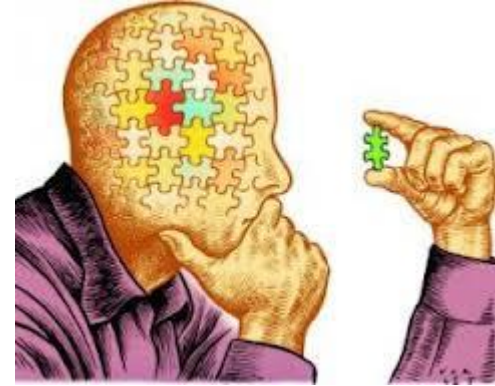


# Analitiksel Elektrokimya

1. Çözücüler
2. Destek elektroliti
3. Elektrotlar
4. Substratlar



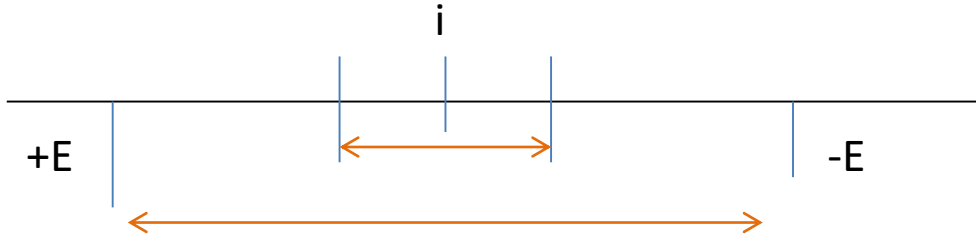
# 1. Çözücüler

Çözme gücü

Ne kadar polar veya apolar olmalı (dielektrik sabiti)

Yüksek T aralığı (kinetik)

Geniş potansiyel aralığı




E : potansiyel

i : akım

## Çoğunlukla kullanılan çözücüler

### Asetonitril

- 1) En yüksek potensiyel aralıklı çözücü
- 2) Dielektrik sabiti ( $\epsilon = 37$ )
- 3) UV-cut off değeri 220 nm
- 4) Yavaş foton transferi  elektrokimyasal proses sırasında radikallerin daha uzun ömürlü olmasını sağlar
- 5) Hidroskopik maalesef (kullanmadan önce  $\text{CaH}_2$  üzerinden kurutulması gerekir)

## Çoğunlukla kullanılan çözücüler

### DMF, DMSO

- 1) İyi bir çözücü
- 2) Çalışma sıcaklık aralığı çok geniş
- 3) ACN kadar hidroskopik değil
- 4) Oksidasyon sırasındaki potensiyel aralığı çok yeterli değil ACN kadar. Pencere aralığı dar.

**Table 1.2. Working range of some commonly known solvents [49].**

## Çözücü Seçimi

Solvent	Approximate Working Range (V) vs. SCE
Acetonitrile (ACN)	+2.7 to -3.2
N,N-Dimethyl formamide (DMF)	+2.0 to -1.8
Propylene carbonate (PC)	+2.0 to -2.0
Dichloromethane (DCM)	+1.8 to -1.7
Water	+1.1 to -0.8

- Monomer seçtiğimiz çözücü içinde çözülebilmeli
- Fakat çalışma elektrotu yüzeyine kaplanmış polimeri çözücü çözmemelidir.
- Bazen bu iki durumu sağlamak aynı anda mümkün olmaz o zaman çözücü karışımları kullanılır. Mesela ACN ve DCM karışımı çoğunlukla kullanılır.
- Tabloya baktığımızda yüksek dielektrik sabiti( $\epsilon = 37$ ) ve geniş potansiyel aralığı ile Asetonitril en çok kullanılan çözücülerden biridir.
- Diğer çokca kullanılan çözücüler ise su, dimetil formamid The most widely used other solvents are water, dimethylformamide ( $\epsilon = 18$ ), diklorometan ( $\epsilon = 9$ ), tetrahidrofuran ( $\epsilon = 7$ ), nitrobenzen, benzonitril ve propilenkarbonattır.

