



الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحضير الكترودات معدلة بمعقدات حديد لا عضوية وعضوية مختلطة
نانوية واختبار خواصها الفوتوفولطائية والكهربائية والكهربائية اللونية
والحفزية

**Preparation of Nano iron complexes, organic, nonorganic
composites modified electrodes for sensory, electrochromic
and photovoltaic electrocatalyties applications**

رسالة أعدت

لنيل درجة الدكتوراه في الكيمياء الفيزيائية

اعداد

عبير نايف بعيون

المشرف المساعد

الأستاذ الدكتور أحمد فلاح

المشرف الأساسي

الأستاذ الدكتور حسن كلاوي

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

تصريح

أصرح بأن البحث المنجز " تحضير الكترودات معدلة بمعقدات حديد لا عضوية وعضوية مختلطة نانوية واختبار خواصها الفوتوفولطائية والكهربائية والكهربائية اللونية والحفزية " لم يسبق أن قبل للحصول على أي شهادة

المرشحة

عبير بعيون

تمت مناقشة هذه الرسالة وأجيزت بتاريخ 2018/10/7، من قبل لجنة التحكيم المؤلفة من السادة:

الأستاذ الدكتور حسن كلاوي:

الأستاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم – جامعة دمشق

عضواً مشرفاً

الأستاذة الدكتورة هاجر ناصر

الأستاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم – جامعة تشرين

عضواً

الدكتور عبد الغفار اللافي

الباحث في هيئة الطاقة الذرية

عضواً

الدكتور أيمن المصري

المدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم – جامعة دمشق

عضواً

الدكتورة نسرين الشبه الوتار

المدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم – جامعة دمشق

عضواً

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

إن الطالبة عبير نايف بعيون قد أنهت التعديلات على رسالة الدكتوراه بتاريخ
2018/10/15.

الأستاذ الدكتور حسن كلاوي:

الأستاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم –جامعة دمشق

عضواً مشرفاً

الأستاذة الدكتورة هاجر ناصر

الأستاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم – جامعة تشرين

عضواً

الدكتور عبد الغفار اللافي

الباحث في هيئة الطاقة الذرية

عضواً

الدكتور أيمن المصري

المدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم –جامعة دمشق

عضواً

الدكتورة نسرين الشبه الوتار

المدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم –جامعة دمشق

عضواً

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ ﴾

﴿ وَأَنْ لَّيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَى وَأَنَّ سَعْيَهُ سَوْفَ يُرَى ثُمَّ يُجْزَاهُ الْجَزَاءُ الْأَوْفَى ﴾

صدق الله العظيم

كلمة شكر

أحق من يشكر ويعترف له بالفضل والجميل والمنة هو الله سبحانه وتعالى فله الحمد كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه على عطاءه الذي لا ينقطع ومعرفه الذي لا يحصى على أن يسر لي أموري في إتمام هذا البحث على الوجه الذي أرجو أن يرضى به عني فله الحمد أولاً و آخراً. إلى معلم البشرية الخير سيدنا ونبينا محمد صلى الله عليه وسلم جزاه الله عن العالمين خير جزاء، من اتبعنا نهجه في طلب العلم والحث عليه تصديقاً لقول الله سبحانه وتعالى.

(وَيُعَلِّمُهُمُ الْكِتَابَ وَالْحِكْمَةَ وَإِنْ كَانُوا مِنْ قَبْلُ لَفِي ضَلَالٍ مُبِينٍ) الجمعة الآية 2

جزى الله عني الذي لا ينسى فضله الذي لم يدخر أي جهد أو وقت أو نصيحة أو معلومة من أجل إتمام هذا العمل إلا وقدمه لي. الذي شرفني بقبول الإشراف على رسالة الماجستير وأتم معرفه بمتابعة الإشراف على رسالة الدكتوراه إلى من حاول أن ينقل لي خبرته العلمية الطويلة إلى من أعطى دون أن ينتظر رداً لجميل من طلابه إلى من عشق العلم إلى من قدم لي العون كل ما تعثرت في طريق العلم إلى من أعطاه الله الصبر لإتمام هذا العمل الدكتور حسن كلاوي جزاه الله عني خير جزاء وبارك الله في علمه وعمله وعمره ورزقه الصحة والعافية والبركة. إلى من ساندني وقدم لي النصح الدائم ومد لي يد المساعدة وأكرمني بحسن تعامله ونصحه الطيب إلى من تفضل بمشاركته لهذا البحث الأستاذ الدكتور أحمد فلاح.

أتوجه بفائق الشكر والامتنان إلى جامعة دمشق وإلى عمادة كلية العلوم ونائب العميد للشؤون العلمية وإلى رئاسة قسم الكيمياء على رعايتهم الكريمة والتسهيلات المقدمة لإنجاز أبحاث طلاب الدراسات العليا. كما أشكر هيئة الطاقة الذرية السورية على ما قدموه لنا من تحاليل في هذا البحث.

إهداء

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما

إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما

إلى من اتسع قلبهما لتحقيق حلمي إلى من آثرا ما
يحبون على ما نحب

إلى من لم يوفر شيئا لتيسر اموري وإلا وقدماه لي أبي وأمي الغاليين
كلهم الله بالوقار وأدامهم الله لي وألبسهما ثوب العافية والصحة وأطال
عمرهما

إلى أخوتي الأعزاء محمود طارق نزار محروس باسمه عفاف.

إلى أستاذي القدير الدكتور حسن كلاوي

الأبحاث المنشورة

1. -A Novel Non Electrically Prepared Nano Prussian Yellow Film Modified Electrode:As A Sensor For Ascorbic Acid.
Abeer Baiouna, Hassan Kellawi, Ahamed Falah, Ibrahim Alghoraibi
Current Nanoscience. Volume 13, Issue 5, 2017
Doi: 10.2174/15734137 13666170323162207
2. -Nano Prussian Yellow film modified electrode: a cathode material for aqueous potassium ion secondary battery with zinc anode.
Abeer Baioun. Hassan Kellawi. Ahamed Falah.
Current Nanoscience, Volume 14, Number 3, June 2018, pp. 227- 233(7).
DOI: <https://doi.org/10.2174/1573413714666180103153511>
3. -A Modified Electrode By A Facile Green Preparation Of Reduced Graphene Oxide Utilizing Olive Leaves Extract.
Abeer Baioun , Hassan Kellawi , Ahamed Falah
Carbon Letters .Vol.24 No. (2017) 047 – 054
DOI: <http://dx.doi.org/ 10.5714/CL.2017.24.047>
4. تحضير الكترود معدل بفلم أصفر بروسيا نانوي بطريقة مبتكرة لا كهربائية وتوصيفه
عبير بعيون. أ.د حسن كلاوي. أ.د أحمد فلاح. جامعة دمشق.
5. حساس مبتكر للماء الأوكسجيني من الكترود معدل بمعقد نانوي من أصفر بروسيا والغرافين.
عبير بعيون. أ.د حسن كلاوي. أ.د أحمد فلاح. جامعة دمشق.

أهداف البحث

الهدف الأساسي من هذه الرسالة هو :

- 1- تحضير الكترودات معدلة بفلم نانوي شفاف من معقد حديد (III) هكساسيانيد الحديد (PY) (III) بطريقة لا كهربائية مباشرة واختبار خواصها البنيوية والضوئية والكهربائية وتحري خواص الإدخال /الإخراج الكهركيميائي فيها (طريقة تحضير مبتكرة).
- 2- استخدام هذه الالكترودات المعدلة حساسات كهركيميائية في تحري وتعيين AA و H_2O_2 بالقياس الضوئي والفولطامتري والكرونوأمبيروميتري (حساسات مبتكرة).
- 3- استخدام هذه الالكترودات المعدلة لتحضير كاثودات في الخلايا الثانوية القابلة للشحن والتفريغ في كهزليت مائي، بكاتيونات مختلفة، وأنود من الزنك (خلية ثانوية مبتكرة بالكتروديهها)
- 4- تحضير الغرافين باستخدام مواد مرجعة صديقة للبيئة ومتوفرة محلياً وتوصيفه ودراسة خواصه واستخدامه لتعديل الالكترودات المدروسة لوحده أو بشكل تركيبة (composite) مع PY طريقة تحضير مبتكرة.
- 5- تحري الخواص الفوتوفولطائية لالكترودات من TiO_2 على ITO مشربة بمستخلص نباتي متوفر وحساب المعاملات المتضمنة في عملية تحويل الطاقة الضوئية إلى كهربائية.

ملخص الاطروحة

حضر الكترود معدل بفلم نانوي من أصفر بروسيا بطريقة كيميائية بسيطة بغمس ركازة ناقلة نظيفة شفافة من ITO في محلول ترسيب مكون من فري سيانيد البوتاسيوم ونترات الحديد. وصّف الكترود المعدل بطرائق القياس الفولطامتري الحلقي CV وطيفوف المعاوقة الكهربائية EIS. درست عمليات انتقال الشحنة في الفلم باستخدام كهروكيميائيات مختلفة من NaCl و LiCl و KCl و CaCl_2 . عين معامل انتشار كل من كاتيونات المعادن القلوية في الفلم فكانت 2.37×10^{-8} لكاتيون الصوديوم و 6.53×10^{-8} لكاتيون الليثيوم و 4.06×10^{-6} لكاتيون البوتاسيوم و 9.37×10^{-8} لكاتيون الكالسيوم سم²/ثانية. درس تأثير كل من ثخانة الفلم وتركيز كهروكيميائية التدوير في معامل انتشار أيون البوتاسيوم. عين ثابت سرعة انتقال الإلكترون الظاهري بسرعات مسح مختلفة باستخدام كهروكيميائية من KCl . درس تأثير pH الكهروكيميائية في ثبات الفلم المحضر، وصف الفلم المرسب بالقياس الطيفي UV-vis والتحليل العنصري EDX والتصوير بـ مجهر المسح الإلكتروني SEM ومجهر القوة الذرية AFM

حضر الغرافين بإرجاع أكسيد الغرافين بطريقة خضراء رخيصة فعالة قابلة للتطبيق باستخدام المستخلص المائي لورق الزيتون كعميل مرجع. وصف كل من الغرافين المحضر rGO وأكسيده GO بطرائق القياس الطيفي وأطياف تحت الأحمر. ومجهر المسح الإلكتروني ومجهر القوة الذرية والتحليل الحراري الوزني. والقياس الفولطامتري الحلقي ومطيافية المعاوقة الكهربائية ومطيافية الإلكترونات الضوئية وانعراج الأشعة السينية

استخدم الكترود المعدل بفلم من PY/ITO و PY/Gr/ITO حساساً مبتكراً بدقة وحساسية جيدتين لتعيين الماء الأوكسجيني وحمض الأسكوريك. جرى تحري التأثير الحفزي للفلم تجاه الماء الأوكسجيني وحمض الأسكوريك بالقياس الفولطامتري الحلقي في مجال الكمون - 1.2v ↔ 0.32. عين معامل الانتشار في الفلم فكان $D = 0.90 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ وثابت سرعته الحفزي $k_{\text{cat}} = 15.9 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ بالقياس الكرونوأمبيرومتر. حضر بعدها فلم من أصفر بروسيا غرافين لتحسين خواص أصفر بروسيا الحفزي

استخدام فلم الأصفر بروسيا، ككاثود قوي في تفاعلات الأكسدة والإرجاع عالية العكوسة التي تمكن من استخدام هذه المادة في بطارية البوتاسيوم المائية مع الزنك أنود. تتمتع البطارية بعمر تدويري كبير (~500 دورة) وسعة مرضية تبلغ 142 mAh^{-1} عند سرعة (3C) وكفاءة كولونية 82%.

Abstract of thesis

A modified electrode by a thin film of Prussian yellow ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, PY) was deposited by simply immersing a conducting substrate of indium tin oxide glass (ITO) into the solution mixture of potassium hexacyanoferrate and ferric ions. The deposited films were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance Spectroscopy (EIS). Charge transport processes in PY films have been studied using LiCl, NaCl, CaCl_2 and KCl electrolytes. The diffusion coefficients were 2.37×10^{-8} for NaCl, 6.53×10^{-8} for LiCl, 4.06×10^{-6} for KCl and 9.37×10^{-8} for CaCl_2 cm^2/sec as supporting electrolytes. The effect of the PY film thickness and concentration of KCl on diffusion coefficient was investigated together with pH effect on its stability was studied. Apparent charge transfer rate constant (k_s) for electron transfer between the electrode and the FeHCF layer using K^+ as supporting electrolyte cation was calculated. The deposited films were characterized by ultra violet-visible (Uv-vis) spectroscopy, energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Reducing graphene oxide (rGO) was prepared by an inexpensive, effective and scalable method using olive leaf aqueous extract as the reducing agent,. Both GO and rGO were prepared and investigated by ultraviolet and visible spectroscopy, Fourier-transform infrared, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, thermogravimetric analysis, cyclic voltammetry, X-ray photoelectron spectra, electrochemical impedance spectroscopy and powder X-ray diffraction. The modified electrodes with a thin film of PY/ITO and PY/Gr/ITO were used a novel sensor with a good sensitivity and accurate detect for determine of H_2O_2 and AA. The electrocatalytic behavior of PY, as a sensor towards oxidation of hydrogen peroxide (H_2O_2) and ascorbic acid (AA) were thoroughly investigated by cyclic voltammetry. Diffusion constant in the film D, was found to be 0.90×10^{-6} cm^2/s for H_2O_2 and 1.4×10^{-5} cm^2/s for AA and catalytic rate constant k of PY equal to 15.9×10^4 $\text{cm}^3/\text{mol s}$ for H_2O_2 and 7.6×10^6 $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ for AA by hydrodynamic chronoamperometry. After then Graphene/PY-modified electrode was prepared to improve electrocatalytic properties of PY. Prussian yellow film was used as a robust cathode with highly reversible redox reactions that enable this material to be used as a cathode in battery of potassium aqueous electrolyte with Zinc anode. Battery has a significant cycle life (~ 500 cycle) and satisfactory capacity of 142mAhg⁻¹ at rate of ($\sim 3\text{C}$) with efficiency retention of 82%.

المقدمة

تتألف الأطروحة من ستة فصول هي:

الفصل الأول:

تعريف بالإلكترونيات المعدلة وطرائق تحضيرها ثم عرض موجز لأهم التقنيات المتبعة في توصيفها.

الفصل الثاني:

تحضير الكترودات معدلة نانوية البنية من حديد (III) مع سيانيد الحديد (III) (بني بروسيا PY) على ركازة شفافة من ITO الناقلة كهربائياً واختبار خواصها البنيوية والضوئية والكهربائية وتحري خواص الادخال /الإخراج الكهركيميائية فيها.

الفصل الثالث:

تحضير الغرافين باستخدام مواد مرجعة صديقة للبيئة ومبذولة محلياً وتوصيفه ودراسة خواصه واستخدامه لتعديل الالكترودات المدروسة لوحده أو بشكل تركيبة (composite) مع PY.

الفصل الرابع:

استخدام الالكترودات المعدلة من PY حساسات كهركيميائية في تحري وتعيين AA وH₂O₂ بالقياس الضوئي والفولطامتري والكرونوأمبيروميتري.

الفصل الخامس:

استخدام هذه الالكترودات المعدلة بمعقد بني بروسيا في تحضير كاثودات في الخلايا الثانوية القابلة للشحن في كهروليت مائي، بكاتيونات مختلفة، وأنود من الزنك.

الفصل السادس:

تحري الخواص الفوتوفولطائية لالكترودات من TiO₂ على ITO مشربة بمستخلص نباتي الختمية والخبيزة وحساب المعاملات المتضمنة في عملية تحويل الطاقة الضوئية إلى كهربائية.

فهرس المحتويات

الفصل الأول: مقدمة نظرية الالكترودات المعدلة

3	طرائق تشخيص الالكتروادات المعدلة
3	تقنية الفولطامترية الحلقية CV
7	المعاوقة الكهربائية (EIS)
13	تقنية مجهر المسح الالكتروني (SEM)
13	تقنية مجهر القوة الذرية (AFM)
13	انعراج الاشعة السينية (XRD)
14	مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)
14	التحليل الحراري التفاضلي (TGA)
14	مطيافية تحت الأحمر لتحويل فورييه (FT-IR)
15	مطيافية الالكترونات الضوئية (XPS)
15	تطبيقات الالكتروادات المعدلة.
16	طرائق القياس الكرونوأمبيرومترية
17	طرائق القياس الأمبيرومترية
18	الخلايا الثانوية.
24	الخلايا الفوتوفولطائية
27	الغرافين

الفصل الثاني

تحضير أفلام نانوية من معقد أصفر بروسيا PY بطريقة لا كهربائية على ركازة ناقلة شفافة من ITO وتوصيفها.

33	معقدات هكساسيانوفرات الحديد.
35	المواد المستخدمة
36	الأجهزة المستخدمة
36	طريقة العمل في تحضير أفلام PY وتوصيفها.
38	طيواف الامتصاص الالكتروني لفلم أصفر بروسيا.
41	الفولطاموغرامات الحلقية لفلم أصفر بروسيا.
42	تأثير تركيز حمام الترسيب في سرعة نمو فلم أصفر بروسيا
43	تأثير درجة حرارة حمام الترسيب في سرعة ترسيب فلم
44	تأثير مقدار مساحة الركازة ITO المغموسة في حمام الترسيب في خواص الفلم الكهربائية
44	تحري ثبات أفلام PY.
45	تأثير نوع الكهرليت المستخدم في تدوير الفلم
48	دراسة حركية الأكسدة /الارجاع الكهربائية لفلم PY10.
65	الصفات المورفولوجية
68	تحليل PY10 بتقنية EDX.
69	طيواف XRD.
71	مقارنة بين فلم PY على ITO بالطريقة التقليدية – الكهربائية.
73	طيف المعاوقة الكهربائية لأفلام PY

الفصل الثالث

تحضير الغرافين بطريقة خضراء بإرجاعه بمستخلص ورق الزيتون وتحضير "تركيبة" الغرافين وأصفر بروسيا بشكل أفلام نانوية.

- 89 تحضير الغرافين بالطريقة الخضراء بإرجاعه بمستخلص ورق الزيتون وتوصيفه.
109 تحضير أفلام من الغرافين الأخضر على ركازات من الزجاج العادي و ال ITO.
121 تحضير أفلام هجينة (composite) من الغرافين الأخضر وأكسيده مع أصفر بروسيا

الفصل الرابع

الخواص الحفزية لأفلام أصفر بروسيا وأفلام "تركيبة" أصفر بروسيا مع الغرافين استخدامها حساسات لحمض الأسكوربك والماء الأكسجيني

- 132 الخواص الحفزية للحساس PY10 بدلالة حمض الأسكوربك بالقياس الطيفي
134 تأثير الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 ب حمض الاسكوربك بالقياس الفولطامتري
136 دراسة التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بالقياس الأمبيرومترى
152 تحسس أفلام أصفر بروسيا / غرافين أخضر ب حمض الأسكوربك
161 الخواص الحفزية لأفلام أصفر بروسيا: استخدامها حساسات للماء الأكسجيني
161 دراسة الخواص الحفزية لتفاعل الحساس PY10 تجاه الماء الأكسجيني بالقياس الطيفي
164 التأثير الحفزي للحساس PY10 مع الماء الأكسجيني بالقياس الفولطامتري الحلقي.
168 دراسة التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بالماء الأكسجيني بالقياس الأمبيرومترى
182 تحسس أفلام "تركيبة" composite" أصفر بروسيا / غرافين أخضر بالماء الأكسجيني

الفصل الخامس

تحضير خلية ثانوية قابلة للشحن من كاثود من فلم أصفر بروسيا وأنود من الزنك وكهرليت من أيون البوتاسيوم في الماء.

