传感技术, 全面跟踪各个界面和体相的动态变化特别是它们之间的耦合与串扰, 进而解析整个系统内相互关联的复杂机制; 强调能源器件工况表征技术进一步与兴起的人工智能技术优势互补, 将实现各类工况表征和检测模块与器件的工况调控部分的系统结合。通过人工智能辅助, 快速获取并分析工况表征数据后及时反馈至器件/系统的控制中心后做出调控工作参数决定, 实现器件在工况下的检测–解析–控制的全闭环模式。基于人工智能驱动, 将原本数个分立且耗时低效的操作模块有机地合为一体, 不仅可优化系统和获取大量数据, 而且有望指导生成全新的电化学能源器件, 发展为未来研究范式, 为发展能源电化学、化学测量学和界面科学乃至建立系统电化学等新方向提供新途径。

关键词 能源电化学, 谱学电化学, 工况检测, 人工智能, 系统电化学

1 引言

在新能源的重大需求和迅猛发展背景下, 电化学科学与技术能源及相关领域扮演着日益重要的角色, 电解(例如制氢、氯碱、铝等)、燃料电池、动力电池、储能电池等电化学能源器件要求达到很高的工

作电流密度(如超过 1 A cm^{-2}), 远偏离电化学平衡态(如超电势超过 0.7 V)。这些器件的工作运行涉及在多种带电界面(如固–液、固–固、固–液–气)进行强烈的传荷、传能和/或传质过程(也可描述为强大的能量流和物质流的串联或串并联耦合过程)。其能量转化效率、电化学反应路径、工作失效和安全机制往往取决

引用格式: Qiao Y, Hu R, Gu Y, Tang FJ, Luo SH, Zhang HT, Tian JH, Cheng J, Tian ZQ. Exploring new generation of characterization approaches for energy electrochemistry—from *operando* to artificial intelligence. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 338–352, doi: 10.1360/SSC-2023-0222

于每个界面的动态结构和过程, 难以用传统电化学所用的略偏离平衡态的界面模型描述和理论分析. 亟待发展新一代的界面电化学的表征方法, 方可深入探究其复杂机理和剖析关键反应产物, 进而指导相关能源器件的优化和推动界面科学技术的创新发展.

面向能源需求的电化学技术和产业需用全链条的视野关注原料、材料、器件、应用四个层次的问题. “料-材-器-用”四个层次及其关联环节都与测试紧密相关. 通常需要对原料、材料和器件进行纯度、缺陷、性能等的全方位表征分析. 有些研究仅从材料的角度来考虑问题, 基于新材料构建器件后, 直接进行性能测试, 若性能不佳, 则返回改变和调整材料组成和结构, 并再次组装器件测试性能. 如此“制备材料/构筑器件-性能测试与调控”二元往复的研究方法看似简单, 但试错模式导致时间、人力和物力成本巨大, 更难以高效实现高性能目标和可持续创新发展. 因此, 在二元为主的体系中加入表征/机理的环节, 进而形成如图1所示“制备材料/构筑器件-性能测试与调控-表征解释/认知机理”三元循环而实现高效的螺旋式提升, 这对于系统研究前所未有复杂的能源电化学体系是非常必要的. 而在表征环节中, 相比较于各类材料的本体和本征物性表征, 各种微观和动态界面表征是重中之重.

《科学》杂志在2021年发行了《125个科学问题—探索与发现》增刊, 所公布的125个最具挑战性的科学问题涵盖了9个化学领域和3个能源领域的前沿科学问题, 其中多个问题与能源电化学紧密相关, 例如, 如何在微观层面测量界面现象? 能量存储的未来是怎样的? 人工智能(AI)会重新定义化学的未来吗? 氢能的

未来是怎样的? 本文也将围绕着这些重大前沿科学问题展开.

2 电化学界面微观表征方法

“如何在微观层面测量界面现象”的问题是电化学学科的一个长期基本核心问题. 经典的电极/电解质界面中, 常见的电极材料有金属、半导体、碳、导电聚合物等电子导体或离子导体材料, 其表面也可进一步修饰有机或无机物或形成了膜和活性位或缺陷位; 常见的电解质有液态和固态形式. 电极/电解质界面是汇聚了各种物质、外场作用、反应和过程的场所, 如物种的迁移、扩散、吸附、传荷反应和新相形成, 等等. 只有深入到分子、原子的微观层次去表征和研究, 才能揭示这些各因素交集的复杂过程机理, 并解决在电化学器件中各类界面所带来的技术和工程问题. 因此, 人们努力引进一系列具有很高的能量、空间和时间分辨能力的谱学技术, 从分子、原子乃至电子结构和自旋的水平表征微观界面的结构和过程, 进而发展出迄今兴盛不衰的谱学电化学学科与技术.

谱学技术基本上是采用“激励-响应-检测”的模式. 用来激励待测电极表界面的有光子、电子、原子、离子束等, 也有引入尖锐的金属或半导体材料为实体探针, 它们和界面相互作用后(即得到检测物质的“响应”)可能改变了自身的能量、方向, 或者转变成另外一种形式, 检测、传感、分析这些变化可以得到和界面相关的各种微观信息. 在探讨面向能源电化学的新一代表征方法之前, 有必要回顾谱学电化学的起点和发展脉络.

自19世纪逐渐发展的传统电化学研究方法主要是通过电信号作为激励和检测手段, 利用电流、电位和电荷的精确测量(例如循环伏安、计时电位、交流阻抗等)研究电化学界面, 但其所基于的电信号激励和检测方法不具有表征界面的具体分子及其细节的能力, 特别是对于复杂的多物种体系, 电化学方法仅可提供电极反应的各种电信息的总和, 难以准确地鉴别电极上的各类反应物、中间物和产物, 引入在此方面更具优势的其它技术势在必行. 建立谱学电化学各类原位技术的时间简表及主要贡献者如表1所示^[1]. 从20世纪50年代末, 人们开始探索用谱学方法(如电子自旋共振^[2])来原位研究电化学反应产生的物种. 在60年代,

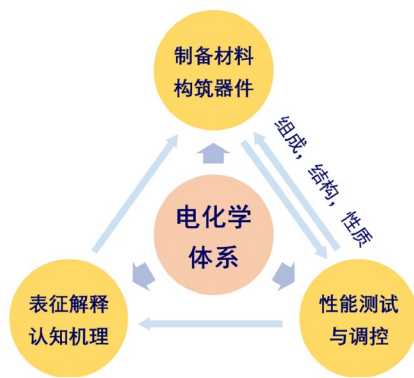


图1 电化学体系的二元和三元研究模式 (网络版彩图)

Figure 1 The typical binary and ternary research modes of electrochemical systems (color online).

表 1 建立原位谱学电化学技术的简表^[1]

Table 1 Invention and pioneers of *in-situ* spectro-electrochemistry techniques [1]

Time	Spectro-electrochemistry techniques	Pioneer
1959	Electron-spin resonance	A. H. Maki ^[2]
1963	Ellipsometry	J. O' M. Bockris ^[3]
1964	UV-Vis absorption	T. Kuwana ^[4]
1966	Optical reflectance	J. Feinleib ^[5] D. F. A. Koch ^[6]
1966	Internal reflection infrared spectroscopy	H. B. Mark ^[7]
1968	Fluorescence spectroscopy	C. N. Reilly ^[8]
1970	Mössbauer spectroscopy	J. O'M. Bockris ^[9]
1973	Mass spectroscopy	S. Bruckenstein ^[10]
1973	Raman scattering	M. Fleischmann ^[11]
1975	Nuclear Magnetic Resonance	J. A. Richards ^[12]
1979	Neutron diffraction	C. Riekel ^[13]
1980	External reflection infrared spectroscopy	A. Bewick ^[14]
1983	X-ray diffraction	M. Fleischmann ^[15]
1983	Extended X-ray absorption fine structure	M. Kuriyama ^[16]
1988	Scanning probe microscopy	A. J. Bard ^[17] , K. Itaya ^[18] , D. M. Kolb ^[19] , H. Siegenthaler ^[20] ,
1986	Rutherford backscattering spectroscopy	R. Kötz ^[21]
1990	Sum frequency generation	A. Tadjeddine ^[22]

