

In situ оптические методы в электрохимических ячейках — I

- особенности электрохимических систем и их совместимости с излучением
- распределение реagensов вблизи электрода при протекании электрохимической реакции
- оптическое поглощение в растворе как in situ метод анализа
- оптическое поглощение твердых пленок на электродах, электрохромные явления

Электрохимическая система:

- электролит (жидкий или твердый)
- электрод в условиях равновесия (межфазная граница электронный проводник/электролит)
- или электрод, на котором протекает процесс с переносом заряда

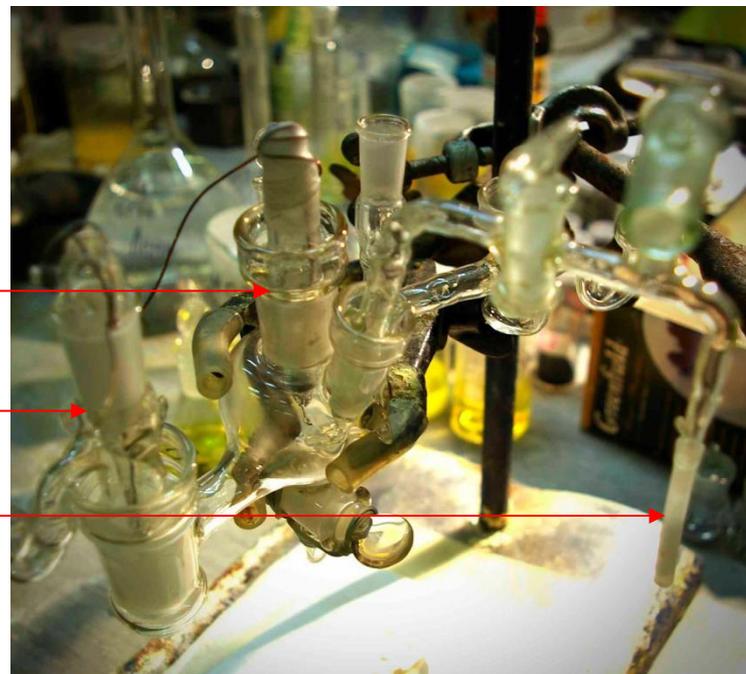
Проблемы совместимости излучения с обычной трехэлектродной ячейкой

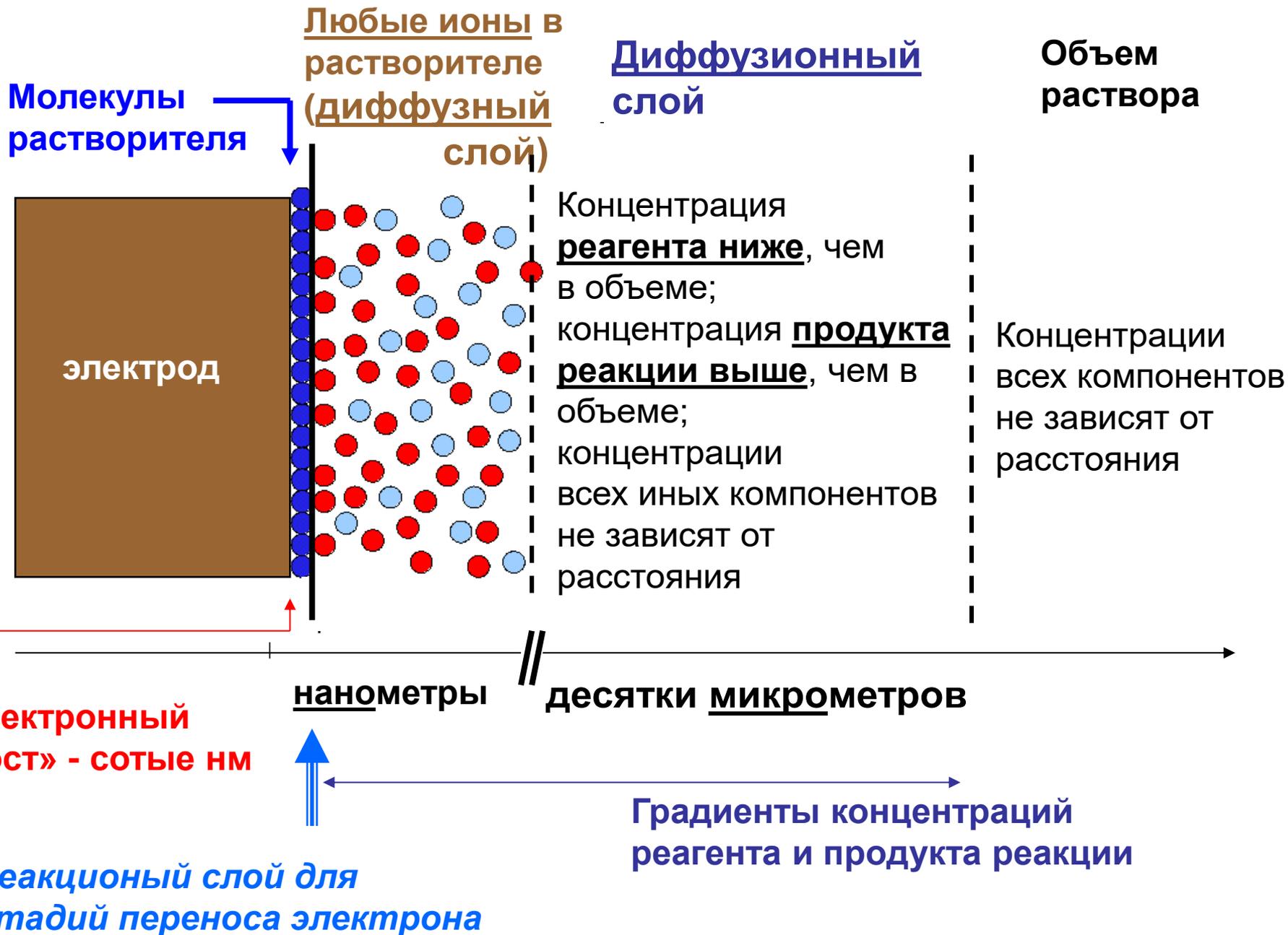
I → - рабочий электрод

→ - вспомогательный электрод

E → - электрод сравнения

(через солевой мостик)





Диффузионный слой

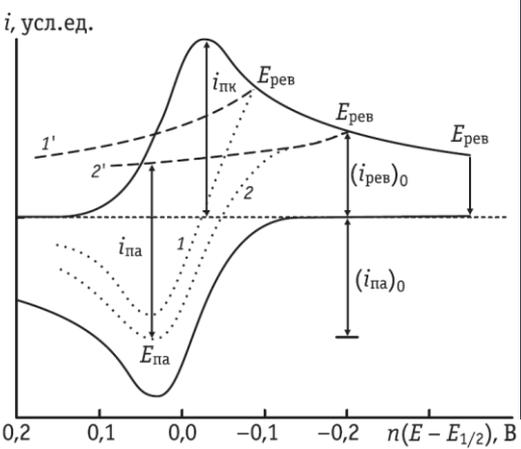
Объем раствора



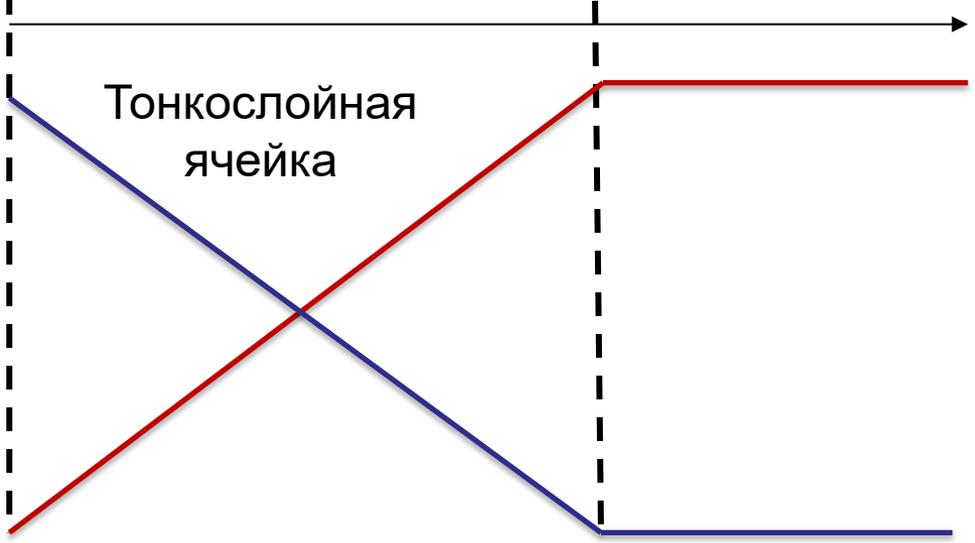
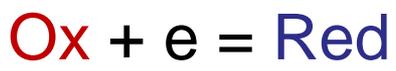
электрод

Концентрация реагента ниже, чем в объеме;
концентрация продукта реакции выше, чем в объеме;
концентрации всех иных компонентов не зависят от расстояния