- 192 تحضير خلية ثانوية قابلة للشحن من كاثود من فلم أصفر بروسيا وأنود من الزنك وكهرليت من أيون البوتاسيوم في الماء وتحري خواصها. Zn/KCl/PY.
196 توصيف الخلية Zn/KCl/PY. كهربائياً
202 اختبار دخول وخروج كاتيونات مختلفة لكهرليتات مائية من وإلى بنية الكاثود من فلم أصفر بروسيا PY15.
211 تحري التركيب العنصري والشكل الطبوغرافي لكاثود الخلية المدروسة PY وأنودها Zn بتقنيتي تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX و SEM.
219 تحضير كاثود من مسحوق أصفر بروسيا (سداسي سيانوفرات الحديد) و أنود من معدن الزنك

الفصل السادس

الخلايا الفوتوفولطائية المحسنة صباغياً

- 240 الخلايا الفوتوفولطائية المحسنة صباغياً
242 تحضير مستخلص الصباغ الطبيعي
242 تجميع الخلية: ITO / أصفر بروسيا/كهرليت/ صباغ نباتي /ITO/ TiO₂ وتعيين خواصها
243 دراسة أداء الخلية الشمسية

الفصل الأول

- الشكل (1): مخطط ترسمي لعمل الكترود قبل تعديله (I) وبعد تعديله بمادة حفزية P/Q (II) 2
- الشكل (2): تغير كمون الكترود عامل مع الزمن في المسح الفولطامتري الحلقي والمسح الخطي 3
- الشكل (3): صورة فوتوغرافية لجهاز iviumstat 4
- الشكل (4): فولطا موغرام حلقي لإرجاع/أكسدة فري سيانيد البوتاسيوم / فري سيانيد البوتاسيوم 5
- الشكل (5): فولطاموغرامات حلقية لمنظومات عكوسة (a) شبه عكوسة (b) لا عكوسة (c) 7
- الشكل (6): فرق الطور بين التيار والكمون الناتج عن (a) ناقل (b) مكثفة (c) مقاومة 8
- الشكل (7): منحني إشارة جيبية للكمون المطبق على منظومة كهركيميائية وإشارة التيار الناتجة بفرق طور Θ (A). الدارة الكهربية المكافئة للجملة المدروسة (B). منحني نكوست Nyquist للمنظومة الكهركيميائية المدروسة (C) للعمليات المحكومة حركياً فقط و (D) للعمليات المحكومة حركياً وبالانتشار 11
- الشكل (8): منحني بود لتغيرات الزاوية الطورية والقيمة الحقيقية للمعاوقة بدلالة لوغاريتم التردد 12
- الشكل (9): طيف نكوست لبطارية أيون-ليثيوم سعتها 40Ah 12
- الشكل (10): انعراج الأشعة السينية عن المستويات الذرية 14
- الشكل (11): موجة الكمون مع الزمن (a) تغيرات استجابة التيار بدلالة الزمن (c) في تقنية الكرونوأمبيروميتري 16
- الشكل (12): منحني كمون الالكترود العامل بدلالة الزمن a. استجابة التيار بدلالة الزمن في القياس الامبيروميتري وقيمة التيار الموافقة لإضافتين من المادة المختبرة b. 17
- الشكل (13): عمل الخلية الثانوية الكهركيميائية a: تفريغ الخلية b: شحن الخلية 21
- الشكل (14): مخطط بنية الخلية الشمسية 24
- الشكل (15): تجميع الخلية الشمسية DSSC 25

الفصل الثاني

- الشكل (1): البنية البلورية المكعبية المركزية الوجه لأقران أزرق بروسيا 33
- الشكل (2) مخطط ترسمي لترسيب فلم أصفر بروسيا بطريقة الغمس والتجفيف 37
- الشكل (3): طيوف الامتصاص الالكتروني لفلم أصفر بروسيا بزم غمس ثلاث دقائق لكل طبقة I. المنحني المعياري لامتناس PY عند $\lambda=438\text{nm}$ بدلالة عدد الطبقات n المرسبه II. 38
- الشكل (4): طيوف الامتناس الالكتروني لأفلام أصفر بروسيا الستة المحضرة من سلسلة محاليل في درجات حرارة متزايدة (A) بياني تغيرت الامتناسية بدلالة درجة الحرارة (B). 39
- الشكل (5): طيف تحت الأحمر للفلم PY15 39
- الشكل (6): الفولطاموغرامات الحلقية لفلم أصفر بروسيا PY 2n المرسب بطريقة الغمس والتجفيف، بدقيقتي غمس لكل طبقة في محلول الترسيب (A). شدة التيار I1 بدلالة عدد مرات غمس الالكترود في محلول الترسيب حتى ثلاث عشرة غمسه (B). فولطاموغرام الكترود نظيف من ال ITO (C). 41
- الشكل (7): ستة فولطاموغرامات حلقية لستة أفلام من أصفر بروسيا محضرة بغمس ستة الكترودات من ال ITO في ستة محاليل متزايدة التركيز [0.1135، 0.0908، 0.0794 ، 0.0681، 0.0567، 0.0454] 42

- مول/ ل لكل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم بزم غمس عشر دقائق لكل الكترود ودرجة حرارة حمام الترسيب 30°C .
- 43 الشكل (8): ستة فولتاموغرامات حلقية لستة أفلام من أصفر بروسيا مرسبه بالشروط ذاتها عند درجات الحرارة 0°C [8,15,23,28,35,40] في ستة محاليل جديدة من بني بروسيا بتركيز ثابت وبزم غمس خمس دقائق لكل منها وسرعة مسح 30mV/s .
- 44 الشكل (9): أربعة فولتاموغرامات حلقية لأربعة أفلام من أصفر بروسيا PY10 بدلالة مساحة الالكترود المغموسة في محلول الترسيب $a=0.25\text{ cm}^2$, $b=0.50\text{ cm}^2$, $c=0.75\text{ cm}^2$, $d=1\text{ cm}^2$.(التركيز نفسه 0.175M من كل من Fe^{+3} و $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$)
- 44 الشكل (10): فولتاموغرامات فلم أصفر بروسيا PY10 مدور 150 دورة في 0.1M KCl وبسرعة مسح ثابتته 30mV/s في مجال الكمون $1.3\text{V} \leftrightarrow -0.32$.
- 45 الشكل (11): أربعة فولتاموغرامات لأربعة أفلام من أصفر بروسيا مرسبة بالشروط ذاتها PY10 مدور كل منها ست دورات عند قيم pH مختلفة: a: $\text{pH}=8$ (أحادي فوسفات الصوديوم وثنائي فوسفات الصوديوم (دون اي إضافة) و: $\text{pH}=5.5$ b: $\text{pH}=2.5$ c: باستخدام تيرفتالات البوتاسيوم و d: $\text{pH}=1$ باستخدام حمض كلور الماء
- 46 الشكل (12): أربعة فولتاموغرامات لأربعة أفلام من أصفر بروسيا PY10 مدورة في $\text{LiCl}(0.1\text{M})$ و (a) و $\text{NaCl}(0.1\text{M})$ (b) و $\text{KCl}(0.1\text{M})$ (c) و $\text{CaCl}_2(0.1\text{M})$ (d) بسرعة مسح 30mV/s .
- 47 الشكل (13): سلسلة فولتاموغرامات حلقية لفلم PY₁₀ بدلالة تركيز KCl (A). E_a للفولتاموغرامات بدلالة لغ تركيز KCl (B).
- 48 الشكل (14): الفولتاموغرامات الحلقية لفلم PY10 في مجال الكمون $0.45\text{ V} \leftrightarrow 1.4$ بدلالة سرعات المسح 10mV/s [230-10] (A). التيارات الأنودية والكاثودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح (B). الكمونات الأنودية والكاثودية بدلالة لوغاريتم سرعات المسح (C) كل ذلك في كهليلت $0.1\text{M}(\text{KCl})$.
- 49 الشكل (15): الفولتاموغرامات الحلقية لـ PY10 في $\text{LiCl}=0.1\text{M}$ و $\text{pH}=2.5$ ومجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.3\text{V}$ بدلالة سرعات المسح 10mV/s [230-10] (A) التيارات الأنودية والكاثودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح (B) الكمونات الأنودية والكاثودية بدلالة لوغاريتم سرعات المسح (C).
- 49 الشكل (16): الفولتاموغرامات الحلقية لفلم أصفر بروسيا PY10 مدور في $\text{NaCl}=0.1\text{M}$ و $\text{pH}=2.5$ ومجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.3$ بدلالة سرعات المسح 10mV/s [230-10] (A) التيارات الأنودية والكاثودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح (B) الكمونات الأنودية والكاثودية بدلالة لوغاريتم سرعات المسح (C)
- 52 الشكل (17): Γ الحمولة السطحية (a). Q الشحنة المتضمنة في الترسيب (b) بدلالة عدد الغمسات الشكل (6A).
- 53 الشكل (18): تغيرات قيم الحمولة السطحية لأفلام PY الستة (للفولتاموغرامات في الشكل (7)) بدلالة تركيز حمام الترسيب.
- 54 الشكل (19): الشحنة Q (الفولتاموغرامات الشكل 9) بدلالة مساحة الفلم المرسب على سطح ركازة الـ ITO
- 56 الشكل (20): مخطط ترسمي يمثل دخول كاتيون المعدن البنية البلورية في فلم PY
- 57 الشكل (21): مخطط ترسمي لتنافر كاتيون المعدن مع قنوات البنية في بلورية فلم PY.

- الشكل (22): مخطط ترسمي لتشوه البنية البلورية لفلم أصفر بروسيا عند دخول كاتيونات المعادن (Li^+ أو Na^+ أو Ca^{++}) بنيته (a). مقارنة مع مخطط ترسمي لانتظام بنية فلم أصفر بروسيا عند دخول وخروج كاتيون البوتاسيوم (b).
- الشكل (23): مخطط ترسمي لعملية خروج كاتيون المعدن من بنية الشبكة البلورية لفلم PY
- الشكل (24): صورة AFM لفلم أصفر بروسيا PY5. صورة ثنائية البعد a. صورة ثلاثية البعد b. توزيع حبيبات المادة حسب ارتفاعها c. توزيع حبيبات المادة حسب أنصاف أقطارها d
- الشكل (25): صورة AFM لفلم أصفر بروسيا PY10. صورة ثنائية البعد a. صورة ثلاثية البعد b. توزيع حبيبات المادة حسب ارتفاعها c. توزيع حبيبات المادة حسب أنصاف أقطارها
- الشكل (26): صورة AFM لفلم أصفر بروسيا محضر بغمس الكترود ITO عشر دقائق في المحلول المكون من 0.125M لفرى سيانيد البوتاسيوم و 0.11M لنترات الحديد. صورة ثنائية البعد a. صورة ثلاثية البعد b. توزيع حبيبات المادة حسب ارتفاعها c. توزيع حبيبات المادة حسب أنصاف أقطار حبيباتها d.
- الشكل (27): صورة SEM لفلم أصفر بروسيا PY10 بتكبير $2\mu\text{m}$
- الشكل (28) طيف EDX لفلم أصفر بروسيا PY10.
- الشكل (29): طيف XRD لفلم أصفر بروسيا (a PY10). الطيف المرجعي للبنية المكعبية المركزية الوجه رقمه المرجعي [64]JCPDS No. 73-0687. (b) طيف XRD لركازة نظيفة من ITO (c)
- الشكل (30): طيف الامتصاص الالكتروني لفلم PB محضر بالحفز بالفضة (بقعة فضة "على زاوية (ITO") (1). طيف الامتصاص الالكتروني لفلم PY المؤكسد كهربائياً من فلم PB المحضر بالحفز بالفضة (2). صورة فوتوغرافية لفلم PY المحضر بالأكسدة الكهربائية.
- الشكل (31) طيف XRD لفلم أصفر بروسيا لفلم PY المؤكسد كهربائياً من فلم PB المحضر بالحفز بالفضة
- الشكل (32): الفولتاموغرام الحلقي لفلم PB محضر بالحفز بالفضة (بقعة فضة "على زاوية ITO").
- الشكل (33) الدارة الكهربائية المكافئة لأفلام أصفر بروسيا وسلوكها الكهربائي عند شروط عمل مختلفة (دارة راندل)
- الشكل (34) تطبيق منحنى المعاوقة الكهربائي على القيم التجريبية.
- الشكل (35): منحنيات Nyquist لأربعة أفلام من أصفر بروسيا PY10 في الكهرليات NaCl و LiCl و KCl و CaCl_2 بالتركيز 0.1M لكل منها عند 0.9V ودرجة حرارة كهريليت التدوير 24C°
- الشكل (36) منحنيات Nyquist لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا PY10 في ثلاث كهريليات من KCl بالتركيز 0.1M و 0.5M و 1M ودرجة حرارة كهريليت تدوير 24C°
- الشكل (37) منحنيات Nyquist لفلم أصفر بروسيا PY10 في KCl 0.1M عند قيم الكمونات المطبقة 0.1 و 0.3 و 0.5 و 0.7 و 0.9 و 1.1 فولط ودرجة حرارة كهريليت التدوير 25C°
- الشكل (38) منحنيات Nyquist لخمس أفلام من أصفر بروسيا PY10، في كهريليت من KCl 0.1M عند قيم الـ 2: e : 3 d : 4 c : 5 b : 6 a: pH ودرجة حرارة كهريليت التدوير 25C°
- الشكل (39): طيوف Nquest لفلم أصفر بروسيا PY10 عند درجات حرارة مختلفة لكهريليت التدوير 0.1MKCl 10C° و 20C° و 30C° و 40C°
- الشكل (40): طيوف Nquist لفلم أصفر بروسيا محضر بغمسه ثلاث مرات متتالية طبقة طبقة في محلول الترسيب 0.195M بزم غمس خمس دقائق لكل طبقة

- الشكل (41): طيوف المعاوقة الكهربائية لفلم أصفر بروسيا PY10 . 1 - طيف الفلم الطازج 4- طيف
المعاوقة الكهربائية بعد التدوير 13 دورة للفلم نفسه في مجال الكمون 1.3V ↔ -0.32
- الشكل (42): منحنيات Bode لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا PY10. في NaCl و LiCl و KCl بالتركيز
0.1M لكل منها

الفصل الثالث

- الشكل (1) مخطط ترسمي لتحضير الغرافين من الغرافيت بالأكسدة (طريقة Hummer) ثم بالإرجاع
بمستخلص ورق الزيتون
- الشكل (2): صورتان فوتوغرافيتان لمعلق من أكسيد الغرافين في الماء بلون أصفر فاتح (a)، والغرافين
المحضر بالطريقة الخضراء في الماء بلون أسود قاتم (b)
- الشكل (3): طيوف الامتصاص الإلكتروني للغرافين الأخضر عند طول الموجة $\lambda=268\text{nm}$ و الغرافيت
عند $\lambda=267\text{nm}$ وأكسيد الغرافيت عند $\lambda=266\text{nm}$ وأكسيد الغرافين عند $\lambda=238\text{nm}$ ، المحاليل محضرة
ببعثة 0.2g من كل منها في 20ml من ثنائي ميثيل فورماميد بالأموح فوق الصوتية و شاهد من المذيب
النقي.
- الشكل (4): طيوف الامتصاص الإلكتروني للغرافين الأخضر المحضر بإرجاع أكسيده بمستخلص ورق
الزيتون لأزمنة مختلفة عند طول الموجة: $\lambda=235\text{nm}$ لأكسيد الغرافين قبل عملية إرجاعه وعند $\lambda=240\text{nm}$
بعد ساعة من عملية إرجاعه وعند $\lambda=251\text{nm}$ بعد ثلاث ساعات وعند $\lambda=266\text{nm}$ بعد أربع ساعات
و $\lambda=266\text{nm}$ بعد 10 ساعات، يجري رسم كل من هذه الطيوف. بأخذ عينات من مزيج التفاعل أثناء إرجاع
أكسيد الغرافين وغسلها عدة مرات بالماء المقطر ثم تجفيفها وحل 0.2g من كل منها بالماء المقطر
وتعريضها للأموح فوق الصوتية مدة عشر دقائق ثم رسم طيفها الإلكتروني.
- الشكل (5): طيوف الامتصاص الإلكتروني للغرافين الأخضر، بتتبع إرجاع أكسيده بإضافة كميات متزايدة
من مستخلص ورق الزيتون عند الأطوال الموجية $\lambda=230\text{nm}$ قبل عملية الإرجاع (a) و $\lambda=240\text{nm}$ بإضافة 25 مل من مستخلص ورق الزيتون (b). و $\lambda=251\text{nm}$ بإضافة 30 مل (c) و $\lambda=260\text{nm}$
بإضافة 50 مل من مستخلص ورق الزيتون (d) و $\lambda=261\text{nm}$ بإضافة 100 مل من مستخلص ورق
الزيتون (e)
- الشكل (6): قيم الامتصاصية بدلالة زمن إرجاع أكسيد الغرافين بمستخلص ورق الزيتون. تأثير كمية المادة
المرجعة على امتصاصية الغرافين الناتج عند طول الموجة $\lambda=260\text{nm}$. A
- تأثير درجة حرارة وسط التفاعل على إرجاع أكسيد الغرافين باستخدام 50 مل من مستخلص ورق الزيتون B
- الشكل (7) I: طيوف الامتصاص الإلكتروني عند الأطوال الموجية $\lambda=230\text{nm}$ لإكسيد الغرافين (a) و
 $\lambda=258\text{nm}$ للغرافين المرجع بمستخلص ورق الزيتون عند pH=2.5 دون أي إضافة (b) و $\lambda=261\text{nm}$
لغرافين المرجع عند قيمة pH=11.5 باستخدام ماءات الأمونيوم المركزة (c).
- طيف IR لمحلول الغرافين المرجع بمستخلص ورق الزيتون عند pH=11.5 (II) وعند pH=2.5 (III)
- الشكل (8): طيوف FT-IR: a: الغرافين الأخضر b: أكسيد الغرافين c: الغرافيت النقي d: أكسيد الغرافيت
- الشكل (9): طيوف XRD لمسحوق الغرافيت النقي وأكسيد الغرافين وطيف أكسيد الغرافين بعد ساعتين
من إرجاعه والغرافين الأخضر بعد انتهاء عملية إرجاعه

