

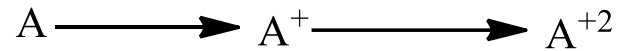
# VOLTAMETRİ

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar.

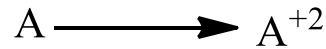
## 1) Polarografi

Kullandığımız substrat kullandığımız çözücü ve elektrolit ortamında elektroaktif mi değil mi?

Katod elektrot potansiyel aralığı tayini



Kaç tane elektrokimyasal adım olduğu

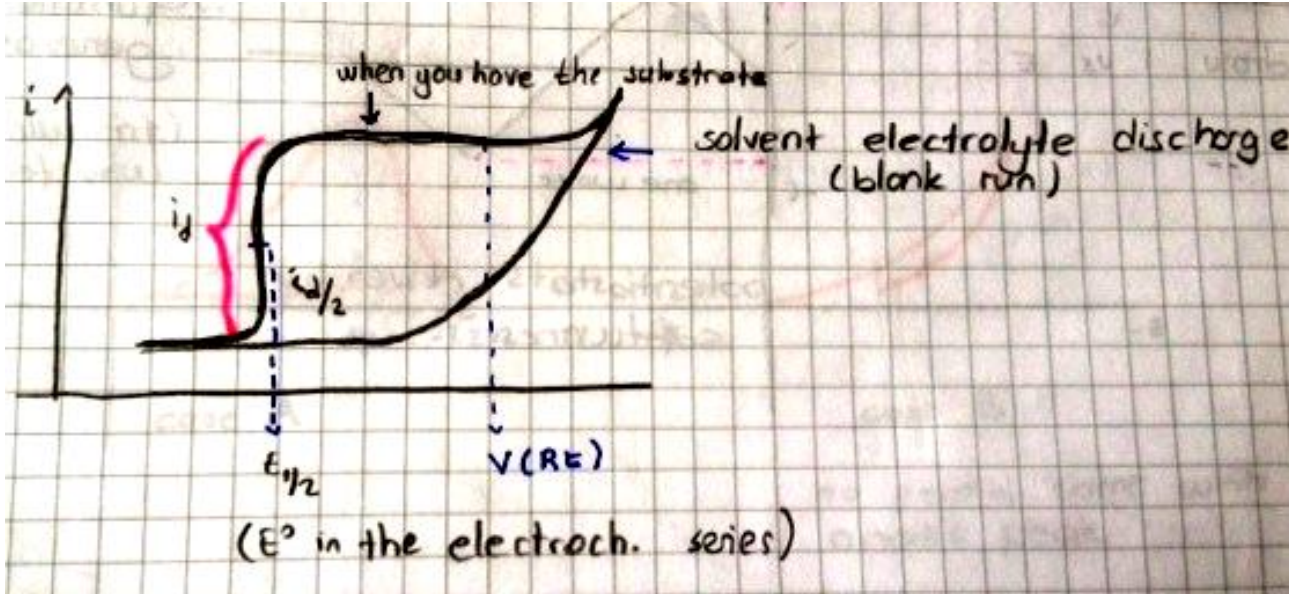


Reaksiyon Mekanizması

Substratın ne kadar azaldığı ve ürünün ne kadar oluştuğu

## Polarografi

1920'li yılların başında Çekoslovak kimyacı Yaroslav Heyrovsky'nin polarografiyi buluşuyla voltametrenin alanı geliştirildi. Polarografi, tüm voltametrik yöntemlerin kullanıldığı bir tekniktir; diğerlerinden ayrıldığı nokta burada mikroelektrot olarak "civa damlalı"elektrot kullanılmasıdır. Polarografik veriler, akımın özel bir elektrolitik hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesiyle saptanır. Elde edilen akım-voltaj eğrilerine "polarogramlar" denir; eğriler elektrotların daldırıldığı çözeltinin kalitatif ve kantitatif bileşimini tanımlarlar. Genellikle negatif tarafta çalışılır.



Elektrotlara karşı sabit bir potansiyel verilip akım değeri okunur. Çalışma Elektrodu olarak DME (dropping Mercury electrode) kullanılır.

## Ilkovic Denklemi

Polarografik analiz metodu, iki elektrottan birinin (referans elektrodu) potansiyelini sabit tutup, elektroliz voltajını değitirerek diğer elektrodun(indikatör elektrodu) polarizasyon erisini çizmek esasına dayanır.