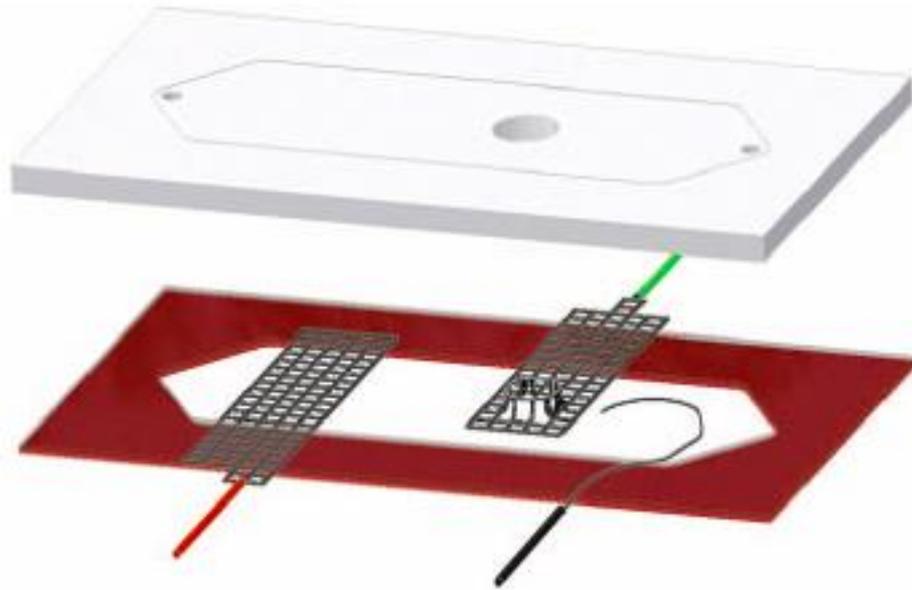
Концентрации всех компонентов не зависят от расстояния



Режим вольтамперометрии →

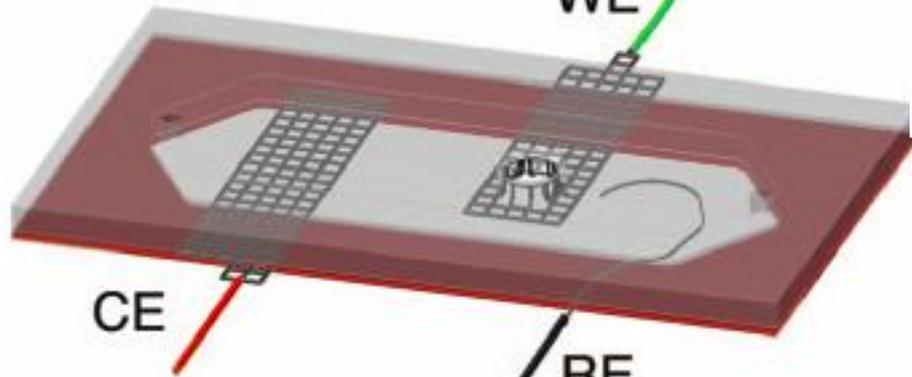


Тонкослойные ячейки - типичная конструкция



Рабочий электрод

WE

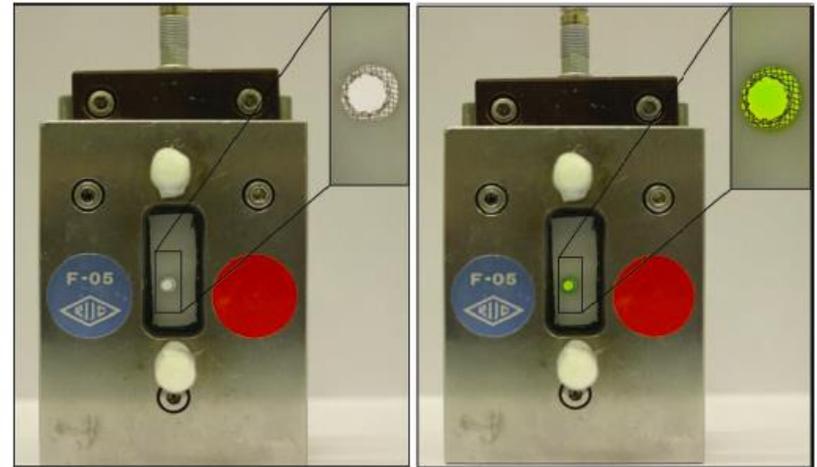


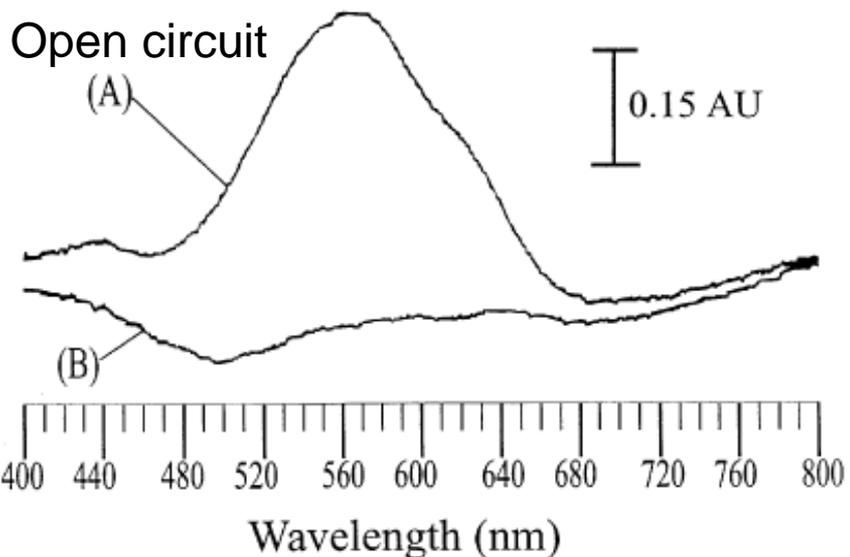
CE

RE

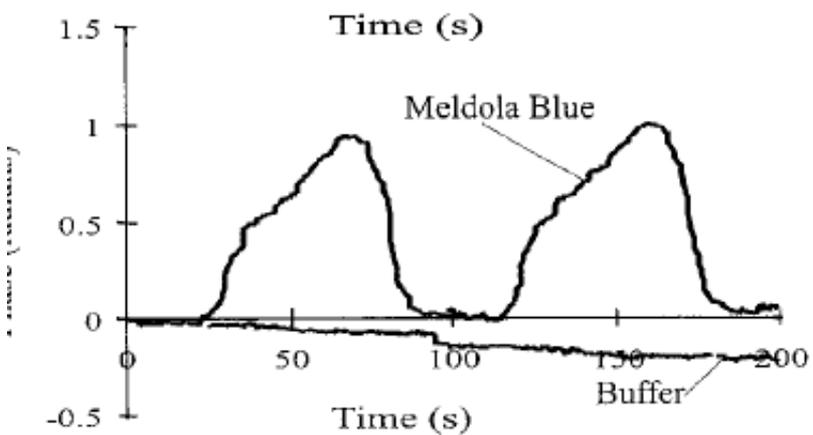
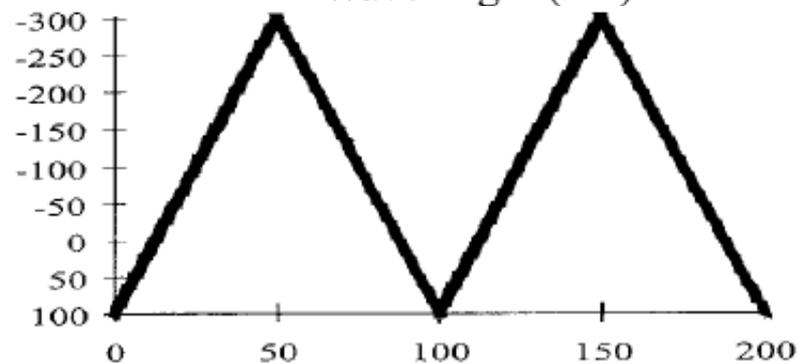
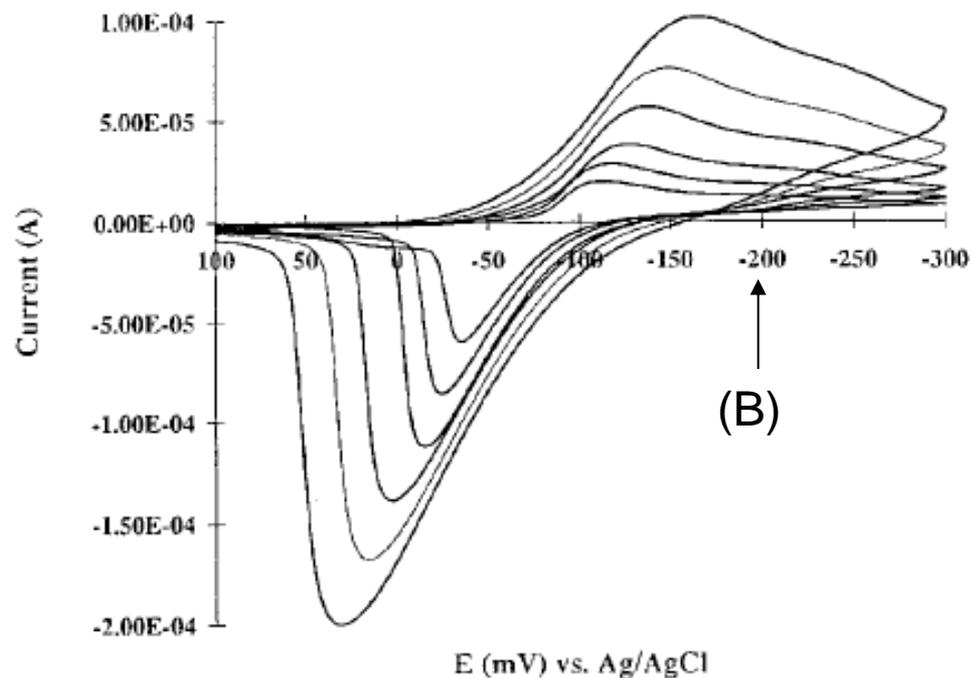
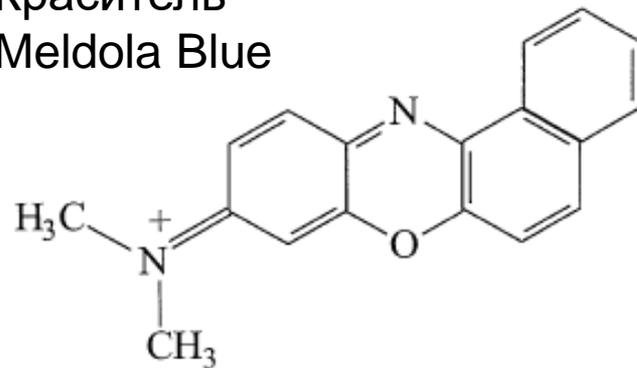
Вспомогательный электрод

Электрод сравнения
(quasi-reference!)