- الشكل(10): منحنيات التحليل الحراري التفاضلي TGA لعينة من مسحوق الغرافين الأخضر وأكسيده
والغرافيت النقي
- الشكل (11): طيف الـ EDX وصورة الـ SEM . الغرافيت a. أكسيد الغرافين b. غرافين c
- الشكل (12): طيوف XPS: A مسحوق الغرافيت النقي B: مسحوق أكسيد الغرافين. C مسحوق الغرافين
- الشكل (13): صورتان فوتوغرافيتان لورقة من الغرافين الأخضر بمقاومة سطحية وسطية 350Ω (a) ثم
لورقة من أكسيد الغرافين بمقاومة سطحية وسطية $25K\Omega$ (b).
- الشكل (14): مقاومة الغرافين بدلالة زمن ارجاعه بمستخلص ورق الزيتون
- الشكل (15) (a,b,c,d,e,f) صور SEM لعينة من الغرافين المرجع بالطريقة الخضراء (بمستخلص ورق
الزيتون) بتكبيرات مختلفة
- الشكل (16): SEM لعينة من مسحوق الغرافيت النقي A وأكسيد الغرافين B.
- الشكل (17): طيفا الامتصاص الالكتروني لفلمين من الغرافين الأخضر عند طول الموجة $\lambda=266nm$ و
أكسيد الغرافين عند $\lambda=238nm$ على شريحتي زجاج ناقل ITO من محلوله المحضر في (0.5/20ml) في
ثنائي مثيل فورماميد (DMF).
- الشكل (18): طيوف الامتصاص الالكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين الأخضر المحضرة بطريقة طبقة
طبقة على شريحة زجاج ناقل $\infty M\Omega$ بغمسها في معلق الغرافين (0.5g /20mL في الكحول الإيثيلي)
زمن كل غمس دقيقة a :المنحني المعياري لامتصاصية فلم الغرافين الأخضر بدلالة عدد الطبقات عند
266nm (b)، مقاومة الفلم المرسب $1K\Omega$.
- الشكل (19): طيوف الامتصاص الالكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين محضرة بطريقة طبقة طبقة على
شريحة زجاج ناقل بالغمس في معلقه 0.5g/20mL في DMF (a) منحنى معياري امتصاصية فلم الغرافين
الأخضر بدلالة عدد مرات غمسه في محلول الترسيب عند 270nm، مقاومة الفلم المرسب 1950Ω (b)
- الشكل (20): طيوف الامتصاص الالكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين الأخضر محضرة بطريقة الغمس
المتتالي (طبقة طبقة) على شريحة زجاج عادي من معلقه 0.5g/20mL في الكحول الإيثيلي a: المنحني
المعياري لامتصاصية فلم الغرافين الأخضر بدلالة عدد الطبقات زمن ترسيب كل طبقة دقيقة عند b
270nm، مقاومة الفلم المرسب $1K\Omega$.
- الشكل(21): طيوف الامتصاص الالكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين محضرة طبقة طبقة بغمس شريحة
زجاج عادي في معلقه 0.5g/20mL في ثنائي مثيل فورماميد a. المنحني المعياري لامتصاصية فلم الغرافين
الأخضر بدلالة الطبقات زمن غمس كل طبقة دقيقة واحدة عند 275nm (b) ، بلغت مقاومة الفلم المرسب
على الركازة $11K\Omega$
- الشكل (22): طيفا FT-IR . فلم الغرافين الأخضر (a). فلم أكسيد الغرافين (b)، مرسبين على شريحتين من
الزجاج العادي من معلقيهما المائيين 0.5g/20mL
- الشكل(23): طيف XRD لفلم من الغرافين الأخضر مرسب على شريحة زجاج عادي بزمن غمس خمس
دقائق من معلقه المائي 0.5/20mL
- الشكل (24): فولتاموغرام فلم Gr5 مرسب من محلوله المائي (0.5g/20ml) على الكترود من ITO في
مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow -0.32$ و $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ وسرعة مسح $30mV/s$ عشرة دورات.

- الشكل (25): فولتاموغرامات فلم Gr5 مدور في محلول 0.1MKCl و pH=2.5 بدلالة سرعات المسح من 10mV/s الى 160 mv/s.
- الشكل (26): فولتاموغرامات فلم Gr5 في 0.1MKCl و pH=2.5 وفري سيانيد البوتاسيوم $10^{-3}M$ لتحري فعالية الكثرود الغرافين الأخضر في تفاعلات الأكسدة/الارجاع بدلالة سرعات المسح
- الشكل (27): طيوف المعاوقة الكهركيميائية لفلمين من Gr5 و GO5 إضافة لطيف ركازة نظيفة من ITO.
- الشكل (28): المقاومة السطحية لفلمين من الغرافين الأخضر وأكسيده بدلالة درجة حرارة إحماء كل منهما
- الشكل (29): المقاومة السطحية لفلم من الغرافين الأخضر مرسب على شريحة زجاج عادي طبقة فطبقة من محلوله المائي 0.5g/20mL زمن كل غمسه دقيقتان .
- الشكل (30): صورة SEM لفلم من الغرافين الأخضر (a) Gr2 وفلم من أكسيد الغرافين (b).
- الشكل (31): طيف FT-IR للفلم Gr2PY5
- الشكل (32): طيوف الامتصاص الالكتروني لأفلام أصفر بروسيا مرسبة على ثلاثة أنواع من الركازات بأزمنة غمس خمس وعشر وخمس عشرة دقيقة لكل منها. أفلام PY مرسبة على ركازات ITO (a) أفلام PY مرسبة على ركازات من Gr2/ITO (b). أفلام PY مرسبة على ركازات من GO2/ITO
- الشكل (33): الفولتاموغرامات الحلقية لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا مرسبة على ثلاث ركازات في مجال الكمون $[-0.32 \leftrightarrow 1.2V]$ وسرعة المسح 30mV/s و pH=2.5
- الشكل (34): صورة AFM لفلم هجين من أصفر بروسيا والغرافين Gr2PY5 -a صورة ثنائية البعد -b توزع المادة على سطح الركازة حسب ارتفاعها -c صورة ثلاثية البعد
- الشكل (35): صورة SEM لفلم من أصفر بروسيا مرسب على فلم من الغرافين الأخضر Gr2PY5

الفصل الرابع

- الشكل (1): كمون الإلكترود العامل مع الزمن والاستجابة الأمبيرومترية b.
- الشكل (2): موجة الكمون مع الزمن (a) تغيرات استجابة التيار بدلالة الزمن (b) في تقنية الكرونوأمبيرومترية.
- الشكل (3): طيوف امتصاص فلم PY10 بدلالة سلسلة تراكيز متزايدة من [AA] , 210 , 157 , 88.8 (252, 284 , 309 , 349 ميكرومول/ليتر .
- الشكل (4): فولتاموغرامات ثلاثة حساسات PY5 و PY10 و PY15 في 0.1MKCl وسرعة مسح pH=2.5 و 30mV/s.
- الشكل (5): فولتاموغرام الحساس PY5 قبل إضافة (a) AA وبعد إضافة $209\mu M$ منه (b) الى 50 مل من 0.1M KCl كهريليت القياس و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s (I) فولتاموغرام ركازة ITO نظيفة قبل تفاعلها مع AA وبعده (II)
- الشكل (6): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل ثلاثة حساسات من PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من (35, 50.5, 64.9, 78.4, 90.9, 103, 114, 124, 209) AA ميكرومول/ل في كهريليت 0.1MKCl و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s
- الشكل (7): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع التراكيز المتزايدة من AA في كهريليت من 0.1M KCl و pH=2.5 وأمبيروغرام ركازة نظيفة من ITO.

- الشكل (8): أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 مع تراكيز متزايدة من AA (16.53، 25.64،
31.62، 45.45، 58.18، 69.93، 80.81، 90.91، 100.31، 109.09، 117.30) ميكرومول/ل. في
كهربييت من 0.1M KCl و pH=2.5.
- الشكل (9): أمبيروغرامات تفاعل PY10 الستة مع تراكيز متزايدة من AA في 0.1MKCl و pH=2.5
عند قيم الكمونات (0.05 و 0.2 و 0.4 و 0.67 و 0.8 و 0.9) فولط.
- الشكل (10): أمبيروغرامان PY10 عند قيمتي pH 6.5 و 2.5 بدلالة تراكيز متزايدة من
33.6، 48.5، 62.4، 75.1، 87.9، 97.9، 108، 118، 126، 141 في 0.1MKCl و pH=2.5.
- الشكل (11): أمبيروغرامان تفاعل حساس PY10. الطازج (a) وبعد التخزين خمس عشرة يوماً في درجة
الحرارة 5°C وفي الظلام (b) بتراكيز متزايدة من AA في 0.1 MKCl و pH=2.5.
- الشكل (12): كرونو أمبيروغرامات تفاعل PY10 بدلالة التراكيز المتزايدة من AA في 0.1MKCl
و pH=2.5 عند قيمتي كمون صفر فولط و 0.9 فولط.
- الشكل (13): طيوف Nquist للحساس PY10 قبل تفاعله مع AA وبعد تفاعله مع تراكيز متزايدة منه في
مجال التردد [1MHz-1mHz] عند قيمة الكمون 0.9V.
- الشكل (14): مخطط ترسمي لآلية التفاعل الحفزي لفلم أصفر بروسيا PY10 مع حمض الأسكوريك
- الشكل (15): المنحنيان المعياريان لامتناصية PY10 عند طولي الموجة 438nm (A) و 710nm (B)
بدلالة التراكيز المتزايدة من حمض الأسكوريك.
- الشكل (16): التيارات الأنودية (القمة 1) للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (6)
بدلالة تراكيز AA المتزايدة.
- الشكل (17): المنحنيات المعيارية لشدة تيار الأمبيروغرامات في الشكل (7) بدلالة التراكيز المتزايدة من
حمض الأسكوريك.
- الشكل (18): مخطط ترسمي لتعيين زمن استجابة الحساس بالقياس الأمبيرومتر
- الشكل (19): المنحني المعياري لشدة تيار الأمبيروغرام في الشكل (8) بدلالة تركيز حمض الأسكوريك
- الشكل (20): المنحنيان المعياريان لشدة تيار الأمبيروغرامين (في الشكل 10) بدلالة تركيز حمض الأسكوريك
عند قيمتي pH مختلفتين.
- الشكل (21): المنحنيان المعياريان لشدة تيار الأمبيروغرامين في الشكل 11 بدلالة تركيز حمض الأسكوريك
- الشكل (22): شدة تيار كرونو أمبيروغرامات الشكل (12) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن
- الشكل (23): ميل المنحنيات المعيارية في الشكل (22) بدلالة تركيز حمض الأسكوريك
- الشكل (24): Icat/Il بدلالة الجذر التربيعي للزمن لكرونو أمبيروغرامات الشكل 12
- الشكل (25): ميل البيانات في الشكل-24- بدلالة الجذر التربيعي للتركيز
- الشكل (26): تغيرات مقاومة انتقال الشحنة بدلالة تراكيز متزايدة من AA.
- الشكل (27): فولطاموغرامات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في 0.1MKCl
وسرعة مسح 30mV/s و pH=2.5.
- الشكل (28): الفولطاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع
تراكيز متزايدة من AA (35، 50.5، 64.9، 78.4، 90.0، 103، 114، 124، 209) ميكرومول/ل في 0.1M
KCl و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s

- الشكل (29) أمبيروغرامات تفاعل الحساسات GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع التراكيز المتزايدة من AA في كهربيته من $\text{pH}=2.5$ و $\text{KCl}=0.1\text{M}$. 155
- الشكل (30): كرونو أمبيروغرامات تفاعل الحساس GrPY10 مع سلسلة التراكيز المتزايدة من AA في $\text{pH}=2.5$ و $\text{KCl}=0.1\text{M}$. 156
- الشكل (31): المنحنيات المعيارية لشدة تيار الفولتاموغرامات في الشكل (28) بدلالة تركيز حمض الأسكوربك. 157
- الشكل (32): المنحنيات المعيارية لشدة التيار في الشكل (29) بدلالة تركيز حمض الأسكوربك. 158
- الشكل (33): شدة تيار كرونو أمبيروغرامات الشكل (30) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن 159
- الشكل (34): ميل المنحنيات المعيارية في الشكل (33) بدلالة تركيز حمض الأسكوربك 159
- الشكل (35): I_{cat}/I_1 بدلالة الجذر التربيعي للزمن للتيارات في الشكل 30 160
- الشكل (36): ميل البيانات - I_{cat}/I_1 في الشكل 35 بدلالة الجذر التربيعي للتركيز 160
- الشكل (37): طيوف امتصاص فلم PY10 بدلالة تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني 38، 72، 103، 132، 160، 180، 205 ميكرومول/ل. 161
- الشكل (38): المنحنيان المعياريان لامتناسية PY10 عند طولي الموجة 438nm (A) و 710nm (B) بدلالة تركيز الماء الأكسجيني. 163
- الشكل (39): فولتاموغرام الحساس PY10 قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعد تفاعله مع $264\mu\text{M}$ منه في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.2\text{V}$ في كهربيته من 0.1M KCl و $\text{pH}=(2.5)$ وسرعة المسح 30mV/s (A). فولتاموغرام ركازة ITO نظيفة قبل اضافة H_2O_2 وبعد اضافة $246\mu\text{M}$ منه (B). 164
- الشكل (40) الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 (71.9، 103، 132، 158، 183، 205، 226، 245، 264 ميكرومول /ليتر) في 0.1MKCl و $\text{pH}=(2.5)$ وسرعة مسح 30mV/s 166
- الشكل (41): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساس PY10 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 (71.9، 103، 132، 158، 183، 205، 226، 245، 264 ميكرومول/ليتر) في مجال الكمون $-0.3 \leftrightarrow 0.45\text{V}$ و 0.1MKCl و $\text{pH}=(2.5)$ وسرعة مسح 30mV/s . 167
- الشكل (42) أمبيروغرامات PY10 الثمانية بتفاعلها مع سلسلة تراكيز متزايدة من H_2O_2 في 0.1MKCl و $\text{pH}=2.5$ عند قيم الكمونات (0.05 و 0 و 0.1 و 0.2 و 0.4 و 0.6 و 0.8 و 0.9) فولط 168
- الشكل (43): أمبيروغرامان PY10 عند قيمتي pH 6.5 و 2.5 بتفاعلها مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 عند قيمة الكمون 0.9V. 169
- الشكل (44): أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 بدلالة تراكيز متزايدة من H_2O_2 في كهربيته من 0.1M KCl و $\text{pH}=2.5$ و كمون 0.9V. 170
- الشكل (45): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني في $\text{pH}=2.5$ و $\text{KCl}=0.1\text{M}$ وقيمة الكمون 0.9V. 171
- الشكل (46): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني في 0.1MKCl و $\text{pH}=2.5$ عند قيمة الكمون -0.05V. 172
- الشكل (47): كرونو أمبيروغرامات تفاعل PY10 مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في $\text{KCl}=0.1\text{M}$ و $\text{pH}=2.5$ وقيمة الكمون 0.9V. 173

- الشكل (48) شدة تيار القمة الأنودية 1 للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15. في الشكل 40 بدلالة تركيز H_2O_2 174
- الشكل (49): شدة التيار الأنودي (القمة 1) في الشكل (41) بدلالة تراكيز الماء الأوكسجيني 175
- الشكل (50): شدة تيار الأمبيروغرامات في الشكل (42) بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني عند قيم الكمونات 176
(-0.05 و 0 و 0.1 و 0.2 و 0.4 و 0.6 و 0.8 و 0.9)
- الشكل (51) شدة تيار أمبيروغرامامي الحساسين PY10 (من الشكل 43) بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني عند قيمتي pH (2.5, 6.5) 177
- الشكل (52): شدة تيار أمبيروغرام الحساس PY10 (الشكل 44) بدلالة تراكيز متزايدة من H_2O_2 177
- الشكل (53): شدة تيار الحساسات PY5 و PY10 و PY15 بدلالة تراكيز متزايدة من H_2O_2 178
- الشكل (54) شد تيار الأمبيروغرامات في الشكل (46) بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني عند قيمة الكمون 179
-0.05V.
- الشكل (55): شدة تيار كرونوأمبيروغرامات الشكل (47) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن 180
- الشكل (56) التمثيل البياني لميل المنحنيات المعيارية – في الشكل (55) - بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني 180
- الشكل (57): تغيرات I_{cat}/I_l بدلالة الجذر التربيعي للزمن 180
- الشكل (58): تغيرات قيم ميل البيانيات – في الشكل 57 - بدلالة الجذر التربيعي للتركيز $[H_2O_2]$ 180
- الشكل (59): فولتاموغرام الحساس GrPY10 قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعد تفاعله مع $264\mu M$ في مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow -0.32V$ في كهrlت من $0.1M KCl$ و $pH=2.5$ وسرعة المسح $30mV/s$. 182
- الشكل (60): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع تراكيز متزايدة من ($71.9, 103, 132, 158, 183, 205, 226, 245, 264$) H_2O_2 ميكرومول/لتر في $0.1MKCl$ و $pH=2.5$ وسرعة مسح $30mV/s$. 183
- الشكل (61) أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع تراكيز متزايدة من الماء الأوكسجيني في $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ والكمون $0.9V$. 184
- الشكل (62) أمبيروغرامامي الحساسين GrPY5 و GrPY10 مع تراكيز متزايدة من الماء الأوكسجيني في $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ الكمون $-0.05V$. 185
- الشكل (63): كرونوأمبيروغرامات الحساس GrPY10 بإضافة سلسلة حجوم 2 مل لكل اضافة من تراكيز متزايدة من H_2O_2 الى $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ بدلالة الزمن. 186
- الشكل (64): شدة تيار القمة الأنودية 1 للحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل 60 بدلالة تركيز H_2O_2 في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.2V$. 188
- الشكل (65) شدة تيار أمبيروغرامات الشكل (61) بدلالة تركيز H_2O_2 للحساسات الثلاثة 189
- الشكل (66) شدة تيار أمبيروغرامان الشكل (62) بدلالة تركيز H_2O_2 190
- الشكل (67): شدة تيار كرونوأمبيروغرامات الشكل (63) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن 190
- الشكل (68): التمثيل البياني لميل المنحنيات العيارية – من الشكل (67) - بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني 190
- الشكل (69) تغيرات I_{cat}/I_l بدلالة الجذر التربيعي للزمن 191
- الشكل (70): قيم ميل –المنحنيات في الشكل (69) بدلالة الجذر التربيعي للتركيز 191

الفصل الخامس.