人们尝试将几种相对简单的光谱技术用于界面表征研究, 到70~80年代则全面兴起谱学电化学方法。

应当指出, 英国皇家化学会于1973年主办的以“电化学反应中间物种”为主题的法拉第讨论会(Faraday Discuss. Chem. Soc.)是在电化学历史上具有里程碑意义的一次会议。出席讨论会的著名科学家包括 J. O'M. Bockris, B. Conway, E. Yeager, H. Gerischer, R. Parsons, M. Fleischmann和A. J. Bard 等。与会者从方法学的角度, 深入讨论如何全面认识电化学体系, 特别是电化学界面组成和反应过程与机理, 会议的聚焦点之一是如何引入光来调控和表征电化学过程, 进而推进了电极过程动力学, 并奠定了谱学电化学、光电化学、单晶电化学等数个电化学重要研究方向。

上世纪90年代以来的三十年, 随着仪器性能(特别是检测灵敏度)的不断提高和新技术的引进以及更强光源(包括同步辐射、量子级联和自由电子激光等)的发明不断拓展其研究对象和知识边界, 谱学电化学已成为在分子(原子)水平上原位表征和研究电化学体系的最重要手段, 推动电化学研究由宏观到微观、由经

验及唯象到非唯象、由统计平均到单分子(原子)水平。2021年出版的《谱学电化学》^[1]一书较系统地介绍了谱学电化学研究现状和各类技术的实验和理论细节。

总之, 经过半个多世纪的发展, 已建立和发展了几十种表征分析方法。但是, 电化学体系众多且应用面广(如能源、材料、生命、医学、信息、环境等), 即便同一个领域, 各类体系及其需求也是错综复杂, 例如, 在研究电池的实际体系时, 都牵涉到关于“料-材-器-用”不同级别和不同方面的各类问题, 需要针对性地采用不同的研究技术。针对性地选择合适的表征方法及其联用技术, 方可有效地获得重要和关键的微观信息。故有必要进一步对表征分析方法进行科学的分级分类归纳, 并设立谱学电化学研究中的两个基本判据。

2.1 谱学电化学的四大类技术

基于激励-检测模式, 我们基本可以将众多的谱学电化学技术分为电磁波、探针和粒子三大类。电磁波类涵盖的激励源包括微波、红外、可见光、紫外到伽马射线等。扫描微探针类包括扫描隧道显微镜

(STM)、原子力显微镜(AFM)和扫描电化学显微镜(SECM)等. 粒子类包括中子、电子、离子等作为激励源的检测. 此外, 基于直接对电化学反应物、中间物和产物的质量进行分析的模式, 例如质谱方法, 是第四大类技术(图2)^[1].

这四类技术中的每一大类都有其自身特点, 在研究中, 应留意每一类、每一种技术的特色以便合理运用. 例如: 电磁波方法涵盖了核磁、微波直到伽马射线, 其频率、波长跨越了约18个数量级. 在这18个数量级中, 应该选用哪一段波长, 关注哪方面的信息, 研究需要高能量分辨还是空间分辨? 这些问题导向需要对谱学技术和方法学有很深的理解和全面的认识, 相关的选择才会游刃有余. 例如, 如果需要满足高空间分辨的需求, 则可以选择像X射线这一类的高频方法^[23]. 可以运用X射线衍射^[24-26]、X射线吸收近边结构分析技术^[27,28]等来明确原子之间的距离和共价环境. 而针对具有多样相互作用的各类界面物种的结构研究, 则需要能量分辨率较高, 对微环境、微结构的轻微变化有很好响应的振动光谱(包括红外、拉曼光谱、和频光谱等)^[29-32]甚至核磁^[33,34]等技术, 乃至针对性选择合适的联用手段. 与此同时, 科学家仍在不断拓展这些检测技术的潜力, 例如: 在真空条件下工作的电子束技术通常不能穿越液层到达电极表面, 而以超薄材料或石墨烯等二维材料作为入射窗口的超薄电解液层电化学池的设计发明已推进透射电镜和扫描电镜成

为可原位表征电化学界面的极高空间分辨技术^[35,36].

2.2 选择谱学技术的两个基本判据

首个基本判据是分辨率, 进一步可分为能量分辨、空间分辨和时间分辨三大类. 以复杂的能源电化学界面为例, 其组分多样复杂且表面活性位结构各异, 不仅要区分界面里的不同物种, 还要辨别直接作用于电极表面或接近表面的同一物种, 这要求足够高的能量分辨(谱学分辨率); 若无足够高的空间分辨, 则无法探测到电极表面的结构缺陷、嵌入的杂质原子、吸附和反应活性位; 高时间分辨可揭示表界面的演变和分布动态过程, 包括纵向三维空间的运动、电极表面二维横向的扩散和移动、以及反应中间物的动态转化过程等.

第二个基本判据是检测灵敏度. 拥有足够的表界面灵敏度是所有检测方法的前提. 在很大程度上, 研究的目标体系越复杂, 对于检测和表征方法的灵敏度提升就越困难. 各类电化学界面无疑具有很高的复杂程度和数量极少的待测反应物、中间物和产物, 如何对其进行高灵敏度的检测始终存在巨大挑战, 因此, 针对不同被研究的界面结构和过程的特点, 特别是不同谱学技术差异巨大的分辨率和灵敏度, 亟待全面理性设计检测方法或优势互补的联用技术, 以便获得最丰富且有用的微观信息. 这便是“如何在微观层面测量界面现象”成为125个科技界最具挑战性的科学问题之一的主要原因.

2.3 能源电化学的表征需求

真实的电化学能源器件所涉及的微观表界面问题远比书本上和想象中更具多样、复杂和系统性. 以我们常见的氢氧燃料电池为例: 总反应是氧气与氢气反应, 生成水并释放电能($O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + \text{电能}$), 看似简单反应. 实际上, 在电化学阴极反应过程中($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$), 反应物和产物包含了气体、质子、电子和液体四大类物质. 所以整个阴极反应和物质输运包含了四类相关通道, 其中任何一类传荷和传质通道的滞后都会影响整个反应进程, 因此是个挑战性很大的研究体系. 早在十九世纪30年代就已经发明了燃料电池, 但至今基于燃料电池的电动汽车用量仍非常有限. 研究实际体系中错综复杂的表界面问题和多尺度体系的表征技术的缺乏是燃料电池发展和推广

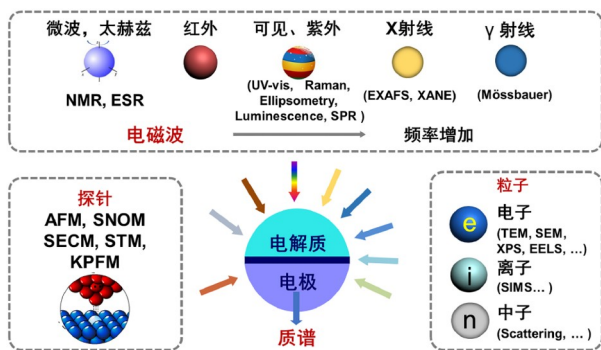


图2 针对电极/电解质界面的四大类谱学电化学技术示意图: 基于激励-检测手段的三大类谱学电化学技术包括电磁波、探针、粒子类等, 可直接对电化学反应的物种进行检测的质谱则归属于第四类技术^[1] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic of four types of spectro-electrochemistry techniques for electrode/electrolyte interface: the electromagnetic waves, the probes, the particles, and mass spectroscopy categories^[1] (color online).