Akım Şiddeti-Potansiyel eğrisinde diffüzyon pologramının yüksekliğinden iyon konsantrasyonu, yarı dalga potansiyelinden de iyonun türü belirlenebilir.

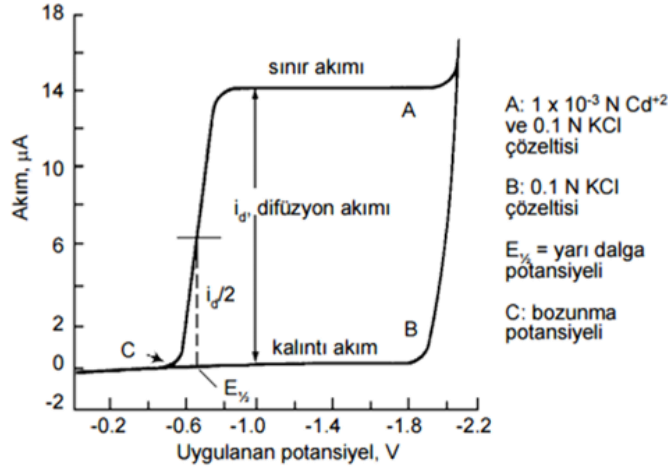
$$i_d = 708n.D^{1/2} .m^{2/3} .t^{1/6} .c$$

n:Transfer olan elektron sayısı

D:Difüzyon Katsayısı

m: Civa damalsının kütlesi

t: İki Hg damlası arasında geçen zaman



Şekil-2: Kadmiyum iyonunun polarogramı

$\text{Cd (Hg)}$ , cıvada çözülmüş elementel kadmiyumu gösterir. Her iki eğride de  $-2\text{V}$  dolayında görülen ani yükselme potasyum iyonunun potasyum amalgamı şekline dönüşmesindedir.

Polarografik bir dalga, ancak bir "destek elektroliti" varlığında elde edilebilir. Verilen örnekte bu görevi potasyum klorür yapar. Destek elektrolitinin tek başına verdiği polarogram, ortamda kadmiyum iyonları bulunmadığı halde bile hücreden küçük bir akım (artık akım) geçtiğini gösterir

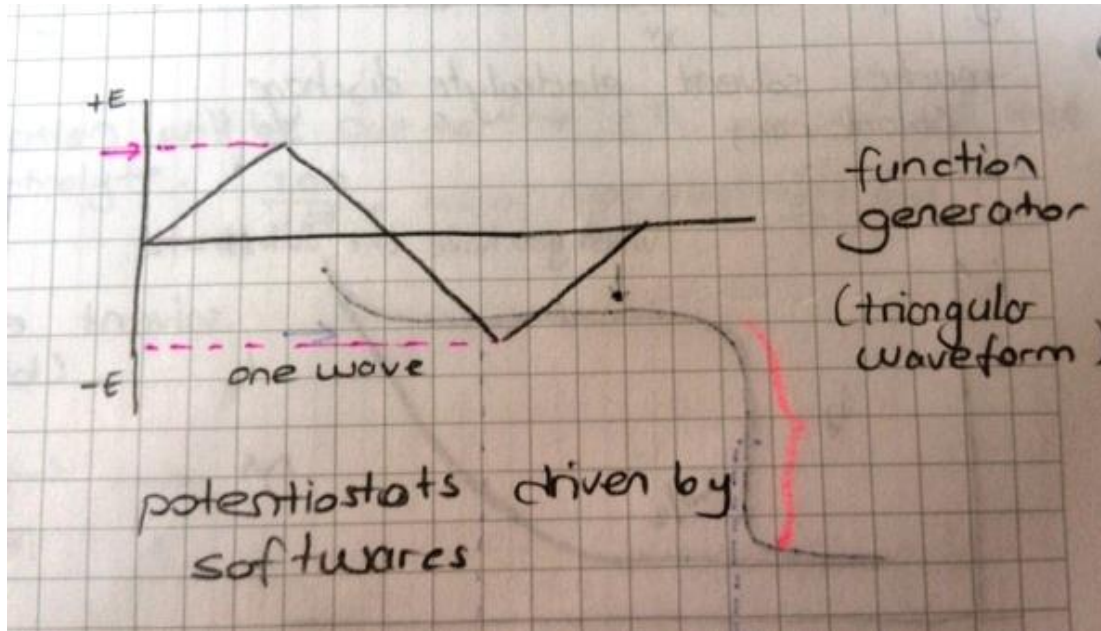
Polarografik bir dalganın karakteristik bir özelliği, akımın aniden yükseldikten sonra uygulanan potansiyelden bağımsız duruma geldiği bölgedir; sabit olan bu akıma "sınır akımı" denir. Sınır akımının nedeni reaksiyon veren maddenin mikroelektrot yüzeyine taşınma hızının kısıtlanmasıdır. Deney koşullarının özel olarak kontrol edilmesiyle dalga üzerindeki her noktadaki taşınma hızı, maddenin difüzyon hızından tayin edilebilir. Difüzyon-kontrollü bir sınır akımına "difüzyon akımı" denir ve  $i_d$  sembolü ile gösterilir. Difüzyon akımı reaktif maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve bu nedenle de analizde en önemli veri niteliğindedir. Şekil-2'de görüldüğü gibi difüzyon akımı, sınır akımı ile artık (kalıntı) akımlar arasındaki farktır.