## 2. Destek Elektroliti

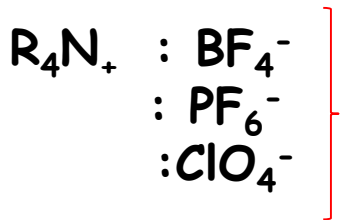
-Redoks aralığı

- İyonizasyon / Çözünme özellikleri önemli

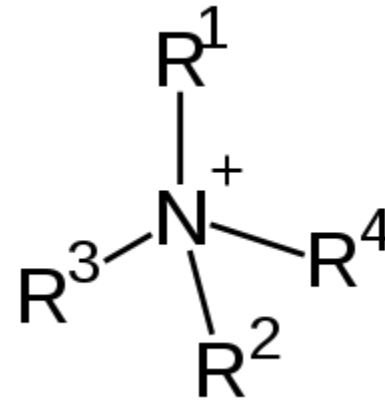
Kullanılan tuz NaCl organik çözücülerde çözünmez.

Çok yüksek polaritesi olana çözücülerde çözünebilir. H<sub>2</sub>O gibi.

Elektropolimerizasyon sırasında genellikle inorganik tuzlar kullanılmaz.

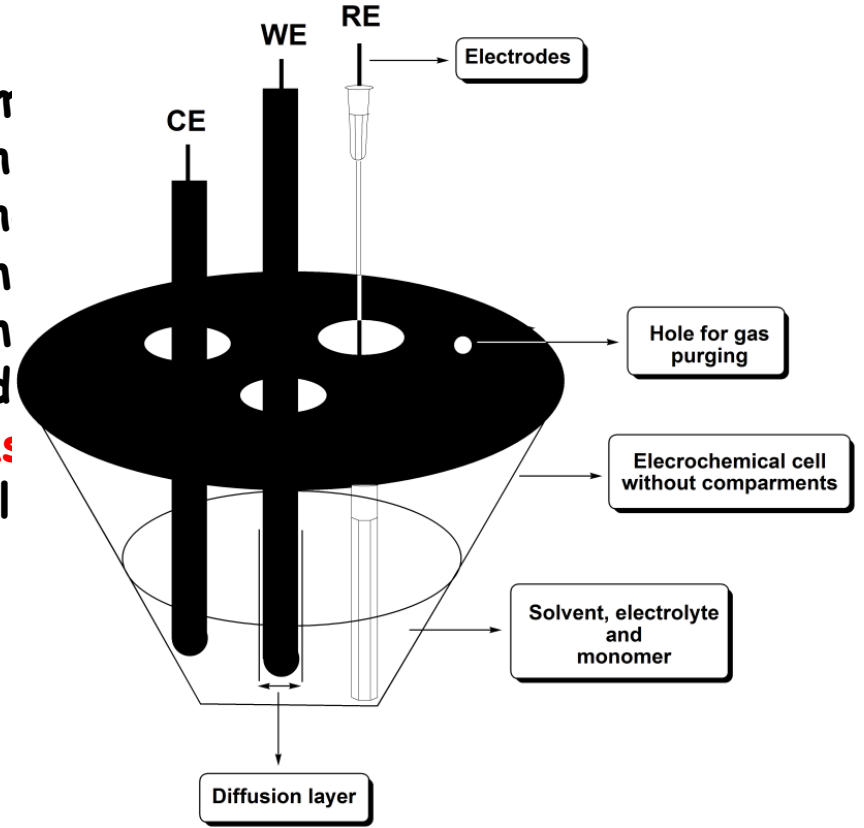


çoğu organik çözücüde oldukça iyi çözünür.



## Destek Elektroliti

Elektrot yüzeyine polimer film kaplamak için In order to coat the polymer film on the surface of the electrode, monomers should come across around monomerlerin çalışm elektrotuna uzaklıkları 3-8 Å civarında olmalıdır. Bu aralığa **difüzyon tabakası** denir. Monomerlerin bu tabakaya kütle transferleri 3 şekilde olur.