- الشكل (1): مخطط ترسمي للخلية الثانوية المدروسة فلم, $Zn / 0.1M KCl / PY$ دخول وخروج K^+ من بلورة PY أثناء شحنها وتفريغها وذوبان وترسب كاتيون الزنك على الأنود. 195
- الشكل (2): فولتاموغرام فلم أصفر بروسيا كاثوداً في خلية ثلاثية الألكتروليتات فيها PY15 الكتروليت عامل والتوتياء الكتروليت مساعد و $Ag / AgCl$ الكتروليت مرجعي، بسرعة مسح 30 mV/s (A). $KCl=0.1M$. فولتاموغرام الكتروليت من التوتياء في خلية ثلاثية الألكتروليتات فيها PY15 الكتروليت مساعد والتوتياء الكتروليت عامل و $Ag / AgCl$ الكتروليت مرجعي. B. 196
- الشكل (3): منحنيات شحن الخلية وتفريغها مئة دورة بالسرعة 3C منحني تفريغ الخلية بعد 1 دورة واحدة 2: بعد 25 دورة. 3: بعد 50 دورة. 4: بعد 75 دورة. 5: بعد 100 دورة. (A) 197
- منحنيات تفريغ الخلية نفسها عند كثافات تيار مختلفة (B) 198
- الشكل (4): تغيرات سعة الخلية $Zn/0.1MKCl/PY15$ مع عدد مرات تفريغها عند سرعات مختلفة a. 198
- تغيرات السعة والكفاءة الكولونية للخلية بتدويرها 500 دورة في KCl . b. 198
- الشكل (5): منحنيات شحن وتفريغ الخلية $Zn/KCl / PY15$ غلفانوستاتيك عند كثافات تيار مختلفة 198
- الشكل (6) منحنيات شحن وتفريغ ثلاثة خلايا الكاثود في كل منها فلم أصفر بروسيا PY5 أو PY10 أو PY15 وأنود كل منها شريحة من التوتياء عند كثافة التيار 416mA/g (A). تغيرات سعة الخلايا الثلاثة مع عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 416mA/g (B). 199
- الشكل (7): طيف Nquest لكاثود الخلية PY15 عند قيم كمون مختلفة مع خلية راندل المقترحة للدائرة النظرية. 200
- الشكل (8): منحنيات تفريغ الخلية $PY/كهرليت/Zn$ عند كثافة التيار 416mA/g باستخدام كاتيونات Li^+ أو Na^+ أو K^+ أو Ca^{++} أو Zn^{++} كهرلياً 201
- الشكل (9): منحنيات شحن وتفريغ الخلية مئة دورة عند كثافة التيار 416 mA/g المنحني ا: بعد دورة واحدة 2: بعد 25 دورة. 3: بعد 50 دورة. 4: بعد 75 دورة. 5: بعد 100 دورة في كلوريد الليثيوم (A). كلوريد الصوديوم (B) كلوريد الكالسيوم (C). أيون الزنك (D) إضافة إلى فولتاموغرام الخلية $Zn/كهرليت/PY$ في كل من هذه الكهرليات 203
- الشكل (10): تغيرات سعة الخلية مع عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 666mA/g باستخدام كهرليات مختلفة A. طيف شحن وتفريغ الخلية $Zn/كهرليت/PY$ غلفانوستاتيك عند كثافة التيار 750mA/g في كهرليات مائية مختلفة B. 204
- الشكل (11): صورة الـ SEM وطيف الـ EDX لفلم أصفر بروسيا PY15 المحضر عند $30^\circ C$ صورة SEM وطيف EDX لالكتروليت من الزنك المستخدم أنود في الخلية المدروسة B. 211
- الشكل (12): صورة SEM وطيف EDX لفلم أصفر بروسيا كاثوداً في الخلية $Zn/KCl/PY$ بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون K^+ 212
- الشكل (13): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية $Zn/كهرليت/PY$ بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Na^+ 213
- الشكل (14): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية $Zn/كهرليت/PY$ بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Ca^{++} 214
- الشكل (15): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية $Zn/كهرليت/PY$ بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Zn^{++} 215

- الشكل (16) طيوف FT-IR لكاثود الخلية بعد شحنها وتفريغها باستخدام كهروليتات مختلفة .
a كلوريد الليثيوم b كلوريد الصوديوم c كلوريد البوتاسيوم d كلوريد الكالسيوم e كلوريد الزنك
- الشكل (17): صور فوتوغرافية لعمل آلة حاسبة باستخدام الخلية Zn/0.1MKCl/ PY15 .
- الشكل (18): مخطط ترسمي للخلية الثانوية المدروسة عجنة Zn /1M KCl/ PY ، دخول وخروج K^+ من بلورة PY أثناء شحنها وتفريغها وذوبان وترسب كاتيون الزنك على الأنود.
- الشكل (19): فولتاموغرامات الخلية المكونة من عجنة أصفر بروسيا كاثود (الكترود عامل) وشريحة التوتياء الكترود مساعد و Ag /AgCl الكترود مرجعي، سرعة مسح 100mV/s و KCl=1M "خمس مائة دورة".
- الشكل (20): منحنيات شحن وتفريغ الخلية مئة دورة عند كثافة التيار 50mA/g. منحنى 1: بعد دورة واحدة . 2: بعد 25 دورة . 3: بعد 50 دورة . 4: بعد 75 دورة . 5: بعد 100 دورة (A). منحنيات تفريغ الخلية عند كثافات تيار مختلفة (B).
- الشكل (21) تغيرات سعة الخلية عجنة Zn/1MKCl/PY بدلالة عدد مرات تفريغها عند كثافات تيار مختلفة A. تغيرات سعة الخلية وكفاءتها الكولونية بدلالة عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 30mA/g خمسمائة دورة B.
- الشكل (22) منحنيات شحن وتفريغ الخلية عجنة Zn/1MKCl/PY (غلفانوستاتيك) عند كثافات تيار مختلفة
- الشكل (23): طيوف Nquest لكاثود الخلية PY15 عند قيم كمون مختلفة
- الشكل (24) منحنيات تفريغ الخلية عجنة PY/كهروليت/ Zn عند كثافة التيار 90mA/g باستخدام كاتيونات Li^+ ثم Na^+ ثم K^+ ثم Ca^{++} ثم Zn^{++} كهروليتاً.
- الشكل (25): منحنيات شحن وتفريغ الخلية مائة دورة عند كثافة التيار 90mA/g. المنحنى 1: بعد دورة واحدة 2: بعد 25 دورة 3: بعد 50 دورة 4: بعد 75 دورة 5: بعد 100 دورة في كلوريد الليثيوم (A). كلوريد الصوديوم (B) كلوريد الكالسيوم (C). كلوريد الزنك (D) إضافة الى فولتاموغرام الخلية عجنة PY/كهروليت/ Zn في كل من هذه الكهروليتات
- الشكل (26): صورة SEM و طيف الـ EDX لمسحوق أصفر بروسيا (الطازج)
- الشكل (27): صورة SEM و طيف الـ EDX لكاثود الخلية المؤلف من أصفر بروسيا عجنة Zn/1M KCl/PY بعد شحنها A. و بعد شحنها B بكاتيون K^+
- الشكل (28): صورة SEM و طيف الـ EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/1M KCl/PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Na^+
- الشكل (29): صورة SEM و طيف الـ EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/1MKCl/PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Zn^{+2}
- الشكل (30): طيوف الـ XRD لمسحوق أصفر بروسيا عند درجات حرارة مختلفة لحمام ترسيبه *ترسيب مسحوق أصفر بروسيا عند درجة الحرارة C300 بالتركيز 1M لكل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم . عند طول الموجة $\lambda[Cu\ Ka1]=0.1540\ nm$
- الشكل (31) طيوف XRD لكاثود الخلية المؤلف من مسحوق أصفر بروسيا بعد شحنها وتفريغها باستخدام كلوريد البوتاسيوم كهروليتاً درجة حرارة $25C^{\circ}$
- الشكل (32) طيوف FT-IR لشحن وتفريغ الخلية/ PY /كهروليت/ Zn باستخدام كهروليتات مختلفة
a كلوريد الليثيوم b كلوريد الصوديوم c كلوريد البوتاسيوم d كلوريد الكالسيوم e كلوريد الزنك

- 238 الشكل (33): منحنى التحليل الحراري التفاضلي TGA لعينة من مسحوق أصفر بروسيا (A).
- 239 الشكل (34) صورة فوتوغرافية لتشغيل مصباح كمونه 2V

الفصل السادس

- 243 الشكل (1) طيف الامتصاص الالكتروني لصبغ الخبيزة وصبغ الختميه
- 243 الشكل (2) الالكترود الضوئي المرسب عليه صبغ الخبيزة
- 243 الشكل (3) الالكترود الضوئي المرسب عليه صبغ الختميه
- 245 الشكل (4): تيار-كمون للخلية الشمسية باستخدام الكترودين من صبغ الخبيزة والختمية

فهرس الجداول

عنوان الجدول

الفصل الثاني

الصفحة

- الجدول (1): قيم التيارات الأنودية I_1 والكاثودية I_2 وقيم الكمونات E_1 و E_2 وفرق الكمون ($E_1 - E_2$) لستة أفلام من أصفر بروسيا محضرة من محاليل متزايدة التركيز [0.0454، 0.0567، 0.0681، 0.0794، 0.0908، 0.1135] مول/لتر من كل من أيون الحديد وأيون الفري سيانيد بزمن غمس عشر دقائق لكل منها.
- الجدول (2): قيم التيارات الأنودية I_1 والكاثودية I_2 وقيم الكمون E_1 و E_2 لستة أفلام من أصفر بروسيا محضرة بتركيز مكونات محلول الترسيب نفسه وزمن ترسيب ثابت خمس دقائق بدلالة درجة الحرارة.
- الجدول (3): قيم فرق الكمون ونسب التيار الأنودي الى الكاثودي لأفلام أصفر بروسيا مدورة في كهريليات مختلفة $LiCl$ و $NaCl$ و KCl و $CaCl_2$ عند $pH=2.5$
- الجدول (4): رقم الغمسة n والشحنة Q والحمولة السطحية Γ والثخانة ℓ بدلالة عدد الغمسات
- الجدول (5): قيم كل من الشحنة والحمولة والثخانة لأفلام أصفر بروسيا بدلالة مساحة الالكترود المغموسة في محلول الترسيب ونسبة قيمتي التيارين الأنودي الى الكاثودي لزوجي القمم (1-2)
- الجدول (6): التناقص النسبي لشدة تيار الفولطاموغرامات الحلقية المبينة في الشكل (10).
- الجدول (7): أنصاف الأقطار الأيونية وطاقة جيبس الحرة لـ Li^+ و Na^+ و K^+ و Ca^{++} .
- الجدول (8): ثوابت سرعة انتقال الالكترود في فلم PY10 بدلالة سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230$ mV/s في $0.1M$ KCl للفولطاموغرامات الحلقية في الشكل 14
- الجدول (9): ثوابت سرعة انتقال الالكترود في فلم PY10 بدلالة سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230$ mV/s باستخدام $LiCl$ للفولطاموغرامات في الشكل 15
- الجدول (10): ثوابت سرعة انتقال الالكترود في فلم أصفر بروسيا PY10 عند سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230$ للفولطاموغرامات في الشكل 16. (كهريليت من $NaCl$)
- الجدول (11): قيم معامل الانتشار في فلم أصفر بروسيا بدلالة تركيز الكهريليت وثخانة الفلم في $0.1MKCl$.
- الجدول (12): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاقوة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز C_{ads} .
- الجدول (13): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاقوة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة تركيز الكهريليت KCl .
- الجدول (14): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاقوة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة الكمون.
- الجدول (15): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاقوة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة pH كهريليت التدوير $0.1MKCl$.
- الجدول (16): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاقوة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة درجة حرارة الكهريليت.
- الجدول (17): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاقوة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة ثخانة فلم PY.

الجدول (18): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بعد التدوير في KCl.

الفصل الثالث

- الجدول (1): النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة من الغرافين
الجدول (2): النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة من أكسيد الغرافين
الجدول (3): النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة الغرافيت
الجدول (4): قيم المقاومة السطحية لفلمين من الغرافين الأخضر وأكسيده مرسبين على شريحتين من الزجاج العادي من محلوليهما المائين (0.5g/20ml)، عند درجات احماء مختلفة (قيست المقاومة بالربط الرباعي) بعد تعريض الفلم لدرجة الحرارة المطلوبة مدة عشر دقائق ثم تبريده في مجفف فوق السيلكاجيل.
الجدول (5): النفوذية والمقاومة السطحية لفلم من الغرافين الأخضر على ركازة زجاج عادي مرسب بطريقة طبقة فطبقة من محلوله المائي 0.5g/20mL زمن كل غمسه دقيقتان
الجدول (6): امتصاصيات أفلام أصفر بروسيا مرسبة على ثلاثة أنواع من الركازات بأزمنة غمس خمس وعشر وخمس عشرة دقيقة لكل منها

الفصل الرابع

- الجدول (1) امتصاصية فلم PY 10 بدلالة تركيز AA عند طولي الموجة $\lambda=438\text{nm}$ و $\lambda=710\text{nm}$
الجدول (2): شدة التيار الأنودي (القمة 1) لفولطاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (4) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من AA
الجدول (3): شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (5) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA.
الجدول (4): شدة تيار أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 في الشكل (6) مع التراكيز المتزايدة من AA في كهربي من 0.1 M KCl و pH=2.5.
الجدول (5): شدة تيار أمبيروغرامين PY10 في الشكل (8) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA عند قيمتي pH=2.5 و pH=6.5.
الجدول (6): قيم كل R_s و R_{ct} و Cads و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (11)
الجدول (7): تعيين تركيز AA في عينات تجاية من عصير الليمون والعنب والبرتقال بالقياس الأمبيرومتر
الجدول (8): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولطاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 المبينة في الشكل (25) مع التراكيز المتزايدة من AA.
الجدول (9): شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل (26) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من AA.
الجدول (10) امتصاصية فلم PY 10 بدلالة تركيز H_2O_2 عند طولي الموجة $\lambda=438\text{nm}$ و $\lambda=710\text{nm}$.
الجدول (11): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولطاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (37) مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 .
الجدول (12): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولطاموغرامات تفاعل الحساس PY10 المبين في الشكل (38) مع التراكيز المتزايدة من H_2O_2 .

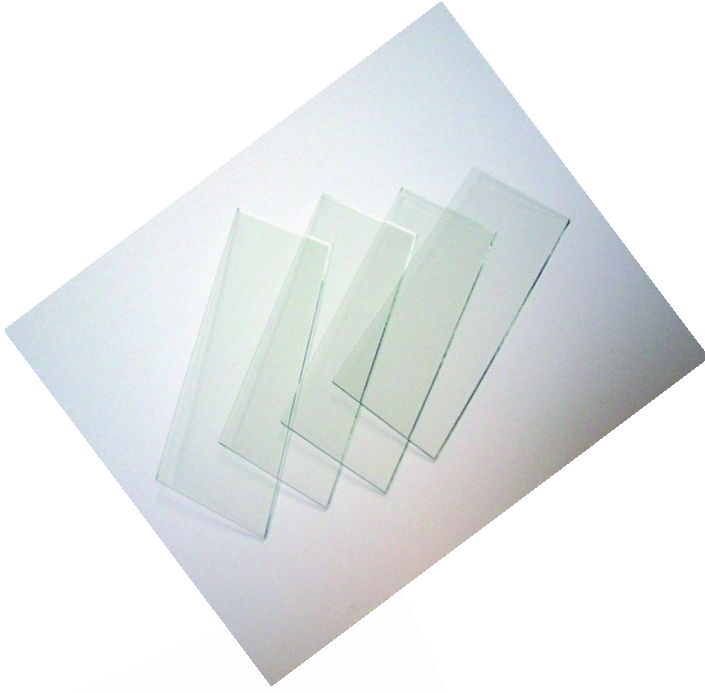
- الجدول(13): شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثمانية PY10 في الشكل (39) مع التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl و pH=2.5.
- الجدول(14): شدة تيار أمبيروغراممي الحساسين PY10 في الشكل (40) بدلالة سلسلة تراكيز من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl عند pH=2.5 و pH=6.5.
- الجدول(15): شدة تيار أمبيروغرام الحساس PY10 في الشكل (41) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl و pH=2.5 و الكمون 0.9V.
- الجدول(16): شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (42) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl و pH=2.5.
- الجدول(17): شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (43) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl و pH=2.5 و قيمة الكمون 0.9V.
- الجدول(18): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 المبنية في الشكل (57) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 .
- الجدول(19): شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل (58) بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl و pH=2.5.
- الجدول(20): شدة تيار أمبيروغراممين الحساسين GrPY5 و GrPY10 في الشكل (59) بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlيت من 0.1M KCl و pH=2.5 و الكمون -0.05V.

الفصل الخامس

- الجدول (1): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة كمونات شحن الخلية.
- الجدول (2): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة كمونات شحن الخلية.

جدول المصطلحات

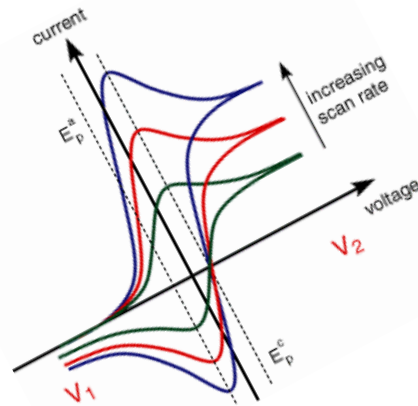
الاختصار	التعريف	المصطلح العلمي
EIS	مطيافية المعاوقة الكهربائية	Electrochemical Impedance Spectroscopy
SEM	تقنية مجهر المسح الإلكتروني	scanning electron microscope
AFM	تقنية مجهر القوة الذرية	Atomic force microscopy
XRD	انعراج الأشعة السينية	X-ray Powder Diffraction
EDS	مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
TGA	التحليل الحراري الثقالي	Derivative Thermogravimetric Analysis
DSSC	الخلية الشمسية المحسنة صبغياً	Dye-sensitized solar cell
PDDA	بولي دي اليل دي ميثيل أمونيوم	Polydiallyldimethylammonium chloride
LbL	طريقة طبقة فطبقة	Layer by Layer
ITO	زجاج ناقل	Indium-tin-oxide



الفصل الأول

مقدمة نظرية

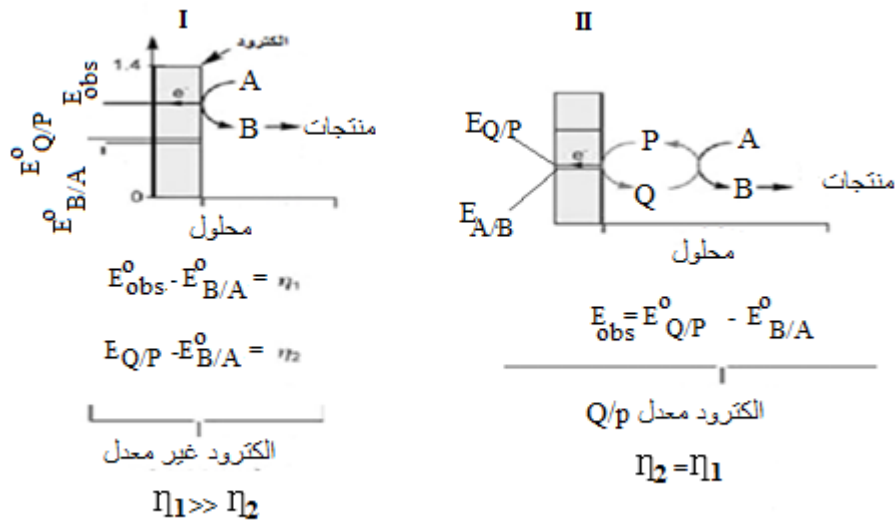
Theoretical Introduction



الإلكترودات المعدلة:

بالتعريف: الإلكترود المعدل هو ناقل للتيار الكهربائي مكون من ركازة صلبة مرسب عليها طبقة رقيقة بالامتزاز من مادة كيميائية فعالة كهربائياً قادرة على الأكسدة والارجاع بالتأثر مع التيار الكهربائي المطبق على الإلكترود وتلعب الإلكترودات المعدلة دوراً مهماً في الكيمياء الكهربائية النانوية [1, 2]. تتكون ركازات الإلكترودات المعدلة عادةً من المعادن (Au , Ag , pt, Ni ,.....) ومركباتها أو من الكربون بأنواعه مثل أنابيب الكربون النانوية والكربون الأسود ومعجونه والغرافيت أو من خلائط من هذه المواد أو من شرائح الزجاج المعدلة بمواد شفافة مثل ITO أو من البوليميرات الناقلة أو غيرها [3]. استخدم مواد مختلفة لتعديل الإلكترودات يأتي في طبيعتها سيانوفرات المعادن الانتقالية التي تتميز بسهولة تحضيرها والعديد من البوليميرات الناقلة ومعقدات المركبات المختلطة العضوية واللاعضوية. يؤدي تعديل الإلكترود بالمواد المختلفة إلى تغيير وتحسين خواصه الكيميائية والفيزيائية والضوئية والكهربائية والحفزية. يجري عادة تحضير الإلكترودات المعدلة بالامتزاز (فيزيائي أو كيميائي) أو بالترسيب الكهربائي.