Diğer önemli bir veri akımın, difüzyon akımının yarısına eşit olduğu "yarı dalga potansiyeli" değeridir. Yarı dalga potansiyeli  $E_{1/2}$  sembolü ile gösterilir; bu değer maddenin kantitatif tayininde kullanılır.

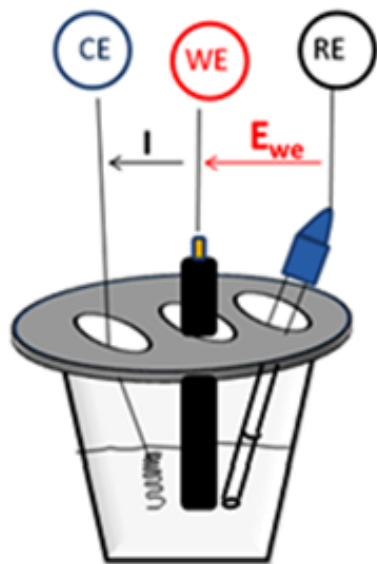
## 2) Döngülü Voltametre (Cyclic Voltammetri)

Sisteme potansiyel uygulayıp zamana karşı ölçüm yapar.

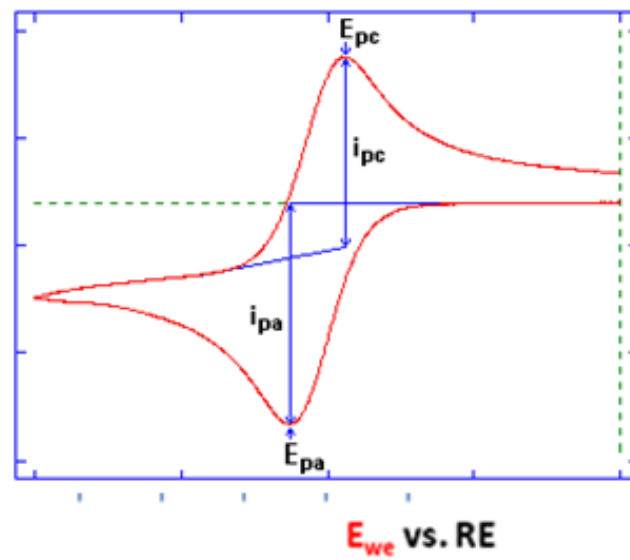
Taramayı E vs t karşı yapar fakat i vs. E datasını verir.