1. Difüzyon, (konsantrasyon farkı)  $\frac{\partial c}{\partial x}$

2. Göç etme (potansiyel farkı)  $\frac{\partial V}{\partial x}$

3. Yayınım (yoğunluk farkı ile)  $\frac{\partial \rho}{\partial x}$

## Randles-Sevcik Denklemi

Randles-Sevcik Denklemine göre Voltametrik analiz veya elektrokimyasal polimerizasyon sırasında proses difüzyon kontrollü olmalıdır. Yayınımı önlemek için karıştırmaktan sakınılır. Göç etme durumu ise sisteme destek elektrolit katılarak bertaraf edilir.

$$i_p = kn^{3/2}AC(VD)^{1/2} \quad (\text{Equation 1-5})$$

$i_p$  : Peak current

$k$  : Constant

$n$  : Number of electrons transfers (generally 1)

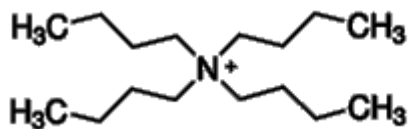
$A$  : Electrode area in  $\text{cm}^2$

$C$  : Concentration in mol/ mL

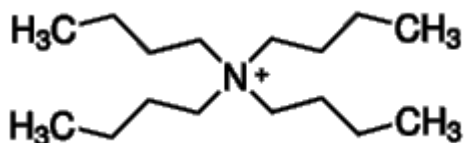
$V$  : Scan rate in V/ s

$D$ : Diffusion coefficient in  $\text{cm}^2/\text{s}$

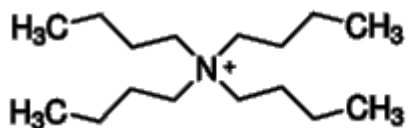




**Tetrabutylammonium tetrafluoroborate**



**Tetrabutylammonium hexafluorophosphate**



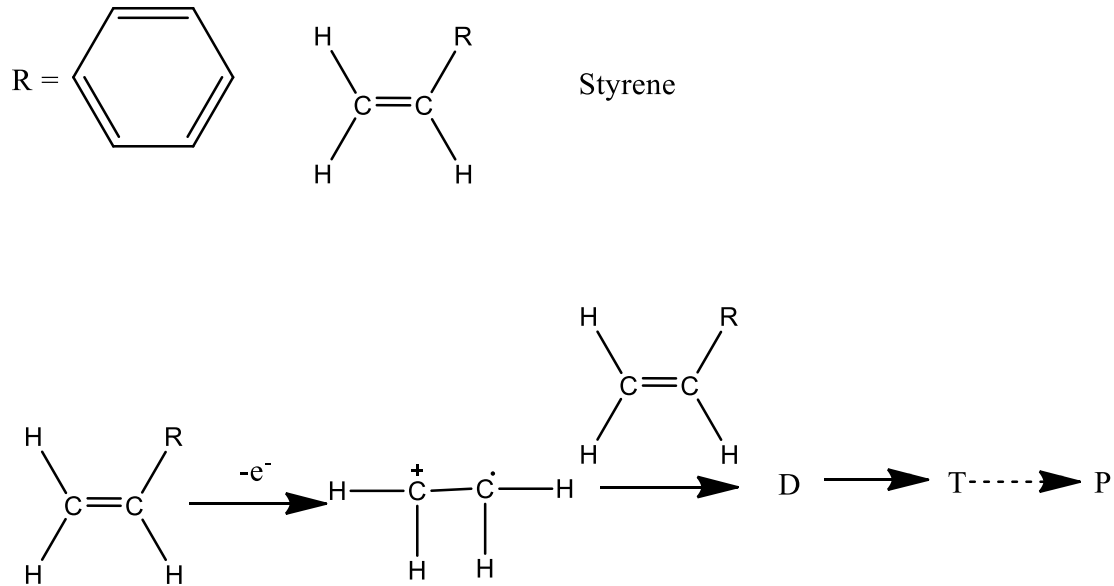
**Tetrabutylammonium perchlorate**



**Lithium perchlorate**

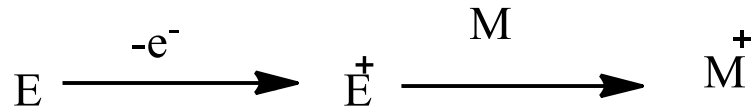
## Doğrudan Mekanizma (Direct Mechanism)

Elektron transfer doğrudan monomerden anoda doğru yapılır.