يبين الشكل التالي مثلاً نموذجياً لآلية عمل إلكترود كحفاز قبل تعديله وبعده بمادة P تتحول إلى Q نتيجة تفاعلات الأكسدة/الارجاع بالتأثر مع مادة مختبرة A تتحول إلى B بتفاعلات الأكسدة/الارجاع أيضاً. يبين الشكل (1I) قيمة فوق الكمون المرتفعة $\eta_1 = E_{obs}^0 - E_{B/A}^0$ المطلوبة لحدوث تفاعل أكسدة وارجاع القسيمة A/B على الإلكترود غير المعدل مقارنة مع قيمة كمونها القياس $E_{B/A}^0$ مقارنة انخفاض قيمة الكمون المطلوبة لتفاعل أكسدة/ارجاع القسيمة نفسها A/B على الإلكترود بعد تعديله بالمادة P/Q (1 I) لتساوي $E_{obs} = E_{Q/P}^0 - E_{B/A}^0$ الشكل (1II). [4]



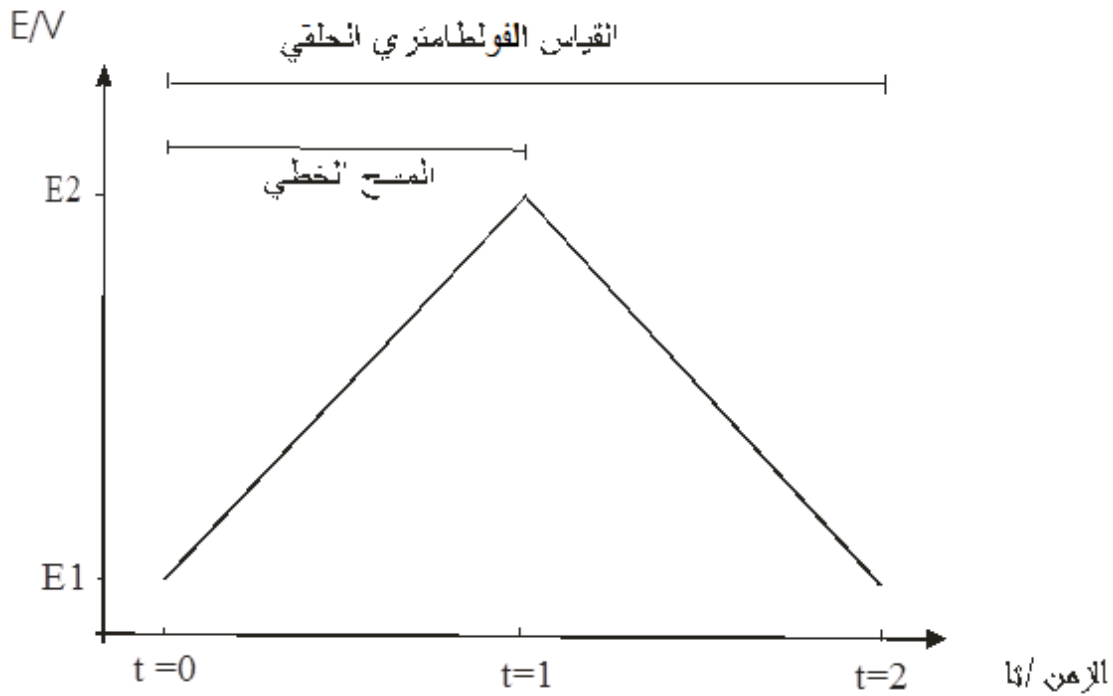
الشكل (1): مخطط ترسمي لعمل إلكترود قبل تعديله (I) وبعده تعديله بمادة حفزية P/Q (II).

طرائق توصيف الإلكترودات المعدلة:

بعد تحضير الإلكترود المعدل، يخضع قبل استعماله، إلى سلسلة من طرائق التشخيص تتناول تفاعلاته وبنيته البلورية والسطحية وتركيبه الكيميائي.

1-تقنية الفولطامترية الحلقية CV: تعد تقنية الفولطامترية الحلقية Cyclic voltammetry الأكثر انتشاراً في دراسة المواد الفعالة كهركيميائياً للحصول على معلومات نوعية عن تفاعلات كهركيميائية مختلفة ومعلومات ترموديناميكية عن عمليات الأكسدة والارجاع وعن آلية وسرعة انتقال الإلكترون من وإلى سطح الإلكترود وتتبع عمليات ترسيب معادن عالية النقاوة من محاليل كاتيوناتها المائية على سطوح أقطاب مختلفة.

تقيس تقنية الفولطامترية كمون الإلكترود العامل بشكل خطي بدلالة الزمن عند سرعة مسح معينة، فمثلاً عندما يغير كمون الإلكترود العامل من E_1 إلى E_2 فقط (الشكل 2) يسمى المسح الفولطامتري الخطي، وإذا عاد كمون الإلكترود العامل بالعكس من E_2 إلى E_1 يسمى المسح الفولطامتري الحلقي.



الشكل(2): تغير كمون إلكترود عامل مع الزمن في المسح الفولطامتري الحلقي والمسح الخطي.

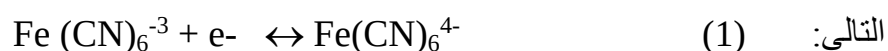
تعتمد طرائق الفولطامتري الحلقي على قياس التيار بدلالة الكمون المطبق على سطح الإلكترود العامل في اتجاهين متعاكسين أمامي وخلفي بين قيمتي كمون معينتين مسبقاً تدعى كل منهما كمون التحول إضافة إلى إمكانية تكرار عملية المسح عدداً من المرات. يسمى المنحني الناتج بين التيار – الكمون الفولطاموغرام. تتألف خلية القياس من ثلاثة إلكترودات مغموسة في كهrlت داعم (غير نشط كهربائياً ولا يساهم في تيار فارادي) ويقلل من الهبوط الأومي IR ويساهم في نشوء طبقة الانتشار ويساعد في بقاء القوة الأيونية ومعامل الفعالية ثابتين أثناء عمليات انتقال الشحنة. يسبب غياب الكهrlت هجرة جزء كبير من المادة الفعالة من عمق المحلول إلى سطح الإلكترود مسبباً تغيير التركيز المحدد بالانتشار وبالتالي تغيير التيار.

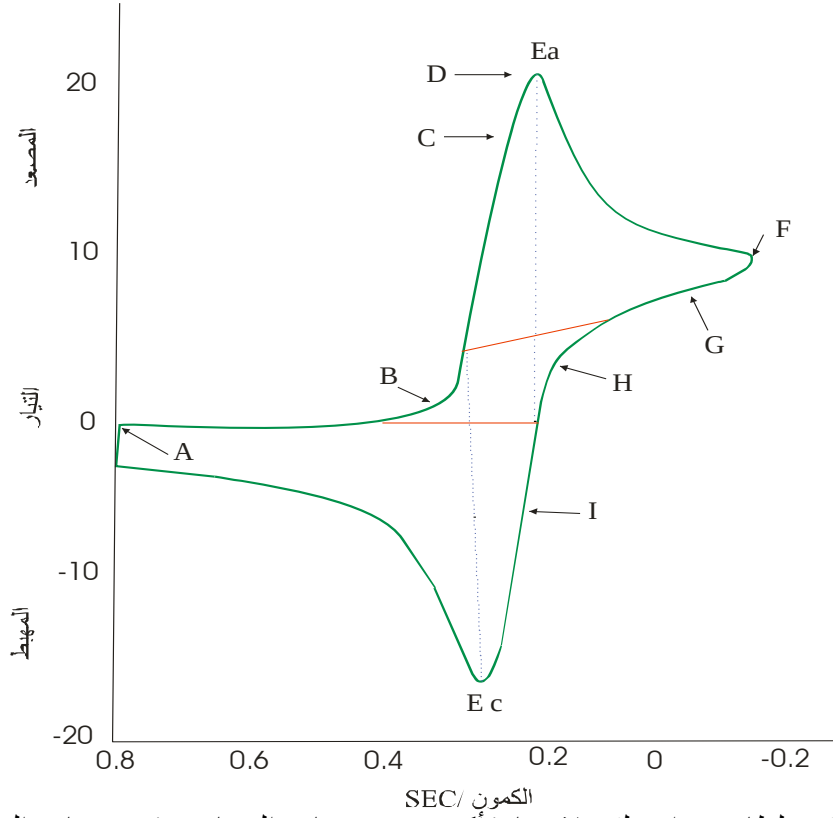
والإلكترودات الثلاثة هي إلكترود عامل مثل الذهب أو الفضة أو البلاتين يتغير كمونه بشكل خطي مقابل إلكترود معياري (كالوميل أو فضة /كلوريد الفضة Ag/AgCl) والإلكترود الثالث: إلكترود مساعد لقياس التيار الناشئ بينه وبين الإلكترود العامل (عادةً يكون من البلاتين). يبين الشكل (3) التالي صورة فوتوغرافية لجهاز iviumstat موصولاً بالحاسب والخلية الثلاثية المساري.



الشكل (3): صورة فوتوغرافية لجهاز iviumstat

يبين الشكل (4) فولطاموغرام حلقي لأكسدة/إرجاع فري سيانيد البوتاسيوم بتركيز 6mM إلى فرو سيانيد البوتاسيوم في كهrlت 1M KNO₃ على سطح إلكترود عامل من البلاتين مقابل إلكترود معياري من (الكالوميل) وإلكترود مساعد من البلاتين بالقياس الفولطامتري الحلقي وفق التفاعل





الشكل (4): فولتاموغرام حلقي لإرجاع/أكسدة فري سيانيد البوتاسيوم/فروسيانيد البوتاسيوم

يتغير كمون الإلكترود العامل هنا من القيمة 0.8 V إلى -0.15 V . لا يمر أي تيار في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 0.7$ فولط (من A إلى B) بسبب عدم وجود مكونات قابلة للأكسدة أو الإرجاع في هذا المجال. يبدأ تيار أنودي بالظهور مع تقدم الكمون باتجاه القيم الأقل ايجابية بدءاً من القيمة $+0.4 \text{ V}$ تقريباً ويزداد بشكل أسي مع الزمن بين النقطتين (D و B) نتيجة إرجاع فري سيانيد البوتاسيوم إلى فرو سيانيد البوتاسيوم مسبباً تناقص تركيز فري سيانيد البوتاسيوم على سطح الإلكترود وزيادة تركيز فرو سيانيد البوتاسيوم وظهور طبقة انتشار بجوار سطح الإلكترود. بسبب تقدم الكمون باتجاه القيم الأكثر سلبية تناقص التيار بشكل أسي من D إلى F نتيجة تمدد طبقة الانتشار مبتعدة عن سطح الإلكترود للوصول إلى قيمة كمون التحول -0.15 V الذي تنعكس عنده جهة مسح الكمون. يبقى التيار أنودياً على الرغم من تغير اتجاه المسح لأن الكمون يبقى سالباً ومع استمرار تقدمه باتجاه القيم الأكثر إيجابية تبلغ قيمته الصفر ويكون عندها تركيز فرو سيانيد البوتاسيوم يساوي الصفر (إرجاع تام). يبدأ تيار كاثودي بالظهور مع استمرار تقدم الكمون باتجاه القيم الأكثر إيجابية نتيجة إعادة أكسدة فرو سيانيد البوتاسيوم إلى فري سيانيد البوتاسيوم وتراكمه بجوار سطح الإلكترود وعند وصوله إلى النقطة I تصبح قيمة كمون الإلكترود غير كافية لسيطرة إحدى عمليتي الأكسدة والإرجاع على الأخرى لتتوافق مع قيمة كمون الزوج فروسيانيد/فري سيانيد المثالية. يبلغ التيار الكاثودي قيمته الأعظمية عندما يصبح تركيز فرو سيانيد البوتاسيوم أصغرياً على سطح الإلكترود

ويكون فري سيانيد البوتاسيوم موجوداً لوحده في المحلول بجوار سطح الإلكترود. يبدأ التيار بالتدهور من جديد نتيجة عملية انتشار الطبقة الكهربائية المضاعفة إلى داخل المحلول وصولاً إلى كمون التحول 0.8V الذي يعود عندها فري سيانيد البوتاسيوم إلى حالته البدائية [5,6].

يتصف الـ CV في المنظومة التي يجري فيها تفاعل الأكسدة/الارجاع بشكل تام العكسية:

1- نسبة التيار الأنودي I_a إلى التيار الكاثودي I_{ca} عند قمة الأكسدة/الارجاع تساوي الواحد بالقيمة المطلقة

2- كمون القمة E_p مستقل عن سرعة المسح v

3- فرق الكمون بين قمتي التيارين الأنودي و الكاثودي تساوي المقدار $(0.059/n) V$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \text{ (volt)} \quad (2)$$

E_{pa} قيمة كمون قمة الأكسدة، E_{pc} قيمة كمون الإرجاع

4- تتناسب شدة التيار مع الجذر التربيعي لسرعة المسح حسب علاقة راندل - سيفك:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_i v^{1/2} \quad (3)$$

I_p : تيار القمة . n : عدد الإلكترونات . A : مساحة سطح الإلكترود cm^2 .

D : معامل الانتشار (cm^2/s) C : تركيز المادة الفعالة كيميائياً (mol/cm^3).

v : سرعة المسح (V/s).

تعيين قيمة الكمون المعياري للإلكترود المدروس بالعلاقة:

$$E_f = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (4)$$

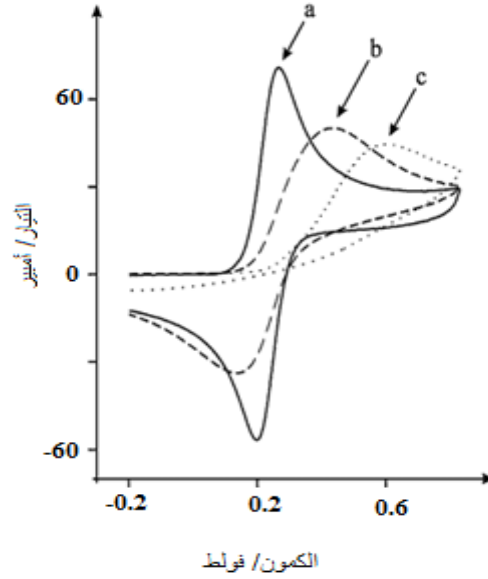
على فرض معامل الانتشار للمتفاعلات والمنتجات يساوي الواحد

يتصف الـ CV في المنظومة غير العكوسة وشبه العكوسة بالتالي:

تتلاشى إحدى القمتين الأنودية أو الكاثودية في المنظومة غير العكوسة كما يبين الشكل (5c). تظهر

قمتا التيار في الفولتاموغرام الحلقي (الأكسدة/الارجاع) مع انحراف قيمتي المقدارين I_{an}/I_{ca} عن

الواحد و ΔE_p عن $0.059/n$ في المنظومة شبه العكوسة (5b).



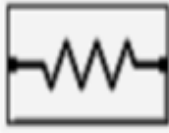
الشكل (5): فولطاموغرامات حلقية لمنظومات عكوسة (a) شبه عكوسة (b) لا عكوسة (c)

2-المعاوقة الكهربائية (EIS):

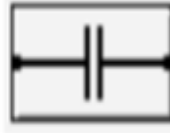
المعاوقة بالتعريف قياس ممانعة مرور التيار المتناوب في دائرة كهربائية وذلك في كل عنصر من عناصرها. وهي عدد معقد له واحدة المقاومة (الأوم)، وهي نظير المقاومة في حالة التيار المستمر. تقيس مطيافية المعاوقة الكهربائية التغيرات الجيبية للتيار أو الكمون كتابع للتردد عند قيمة كمون معينة أو تيار أو مجال كمون أو مجال تيار معين. تحوي كل نقطة من نقاط طيف الـ EIS على معلومات عن العملية الكهربائية الحاصلة مقارنة مع الطرائق الكهربائية التقليدية (التي تعتمد على قياس تغيرات التيار أو الشحنات الكهربائية أو كمون الإلكترودات المختلفة كتابع للزمن) والتي تركز على قيمة معينة من طيفها مثل الفولطاموغرام الحلقي الذي يركز غالباً على قمة الأكسدة والارجاع للتيار والكمون الموافقين في الـ CV.

يشمل الفولطاموغرام التقليدي تغيرات التيار في مئات النقاط للكمون للحصول على قيمة معينة من المنحني، مقارنة مع طيف EIS الذي يعطي التغير الناتج في كل نقطة من نقاط الكمون عند قيم ترددات مختلفة.

ترتبط المعاوقة بالتيار المتناوب وتتأثر بتغيرات التردد الذي يسبب فرق طور بين التيار والكمون ويعتمد على عنصر الدارة المسبب له مثلاً تتألف أبسط دائرة كهربائية مساهمة في نشوء المعاوقة من المقاومات والسعات والنواقل يسبب كل منها فرق طور معين بين التيار والكمون الشكل (6).