的瓶颈之一。

当前能源电化学和相关的谱学电化学已呈现日益紧密关联的二大发展趋势: 一方面是基于新能源的重大需求, 特别是强烈的技术牵引, 迫切需要推出更大能量/功率型同时也更安全的电化学能源器件。对新一代电化学能源器件(如电解制氢等)提出前所未有的技术要求, 例如, 工作电流密度超 1 A cm^{-2} , 工作寿命超6万小时, 电解池能耗小于产标方氢气小于4度电, 单电芯面积超 1 m^2 等。这些高效节能器件的运行取决于固-液、固-固、固-液-气多类界面的传荷/传能/传质的串联或串并联耦合动态过程。这些众多问题的关联和复杂程度远超出现有书本中的理论知识和物理化学图像, 难以用电化学所常用的略偏离平衡态的简单界面模型描述和理论分析, 亟待发展新的表征方法, 方可深入探究其复杂机理和指导新一代能源器件的创制。

另一趋势是发展更精准的实验和理论来研究这些实际情况下遇到的复杂问题, 不断向单原子尺度及其微观环境调控等方面精进。例如, 对于单原子电催化整个体系的精准度的把握以及调控度也在大幅提升。其对应的理论也在演化: 从密度泛函理论(DFT), 到DFT+分子动力学(MD), 再到DFT+MD+AI。除了经济性(如贵金属使用效率)得到提升等, 这个过程还体现物质科学层面的理论研究模式的发展和演化, 逐渐拓展和形成双原子、单团簇等新的模型和研究领域。单原子电催化的发展给谱学电化学表征带来极大挑战。因为单原子体系包含了金属原子(部分带电原子)与其配位层, 甚至更大配位基底层之间的复杂关系, 需要对这些不同层级的相互作用进行全方位和全过程的了解。在人们的不断努力下, 一些谱学电化学技术已经逐渐满足针对复杂配位环境和相互作用的观测和表征, 为解决不同问题、设计不同特征的材料提供重要的参考和依据。这二大发展趋势密切相关, 今后很有必要从全局的角度来审视和用系统方法来指导解决新一代电化学能源器件所面临的系统性问题。

由此可见, 电化学能源器件和系统包括原子、分子、团簇、粒子、电极、电解质、组件、电芯到系统等多尺度, 且涵盖能量、空间和时间等多维度, 建立可解决真问题和真解决问题的表征方法与技术至关重要^[37-39], 其依赖于非原位、原位和工况三大表征模式。

3 从非原位、原位表征到工况表征

3.1 非原位与原位表征

当前针对电化学体系的研究有非原位(*ex-situ*)和原位(*in-situ*)两种常用的表征方法(图3)。非原位方法要中断电化学体系(如电极或者电池、电解池、电镀池, 等)的工作状态后, 拆解取出某个电极或组件进行研究。原位方法通常是选用某个膜(电极)为主要研究对象, 在一定的电化学控制条件下进行研究。非原位与原位这两种方法的差别, 可以用一个比较形象的比喻来描述: 非原位方法, 就像研究捞出水而死去的鱼。无需施加或输出电压并对器件(鱼)进行拆解剖析, 便可格外精细地分析器件(鱼)的内部细节, 但是电化学界面结构因脱离电化学控制而发生显著变化。而原位方法就像是研究活鱼, 即在一个活动状态下进行表征和研究。

在电化学调制下的原位表征有时可颠覆通过非原位表征获得的认知。以Cu-N-C单原子催化剂催化碱性条件下氧还原反应的表征为例, 以往基于对电催化剂静态结构(非原位)解析获得的活性中心一直存在争议, 因而, 王爱琴等尝试进一步结合原位方法来获得更可靠的构效关系, 以揭示和正确理解其催化反应过程。非原位的结构表征显示电化学反应前后催化剂结构保持一致(Cu-N_4), 而原位X射线吸收谱(XAS)揭示氧还原过程中 Cu-N_4 结构发生可逆动态演化: $\text{Cu-N}_4 \leftrightarrow \text{Cu-N}_3 \leftrightarrow \text{Cu-N}_2\text{-OH}$ 。获得结构演变原位监测数据之后, 对整个机理的认识就与之前围绕 Cu-N_4 的思考有很大区别。基于这一认识, 提出了Cu-N-C催化碱性氧还原反应的动态机制: $\text{Cu}^{2+}\text{-N}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+\text{-N}_3 + \text{N-H} + \text{OH}^-$ ^[40]。此例可深刻指出: 要正确揭示新材料的电化学反应机理, 需要深入到原子级别的细节, 特别是在原

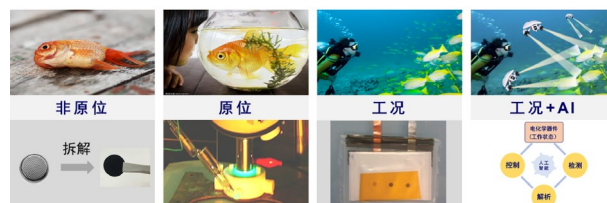


图3 电化学界面的非原位、原位、工况和未来的“工况+AI”表征模式示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic of *ex-situ*, *in-situ*, *operando* and future *operando* + AI characterization modes for electrochemical interfaces/interphases (color online).

位条件下来表征和捕捉真实细节尤为关键。

对于更复杂的能源电化学体系, 原位表征更为重要。以锂离子电池为例, 我们需要了解锂离子如何脱出/嵌入正极材料的晶体结构框架, 以及锂离子在电解液中是如何逼近电极并且在电极表面实现溶剂化和去溶剂化等过程^[41,42]。这些复杂过程与电极材料中原子、电子的结构, 能带关系, 表面态, 还有电解液中分子、离子的溶剂化构型等都是连为一体的。静态的、单一的非原位表征难以揭示这些相互关联的问题。此外, 在这些复杂的电极/电解液表界面过程中还可能存在难以避免的副反应, 如在电池充放电过程中(尤其是化成过程中)产生的气体产物。若得不到有效控制, 这些副反应会极大影响整个电池的寿命和容量。因此, 为了全方位、多角度的检测、传感和分析电极结构变化和表界面反应过程, 非原位的检测(如电镜检测形貌等)是远远不够的, 人们深刻地意识到, 有必要引入许多原位和工况的表征方法及联用系统(包括振动光谱、XRD、气相质谱的联用系统), 共同应用到该体系中, 才能收获更加准确和全面的信息^[43,44]。

对于面向新能源的大型电化学能源器件, 具有大流量、高密度且动态变化的传荷、传能、传质和流场分布不均的特点和难点, 绝大多数的非原位或原位表征技术难以研究其真实服役状态, 众多发表在高水平期刊上的所谓新材料和表征的好结果基本上无法推向产业化或给企业的实际生产带来实质性的改进效果, 造成科研与产业两张皮的局面。故很有必要在目前主流的非原位和原位表征技术的基础上, 进一步提升至更加贴近实际应用和产品的层次, 搭建起连接科研与产业的桥梁。要在真实器件的工作状况下进行表征, 以获得更为真实、全面和有益的信息, 挑战性和重要性皆极大, 该方向应引起更大的重视和投入^[45]。

3.2 工况表征

当聚焦在“料-材-器-用”的“器”和“用”的层次时, 需要考虑如何认知电化学能源器件在服役过程中的复杂界面体系。被表征对象处于真实或接近真实服役工作状态下的表征被称之为工况(*operando*)表征, 它是不同于非原位、原位的第三类表征方法。

特别要指出, 由于“工况”一词仅在近年逐渐使用, 科技界对该词的理解尚存在偏差, 需促进在科技界内部以及产业界尽快达到共识。当前在谱学电化学表征

论文和科技报告里, 经常出现将原位和工况混淆的情况, 不少人以为, 只要在电化学控制条件下的表征研究皆可笼统地表述为“工况”。实际上, 原位和工况是两种很不相同的表征研究模式。原位研究往往专注于研究电化学器件里使用的某一部分(如电极、膜或电解质材料, 或电极-电解质界面)的问题, 将此作为研究的主要对象(如工作电极)。通过设计最方便采集谱学信号的电解池, 再配上相应合适的对电极(经常采用环绕在工作电极周边的环电极形式)和参比电极而形成三电极体系, 在电化学条件控制下采集原位的谱学信号(见图4左图)。显而易见, 原位表征研究定位于以研究者为主体和容易实现谱学技术检测为目标, 扭曲了真实器件的其他组件的形状和位置乃至整个器件的结构、组分和环境。

我们继续用图3中的鱼的例子来比喻原位表征与真实的工况表征的显著差别。原位表征就像将鱼限制在一个小鱼缸内, 研究者在鱼缸外轻松方便地进行观察(表征)。鱼虽然保持存活的状态, 但却犹如病态之鱼。鱼缸就像一个模拟的工作环境, 人们在其认知的范围内选择调整好适当的水温、氧含量、水质等参数后进行观测。这类似于研究者从表征的方便性为主要目的而设置原位谱学电化学池, 施加恒温、恒压、恒流等工作参数后进行电化学原位表征测试。然而, 真实的电化学器件的工作环境和原位体系中的电解池环境的差异可能是巨大的。

工况表征研究则定位于以真实工作状态下电化学器件(二电极体系)为主体, 基本不改变整个器件所有组件的位置、结构、组分和环境为前提。但对于研究者, 要如此取得能反应真实工况下体系的运行状态数据的过程却是复杂和艰巨的。工况表征体系就如同将

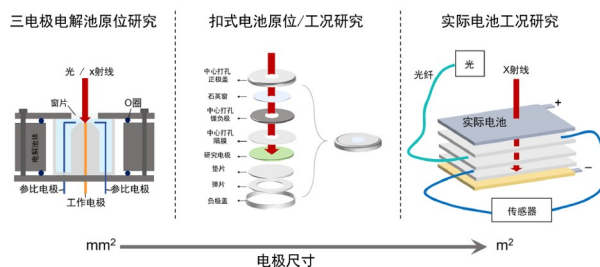


图4 电化学原位和二类工况表征构型的示意图 (网络版彩图)

Figure 4 Schematic of *in-situ* and *operando* characterization configurations (color online).