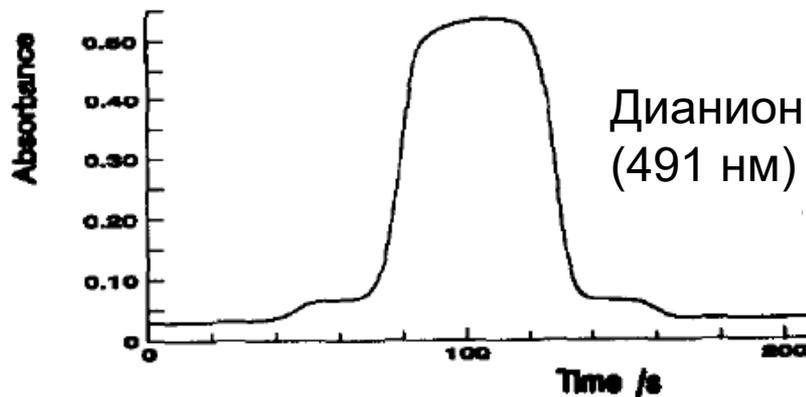
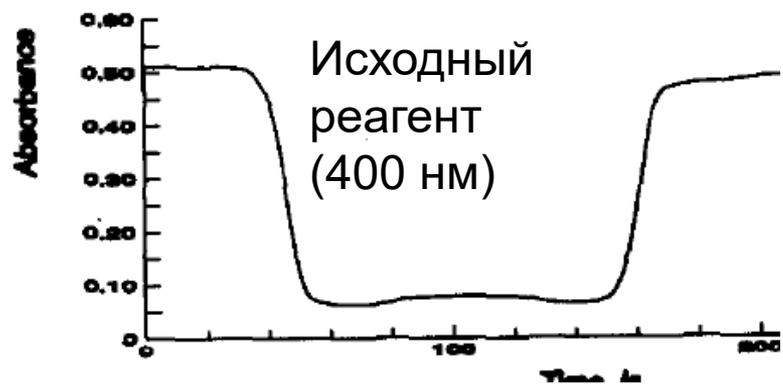
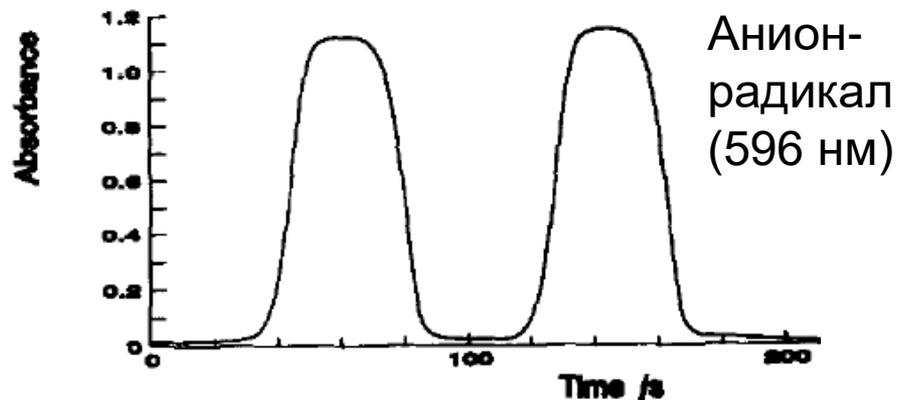
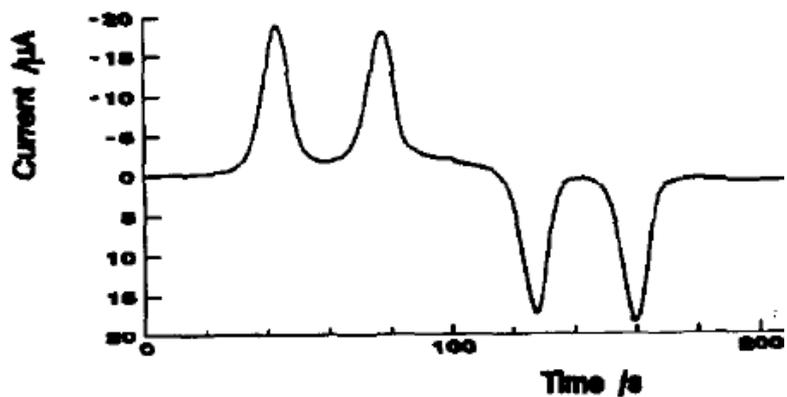
Краситель
Meldola Blue