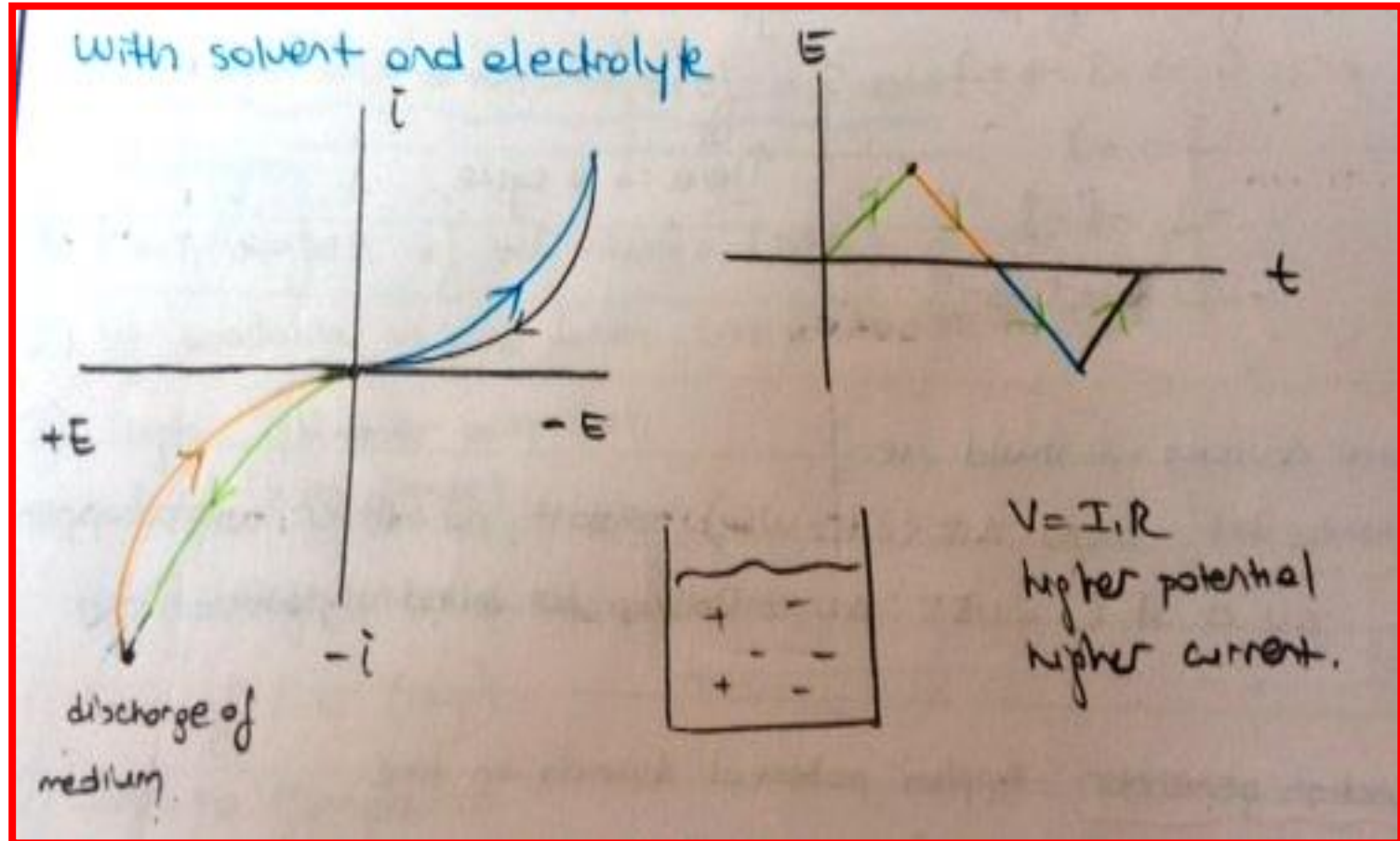
(a)



(b)