鱼放归原本生活的江河湖海而处在真实的生存状态。观测者却远没那么方便自由, 因为需要背着沉重的氧气瓶潜到水中, 依靠附加的装备来实现动态观测而难度极大(图3), 但这可避免在原位条件下获得的局限信息所可能导致的误判。

需要特别强调的是, 对于电化学能源器件的“料-材-器-用”的全系统, 若表征研究仅局限在“材”的层次, 其对于全系统的精准度和实用性就可能出现问题。实际测量的数据值与器件工作的真实值可能出现明显偏差, 即为系统误差。若将此比喻为射击打靶, 可能出现几种情况: (1) 精度和准度都很差的脱靶; (2) 虽然精度高, 但是存在系统误差, 全部集中射偏了靶心或靶外的某一处; (3) 具有很高准度, 但是精度较差, 即全都偏离了靶心, 分散于靶心周围; (4) 既准又精, 不偏不倚的全部打中靶心。目前对于电化学能源体系的表征研究中, 最令人感到担忧的是与实际应用器件和场景的脱节的(2)和(3)的情况。所报道的大量论文工作所采集的数据精度可能不低, 却全部偏离靶心。造成这种情况的原因有二: 首先是因为非原位表征的结果与在电化学控制条件下有显著不同, 即使施加了电化学控制的原位研究, 其电极、电解质、电解池及其测试条件与器件工况条件仍有明显差异。其二是器件(如电池、电解体系)在服役使用时, 其各个界面和材料体相的结构可能会不断变化, 进而靶标是动态移动的。这种脱靶的高精结果提示我们, 在针对一个真实复杂的能源器件及其过程进行表征时, 具有时间分辨的动态研究是至关重要的维度, 否则有些不切实际的数据貌似漂亮, 却可能对于实际体系研究和具体应用起到误导的反作用。

由于工况表征的艰巨性, 目前的工作和进展还十分有限。因此, 从原位逐渐推进至工况研究可进一步细分为二个层次。其一是所谓“小工况”研究, 即在尺寸远小于商业化的电化学能源器件的小系统中进行表征研究。例如, 人们在实验室中采用直径为2 cm、厚度为2~3 mm的纽扣电池或面积约为2~5 cm²的电极的电解水器件进行工况测试。其二是“大工况”研究, 即基于已实际使用的大规模电化学储能和氢能系统产品, 在实际工作环境和工况下进行的表征研究。后者涉及的器件包括尺寸为纽扣电池的几十到几百倍的软包、方壳或圆柱等二次电池, 或其单槽面积高达600 cm²甚至1 m²电解水电堆等, 此研究动向和产品需求深受电化学储能和氢能企业的高度关注。(见图4

中、右图)

应当指出, 严格意义下的真实工况条件下的表征, 不仅要求器件中所有的部件和工艺(如电极、卷绕工艺、电解液用量参数等)同实际体系相同, 而且工作条件和环境也需要与实际工况吻合(例如电池实际工作状态下存在的温度浮动、过充、长时间日历存储和非周期性充放电模式等)。因此, 基于小尺寸(mm²~cm²量级)的“小工况”研究工作较为简单和相对可行, 可获取的电化学过程的有用信息并提供较有益的指导。而尺寸在平方分米或平米的电化学能源器件里的每一个界面(截面)上的电压、电流、物质流和能量流场的分布可能变得很不均匀, 且实际工况过程涉及体系中多个动态变化的界面和体相过程的耦合与串扰问题要更为复杂。以基于硫的氧化还原反应实现化学能与电能转换的锂硫电池为例, 在放电过程中, 正极侧形成的多硫化物会溶解于电解液中并扩散至负极一侧反应形成硫化锂沉淀, 这种穿梭效应不仅会降低对硫的利用率, 还会增加负极界面电阻, 这在大尺寸器件中尤为明显, 成为推向商业化器件和发展工况表征的瓶颈问题之一。

对于车用动力电池或与可再生能源(光能、风能等)联用的储能电池体系, 随着工作路况、车速/光/风等的工作状况的复杂变化, 电池在真实工作情况下的电流、电压、功率也呈现复杂而又无规律的非线性和非连续变化^[46]。针对这类十分复杂情况, 就必须系统研究其真实器件的服役/工作条件/状况下的过程与机制, 这在科学、技术和工程上皆具有重大意义和充满巨大挑战。

总之, 原位表征是以自身为主体和容易实现该技术的检测为目标, 通过改造体系和器件环境, 来适应表征技术本身的, 而工况表征的难点则聚焦在改造提升表征系统本身来适应体系和器件的真实工作环境。因此, 原位和工况的差异并不能像某些人所简单的理解为模拟电池和商业化电池的不同, 真实工况下的复杂工作环境(例如温度浮动、非常规充放电模式等)需要施加在表征的器件和过程中, 以达到真正意义上的工况表征和获取真正实用信息。

4 能源电化学工况表征

电化学能源器件的效率、安全和寿命等是生产

者、使用者和研究者共同重点关注的问题,而这些问题相关的运行机制和反应机理的全貌认知则高度依赖于工况下的表征.在电化学能源器件工况表征方兴未艾的发展过程中,经历了从宏观及表观的物化参数的测量向微观界面过程和现象的精准表征的演化.

以二次电池为例,传统的工况表征集中在对电池的胀气、厚度变化、温度变化等表观物理化学参数进行实时采集.近年来,工况下电池器件内部关键部位和反应过程中重要理化参数的变化逐渐受到关注,越来越多的研究开始聚焦于在工况下对电池器件重要界面反应过程和反应(副)产物等的检测、传感和分析.目前重要关注点包括电极-电解液表界面过程(包括SEI膜的成膜及其在后续使用和反复充放电过程中的性能变化)、产气等.

例如,在电池的标准化成过程 and 高温存储等失效过程中,气体产生导致的气压变化可能直接威胁到器件安全,同时可燃性气体产物的积累和串扰也是电池安全性的巨大隐患.因此,针对电池工况下产气的持续性定性、定量工况表征逐渐成为一大热点.如图5所示,原位表征和工况表征在共用一套气路的前提下,“模具-模拟电池”和“商业化软包电池”最大的不同表现在构造和参数上,包括电极片制作工艺差异、电池内部构型差异等.这直接导致两者取得的产物动态信息存在差异,进而影响到对于材料和器件的评估.原位表征使用的模具电池采用单层叠片装配,产出的气体通过吹扫直接进入质谱检测系统.而工况表征直接

将商业化软包集成进入吹扫气路中,由于商业化的多层卷绕和叠片构型,正极产生的气体来不及被吹扫出去,而会穿梭到邻近的负极表面并发生还原,形成新的产物累积^[47].

工况表征技术的选择、开发和引入的一个基本前提是表征自身不能对器件和工况条件产生干扰,或者其干扰较小而可被忽略.重要的电池器件工况表征技术包括光纤植入式“无损-工况”表征技术、传感技术、X射线计算机断层扫描(CT)技术^[48]、中子成像技术^[49]、光谱、质谱及其联用技术、以及电化学相关的无损工况检测技术等.

光纤植入式的“无损-工况”表征技术是工况表征的一大亮点技术.无损化植入的光纤可用于作电解液在长时间充放电过程中不可逆损耗的定量测量工具,同时电极-电解液表界面的去溶剂化动态过程和表界面钝化层的形成、分解过程也能够被分子光谱为基础的光纤植入式工况表征技术所探测并分析.近年来发展了多种光纤植入技术,其应用也从原位Swagelok式电解池成功拓展至18650和软包商业化电池(如图6所示)等器件中,其中光纤的嫁接、植入、熔断技术的深入发展为光纤植入式工况表征技术的发展提供了大量有价值的参考.通过光纤植入取得的工况下动态压力、温度、去溶剂化、电解液损耗、表界面钝化层形成等工况参数信息,对于电池器件的工程学优化起到了至关重要的作用^[50-56].