Перенос электрона + химическая стадия

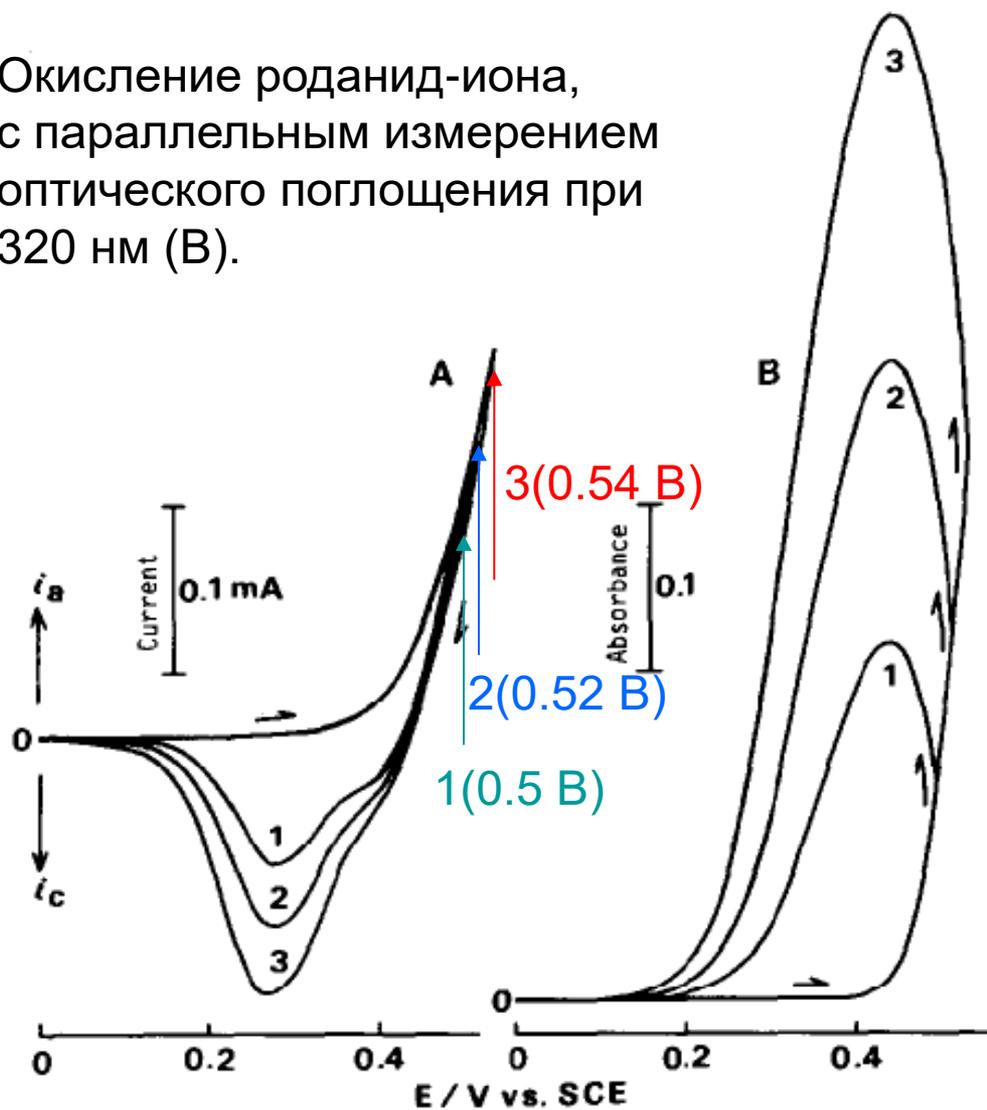
Electroanalysis **2000**, 12, 140

Двухэлектронный процесс с устойчивым интермедиатом

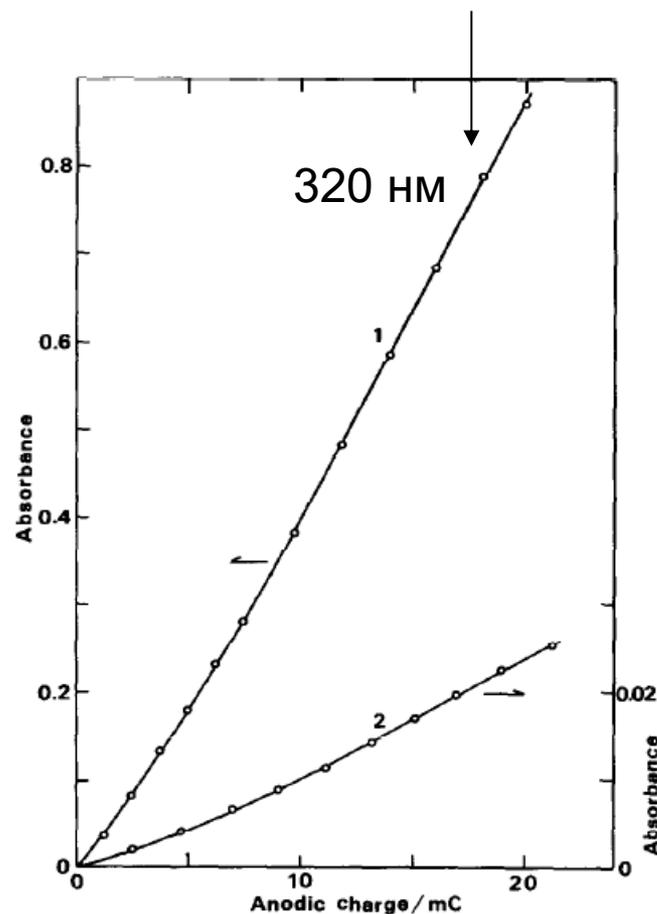


Существенно необратимый процесс

Окисление роданид-иона,
с параллельным измерением
оптического поглощения при
320 нм (В).



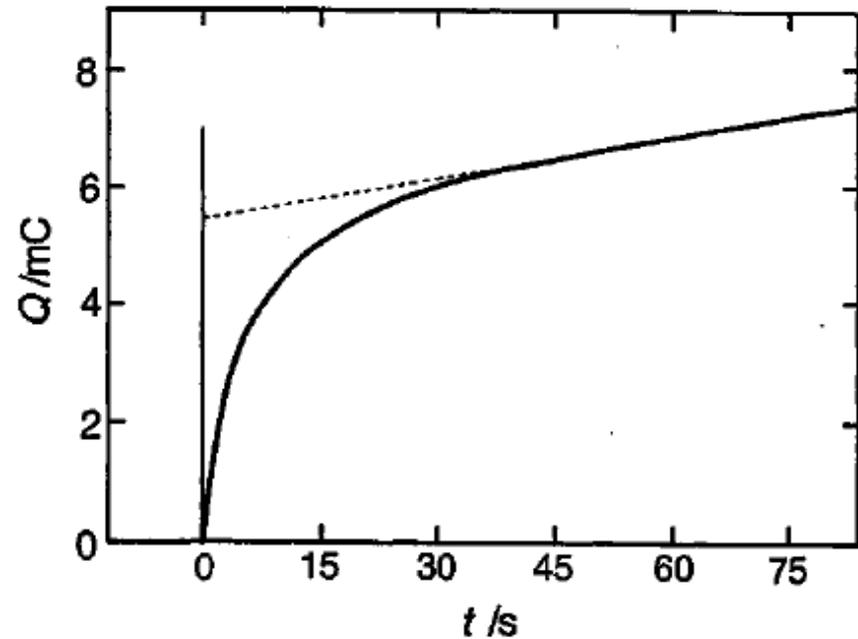
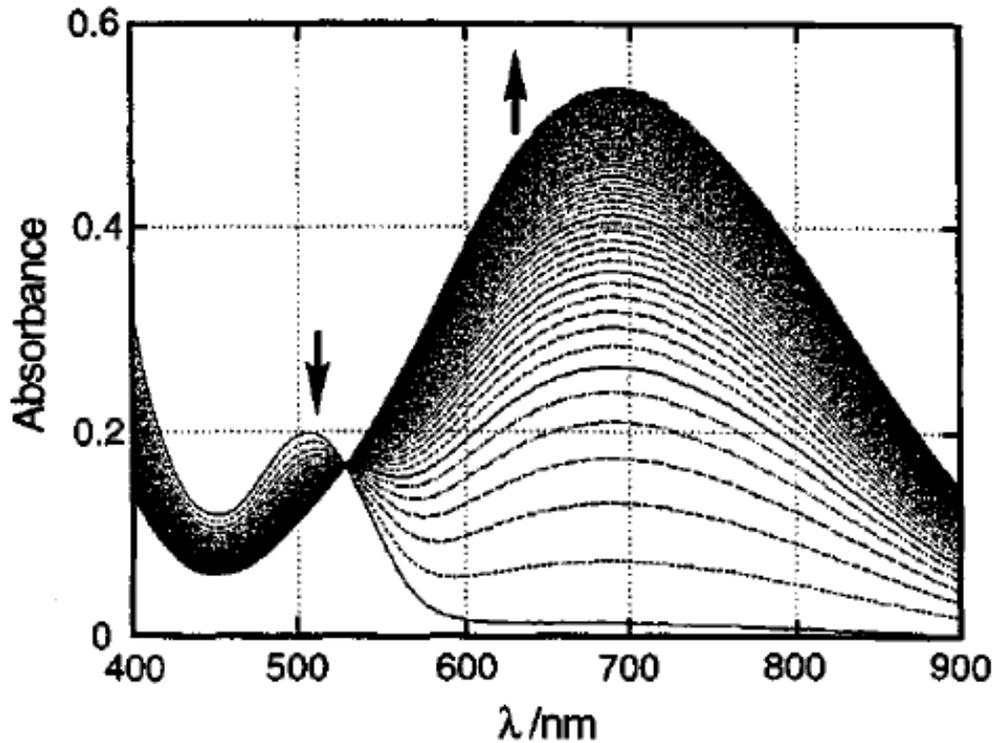
Электролиз при 0.5 В.



Потенциостатический режим

Окисление ацетлацетоната рутения

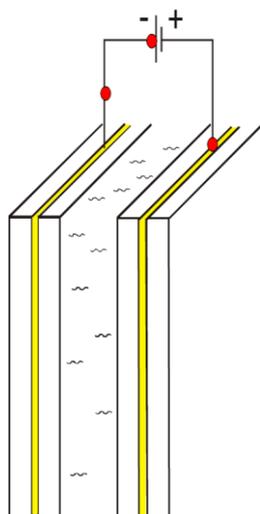
Регистрирация спектров последовательно с равными интервалами времени.



Неорганические электрохромные материалы

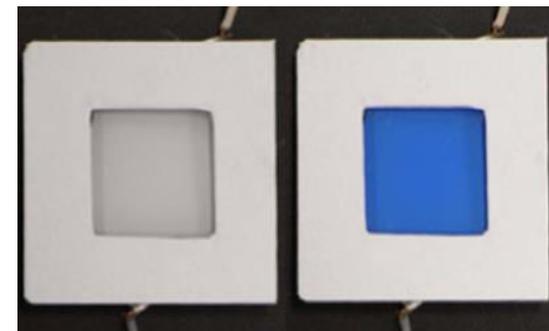
Type of electrochromic materials	Example materials	Reversible/visible changing
Cathodically colouration materials	WO ₃	Yellow-green/transparent
	MoO ₃	Dark blue/transparent
	TiO ₂	Pale blue/transparent
	Nb ₂ O ₅	Pale blue/transparent
Anodically colouring materials	NiO	Transparent/dark bronze
	MnO ₂	Brown/yellow
	IrO ₂	Transparent/black
	Rh ₂ O ₃	Yellow/green
	CoO _x	Red/blue
Colouration in both states	V ₂ O ₅	Grey/yellow
	PB (Prussians blue)	Dark blue/transparent