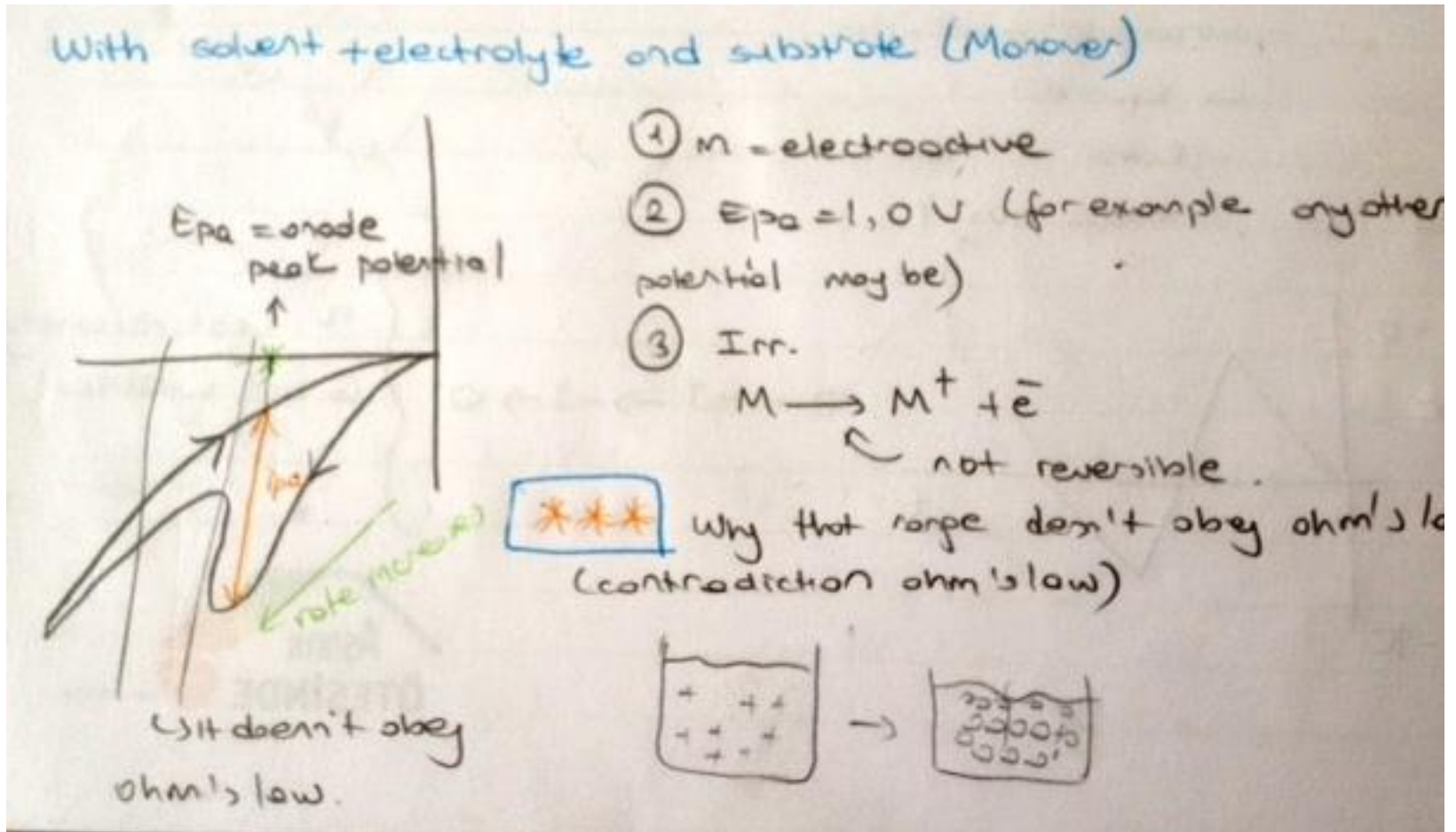


Öncelikle substratsız ortamda potensiyel aralığını ayarla!!!!