植入式传感技术是电池器件工况研究的一大类关键技术.通过在电池内部的不同界面和区域植入不同类型的传感器,可收集和分析温度、应变、气体等多种物理和化学场信息,实时监测和反馈电池的状态、性能和健康状况.有助于优化电池的使用、提高电池的安全性,以及延长电池的寿命.电池传感技术有助于最大程度地利用电池的潜力,并确保其可靠性和持久性.

此外,具有工业价值和较高企业关注度的CT技术和中子衍射方法已被引入到一些软包电池体系的工况表征中.基于X射线的CT技术被广泛应用于器件内部结构的研究.如图7a所示,利用CT技术对锂离子电池进行工况表征,能够很好地提供不同电极片之间的机械应力导致膨胀,甚至裂纹的产生等信息.

与常规X射线CT技术相比,高能X射线和穿透能力更强的中子技术^[57,58](图7b),更加适用于穿透商业

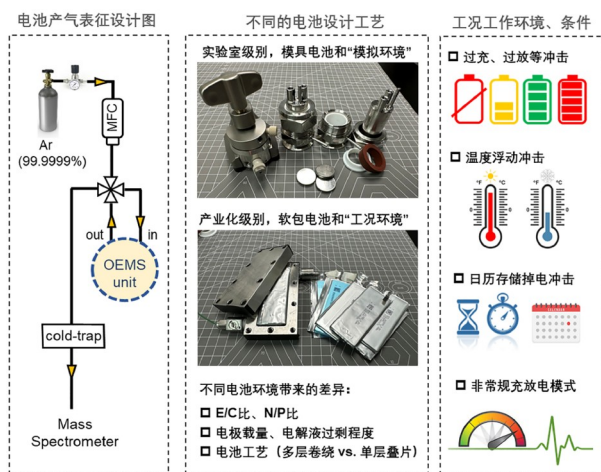


图 5 针对二次电池产气的工况表征^[47] (网络版彩图)

Figure 5 Operando characterization of gas evolution for rechargeable battery technology ^[47] (color online).

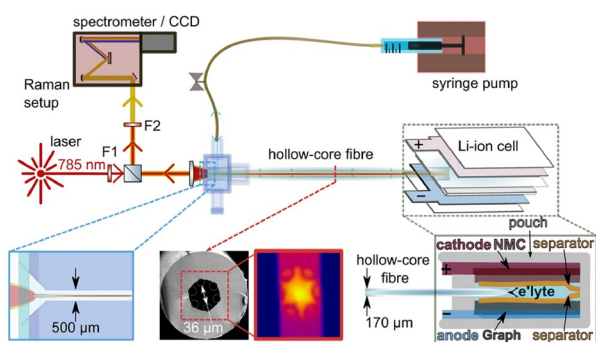


图6 针对软包锂离子电池器件的中空光纤植入式工况拉曼表征^[55] (网络版彩图)

Figure 6 Hollow-core fiber-coupled Raman analysis of a Li-ion pouch cell ^[55] (color online).

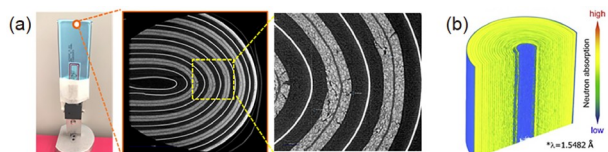


图7 针对二次电池工况的显微计算机断层扫描表征(a)和中子成像表征(b)^[58] (网络版彩图)

Figure 7 Operando microcomputed tomography (a) and neutron imaging (b) ^[58] characterization for rechargeable batteries (color online).

软包电池的外壳, 进而实现无损探测. 高能X射线表征主要包括X射线衍射、X射线吸收和X射线成像等. 工况情况下, 他们分别能够针对软包电池中材料层面的晶体结构、元素共价环境和微观形貌进行实时检测. 中子衍射可以直接用于软包电池工况表征, 获得电极充放电的过程中的结构变化等信息. 但是, 相关技术非常依赖同步辐射光源等大型装置, 且其穿透能力和表征的数据采集能力在软包电池的叠片或卷绕层数超过一定数量后会受到很大影响, 尤其是在除了软包电池电芯之外的钢壳电芯工况表征中, 该类工况技术需要进一步设配和改造^[59,60].

电化学本身作为最容易植入工况模式下的表征手段, 却常常被研究者们忽视. 通过向商业电池器件(软包、方壳pack、18650圆柱等)中植入参比电极, 形成三电极构型^[61] (图8a), 便可以分别获取正极、负极的电化学信息, 进而解耦复杂电池器件中单一电极的失效工况(例如: 单一电极的充放电深度、电压差、极化情况). 这样可以避免拆解电池器件后进行复装的繁杂失效分析步骤, 从而在电池运行过程中分别得知单一

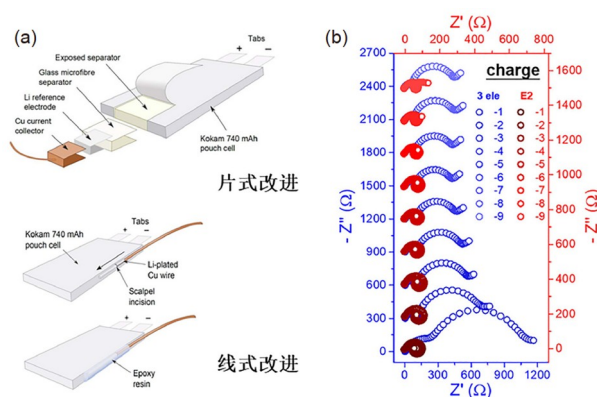


图8 (a) 三电极结构软包锂离子电池器件示意图^[61], (b) 基于三电极模式的锂离子电池EIS电化学交流阻抗谱^[62] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Three-electrode modification for Kokam 740 mAh pouch cells ^[61] and (b) EIS changes of LiCoO₂ and lithium metal anode measured by three-electrode during the initial lithium extraction process of Li-ion batteries ^[62] (color online).

电极的工况健康状况. 同时, 引入电化学原位交流阻抗谱技术^[62] (图8b), 也可以分别采集工况下单一电极表界面的钝化层生长、失效过程.

对于大尺寸的能源器件, 由于其内部的不同界面甚至同一界面(截面)不同位置的物质流和能量流的分布较不均匀, 可以通过设计和安置各类(电化学、温度、气体、压力、粘度等)传感器, 进而采集到一些尚未了解认知的(中间)产物和物理化学信息及其空间分布. 工况表征也可以采用多技术联用的策略, 例如通过光谱和质谱技术以及传感的多重联用, 可同时采集电池内部在电压升高过程中电解质解离形成的钝化层(表面膜, 光谱采集)和释放的气体(产气, 质谱采集)等信息. 这些工况表征下得到的“新产物”和“新现象”信息, 对于研究者和企业都是非常重要的, 能为体系优化和性能提升提供重要的细节和具体指导.

还需指出, 工况表征和检测技术可能需要数十年的发展方可成熟, 即便如此也不可能包打天下, 工况、原位和非原位表征这三者都不可或缺^[63]. 相比较于侧重于单一材料、界面和组件端的结构和演化过程的原位表征模式, 工况表征更关注于器件各个界面和体相层面的耦合或串扰状态下的系统信息, 从而在运行、失效和安全分析的过程中更全面认知众多的影响因素. 从精确度的角度衡量, 非原位表征可以做到最精细, 工况表征能够做到最准确, 而将精和准有机结合起来是整个表征技术和相关学科所面临的巨大挑战. 毫

无疑问, 工况是新代表征技术的最重要发展方向, 但也最不成熟. 很多表征方法在现有阶段还实现不了工况, 在严格意义上的真正工况下的研究工作并不多见. 一方面, 非原位的精细剖析和原位的模拟表征都是必要的, 而另一方面, 积极面对一些尚未实现工况的分析表征方法, 努力探索进而实现工况目标具有极为重大意义.