Progress Mater. Sci. 88 (2017) 281–324

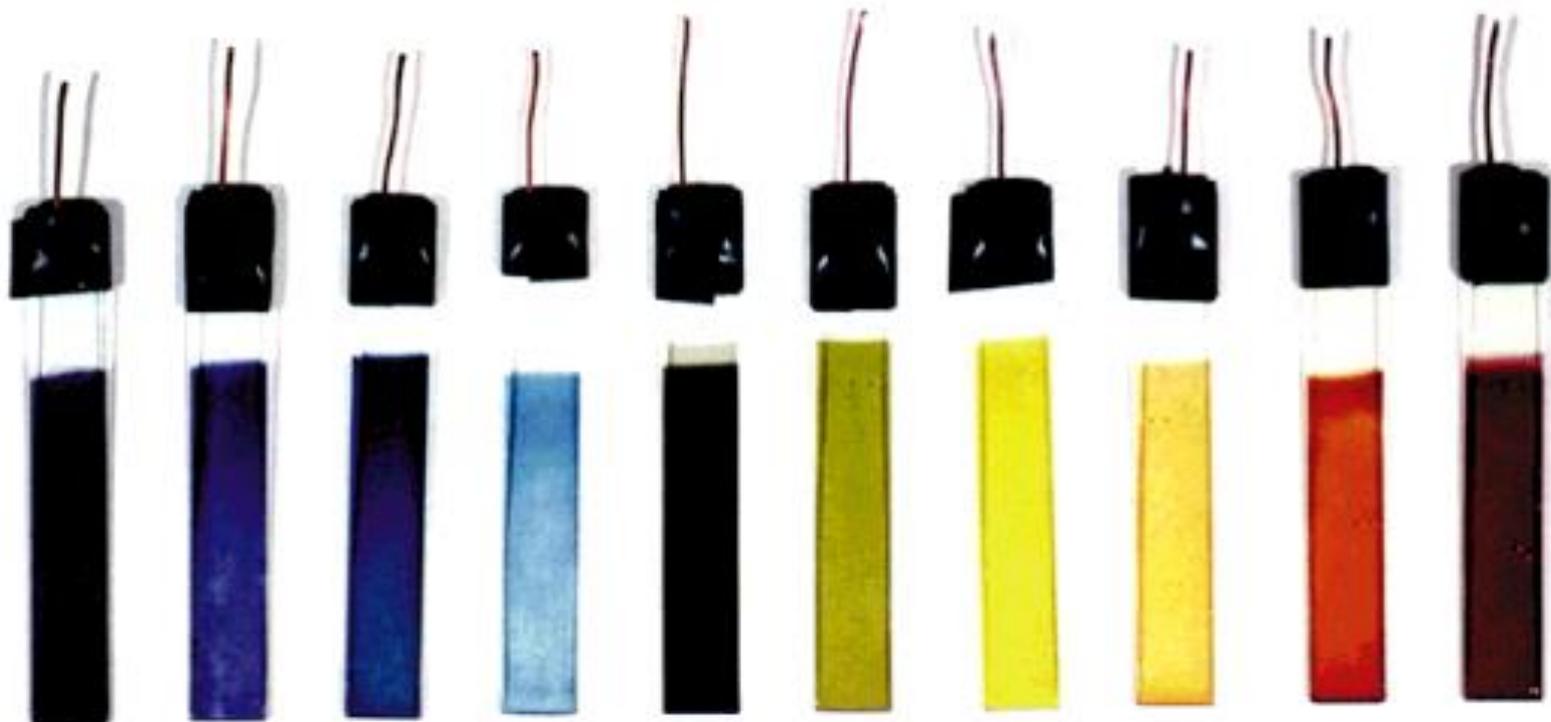


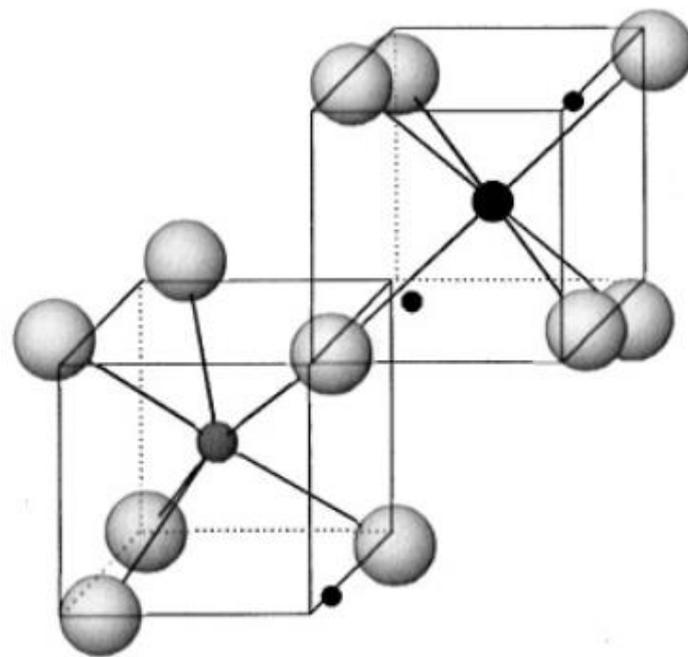
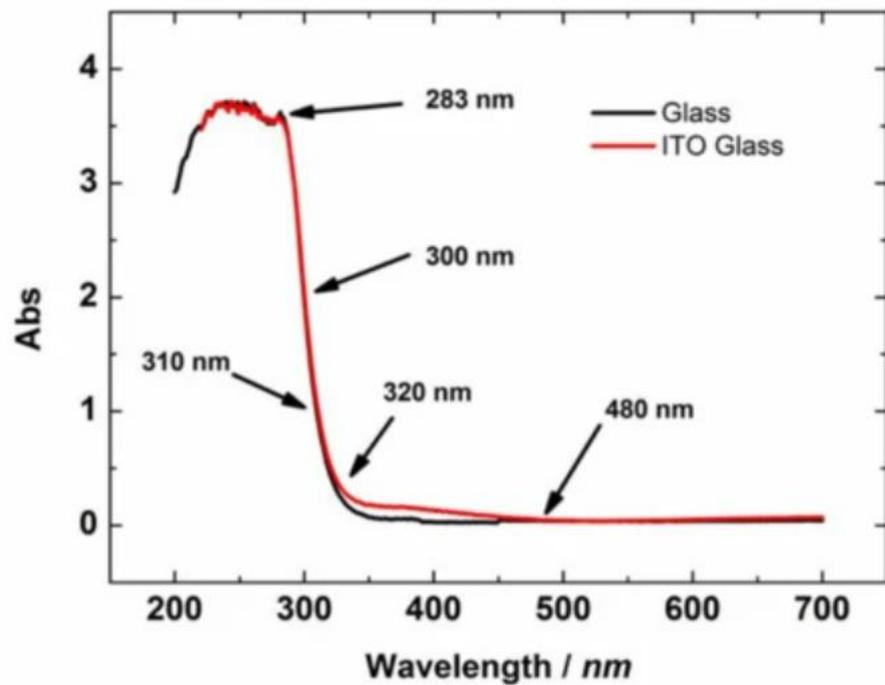
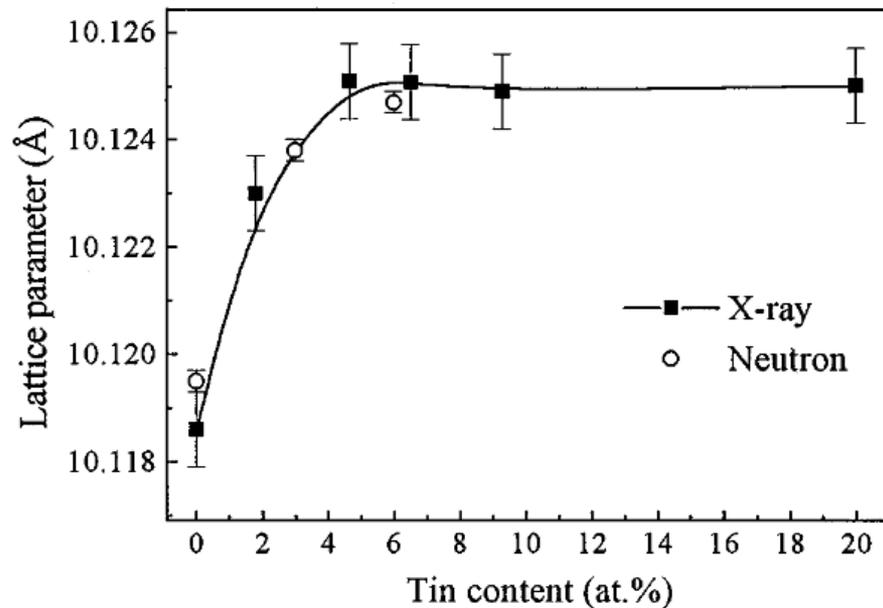
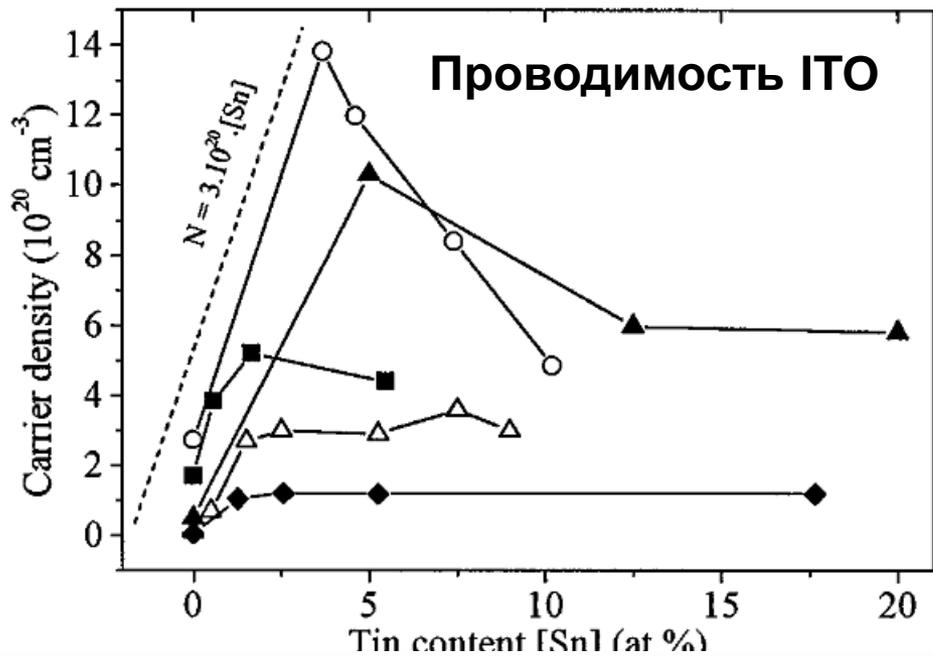
Прозрачные проводящие подложки:

ITO (In-Sn oxide), FTO (F-doped Sn oxide)

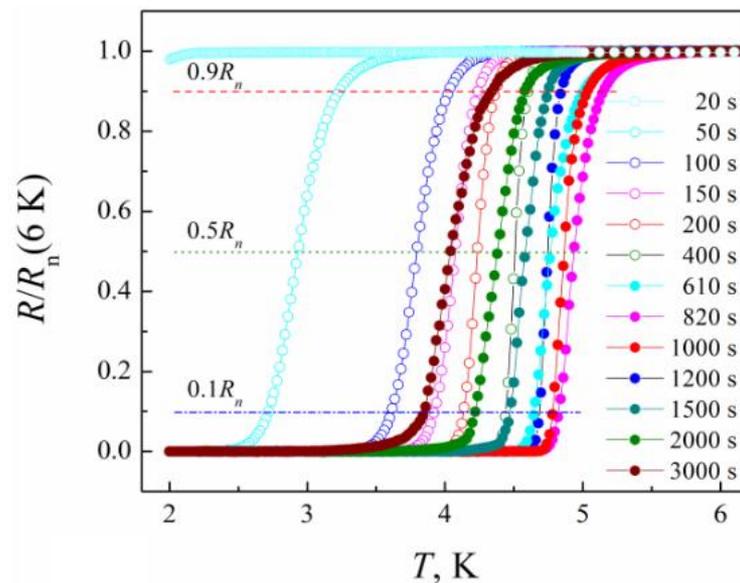
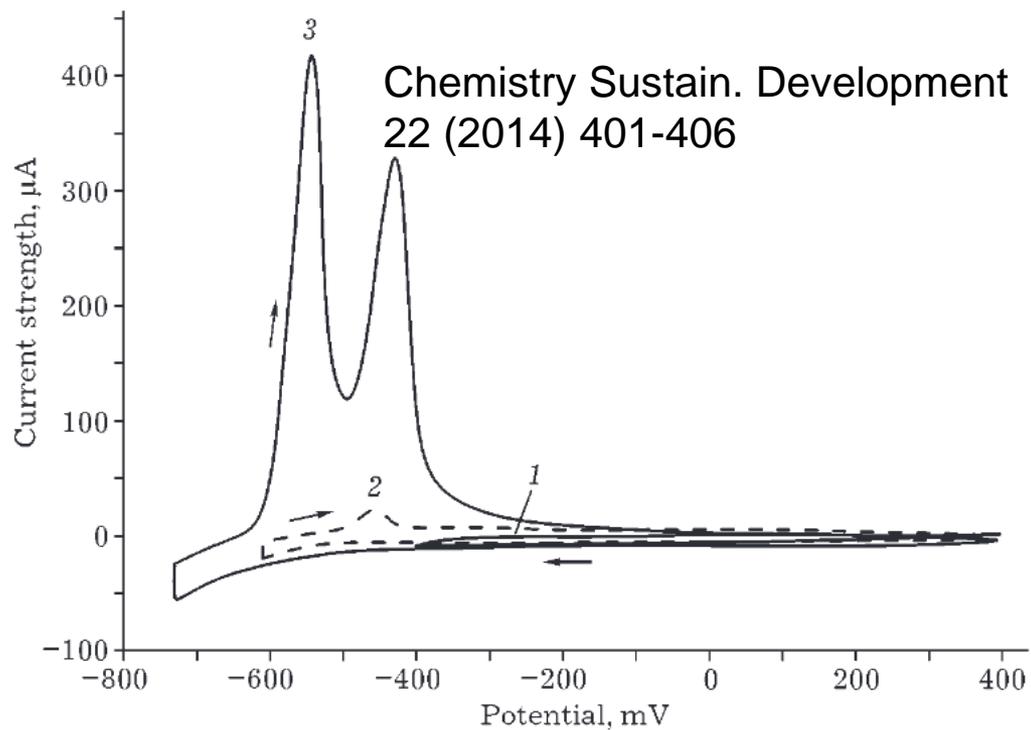


Полимерные электрохромные материалы



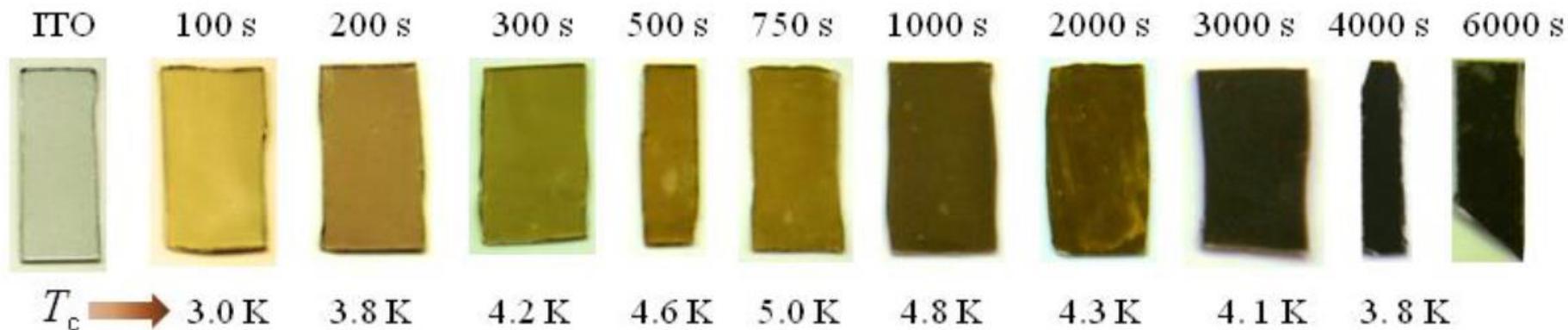


Катодная деградация ИТО



J. Supercond. Nov. Magn.
29 (2016) 291793–1803

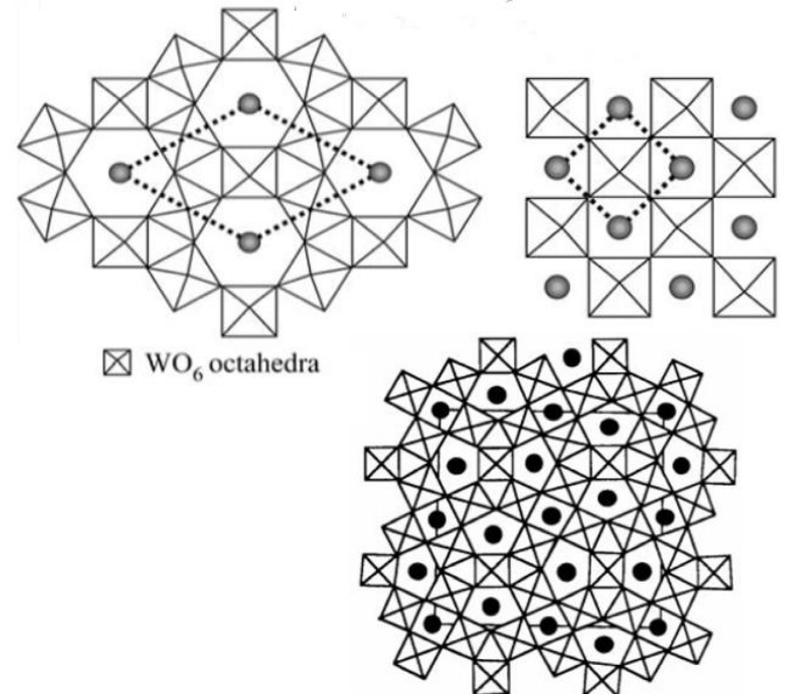
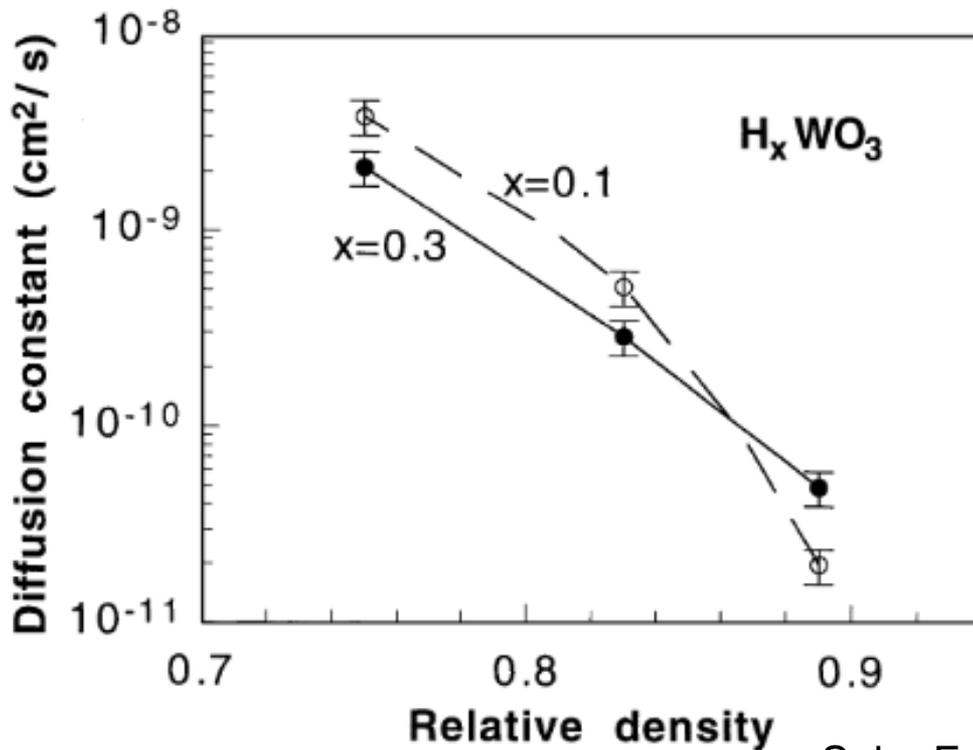
Накопление металлического In