مقاومة



سعة



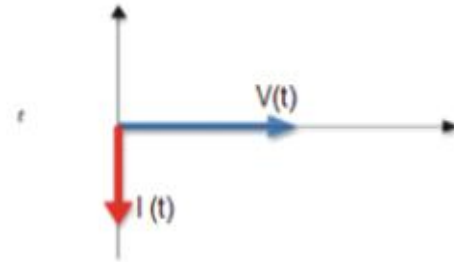
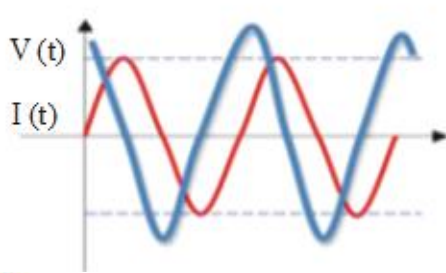
ناقل

فرق طور 0 درجة

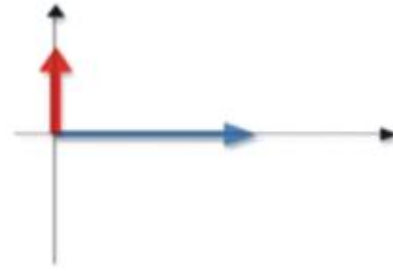
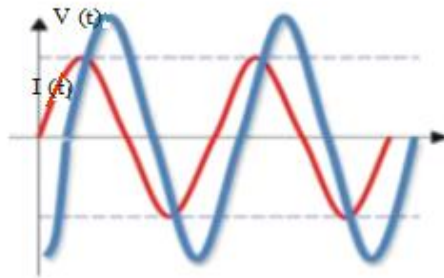
فرق طور -90^0 درجة

فرق طور 90 درجة

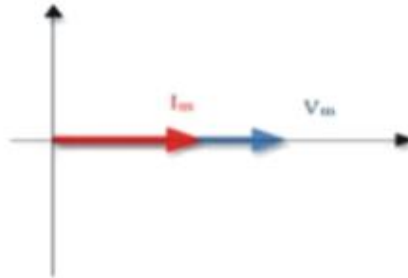
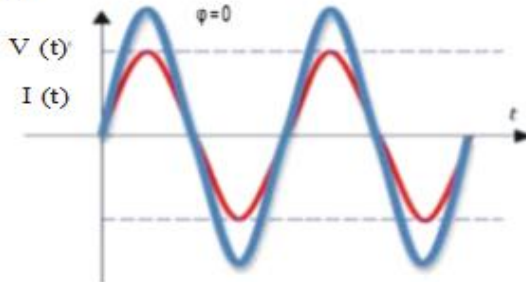
(a)



(b)



(c)



الشكل (6): فرق الطور بين التيار والكمون الناتج عن (a) ناقل (b) مكثفة (c) مقاومة

بالرغم من التوسع الكبير في دراسة المعاوقة الكهربائية إلا أنها مازال تحتفظ بالمفهوم المبسط للمقاومة وفق قانون أوم $R=V/I$ والتي تسمى المقاومة المثالية وتعد المقاومة حالة خاصة من المعاوقة.

تعرف المعاوقة بأسماء متعددة: مطيافية المعاوقة الكهركيميائية EIS أو المعاوقة الترددية AC أو مطيافية المعاوقة IS.

تستخدم المعاوقة الكهربائية في دراسة تطبيقات متعددة أهمها:

1-العمليات السطحية: التي تبحث في تفاعلات الأكسدة والارجاع على سطح الإلكترود وعمليات الامتزاز والامتزاز الكهربائي وحركية التفاعلات المتجانسة في المحاليل وانتقال الكتلة ومعاوقة المحاليل.

2-تستخدم أيضاً في دراسة عمليات التآكل وأنصاف النواقل والبطاريات وخلايا الوقود والخلايا الفوتوفولطائية وعمليات الطلاء الكهربائي والدهانات وفي دراسة حركية التفاعلات ودراسة خواص العزل والنقل للمواد ومعرفة إسهام كل جزء من أجزاء الدارة في معاوقة مرور التيار واكتشاف خواص الإلكترودات المسامية [7] .

يعتمد المبدأ التجريبي في قياس المعاوقة على تطبيق إشارة جيبية أما تيار او كمون ثم قياس المتغير الثاني الذي يقابلها في مجال تردد معين.

بفرض تطبيق إشارة جيبية للكمون على منظومة ما تعطى قيمته بالعلاقة:

$$E_t = E_0 \sin (\omega t) \quad (5)$$

E_t الكمون عند الزمن t . E_0 : سعة الإشارة المطبقة ω : التردد الزاوي (الراديان /ثانية) ويساوي $2\pi f$.

f : التردد يمثل عدد الذبذبات المتكاملة في الثانية (1/ثانية)

تقاس استجابة التيار الناتجة عند قيمة التردد نفسه مع فرق طور بين التيار والكمون واختلاف في

$$I = I_0 \sin (\omega t + \phi) \quad (6) \quad \text{سعة الإشارة.}$$

ϕ : فرق الطور بالراديان. I_0 : سعة استجابة الإشارة

تعطى علاقة المعاوقة حسب قانون أوم كالتالي:

$$Z = E_t / I_t = E_0 \sin (\omega t) / I_0 \sin (\omega t + \phi) = Z_0 (\sin (\omega t) / \sin (\omega t + \phi)) \quad (7)$$

$$Z_0 = E_0 / I_0 \quad \text{حيث}$$

أما عند تطبيق تيار جيبى يكون الكمون ناتجاً عن الاستجابة لهذه الاثارة وبالتالي تكتب علاقة كل منهما وفق التالي:

$$E_t = E_m \sin (\omega t + \phi) \quad (8)$$

$$I = I_m \sin (\omega t) \quad (9)$$

$\omega = 2\pi f$ التردد الزاوي. ϕ أو φ : فرق الطور بين الكمون والتيار

f : التردد يمثل عدد الذبذبات المتكاملة في الثانية (1/ثانية)

I_m و V_m قيمة التيار والكمون الأعظميين

تعطى قيمة فرق الطور عند قيمة تردد معين بالعلاقة:

$$\tan \phi = Z_{im} / Z_{real} \quad (10)$$

Z_{im} : المعاوقة التخيلية. Z_{real} : المعاوقة الحقيقية

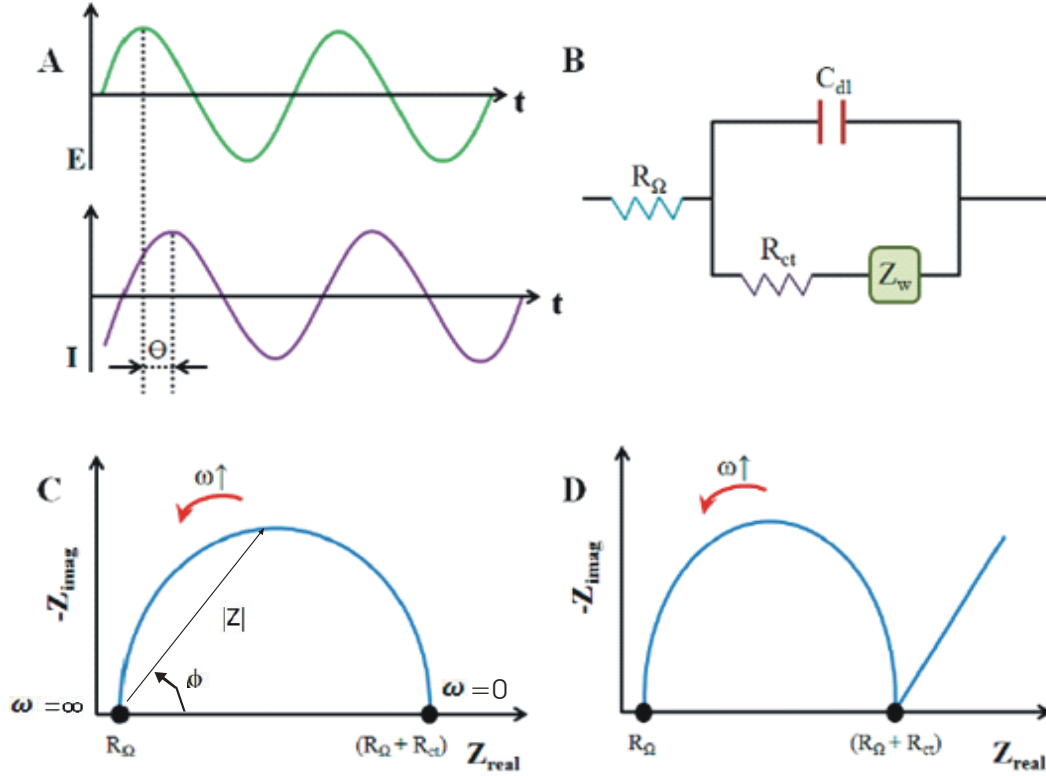
- تُعطي قياسات المعاوقة الكهربائية نتائج عددية تمثل بنوعين من المنحنيات

أولاً: منحنيات Argand وتعرف في الأدبيات بمنحنيات Nyquist أو منحنيات المعاوقة المستوية.

تنتج برسم المعاوقة الحقيقية على المحور X والمعاوقة التخيلية على المحور Y فتعطي شكل نصف دائرة في منطقة الترددات العالية، يكون عندها تفاعل الإلكترون محكوما حركيا بانتقال الإلكترون، ترتبط هذه المنطقة بمقاومة انتقال الشحنة R_{ct} بين المنطقة الملامسة للمحلول والإلكترون وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة بين المحلول والإلكترون C_{dl} . يمثلان $(C_{dl}$ و R_{ct}) في الدارة الكهربائية المكافئة بعنصرين موصولين على التوازي، يشير نصف قطر الكرة الكبير R_{ct} إلى التنافر بين الإلكترون والمحلول.

توافق كل نقطة على منحنى نكوست قيمة المعاوقة عند تردد معين. تتناقص قيمة التردد بزيادة قيمة المعاوقة الحقيقية. تشير الزاوية بين المتجهة $|Z|$ والمحور X إلى الانزياح الطوري الشكل 7C. يتبع نصف الدائرة خط مستقيم في منطقة الترددات المنخفضة، يعود إلى مقاومة انتشار الكتلة بين المحلول والفلم وتسمى معاوقة Warburg Z_{ω} كما يبين الشكل 7D.

تفسر العمليات الكهربائية في منظومة ما والممثلة بمنحنيات نكوست ومنحنيات بود بما يسمى بالدائرة الكهربائية المكافئة وتدعى أحيانا بدارة راندل ويمثل كل مكون فيها ظاهرة فيزيائية معينة مثل الامتزاز أو تشكل فلم أو انتشار أو مقاومة أو استقطاب [8,9]



الشكل (7): منحني إشارة جيبية للكمون المطبق على منظومة كهركيميائية وإشارة التيار الناتجة بفرق طور Θ (A). الدارة الكهربائية المكافئة للجملة المدروسة (B). منحني نكوست Nyquist للمنظومة الكهركيميائية المدروسة (C) للعمليات المحكومة حركياً فقط و (D) للعمليات المحكومة حركياً وبالانتشار.

ثانياً: مخططات bode وتتضمن:

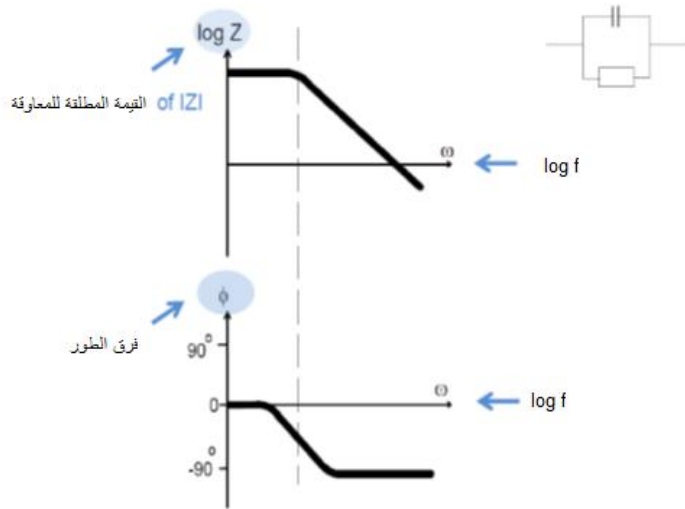
أ- تمثيل القيمة المطلقة للمعاوقة $|Z|$ بدلالة لوغاريتم التردد $\log f$

ب- تمثيل تغير الزاوية الطورية Θ بدلالة لوغاريتم التردد $\log f$

يبين كلا النمطين تغيرات المعاوقة وفرق الطور بين التيار والكمون الشكل (8) عند كل قيمة من قيم التردد التي يجري عندها القياس

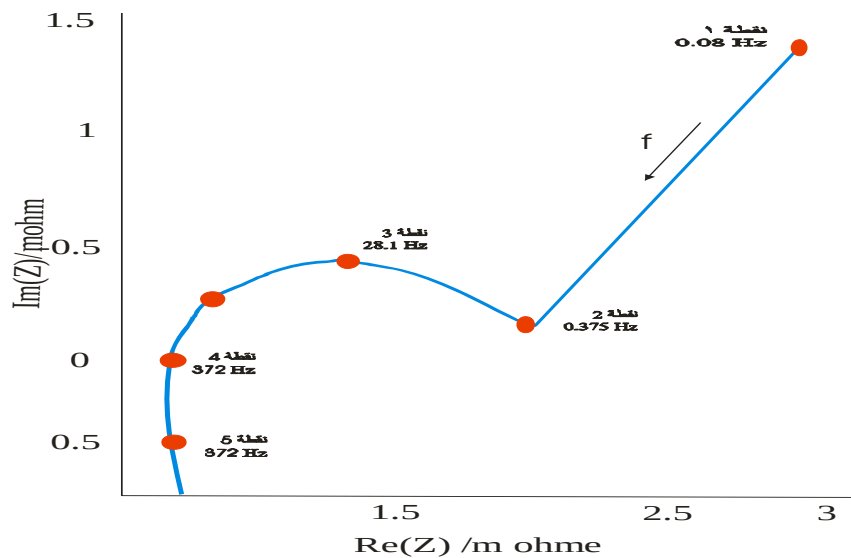
$$|Z|^2 = (Z')^2 + (-Z'')^2 \quad (11)$$

$$\tan \Theta = -Z'' / Z' \quad (12)$$



الشكل (8): منحني بود لتغيرات الزاوية الطورية والقيمة الحقيقية للمعاوقة بدلالة لوغاريتم التردد

يبين الشكل (9) التالي مثلاً عملياً لطيف المعاوقة الكهربائية Nyquist لبطارية أيون - ليثيوم عند $10C^0$ و 90% شحن.



الشكل (9): طيف نكوست لبطارية أيون- ليثيوم سعتها 40Ah

تشير المنطقة الواقعة بين النقطة 1 و 2 إلى التردد المنخفض الذي يصف معاوقة ويربرغ. ويدل طول الخط إلى شروط انتشار لانها في البطارية.

تمثل المنطقة نصف الدائرية بين النقطة 2 و 4 تفاعلات انتقال الشحنة جنباً إلى جنب مع السلوك السعوي في البطارية. تعطى قيمة المعاوقة الكلية للبطارية بالعلاقة:

$$Z = 1 / ((1/R_{ct}) + j \omega C_{dl}) + R_0 \quad (13)$$

تساوي مقاومة الطبقة الكهربائية المضاعفة قيمتها الأعظمية عند النقطة 2 بسبب انخفاض التردد ويمثل بالعلاقة: (14)

$$1/j \omega C_{dl} \rightarrow \infty$$

وتساوي المعاوقة عند النقطة 2 مجموع مقاومتي انتقال الشحنة ومقاومة المحلول الأومية

$$Z=R_{ct}+R_0 \quad (15)$$

بينما تساوي مقاومة الطبقة الكهربائية المضاعفة قيمتها الأصغرية عند النقطة 4 بسبب قيمة التردد الكبيرة وتمثل بالعلاقة: (16)

$$1/j \omega C_{dl} \rightarrow \infty$$

وتساوي المعاوقة في النقطة 4 مقاومة المحلول الأومية

$$Z=R_0 \quad (17)$$

وبالتالي تعين قيمة مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_0 بيانياً من منحنى نكوست عند النقطتين 2 و 4 على التوالي.

تمثل النقطة 3 على منحنى نكوست الشكل (8) الجزء التخيلي الأعظمي للمعاوقة وتسلك البطارية عند هذه النقطة سلوك مقاومة ومكثفة وتتساوى فيها قيمتا المقدارين للجزء الحقيقي والتخيلي للمعاوقة [10].

3-تقنية مجهر المسح الإلكتروني (SEM): يُمسح سطح العينة بحزمة من الإلكترونات المسرعة بكمونات عالية (50eV) صادرة عن مدفع إلكتروني، تخضع حزمة الإلكترونات إلى مرحلتين من التركيز والتكثيف لتتركز في نقطة بؤرية لا يتجاوز قطرها بضعة نانومترات من العينة مسببة إثارة إلكتروناتها السطحية والداخلية التي تعكس صفاتها الذرية، تعد وتسجل الإلكترونات المثارة والناجمة عن العينة بكاشف معين وتترجم إلى صورة توصيفيه. [11]

4-تقنية مجهر القوة الذرية (AFM): يُمسح سطح العينة برأس مجس ميكروني حاد مسلط عليه شعاع ليزري يتحرك وفقاً لحركة المجس الذي يرتفع وينخفض تبعاً لتضاريس العينة المدروسة ثم يلتقط منعكس الشعاع الليزري على مكشاف ليترجم إلى صورة طبوغرافية. [12, 13]

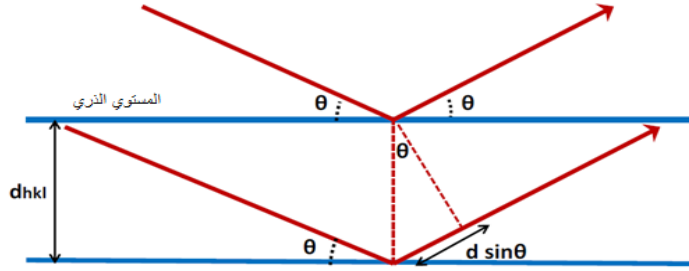
5-انعراج الأشعة السينية (XRD): تعتمد هذه التقنية على مراقبة تبعثر حزمة من الأشعة السينية الواردة على عينة بدلالة زاوية الورود والتبعثر والاستقطاب وطول الموجة. تعطي معلومات حول البنية البلورية، والتركيب الكيميائي، والخواص الفيزيائية للمواد والطبقات الرقيقة المكونة للعينة.