此外, 能源相关电化学器件的服役场景可涵盖从生命个体(生物电池、可植入电池等)、居家休闲、交通工具、大型能源存储或电解装置(电流密度大、环境因素变化等)等涉及生活、生产的诸多方面, 其对应的工况规模及复杂程度可能大相径庭, 且多数的应用场景是实验室中难以模拟的. 未来工况研究的发展趋势必然要走出实验室而走向包括新能源在内的各个科技领域和产业, 在测试手段、数据分析等诸多方面都存在挑战. 传统的研究范式已难以支撑大规模复杂体系工况表征技术的高质量发展, 人工智能为此提供了前所未有的巨大机遇.

5 基于人工智能的未来研究范式

在AI快速发展的背景下, 大规模复杂工况研究所带来的挑战与机遇并存. 通常在传统的原位表征模式下, 采集信号和解析过程会存在一定的滞后, 甚至是谱学测试数小时或数天后再慢慢分析数据, 获得结论后再进行下一轮的实验, 改变电化学体系的运行参数和状态后进行新的测试. 而工况表征的优势在于, 在工作过程中, 若对表征数据进行实时解析后, 可进一步依据相关结论立即对器件的工作参数进行实时调整, 从而获得更优的工作性能. 即在工况表征模式下, 表征可被提升到能够现场指导调控工况参数以增强器件性能的级别和层次, 其能力将被大幅放大. 而这一美好愿景的实现极为困难, 因为每一步骤和每种检测技术都需要足够的检测灵敏度和分析速度的全面提升和保障, 若无AI在全方位的介入是难以实现的.

前言所提到的“AI会重新定义化学的未来吗?”的问题也包括了电化学以及本文涉及的界面微观表征的基础问题和新型电化学能源器件的应用问题. 我们可乐观的预见, 人工智能的全面介入有望显著提升检测灵敏度, 极大加速数据解析^[64]和反馈, 并真正催生工况研究范式上的变革.

图9显示了面向电化学能源器件全体系人工智能驱动的实时“检测-解析-控制”闭环工况的未来研究范式. 所示的全闭环范式将常规的工况表征检测、数据解析与决策控制等原先相对分立的环节通过人工智能融合成一体. 首先, AI可辅助收集测试结果并立即进行解析, 即时解析的结果迅速被AI调用进行决策, 调控中心接着调用决策信息用于在实时工况下对能源器件的工作和环境参数进行调整, 接着再进行下一个实时的循环. AI在全闭环工况研究过程的整合, 就好像用一群机器人替代真人在水下对在江河湖海的鱼群进行观测甚至必要的游向引导(图3), 高级机器人(或机器鱼)对工作环境和工作强度的耐受性远高于人, 甚至可无眠无休地进行实时观测、解析、决策和调控, 这极大提升了研究和调控器件工况的效率. 在这样的全闭环模式下, 就可以实现实时发现和解决问题, 从而极大提高能源器件的运行效率、安全和寿命. 要完成如此复杂艰巨的系统性任务, 没有AI的全面和强力支撑是绝无可能的. 若可实现目标, 将是基础研究和工程技术方面的重大创新.

这种全闭环工作模式的难度无疑是极为巨大的. 其必要条件便是工况表征自身不能影响器件工作的基本环境, 而且表征与解析和控制模式需在速度上对接. 因此, 需要考虑和调动一切可调动的力量. 传统的高灵敏的电化学传感技术(如微电极、电化学阻抗等)有望与其他谱学和传感技术联用, 在高效的工况检测分析及实时闭环过程研究中发挥重要作用.

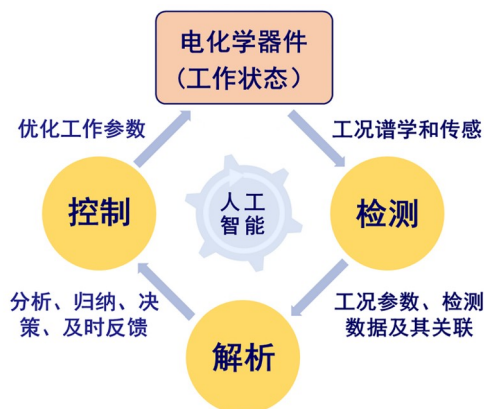


图9 面向电化学能源器件系统的人工智能驱动的实时“检测-解析-控制”闭环工况未来研究范式 (网络版彩图)

Figure 9 A future research paradigm of AI-driven loop of operando measurement-analysis-control for electrochemical energy devices and systems (color online).

工况下的谱学数据通常是数据体量大、数据质量差、谱学信息和工况环境复杂,这就对工况测试技术的精准实施特别是AI的算法的速度、稳定性、可解释性和泛化性等提出了高要求。更重要的是,在这个新范式中, AI的使用已经不单是工况表征下数据采集、解析和决策的速度问题,还可在所获得的极大数据的基础上通过自主学习获得全新的调控思路甚至是提出新的能源体系等。AI帮忙的工况表征过程可称作AI辅助(AI-assisted), 而AI驱动(AI-driven)模式对应的是基于多维自主学习训练而生成新界面、结构和器件的情况, 后者才是AI介入的精髓和最终目标。

当前, AI介入工况表征和调控仍在起步阶段, 既需要系统性研究, 也需要分别从各个分立模块研究做起。以光谱学工况测试为例, 为了实现即时解析工况谱学数据, 需要对谱学数据与界面结构之间的对应关系建立深度模型。利用实验数据产生训练集是一种常用的方法, 然而这种方式得到的表征结果对应于复杂的工况条件, 有时难以拆解, 因而需要理论计算辅助理解界面结构。另一种方法是直接用理论计算预测界面的表征数据。结合第一性原理的电子结构计算和分子动力学模拟能够严格还原界面环境, 进而预测出界面结构明确的高精度谱学数据^[65]。但是这样的方法又会遇到基于传统第一性原理计算带来的限制, 这是因为传统的第一性原理计算得到的光谱学结果有着诸如小尺度的模型系统、短的模拟时间、处理体系零散化等特点。那么如何将其推广到实际谱学测量并将其成体系地应用到实时工况表征中呢?

基于第一性原理谱学计算和各种条件下的实验测量, 并与人工智能方法结合的电化学多模态智能谱学表征大模型可以为解决这一难题带来新的思路。由于实验测量困难且耗时, 机器学习难以通过实验获取足够数量的训练样品。将第一性原理计算与高通量谱学计算结合的方法, 可以提供大量可靠的训练样品。程俊等人^[66]通过构建高维展开钠离子的局域原子环境与其计算化学位移的机器学习模型, 实现了顺磁电池材料动态NMR化学位移的快速预测。Car等人^[67]利用其发展的机器学习模型, 发展出能够高效预测分子偶极矩和极化率的Deep Wannier模型, 并得到和实验结果吻合的纯水的红外拉曼光谱^[68,69]。Schienbein等人^[70]基于e3nn神经网络模型发展了能够准确预测原子偶极矩和极化率张量的神经网络模型APTNN, 并准确预测

了纯水的红外光谱。以数据驱动的方式对高通量的表征数据与界面结构间的对应关系进行深度学习训练, 使得在复杂工况环境下预测界面结构成为可能。

从复杂度、对实际生产指导的准确性和时效性等角度出发, 搭建电化学多模态智能谱学表征大模型需要分为三个步骤, 如图10所示。第一步, 建立对应不同谱学测量的简单理想界面模型, 这对应于实验上非原位测量环境, 通过基于严格理论方法的谱学计算, 建立简单模型界面的谱学数据库。与此同时找到关键的谱学描述符, 结合人工智能学习与搭建计算谱学 workflow, 进行深度开发获得高精度的预训练模型; 第二步, 建立复杂电化学体系的多模态谱学数据库, 并结合第一步得到的预训练人工智能模型与实验上较为复杂的原位测量环境, 进行反馈修正学习, 得到更为精确可以反应实际情况的人工智能模型; 第三步, 开发电化学多模态谱学大模型, 将其推广到实际复杂的工况表征, 实时测量并实时反馈进一步修正模型, 从而预测系统的未来物理化学性质变化, 指导实际产业化场景。

与此同时, AI可以在全局和更高层次上, 广泛收集和充分利用器件的各个界面的各类实时工况数据, 包括但不限于工艺条件数据、传统电化学实验数据、谱学表征和传感器检测数据以及环境数据等。这些多样的数据类型形成了AI的多维度感知模式。通过多模态技术, AI可以将不同感知模式的数据融合和处理, 从而全面、准确地了解工况条件下的所有关键部件和界面的详细信息。基于此, AI通过对工况表征与谱学模型之间的偏差进行即时反馈和推理, 能够从多模态数据中确定改进方案, 调整相关的工作参数以改善系统的性能和效果。图9所示的人工智能驱动的实时全闭环

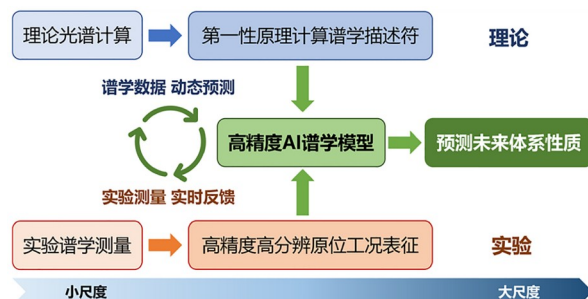


图10 基于人工智能结合理论谱学计算的电化学多模态智能谱学大模型 (网络版彩图)

Figure 10 Electrochemical multimodal intelligent spectroscopy model based on artificial intelligence combined with theoretical spectroscopy calculation (color online).