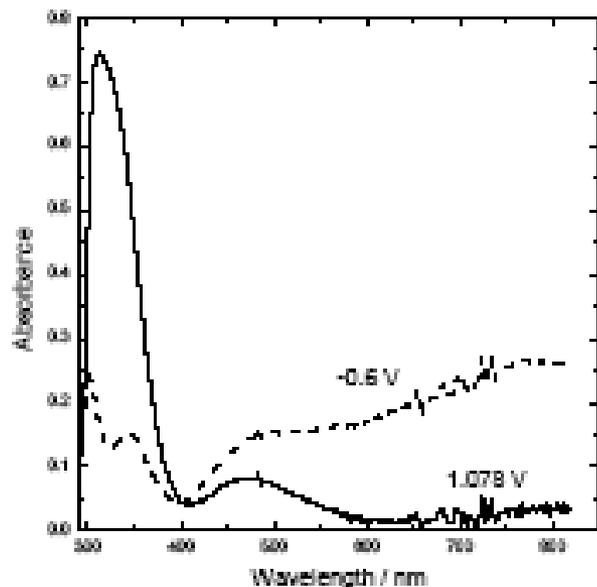
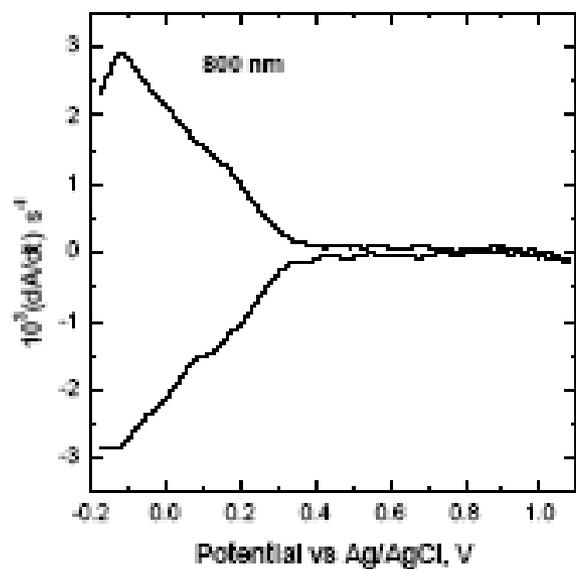
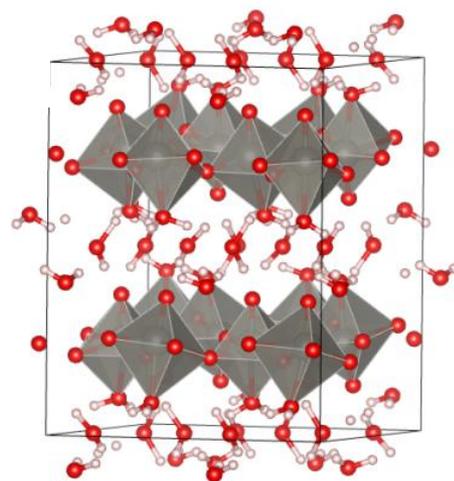
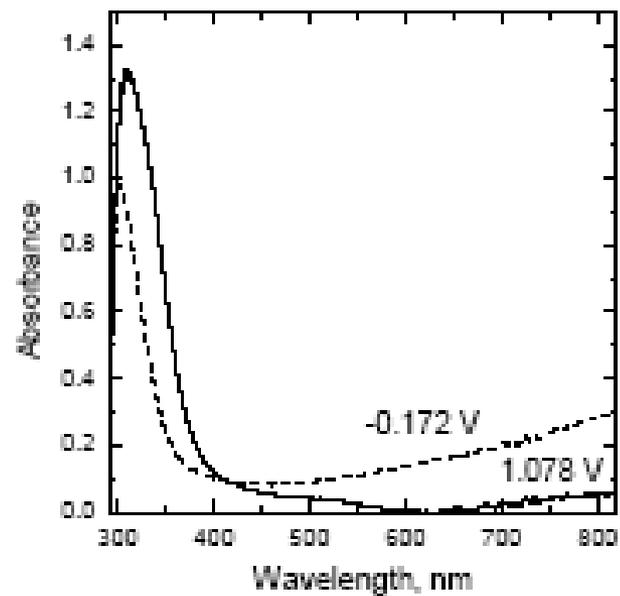
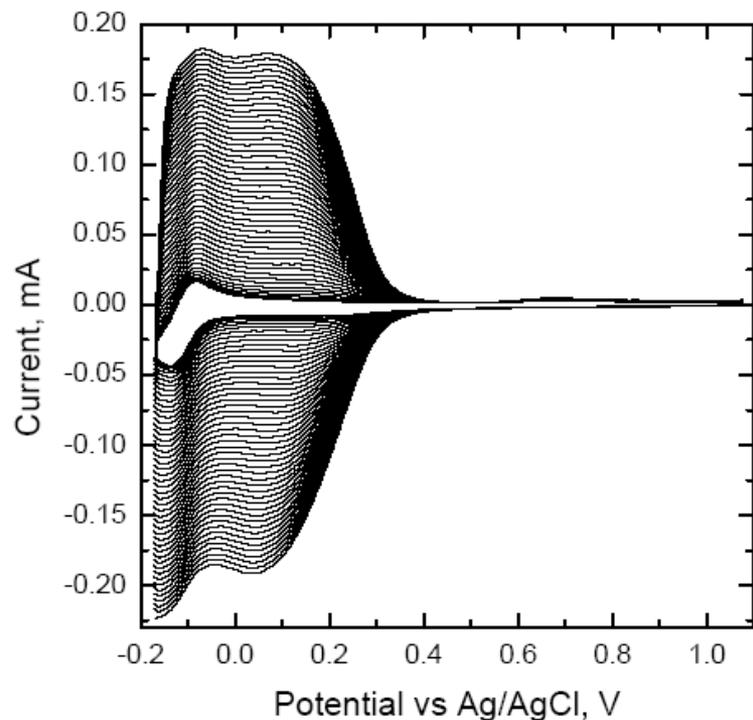
Электрохромные нестехиометрические оксиды