يحدث انعراج براغ عندما يكون طول موجة الأشعة الكهرومغناطيسية مساوياً لأبعاد الذرات في البلورة، حيث تنعكس الموجات من طبقات مشغولة بالذرات وتتداخل تداخلاً بناءً وفق قانون براغ. ففي البلورة

تنعكس الموجات الواردة على عدة طبقات تتفصل بعضها عن بعض بالمسافة نفسها d وعندما تتداخل الموجات المنعكسة تداخلا بناء، يبقى الطور بينها ثابتا حيث أن مسار كل موجة يساوي عدداً صحيحاً n من طول الموجة λ ويخضع فرق المسار بين موجتين تتداخلان تداخلا بناء إلى علاقة براغ.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (18)$$

n : عدد صحيح يمثل مرتبة ذروة الانعراج. λ : طول موجة الأشعة السينية
 d : المسافة بين الطبقات. θ : زاوية التبعثر راديان



الشكل (10): انعراج الأشعة السينية عن المستويات الذرية

يعين الحجم البلوري للمادة من قانون شرر

$$FWHM = K \lambda / B \cos\theta \quad (19)$$

FWHM العرض الكلي في منتصف ارتفاع قمة انعراج الاشعة السينية. K : معامل الشكل البلوري ويساوي 0.9. λ : طول موجة الاشعة السينية A° . θ زاوية انعراج الاشعة السينية. B : حجم البلوري. [11]

6-مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX): تقنية تحليلية تستخدم لتحليل العناصر ومعرفة الخصائص الكيميائية للعينات، وهي أحد أنواع مطيافية الأشعة السينية. يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون الأشعة السينية، التي تنتج عن التأثر بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادة العينة، مميزة للعناصر الموافقة في العينة ، وبذلك يمكن معرفة تركيب العينة ونسبة عناصرها. [12]

7-التحليل الحراري الثقالي (TGA): تقنية تحليلية تستخدم لمعرفة الاستقرار الحراري للعينة. تقيس تغيرات وزن العينة بدلالة درجة الحرارة وتساعد في تعيين كمية الماء والمركبات الكربونية الطيارة في العينة. [14]

8-مطيافية تحت الأحمر لتحويل فورييه (FT-IR): تقنية طيفية تستخدم لتعيين هوية المجموعات الوظيفية في الجلمة المدروسة يعتمد مبدأ هذه التقنية على اهتزاز أو امتطاط أو انثناء الروابط في العينة وتغير عزم ثنائي القطب فيها نتيجة امتصاصها للأشعة تحت الحمراء في المجال $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

تعيين أطياف IR بطريقة قرص KBr وهذه الطريقة صالحة للمواد الصلبة، وفيها يخلط المركب مع KBr الجاف ثم يوضع المسحوق في قالب قرصي ويعرض لضغط عال، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه، أو بطريقة ATR تقاس العينة دون أي إضافة. [12]

9- مطيافية الإلكترونات الضوئية (XPS): تقنية طيفية كمية حساسة – سطحياً تقيس التركيب العنصري والصيغة التجريبية والحالة الكيميائية والإلكترونية للعناصر الموجودة في المواد السطحية للعينة، وهي تقيس فقط الإلكترونات المغادرة من العينة إلى المكشاف. يتم الحصول على أطياف XPS عن طريق تشيع المواد المدروسة بحزمة من الأشعة السينية ويقاس في الوقت نفسه الطاقة الحركية وعدد الإلكترونات المغادرة سطح العينة. يمثل طيف XPS بتغيرات عدد الإلكترونات المكتشفة في واحدة الزمن على محور الترتيب بدلالة طاقة ارتباط الإلكترونات المكتشفة على محور السينات. ينتج كل عنصر مجموعة من قمم XPS عند قيم طاقات ارتباط معينة مرتبطة بمكان وجود العنصر سطحي أم لا، ويرتبط عدد الإلكترونات المكتشفة بكمية هذا العنصر في المادة [15]

تطبيقات الإلكترونات المعدلة:

للإلكترونات المعدلة تطبيقات شتى نذكر من أهمها:

استخدامها حساسات: الحساس بالتعريف أداة تعطي استجابات مختلفة مع مواد مختبرة محللة كميأ أو كميأ تتخرج إلى إشارة مفيدة قابلة للقياس وأبرز أنواع الحساسات هي

الحساس الكهركيميائي (sensors): بالتعريف هو إلكتروود ناقل معدل بطبقة من مادة كيميائية يتفاعل مع مادة قيد الكشف مسببا نشوء تيار كهربائي (بسبب تفاعلات الأكسدة والارجاع) يتناسب (التيار) مع تركيز المادة المختبرة، يقاس التيار الناتج عن هذا التأثير بالقياس الأمبيرومترى أو الفولطامترى الحلقى أو الكرونوأمبيرومترى أو القياس الطيفي [16] كما يلي.

1- طرائق طيفية: ينتج عن التأثير المتبادل بين الحساس والمادة المختبرة (بسبب تفاعلات الأكسدة والارجاع) تغير في لون الحساس يقاس بأجهزة القياس الطيفي مع ملاحظة زيادة شدة الإشارة المقاسة (الامتصاصية) أو تناقصها عند طول موجة معين بزيادة تركيز المادة المختبرة التي تتفاعل مع الحساس.

2-طرائق القياس الفولتامترية الحلقية: تقيس تغيرات التيار الناتجة عن التأثير المتبادل بين الحساس والمادة المختبرة (بسبب تفاعلات الأكسدة/الارجاع) في مجال كمون معين.

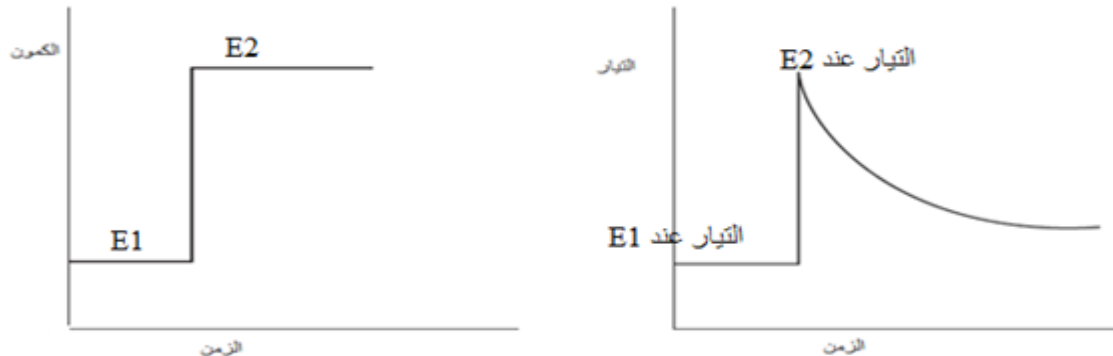
3-طرائق القياس الكرونوأمبيرومترية:

عندما يزداد كمون الإلكترود العامل من قيمة لا يحدث عندها أي تفاعل فارادي إلى كمون يكون عنده التركيز لدى السطح يساوي عملياً الصفر (للمادة المحللة)، تسمى هذه التقنية الكرونوأمبيرومترية.

يقاس في هذه التقنية التيار بدلالة الزمن بعد تطبيق خطوة الكمون مثلاً الشكل التالي 11a اذا تغير الكمون من E1 حيث لا يمر أي تيار، أي لا يحدث أي تفاعل أكسدة أو ارجاع، للمادة الفعالة كهركيميائياً، إلى E2 حيث التيار ينتمي إلى تفاعل الإلكترود (مع المادة المحللة ويكون تركيزها في البداية يساوي الصفر أي تيار أعظمي). وتيار الإلكترود محكوم بالانتشار. ونقوم في هذه التقنية بمتابعة التيار بدلالة الزمن. يبين منحنى التيار – الزمن تغير تدرج التركيز بجوار سطح الإلكترود ويتضمن هذا التغير توسعاً تدريجياً لطبقة الانتشار المرتبطة بنضوب المتفاعل مع تقدم الزمن، وبالتالي يتناقص التيار مع الزمن (لدى الإلكترود المستوي السطح) الشكل التالي 11b. يخضع التيار –المر في أية لحظة بعد تطبيق خطوة الكمون إلى معادلة كوتزل.

$$I_t = nFAC_0D_0^{1/2} / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (20)$$

n: عدد الإلكترونات . F: ثابت فارادي 96500 C/mol . A: مساحة سطح الإلكترود سم²
C₀: تركيز الأصناف الفعالة المحللة في المحلول (مول/سم³). D₀: معامل انتشار الأصناف الفعالة سم²/ثا . t: زمن قياس شدة التيار حتى بلوغه الصفر.



a خطوة الكمون من E1 إلى E2

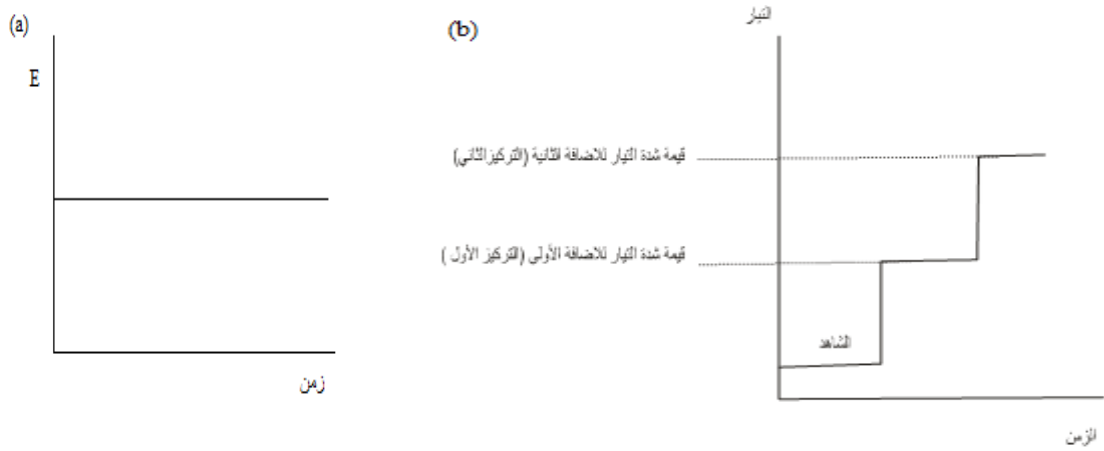
b الاستجابة الكرونوأمبيرومترية

الشكل (11): موجة الكمون مع الزمن (a) تغيرات استجابة التيار بدلالة الزمن (b) في تقنية الكرونوأمبيرومترية.

تستخدم هذه التقنية عادة لقياس معامل الانتشار D للأنواع الفعالة كهركيميائياً أو مساحة السطح الفعالة للإلكترود العامل. كذلك يمكن استعمالها في دراسة آليات العمليات التي تجري على سطح الإلكترود.

4-طرائق القياس الأمبيرومترية:

ترتكز هذه التقنية على قياس تغير شدة التيار الناتجة عن التأثير بين الإلكترود العامل (الحساس) مع المادة المدروسة مع الزمن إبان الإضافات المتتالية للمادة قيد التحري إلى خلية عاملة ثلاثية الإلكترودات وتحريك (قوة النقل هذه تسمح بتلاشي تيار الشحن قبل بدء القياس) كهريائية الخلية بلطف وذلك بعد ضبط كمونه (الحساس) عند قيمة واحدة يحدث عندها تفاعل أكسدة أو ارجاع المادة المختبرة، تسمى الإشارة الناتجة عن هذا التأثير أمبيروغرام [18, 19]. يرسم المنحني المعياري بين الإشارة المقيسة (شدة التيار) الناتجة عن التأثير المتبادل بين الحساس والمادة الفعالة الكهر كيميائياً قيد الكشف بدلالة تركيزها، إذ يعين هذا الأخير، تركيز المادة المختبرة، بيانياً من الأمبيروغرام بإجراء إسقاطات لشدة التيار عند ثباتها (استقلالها) عن الزمن وذلك بعد كل إضافة كما يبين الشكل (12) التالي.



الشكل (12): منحني كمون الإلكترود العامل بدلالة الزمن a. استجابة التيار بدلالة الزمن في القياس الأمبيرومترية وقيمة التيار الموافقة لإضافتين من المادة المختبرة b.

2-الخلايا الثانوية:

تقسم الخلايا بشكل أساسي إلى خلايا أولية وخلايا ثانوية.

1-خلايا أولية:

تستخدم مرة واحدة ثم تتلف، تتميز بصعوبة شحنها، رخيصة وخفيفة الوزن. تستخدم في بعض أنواع أجهزة التصوير والأجهزة والألعاب الإلكترونية. مثالها خلية: كربون-زنك (لوكلا نشيه) وزئبق – زنك وفضة – زنك وخلايا الليثيوم ومنها (ليثيوم – ثنائي أكسيد المنغنيز وليثيوم -ثنائي أكسيد الكبريت).

2-خلايا ثانوية:

تستخدم في تطبيقاتها بشكل مشابه للخلية الأولية لكن يعاد شحنها بعد تفريغها بدلاً من إتلافها تستخدم في الجوالات والحواشيب الإلكترونية والعديد من الأدوات الإلكترونية.

هناك أيضاً نوع من الخلايا يسمى:

3-خلايا الاحتفاظ Reserve Batteries

نوع من البطاريات الأولية تتميز بعمرها الطويل مع ضرورة عزل مكوناتها الأساسية قبل التنشيط لمنع تدهورها نتيجة التفريغ الذاتي وعادة ما يكون الكهرليت ومن أمثلتها البطاريات الحرارية التي تحتوي كهرليتها صلباً لا ينشط إلا بعد التسخين ومنها أيضاً بطاريات الصواريخ التي تحتاج إلى طاقة عالية في فترات قصيرة ومن أمثلتها:

(Mg/CuCl (1.6 V); Zn/AgO (1.8 V).

4-خلايا الوقود:

تعمل بصورة مشابهة للخلايا الثانوية بتحويل الطاقة الكيميائية لموادها الفعالة إلى طاقة كهربائية غير أن موادها الفعالة معزولة خارج الخلية الأساسية ويجري تزويدها من مصدر خارجي أثناء عملها وتعمل مادامت تزود بالوقود وما لم يتلف أحد أقطابها. تتميز أقطابها بأنها خاملة وتملك خواص حفزية لتفاعلات الأكسدة والارجاع التي تجري عليها.

يبين الجدول التالي بعض أنواع الخلايا الأولية والثانوية وتاريخها ومبتكرها:

نوع الخلية	العام	مبتكرها	اسمها
أولية	1800	Alessandro Volta	بيل فولط
	1836	John Frederic Daniel	خلية دانييل
	1844	william Robert Grove	خلية غروف
	1860	Callaud	خلية غرقتي
	1866	Georges-Lionel Leclanch	خلية لوكلانشية الجافة
	1888	Carl Gassner	خلية زنك-كربون الرطبة
	1955	Lewis Urry	بطارية قلووية
	1970	-	بطارية زنك - هواء
	1975	Sanyo Electric Co	خلية ليثيوم -مغنيزيوم
	2004	Panasonic Corporation	خلية اكسرايد
	1859	Raymond Gaston Plante	خلية حمض -رصاص
ثانوية	1881	Camille Alphone Faure	خلية حمض رصاص محسنة
	1899	Waldmar Jungner	خلية نيكل - كادميوم
	1899	Waldmar Jungner	خلية حديد - نيكل
	1946	Union carbide compan	مغنزيوم-قلوي
	1970	Exxon laboratory	تيتانيوم-ليثيوم
	1980	Moli Energy	ليثيوم- موليبديوم
	1990	Samsung	نيكل - هدرید معدن
	1991	Sony	أيون -ليثيوم
	1999	Sony	بوليمير -ليثيوم

تعرف الخلية الثانوية بأنها نبيطة تحول الطاقة الكيميائية للمواد الفعالة المخزنة فيها إلى طاقة كهربائية بتفاعلات الأكسدة والارجاع (redox)، و تعد الوحدة الأساسية في المدخرة (البطارية) التي تتألف من خلية واحدة أو أكثر من الخلايا الموصولة على التسلسل أو التفرع أو كلاهما وفقاً للكمون والتيار المطلوبين. [11]

تتألف الخلية الثانوية من ثلاثة مكونات اساسية:

الآنود أو قطب الوقود: يُختار الآنود ليكون عميلاً مرجعاً فعالاً وناقلاً جيداً ويتميز الآنود بثبات عال وأن يكون سهل التصنيع ومنخفض التكلفة، ويصنع الآنود عادةً من المعادن مثل الزنك والليثيوم الذي يعد الأخف وزناً والأعلى ثمناً والأعلى كفاءة والصوديوم والرصاص، أو خلائط المعادن مثل خلائط معدن الليثيوم مع الألمنيوم أو القصدير أو من الكربون

تنتقل الالكترونات من آنود الخلية أثناء تفريغها إلى الكاثود عبر دائرة خارجية (أكسدة).

الكاثود أو القطب الموجب: يختار الكاثود بحيث يكون عميلاً مؤكسداً قوياً ويملك كموناً مرتفعاً ويتمتع بثبات جيد مثلاً تستخدم أكاسيد المعادن ومعقداتها والهالوجينات والهاليدات والكبريت وأكسيده.

يتلقى الكاثود الإلكترونات الآتية من الأنود عبر الدارة الخارجية.

الكهرليت (الناقل الأيوني): يستخدم لنقل الشحنات بين الإلكترودين على شكل أيونات للحفاظ على التعادل الكهربائي، يتمتع بناقلية جيدة وثبات حراري وخمول كيميائي تجاه إلكترودي الخلية وأن يكون آمناً ورخيصاً يستخدم مثلاً مذيبات عضوية أو محاليل مائية مذاب فيها أملاح أو حموض أو أسس مختلفة. يكمل بناء الخلية بفصل يمنع تلامس الإلكترودين لتجنب تشكل دارات قصر داخلية ويسمح بانتقال الأيونات. يدمج الكهرليت في بعض الحالات بأحد أقطاب الخلية مثل الخلايا الجافة أو بعض الخلايا الثانوية. وأخيراً تجمع مكونات الخلية في أشكال وتكوينات مختلفة ثم تغلق لمنع جفاف الكهرليت وتسربه منها. تزود بعض الخلايا بوسائل تهوية مختلفة لتحرير الغازات المنطلقة من التفاعلات الكهركيميائية أثناء شحنها وتفريغها.

عمل الخلية الثانوية:

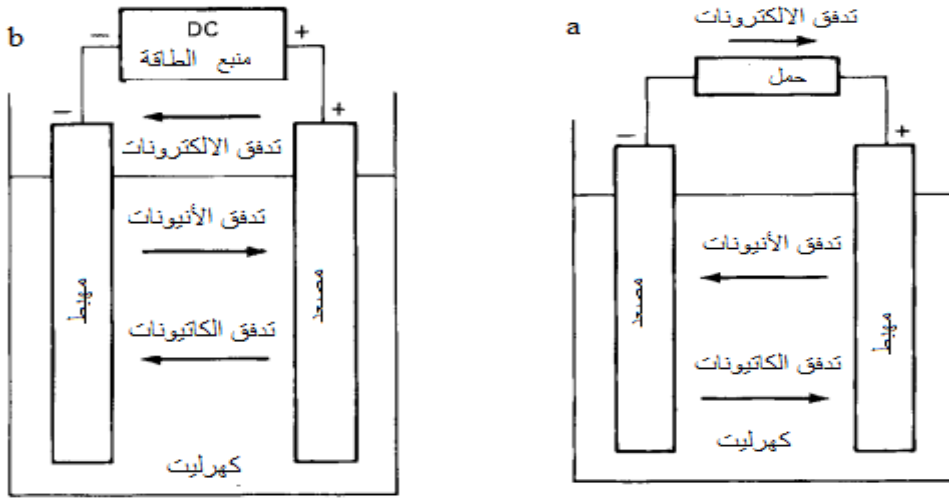
الشحن والتفريغ:

تفريغ الخلية: يحول فيها طاقة مواد الخلية الفعالة كيميائياً إلى طاقة كهربائية.

تفرغ الخلية بإمرار تيار من الإلكترونات من أنودها الذي يخضع لتفاعل أكسدة عبر الدارة الخارجية إلى الكاثود مسبباً ارجاعه ويكمل عمل الدارة الكهربائية بوجود كهرليت بينهما حيث تجري الأنيونات السالبة الشحنة إلى الأنود والكاتيونات الموجبة إلى الكاثود للحفاظ على التعادل الكهربائي ومع استمرار تدفق الإلكترونات تنضب المواد الفعالة ويتوقف التيار فيقال عندها أن الخلية أفرغت.