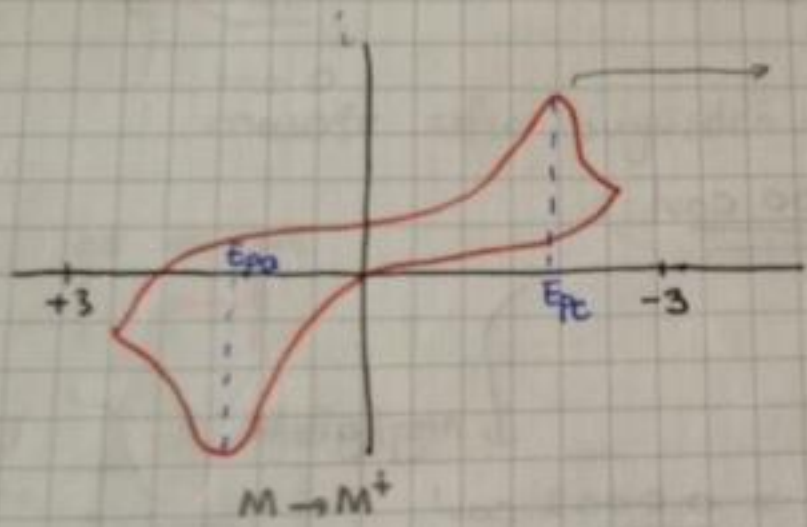




## Sonra substratını ekle







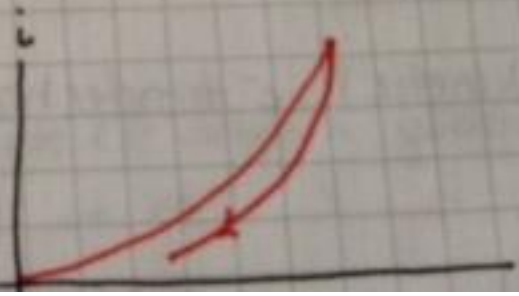
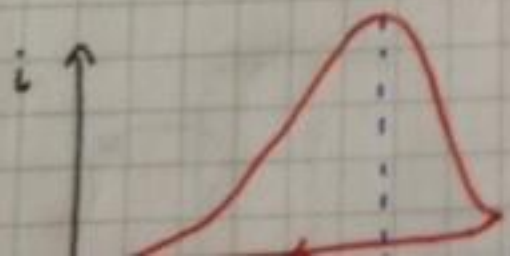
possibility to reduction of  
 $M \rightarrow M^-$  (case A)  
 OR

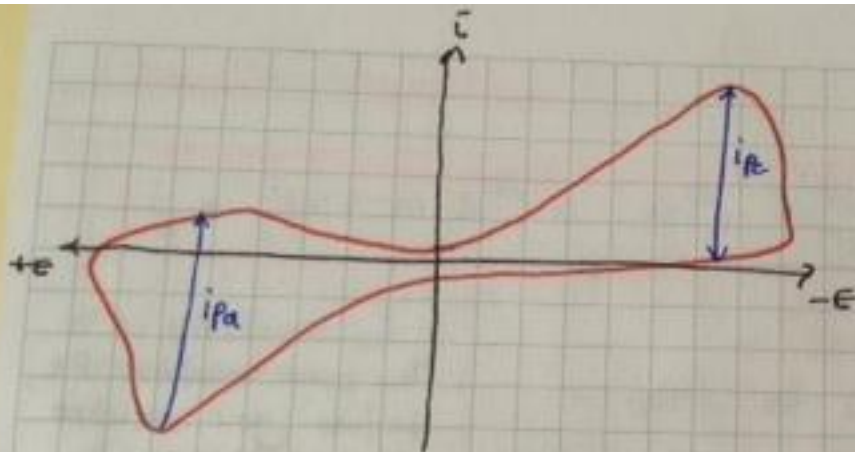
$M^+ + A \rightarrow MA \rightarrow MA^-$  (Case B)

$E_{pa}$  = anodic peak  
 pot.

$E_{pc}$  = cathodic peak  
 pot.

determine





$$i_p = 2,75 \times 10^5 \cdot \chi^{1/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}$$

# of  $e^-$  transfer

electrode area

diffusion constant

concentration

Scan rate  $v/s$  or  $mv/s$

## Working, Counter and Reference Electrodes

Voltammetric measurements are carried out using an electrochemical cell containing three electrodes immersed in a solution containing the analyte and the supporting electrolyte. One of three electrodes is working electrode (WE) at which the redox process of interest is taking place. It is generally made of platinum, gold, silver, glassy carbon, nickel, or palladium. For spectroelectrochemical measurements ITO coated glass electrode is also used.

The second electrode is reference electrode (RE). The requirement for the RE is that the potential should not change when the external potential is applied in the WE and RE system of the cell. Examples of commonly used reference electrodes are the normal hydrogen electrode, Ag/AgCl electrode and calomel electrode. The RE keeps the potential between itself and the WE constant. Potential measurements from different laboratories are often difficult to compare during usage of different reference electrodes. For that reason, a standard reference couple of known potential is used to check from time to time or corrected to a common scale. Ferrocene, which is most commonly used couple is reversibly oxidized to the ferrocenium ion at +0.48 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> in ACN.

The third electrode is CE, which conducts electricity from the signal source through the solution to the other electrodes. It is wise to keep the surface area of the CE relatively larger than WE because the inaccuracies may occur due to the additional resistance imposed by CE. It should be made of electrochemically inert material such as platinum or graphite.

Electroanalytical methods can be applied to investigate the properties of CPs.

oxidation/reduction potentials, electrochemical band gap, electrochemical stability,

Among these methods, cyclic voltammetry (CV), Differential Pulse Voltammetry (DPV) and controlled potential coulometry have become increasingly favorite to study redox behaviour of a monomer or a polymer, because of their simplicity and versatility.