Progress Mater. Sci. 88 (2017) 281–324



Solar Energy Mater. Solar Cells 60 (2000) 201-262



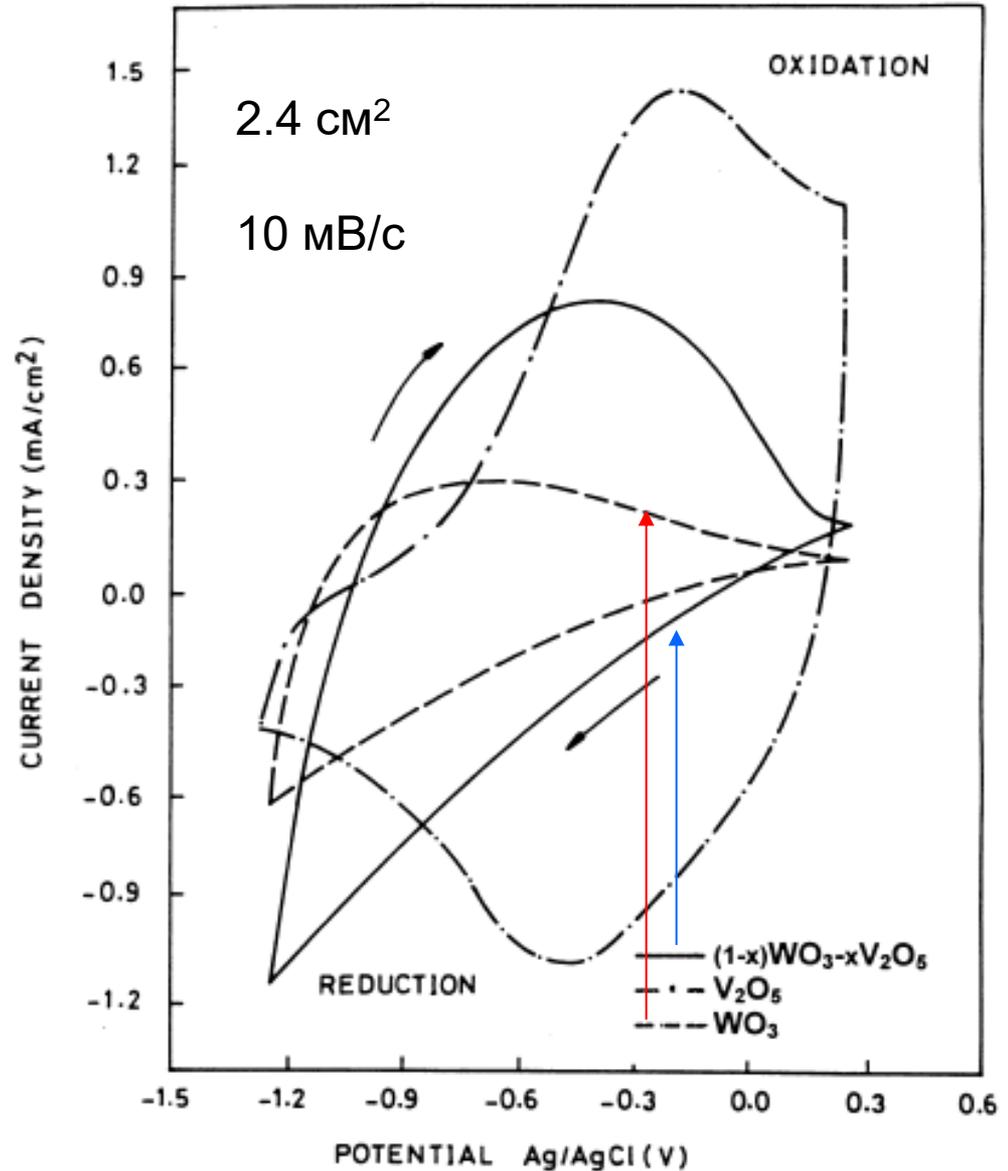
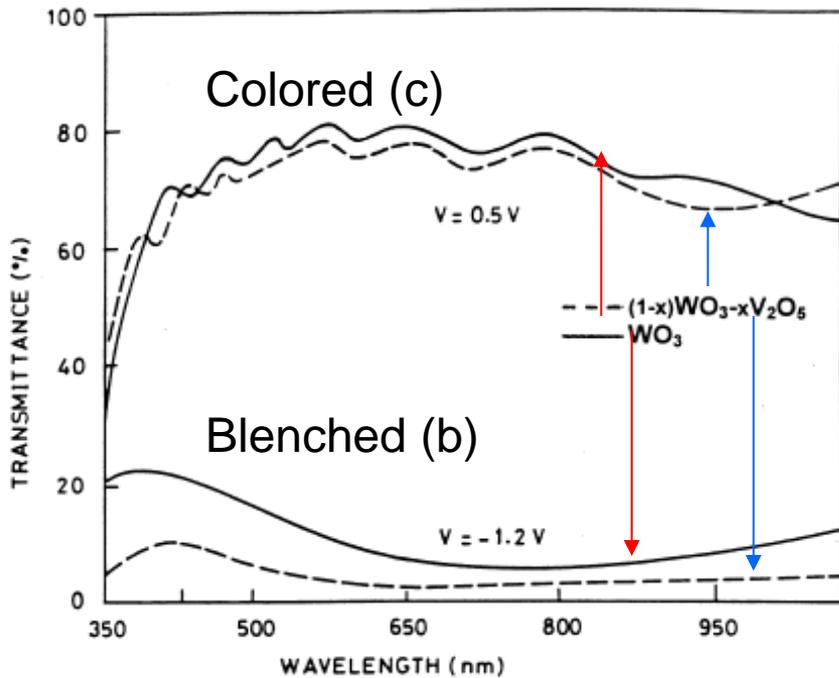
a

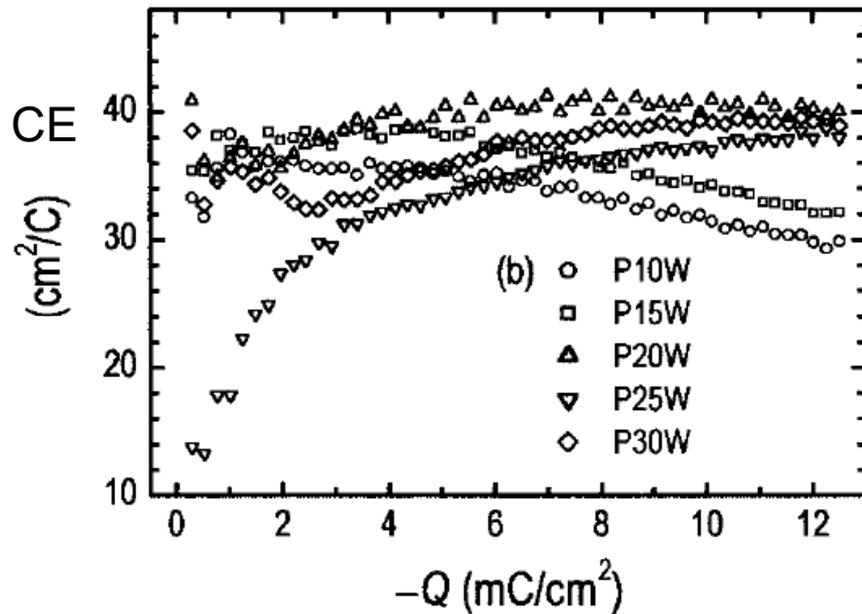
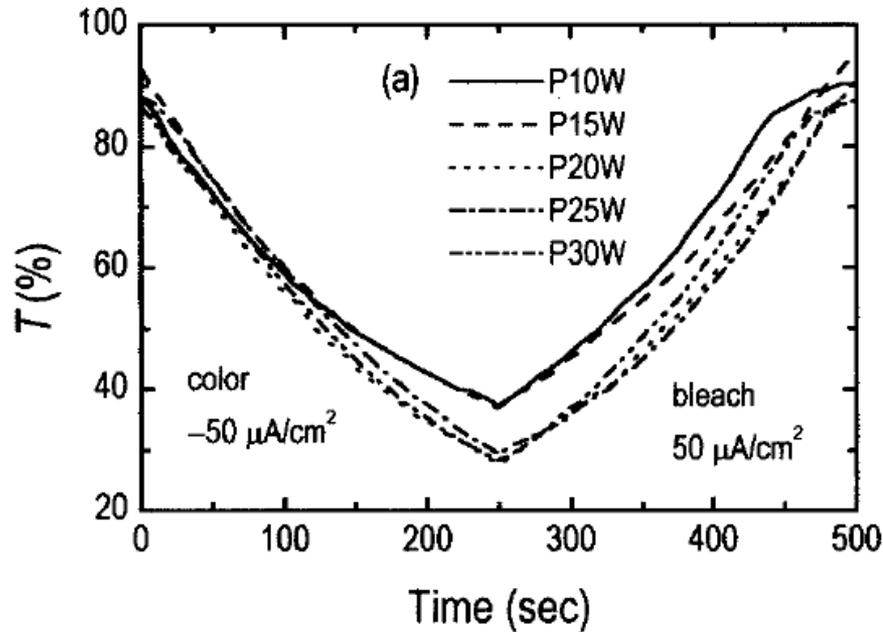
b

Расчет электрохромной эффективности CE

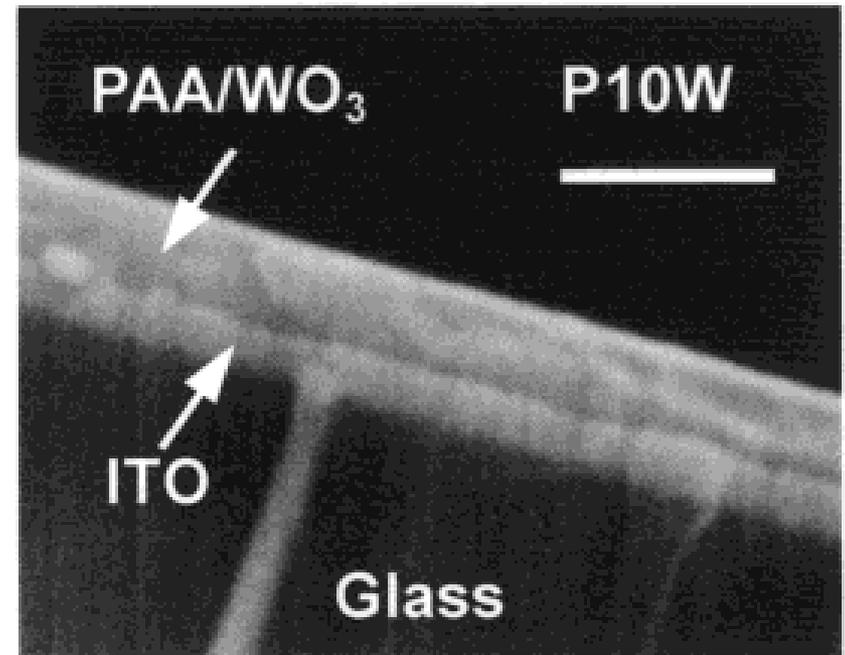
Q – заряд (интегрирование вольтамперограмм)

$$CE = (1/Q) \log(T_b/T_c)$$





Гальваностатический режим
(как в реальном устройстве)



In situ оптические методы

Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIRS) – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Electromodulation infrared spectroscopy (EMIRS) – с модуляцией Потенциала

Subtraction normalized infrared spectroscopy (SNIFTIRS) – с нормализацией вычитанием

Нелинейно-оптические методы:
 - *second harmonic generation* (SHG) – генерация второй гармоники;
 - *surface enhanced Raman scattering* (SERS) – усиленное поверхностью комбинационное рассеяние

Модуляционная спектроскопия отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Интерферометрия

Фотоэлектронная эмиссия

ИК
200 – 4000 cm^{-1}

Видимая область
350 – 800 нм

УФ