工况研究范式下, AI能够在循环的任意阶段进行重新设计和分析, 使循环变得更高效、更强大. 更重要的是, 在获取大量数据、优化系统和理解规律的基础上, AI有望自我生成且指导人类创建全新的电化学能源器件和系统, 这将是最高层次和最高效率的研究范式.

当然, 实现未来AI驱动的工况研究范式任重道远, 但势必是非常值得探索和推进的重大方向, 将从前所未有的高度和系统性推进整个电化学乃至能源科学与技术工程的全方位发展.

6 总结与展望

在全球能源问题和双碳目标的大背景下, 电化学科学与技术同时面临着巨大机遇和巨大挑战. 其核心的科学问题之一是“如何在微观层面测量界面现象”, 而解决该问题依赖于谱学电化学和传感检测技术的创

新性发展乃至新研究范式的建立. 本文在分类总结了谱学电化学的四大类技术(电磁波、探针、粒子、质量)和两个基本判据(分辨率、灵敏度)以及表征能源电化学体系所面临挑战问题的基础上, 全面阐述分析了非原位、原位和工况三大表征模式, 强调建立和发展工况表征技术至关重要. 进一步提出AI驱动的工况下“检测-解析-控制”三模块的实时全闭环的未来研究范式.

具有二百余年历史的电化学科学与技术因新能源蓬勃兴起而进入其第三个黄金时期. 我们有理由相信, 基于方兴未艾的工况表征和人工智能的紧密结合与相互促进, 面向能源电化学的新一代表征方法的建立和创新将不仅推进大规模和高性能电化学能源器件的产业化, 而且助力电化学科学技术与工程的全面发展, 并将为发展能源电化学、化学测量学和界面科学等领域乃至建立系统电化学(将另文介绍)等新方向提供崭新途径.

致谢 此文的主要思路和内容是基于作者5年来的学术报告、著作和电化学暑期学校课件所形成的, 我们一并对在此过程提出宝贵问题和建议的本研究团队成员们、合作者和讨论者们致以衷心感谢. 特别感谢30余年来国家自然科学基金委、科技部、教育部、福建省和厦门市有关部门对作者的长期大力支持.

参考文献

- 田中群. 谱学电化学. 北京: 化学工业出版社, 2021
- Maki AH, Geske DH. *J Chem Phys*, 1959, 30: 1356–1357
- Reddy AKN, Devanathan MAV, Bockris JO'M. *J Electroanal Chem*, 1963, 6: 61–67
- Kuwana T, Darlington RK, Leedy DW. *Anal Chem*, 1964, 36: 2023–2025
- Feinleib J. *Phys Rev Lett*, 1966, 16: 1200–1202
- Koch DFA, Scaife DE. *J Electrochem Soc*, 1966, 113: 302–305
- Mark HB, Pons BS. *Anal Chem*, 1966, 38: 119–121
- Yildiz A, Kissinger PT, Reilley CN. *Anal Chem*, 1968, 40: 1018–1024
- O'Grady WE, O'M Bockris J. *Chem Phys Lett*, 1970, 5: 116
- Bruckenstein S, Comeau J. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1973, 56: 285–292
- Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1973, 80–81
- Richards JA, Evans DH. *Anal Chem*, 1975, 47: 964–966
- Bomchil G, Riekel C. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1979, 101: 133–135
- Bewick A, Kunitatsu K, Stanley Pons B. *Electrochim Acta*, 1980, 25: 465–468
- Fleischmann M, Graves P, Hill I, Oliver A, Robinson J. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1983, 150: 33–42
- Long GG, Kruger J, Black DR, Kuriyama M. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1983, 150: 603–610
- Lev O, Fan FR, Bard AJ. *J Electrochem Soc*, 1988, 135: 783–784
- Itaya K, Tomita E. *Surf Sci*, 1988, 201: L507–L512
- Wiechers J, Twomey T, Kolb DM, Behm RJ. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1988, 248: 451–460

- 20 Lustenberger P, Rohrer H, Christoph R, Siegenthaler H. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1988, 243: 225–235
- 21 Kötzt R, Gobrecht J, Stucki S, Pixley R. *Electrochim Acta*, 1986, 31: 169–172
- 22 Guyot-Sionnest P, Tadjeddine A. *Chem Phys Lett*, 1990, 172: 341–345
- 23 Gong Z, Yang Y. *J Energy Chem*, 2018, 27: 1566–1583
- 24 Wu LN, Shen SY, Hong YH, Shen CH, Han FM, Fu F, Zhou XD, Huang L, Li JT, Sun SG. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 12570–12577
- 25 Zhang X, Guo S, Liu P, Li Q, Xu S, Liu Y, Jiang K, He P, Chen M, Wang P, Zhou H. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900189
- 26 Zheng XM, You JH, Fan JJ, Tu GP, Rong WQ, Li WJ, Wang YX, Tao S, Zhang PY, Zhang SY, Shen SY, Li JT, Huang L, Sun SG. *Nano Energy*, 2020, 77: 105123
- 27 Scott FJ, Roth C, Ramaker DE. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11403–11413
- 28 Xu L, Zhou W, Yang C, Su H, Liu Q, Sun Z, Wei S. *Sci Sin-Chim*, 2023, 53: 2117–2144
- 29 Dong JC, Zhang XG, Briega-Martos V, Jin X, Yang J, Chen S, Yang ZL, Wu DY, Feliu JM, Williams CT, Tian ZQ, Li JF. *Nat Energy*, 2019, 4: 60–67
- 30 Zhao Y, Zhang XG, Bodappa N, Yang WM, Liang Q, Radjenovica PM, Wang YH, Zhang YJ, Dong JC, Tian ZQ, Li JF. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 3968–3977
- 31 Wang YH, Li S, Zhou RY, Zheng S, Zhang YJ, Dong JC, Yang ZL, Pan F, Tian ZQ, Li JF. *Nat Protoc*, 2023, 18: 883–901
- 32 Su H, Zhou W, Cheng W, Wei S, Liu Q. *Sci Sin-Chim*, 2023, 53: 2175–2195
- 33 Liang Z, Xiang Y, Wang K, Zhu J, Jin Y, Wang H, Zheng B, Chen Z, Tao M, Liu X, Wu Y, Fu R, Wang C, Winter M, Yang Y. *Nat Commun*, 2023, 14: 259
- 34 Lyu D, Jin Y, Magusin PCMM, Sturmiolo S, Zhao EW, Yamamoto S, Keene ST, Malliaras GG, Grey CP. *Nat Mater*, 2023, 22: 746–753
- 35 Lutz L, Dachraoui W, Demortière A, Johnson LR, Bruce PG, Grimaud A, Tarascon JM. *Nano Lett*, 2018, 18: 1280–1289
- 36 Yang Y, Shao YT, DiSalvo FJ, Muller DA, Abruña HD. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 1292–1297
- 37 Yang Y, Xiong Y, Zeng R, Lu X, Krumov M, Huang X, Xu W, Wang H, DiSalvo FJ, Brock JD, Muller DA, Abruña HD. *ACS Catal*, 2021, 11: 1136–1178
- 38 Merryweather AJ, Schnedermann C, Jacquet Q, Grey CP, Rao A. *Nature*, 2021, 594: 522–528
- 39 Lang S, Colletta M, Krumov MR, Seok J, Kourkoutis LF, Wen R, Abruña HD. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2220419120
- 40 Yang J, Liu W, Xu M, Liu X, Qi H, Zhang L, Yang X, Niu S, Zhou D, Liu Y, Su Y, Li JF, Tian ZQ, Zhou W, Wang A, Zhang T. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 14530–14539
- 41 Chang Z, Qiao Y, Yang H, Deng H, Zhu X, He P, Zhou H. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 4122–4131
- 42 Liu T, Lin L, Bi X, Tian L, Yang K, Liu J, Li M, Chen Z, Lu J, Amine K, Xu K, Pan F. *Nat Nanotech*, 2019, 14: 50–56
- 43 Luo K, Roberts MR, Hao R, Guerrini N, Pickup DM, Liu YS, Edström K, Guo J, Chadwick AV, Duda LC, Bruce PG. *Nat Chem*, 2016, 8: 684–691
- 44 Cao X, Li H, Qiao Y, Jia M, He P, Cabana J, Zhou H. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 1–8
- 45 Xu GL, Amine R, Abouimrane A, Che H, Dahbi M, Ma ZF, Saadouni I, Alami J, Mattis WL, Pan F, Chen Z, Amine K. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702403
- 46 Sun P, Meng X, Lin C, Wang Z. *Transactions of Beijing institute of Technology*, 2010, 30: 297–301 (in Chinese) [孙逢春, 孟祥峰, 林程, 王震坡. 北京理工大学学报, 2010, 30: 297–301]
- 47 Zhang H, Chen J, Zhang B, Wu X, Li Z, Chen L, Wang J, Yu X, Luo H, Xue J, Hong YH, Qiao Y, Sun SG. *J Energy Chem*, 2023, 84: 286–291
- 48 Du W, Zhang Z, Iacoviello F, Zhou S, Owen RE, Jervis R, Brett DJL, Shearing PR. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 14196–14205
- 49 Graae KV, Li X, Sørensen DR, Ayerbe E, Boyano I, Sheptyakov D, Jørgensen MRV, Norby P. *J Power Sources*, 2023, 570: 232993
- 50 Huang J, Blanquer LA, Bonafacio J, Logan ER, Corte DAD, Delacourt C, Gallant BM, Boles ST, Dahn JR, Tam HY, Tarascon JM. *Nat Energy*, 2020, 5: 674–683
- 51 Huang J, Han X, Liu F, Gervillie C, Blanquer LA, Guo T, Tarascon JM. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 6464–6475
- 52 Gervillie-Mouravieff C, Boussard-Plédel C, Huang J, Leau C, Blanquer LA, Yahia MB, Doublet ML, Boles ST, Zhang XH, Adam JL, Tarascon JM. *Nat Energy*, 2022, 7: 1157–1169
- 53 Huang J, Boles ST, Tarascon JM. *Nat Sustain*, 2022, 5: 194–204
- 54 Blanquer LA, Marchini F, Seitz JR, Daher N, Bétermier F, Huang J, Gervillie C, Tarascon JM. *Nat Commun*, 2022, 13: 1153