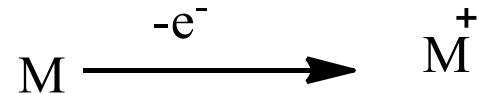
## Dolaylı Mekanizma (Indirect Mechanism)

M = monomer    E = elektrolit.

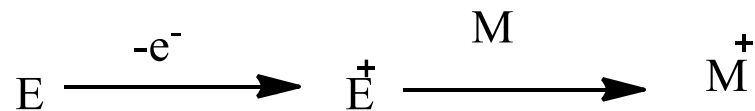


Elektron transferi elektrolit üzerinden yapıp sonra monomerin oksidasyonu sağlar.

Mesela potansiyel aralığı geç olan bir monomer için TBABF<sub>4</sub> kullandığımızda doğrudan monomer elektron transferini monomerden yapar. (doğrudan Mekanizma). Çünkü BF<sub>4</sub> o aralıkta elektron transferi yapamaz.



TBAClO<sub>4</sub> kullandığımızda doğrudan monomer elektron transferini destek elektroliti üzerinden yapar. (Dolaylı Mekanizma)

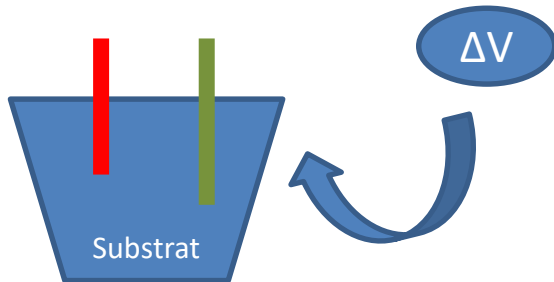


Diyelim ki seçtiğimiz monomerin oksitlenme potansiyeli 2.0 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>

Eğer sistemde anoda verdiğimiz potansiyel >2.0 V ise o zaman dolaylı mekanizm söz konusu olur.

Bu nedenle zaten BF<sub>4</sub> ve PF<sub>6</sub> elektrolitleri ClO<sub>4</sub> e göre daha pahalıdır.

1980 yılına kadar galvanostatik elektroliz ile



Ucuz  
Güç Kaynağı kullanılır  
Akım verir ve kesin bir  
potansiyel aralığında  $\Delta V = 4V$   
aralığında çalışılırdı.

Analitik kimyacılar monomerin ve çalışılan ortamın tam olarak potansiyelini ölçme yolunu buldular.

Bunun için 3 farklı elektrot kullandılar. İkisinin yanında bir de referans elektrot. Mesela monomerinizin oksitlenme potansiyeli +3.5 V ise galvanostatı artık kullanamazsınız.

Bunun yerine **potentiostat** kullanabilirsiniz.



Perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) ions are usually oxidized at about +1.6 V vs. SCE, tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) and hexafluoro phosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) are at least up to +3.0 V vs. SCE [50].

### 3. Elektrotlar

Çalışma Elektrotu (WE) **Working electrode**

Karşıtl elektrot (CE) **Counter Electrode**

Referans elektrot (RE) **Reference Electrode**

#### Çalışma Elektrotu (WE) Çeşitleri

1) Stationary Solution

a) Quiet Solution

b) Stirred Solution

c) flowing Solution

2) Rotating Electrodes

3) Vibrating Electrodes

## Katı Elektrotlar

**Platin, Pt** geniş bir potansiyel aralığı vardır.

**Au** çok yüksek potansiyelerde oksitlenebilir. Katod ve anod olarak çok iyi çalışır. Fakat Pt kadar iyi değildir. Çok Pahalıdır.

**Karbon Elektrotlar / Grafit** gözenekli ve gözeneksiz olmak üzere ikiye ayrılır.

**Hg** katotta çok iyidir.

Sıvı istediğiniz elektrot yüzeyinde çalışabilirsiniz.

$N_2$  geçirilerek yüzeyi kolaylıkla temizlenebilir.

Safılaştırmak oldukça kolaydır.

Ucuzdur. Toksik özelliğindedir. Anotta hemen hemen oksidasyonu yoktur. Organometalliktir.

## Aslında elektrotlarda baktığımız temel özellikler

Redoks aralığı

Fiyatı

Toksik özelliği

Katı yada olmayışı