Furthermore, CV reveals information regarding the stability of the product during multiple redox cycles.

Applied potential, solvent medium, supporting electrolyte, temperature and type of electrode are the most important factors affecting electrochemical polymerization.

## Cyclic Voltammetry (CV)

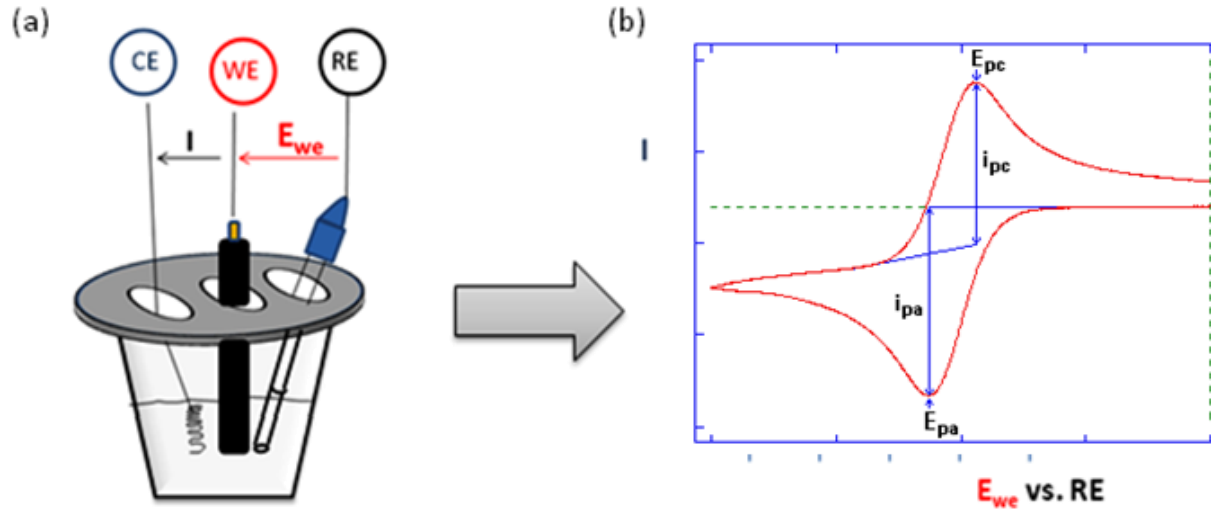
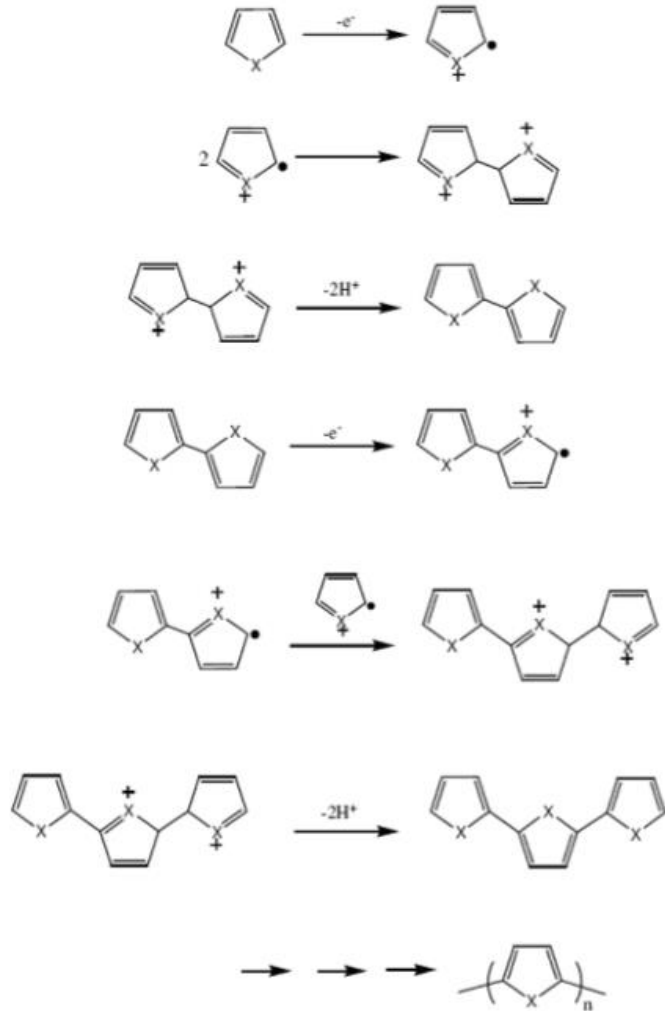
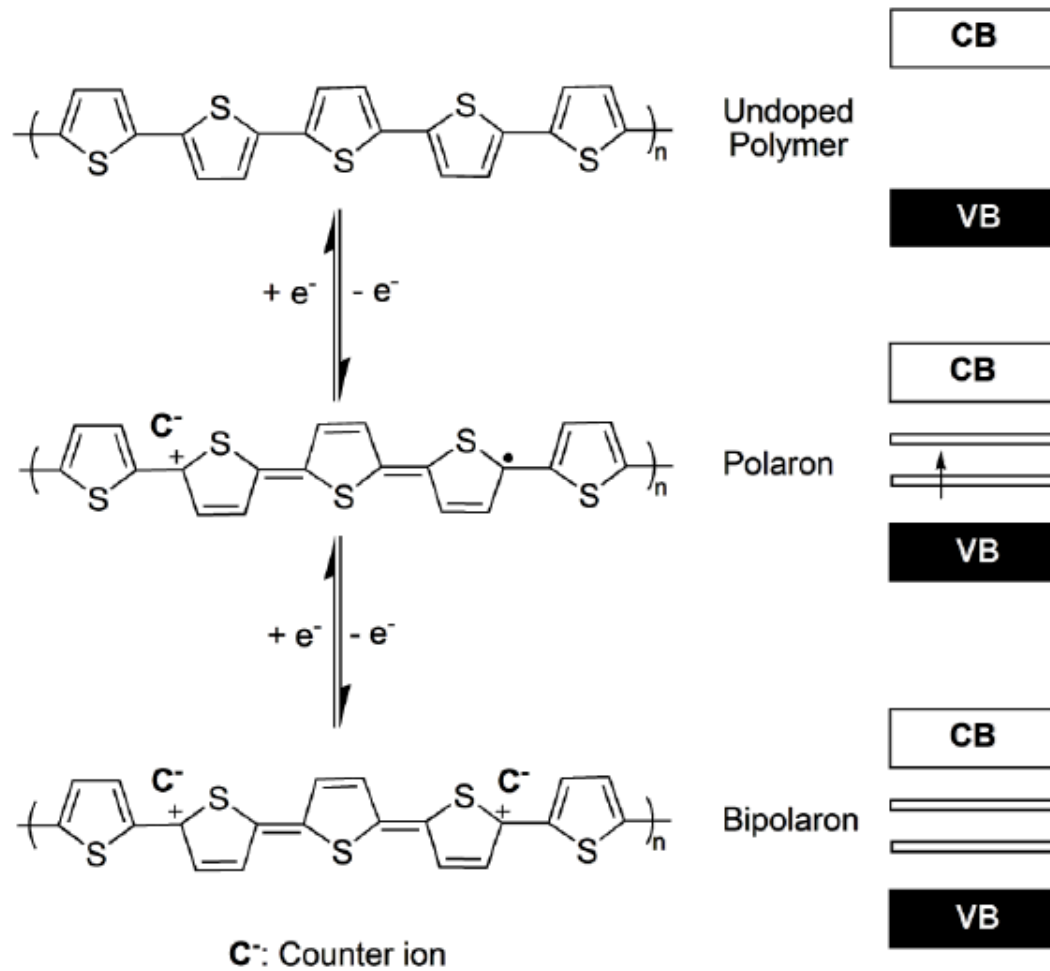


Figure 1.7 below shows a schematic of a CV cell and typical cyclic voltammogram. It has three different electrodes; WE, CE and RE. A cyclic voltammogram is obtained by measuring the current between WE and CE by applying constant potential. Therefore, the WE sets up its potential with respect to RE which has deposited on the electrode [52].

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M FeCl<sub>3</sub> kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S/cm'e ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil' de Beş halkalı heterosiklik monomerlerin kimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (X= NH, S, O)



**Figure 1.2.** Representation of polaron and bipolaron in polythiophene and their states in the band gap.