- 55 Miele E, Dose WM, Manyakin I, Frosz MH, Ruff Z, De Volder MFL, Grey CP, Baumberg JJ, Euser TG. *Nat Commun*, 2022, 13: 1651
- 56 Bendadesse E, Gervill  -Mouravieff C, Leau C, Goloviznina K, Rabuel F, Salanne M, Tarascon JM, Sel O. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2300930
- 57 Liu DX, Wang J, Pan K, Qiu J, Canova M, Cao LR, Co AC. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9498–9502
- 58 Senyshyn A, M  hlbauer MJ, Dolotko O, Hofmann M, Pirling T, Ehrenberg H. *J Power Sources*, 2014, 245: 678–683
- 59 Yan Y, Cheng C, Zhang L, Li Y, Lu J. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900148
- 60 Black AP, Sorrentino A, Fauth F, Yousef I, Simonelli L, Frontera C, Ponrouch A, Tonti D, Palac  n MR. *Chem Sci*, 2023, 14: 1641–1665
- 61 McTurk E, Birkel CR, Roberts MR, Howey DA, Bruce PG. *ECS Electrochem Lett*, 2015, 4: A145–A147
- 62 Zhang B, Wang L, Zhang Y, Wang X, Qiao Y, Sun SG. *J Chem Phys*, 2023, 158: 054202
- 63 Cao X, Li H, Qiao Y, Li X, Jia M, Cabana J, Zhou H. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903785
- 64 Scharf J, Chouchane M, Finegan DP, Lu B, Redquest C, Kim M, Yao W, Franco AA, Gostovic D, Liu Z, Riccio M, Zelenka F, Doux JM, Meng YS. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17: 446–459
- 65 Li CY, Le JB, Wang YH, Chen S, Yang ZL, Li JF, Cheng J, Tian ZQ. *Nat Mater*, 2019, 18: 697–701
- 66 Lin M, Xiong J, Su M, Wang F, Liu X, Hou Y, Fu R, Yang Y, Cheng J. *Chem Sci*, 2022, 13: 7863–7872
- 67 Zhang L, Han J, Wang H, Car R, E W. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 143001
- 68 Zhang L, Chen M, Wu X, Wang H, E W, Car R. *Phys Rev B*, 2020, 102: 041121
- 69 Sommers GM, Andrade MFC, Zhang L, Wang H, Car R. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 10592–10602
- 70 Schienbein P. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 705–712

Exploring new generation of characterization approaches for energy electrochemistry—from *operando* to artificial intelligence

Yu Qiao^{1,2†}, Ren Hu^{1†}, Yu Gu^{1,2}, Fu-Jie Tang², Si-Heng Luo¹, Hai-Tang Zhang¹, Jing-Hua Tian², Jun Cheng^{1,2}, Zhong-Qun Tian^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

²Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Energy Materials of China (Tan Kah Kee Innovation Laboratory), Xiamen 361005, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author (email: zqtian@xmu.edu.cn)

Abstract: Electrochemical (EC) technology plays an increasingly important role in energy and related fields, which presents significant challenges as well as opportunities for the fundamental research of electrochemistry. Electrochemical devices such as those for electrolysis (*e.g.*, hydrogen production, chlor-alkali, aluminum), fuel cells, power batteries, energy storage batteries, often require a high working current density (such as larger than 1 A cm^{-2}) and a high level of overpotential far from the electrochemical equilibrium (*e.g.*, $\pm 0.7 \text{ V}$). The operation conditions of such energy-conversion devices are complex and rapidly changing (*e.g.*, the fluctuation of solar energy and wind energy at the supply end and the start and brake of electric vehicles at the consumption end of energy), and thus put extremely high requirements for the conversion efficiency, safety, and lifespan properties of devices. It is unprecedentedly challenging to identify efficiency, failure and safety mechanism for EC energy devices, of which one key issue is to characterize various interface structures and processes of EC devices with large-flow, high-density, and dynamically-changing charge, energy, and mass transfers. The commonly used *in-situ* and *ex-situ* characterization techniques cannot fully obtain energy, time, and space information, and it is difficult for them to characterize the key interfacial processes under real working conditions for elucidating their complicate mechanism. It is therefore imperative to develop a new generation of characterization methods and theories for energy electrochemistry. The main direction is to establish *operando* characterization techniques for real devices, and form a complete set of measurement system integrating the three types of *ex-situ*, *in-situ* and *operando* techniques for systematically detecting key intermediates, products, all components and interfaces as well as their crosstalk and coupling in real EC energy devices, thus to facilitate a comprehensive understanding of the interconnected complicate mechanism to further guide optimization and even innovation of related techniques and devices. Based on a close combination with artificial intelligence (AI), *operando* measurement with various spectroscopies and sensors is expected to reach each interfaces and bulks and their dynamic changes in energy devices. More importantly, it is proposed to further integrate various kinds of *operando* measurement modules with real-time regulation of energy devices, by which the *operando* data can be immediately analyzed via AI, and control decisions are made accordingly and rapidly feed back to the regulation center, so as to realize an AI-driven loop of *Operando*–Measurement–Analysis–Control (AI-LOMAC) of the whole real device. Integrating the three key discrete, time-consuming, and inefficient operating modules into one module is highly challenging but promising to develop into a new research paradigm, and provide an innovative pathway for the development of energy electrochemistry, interface science, and related fields, and even igniting new directions such as systems electrochemistry.

Keywords: energy electrochemistry, spectro-electrochemistry, *operando* measurement, artificial intelligence, systems electrochemistry

doi: 10.1360/SSC-2023-0222