شحن الخلية: يحول فيها طاقة منبع كهربائي خارجي إلى طاقة كيميائية تخزن في إلكترودي الخلية، تشحن الخلية بتطبيق تيار كهربائي مستمر من منبع خارجي على إلكتروديهما مسبباً عكس تفاعلي الإلكترودين عند تفريغ الخلية، حيث يصبح القطب السالب كاثوداً والقطب الموجب أنوداً لذلك لا يستخدم مصطلح كاثود وأنود عند شحن الخلية. يجب تجنب ظاهرة (فوق الشحن over charging) والتي تسبب فقد الماء نتيجة انطلاق الغازات.

يبين الشكل -13- تفريغ الخلية وشحنها ترسيماً.



الشكل (13): عمل الخلية الثانوية الكهركيميائية a: تفريغ الخلية b: شحن الخلية

الخصائص الأهم للخلايا الكهركيميائية:

في التطبيقات العملية تدرس الخلايا لمعرفة سعتها وعمرها التدويري بتعيين [20].

الطاقة الحرة للخلية:

تحسب الطاقة الحرة بالعلاقة:

$$\Delta G = - nF\Delta E \quad (21)$$

n: عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع في الخلية.

F: ثابت فارادي 96485 كولومب مول⁻¹ أو 26.8 أمبير ساعة

ΔE : فرق الكمون بين إلكترودي الخلية.

الطاقة النوعية النظرية للخلية (واط – ساعة أو جول):

تشير إلى طاقتها الأعظمية التي يمكن أن تنتج عن تفاعلاتها الكهركيميائية ويعبر عنها بالعلاقة:

$$E = q \cdot V \quad (22)$$

E: الطاقة النظرية واط. q: السعة النظرية (أمبير/ ساعة). V: الكمون النظري (فولط).

مثلاً: تساوي الطاقة النظرية للخلية Zn/Cl₂ القيمة 0.835 Wh/g x 2.12v = 0.394Ah/g

حيث أن كمونها المعياري 2.12 فولط وسعتها النظرية من أجل 1 غرام تساوي 0.394 أمبير ساعة /غرام.

القوة (واط): يعبر عنها بالعلاقة:

$$P=I V=q V/t= E/t \quad (23)$$

$$I=q/t$$

I التيار (أمبير). V: الكمون (فولط). E: الطاقة (واط). q: السعة (أمبير/ساعة)
السعة النوعية النظرية للخلية q: تتعلق بكمية موادها الفعالة الداخلة في تفاعلاتها الكهركيميائية،
وتحسب من الوزن المكافئ للمتفاعلات ويعبر عنها بالكولومب C أو أمبير-ساعة Ah أو ميلي أمبير
ساعة mAh. نظرياً 1 غ وزن مكافئ من المادة يعطي سعة تساوي 26.8 Ah أو 96487C
تحسب السعة النوعية من قانون فارادي على النحو:

$$q = \frac{nF}{3600 m} \quad (\text{mAh/g}) \quad (24)$$

q: السعة النوعية النظرية للخلية

F: ثابت فارادي 96485 كولومب مول⁻¹ أو 26.8 أمبير ساعة

n: عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعل الأكسدة والارجاع في الخلية

m: كتلة المادة الفعالة المشاركة في تفاعل الخلية بالغرام.

تقاس سعة الخلية عملياً بتفريغها وهي مشحونة بشكل كامل عند شروط محددة ثم تحسب سعتها
بتكامل التيار بدلالة الزمن. تعتمد سعة الخلية العملية على سرعة تفريغها وتكون قيمتها أقل من
السعة النوعية النظرية وتعين من العلاقة:

$$q = \frac{It}{3600 m} \quad (25)$$

q: سعة الخلية العملية (أمبير ساعة/غرام).

t: زمن تفريغ الخلية و I تيار تفريغ الخلية m: كتلة مواد الخلية الفعالة المشاركة في تفاعلاتها.

السرعة C-rate: تشير إلى سرعة شحن وتفريغ الخلية وتحسب بنسبة التيار المار في الخلية إلى
سعتها العملية.

$$C\text{-rate} = \frac{I_{mA}}{q_{mAh}} \quad (26)$$
$$C=1/t$$

مثلاً: تعطى سرعة تفريغ خلية عند شدة التيار 0.5A وسعة 5Ah القيمة 0.1C أي تحتاج إلى زمن
قدره عشرة ساعات حتى تفرغ.

بينما تساوي سعتها 1C عند تفريغها بشدة تيار 5 أمبير بزمان ساعة واحدة، وتساوي سعتها 2C عند تفريغها بشدة تيار 10 أمبير أي زمن نصف ساعة وتساوي سعتها 0.05C عند تفريغها بشدة تيار 0.23 أمبير بزمان عشرين ساعة.

الكفاءة الكولونية للخلية η : النسبة بين سعة تفريغها إلى سعة شحنها لكل دورة شحن /تفريغ.

$$\eta = \frac{q_d}{q_c} 100\% \quad (27)$$

q_d : سعة الخلية بعد التفريغ . q_c :سعة الخلية بعد الشحن

العمر التدويري للخلية: عدد مرات شحنها وتفريغها قبل أن تفقد 80% من سعتها الأولية

الكمون النظري للخلية: يعتمد على نوع المواد الفعالة لمكونات إلكتروديها ويحسب من فرق الكمونيين المعياريين لهما ويعتمد على التركيز ودرجة الحرارة وفق علاقة نرنست.

$$E_{\text{أنود}} - E_{\text{كاثود}} = E_{\text{خلية}} \quad (28)$$

$E_{\text{كاثود}}$: كمون كاثود الخلية

$E_{\text{أنود}}$: كمون أنود الخلية

كمون الدارة المفتوحة OCV: الكمون المقيس بين الكترودي الخلية عند قيمة تيار مار فيها يساوي الصفر (أو قريب منه) ويقترّب من كمونها النظري باستخدام حمولة كبيرة.

كمون الدارة المغلقة: كمون الخلية بوجود حمولة ومرور تيار فيها ويحسب من العلاقة

$$V = V_{oc} - R I \quad (29)$$

R : المقاومة الداخلية للخلية I . التيار المار في الخلية V_{oc} : كمون الدارة المفتوحة

V : كمون الخلية أثناء عملها

الكمون الوسطي: الكمون في منتصف منحني تفريغها (تفريغ 50% من سعتها)

كمون القطع: كمون الخلية في نهاية عملية شحنها أو تفريغها ونفاذ طاقتها مثلا كمون قطع شحن خلية الليثيوم (خلية هاتف خليوي) 4.3 V.

تلف الخلية: تتعرض الخلايا للتلف نتيجة سوء تصنيعها أو استخدامها أو تسرب في كهريتها أو جفافه أو حدوث تماس بين الكتروداتها أو اهتراء في أحدهما [21-23] .

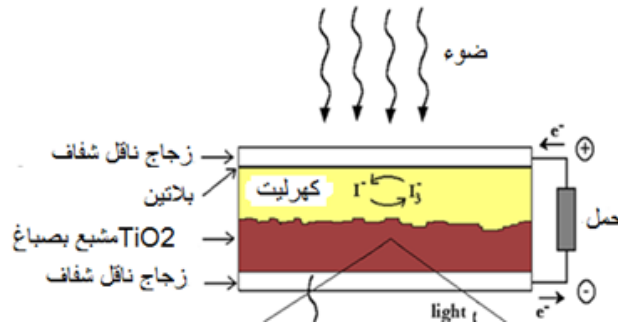
3-الخلايا الفوتوفولطائية:

يمكن تعريف الخلية الشمسية المحسنة بالصباغ DSSC بأنها نبیطة لتحويل الضوء المرئي إلى طاقة كهربائية. تتكون الخلية الشمسية المحسنة صباغياً بشكل أساسي من إلكترود ضوئي وكهرليت ناقل والکترود مقابل. استخدم العديد من المواد نصف الناقلة الكترودات ضوئية بما في ذلك المواد السيليكونية وأكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم وأكسيد التنغستين مثبتة على ركازات ناقلة كحامل لهذه المواد نصف الناقلة مثل ITO و FTO ومع ذلك تبقى الخلايا المحسنة صباغياً أقل مردوداً من غيرها من الخلايا الشمسية اذا لا يتجاوز التيار الناتج بضع mA باستخدام معقدات الروثينيوم Ru ليتناقص إلى μA باستخدام المواد الصباغية الطبيعية ويمكن تحسين كفاءة الخلية المحسنة صباغياً باتباع طريقتين: 1- تطوير الإلكترودات الضوئية بأن يزداد في مساحتها ليتمكنها امتصاص كمية أكبر من المادة الصباغية وقد أمكن تحقيق ذلك باستخدام أكسيد التيتانيوم TiO_2 كمادة نصف ناقلة تمتاز بمساحة سطحية كبيرة تمكنها من امتصاص كمية كبيرة من المحسس الضوئي

2-المواد الصبغية ذات مجال امتصاص واسع اذ تملك أصبغة المعادن الانتقالية (معقدات الروثينيوم) أفضل فعالية بسبب الامتصاص الضوئي المرتفع لكنها غير مرغوبة بسبب غلاء ثمنها والطرائق المعقدة في تحضيرها وكحل بديل تم اللجوء لاستخدام الأصبغة النباتية الطبيعية التي تحتوي على الانتوسيانين بكفاءة مقبولة وتكلفة أقل

بنية الخلايا الشمسية المحسنة صباغياً:

تتكون الخلايا الشمسية المحسنة صباغياً من ثلاثة أجزاء كما يوضح الشكل (14):



الشكل (14): مخطط بنية الخلية الفوتوفولطائية

1- يتكون الإلكترود الضوئي عادة من ثلاث طبقات رقيقة، طبقة شفافة ناقلة من ITO أو FTO يليها طبقة رقيقة من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) لحمل المادة الصباغية الحساسة للضوء والتي تمثل الطبقة الثالثة حيث تقوم جزيئات الصباغ الممتزة على طبقة أكسيد التيتانيوم بامتصاص الضوء الوارد وتحرير إلكترونات مثارة تسهم في نشوء التيار الكهربائي في الخلية

- 2- الإلكتروود المقابل: يمثل الجهة المقابلة للإلكتروود الضوئي يتألف من طبقتين طبقة شفافة نصف ناقلة تليها طبقة رقيقة من معدن البلاتين أو الغرافيت لذا لا تعبر الفوتونات هذا الإلكتروود.
- 3- الكهرليت: يلعب دور صلة الوصل بين الإلكتروودين ويعوض الإلكترونات المحررة، حيث يتمتع الكهرليت المستخدم بمعامل انتشار كبير وتفاعل أكسدة وارجاع سريع ومقاومة منخفضة أخيراً يجمع الإلكتروودان معاً بشكل متقابل بحيث تكون المواد الفعالة للداخل وتترك مسافة حرة من حافتي الإلكتروودين للتمكن من توصيل أسلاك خرج الخلية كما يوضح الشكل (15).



الشكل(15): تجميع الخلية الفوتوفولطائية

ترتكز الخلية الشمسية المحسنة صباغياً على إنتاج الكهرباء بعمليات الانتقال الإلكتروني، حيث تعبر الفوتونات الضوئية الإلكتروود الضوئي الناقل فيمتص الصباغ العضوي تلك الفوتونات وينتج عن ذلك تحرر إلكترون من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة للصباغ العضوي. تقفز الإلكترونات إلى طبقة أكسيد التيتانيوم لتصل إلى طبقة الإلكتروود وتغادر عبر الأسلاك الخارجية إلى الإلكتروود المقابل. تسعى المادة العضوية إلى تعويض الإلكترون المفقود من الكهرليت (المكون من اليود الحر وشاردة اليود) الغني بالإلكترونات ليعود إلى حالته الأرضية من جديد ويصبح اليود في الكهرليت في حالة أكسدة وعند وصول الإلكترون الأساسي عبر الدارة الخارجية إلى الإلكتروود المقابل يقوم بإمراره إلى الكهرليت ثانية لتكتمل دورة الإلكترون في الخلية. [24, 25]

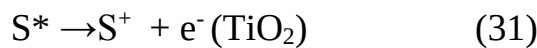
آلية عمل الخلية الشمسية المحسنة صبغياً:

تقسم آلية عمل الخلية الشمسية المحسنة صبغياً (DSSC) إلى عدة مراحل:

المرحلة الأولى: تدخل أشعة الشمس عبر الإلكتروود الضوئي وتصطدم بجزيئات الصباغ العضوي الحساس للضوء والمحمول على سطح طبقة أكسيد التيتانيوم TiO_2 . تمتص جزيئات الصباغ العضوي الفوتونات التي تمتلك طاقة كافية لإثارة الإلكترونات في مداراته الخارجية من السوية الأرضية إلى السوية المثارة وفق التفاعل التالي:

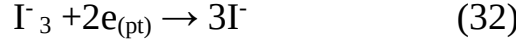


المرحلة الثانية: تحقق الإلكترونات المثارة في حزمة النقل لأكسيد التيتانيوم TiO_2 مما يبقى على جزيئات الصباغ بحالة أكسدة S^+ وفق التفاعل التالي:

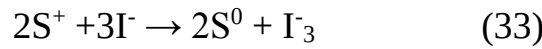


المرحلة الثالثة: تتحرك الإلكترونات المتحررة في البنية المسامية لطبقة أكسيد التيتانيوم TiO_2 إلى الركيزة الناقلة وتنتقل عبر الدارة الخارجية إلى الإلكترود المقابل.

المرحلة الرابعة: تنتقل الإلكترونات من الإلكترود المقابل إلى الكهرليت الذي يحوي الزوج الأيوني I/I^{-3} مؤكسد / مرجع ليتحول إلى أيون اليود الأحادي وفق التفاعل التالي:



المرحلة الخامسة: تغلق دورة الإلكترون بتفاعل إرجاع جزيئات الصباغ العضوي المتأكسدة لتعويض الإلكترون المفقود بامتصاص إلكترون آخر من الكهرليت وتعود جزيئات الصباغ العضوي المتأكسدة إلى السوية الأرضية S^0 و يتأكسد أيون اليود الأحادي وفق التفاعل التالي:



أهم معايير الخلايا الشمسية:

الاستطاعة الأعظمية للخلية الشمسية P_{max} : لمعرفة الاستطاعة الأعظمية للخلية الشمسية لا بد من معرفة كمون الدارة المفتوحة والتيار الدارة المقصورة:

تيار الدارة المقصورة I_{sc} : التيار الكهربائي للخلية الشمسية عند تعرضها للضوء وعندما تكون مقاومة الحمل معدومة (داره مقصورة) وفي هذه الحالة يكون فرق الكمون يساوي الصفر.

كمون الدارة المفتوحة V_{oc} : فرق الكمون بين طرفي الخلية الشمسية عندما تكون مقاومة الحمل لانهاية (تكافئ دارة مفتوحة) في هذه الحالة يكون التيار معدوماً. وباستخدام مقاومة R تصبح قيمة فرق الكمون V أقل من V_{oc} وكذلك قيمة التيار I أصغر من I_{sc} وتحسب استطاعة الخلية وفق العلاقة $p_{max} = I_{max} V_{max}$ وبما أن $V_{mx} < V_{oc}$ و $I_{max} < I_{sc}$ فإن P_{max} دوماً أصغر من جداء تيار الدارة المقصورة في كمون الدارة المفتوحة

استطاعة الخلية الشمسية: ترتبط الاستطاعة الناتجة الفعلية للخلية الشمسية بشكل أساسي بطاقة الضوء الوارد عليها عند قيمة الاستطاعة الأعظمية P_{max} .

معامل الامتلاء FF : يعرف معامل المليء للخلية الشمسية بالعلاقة التي تربط بين V_{oc} و I_{sc}

$$FF = P_{max} / (I_{sc} V_{oc}) \quad (34)$$

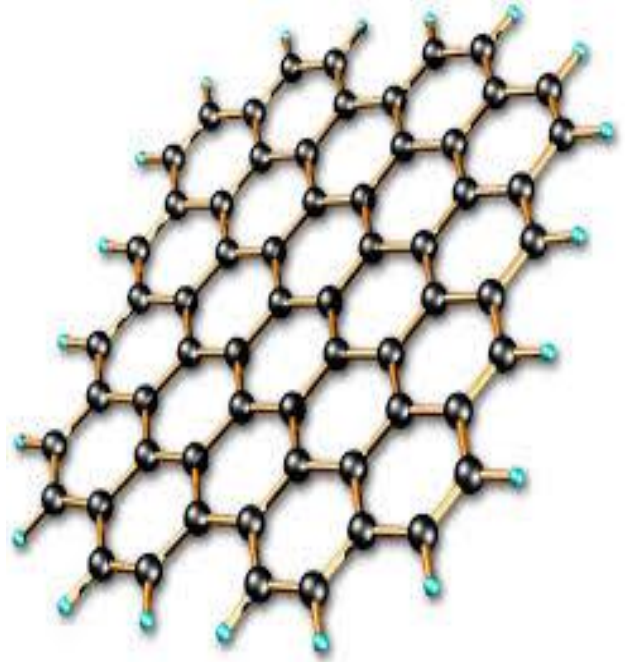
حيث تبلغ القيمة المثالية لمعامل المليء بين (0.8-0.9) وتؤخذ كنسبة مئوية $FF\%$

كفاءة التحويل الشمسية (المردود): تقدر كفاءة التحويل للخلية الشمسية η كنسبة مئوية بين الاستطاعة الكهربائية لخرج الخلية إلى استطاعة الضوء الوارد إلى الخلية (لمصدر الضوء)

$$\eta = P_{max} / P_{in} = (I_{sc} V_{oc} FF) / P_{in} \quad (35)$$

P_{in} : استطاعة الضوء الوارد [26, 27] .

الغرافين: يعرف الغرافين بأنه مسحوق بلوري بلون أسود مؤلف من طبقة واحدة من ذرات الكربون على شكل شبكة رتبت فيها ذرات الكربون على شكل حلقات مكثفة في مستوي واحد ثنائي البعد له صفات المعدن.[28]



برز دور الغرافين في الأبحاث العلمية عام 2004. بينت الدراسات السابقة أن الغرافين لم يعرف انما وصّف وفقاً لما أعطته نتائج القياسات المختلفة بأنه طبقة أحادية من ذرات الكربون بتهجين SP^2 وبثخانة ذرية 1 nm أو تزيد حسب عدد الطبقات المتكدسة بعضها على بعض.

يرتبط الغرافين بمركبات مختلفة أثناء عملية تحضيره

كيميائياً (تدعى عائلة الغرافين) وهي أكسيد الغرافيت وأكسيد الغرافين والغرافين المرجع. **الغرافيت:** يتألف من ذرات كربون بتهجين SP^2 والمسافة بين كل ذرتي كربون C-C فيه تساوي 141.7 pm مرتبة على شكل حلقات سداسية بشكل صفائح مستوية مكدسة بعضها فوق بعض بنظام ثلاثي الأبعاد تربطها قوى ضعيفة (قوى فاندر فالس).

أكسيد الغرافيت: يتألف من مجموعة من طبقات الغرافين غير المتجانسة المرتبطة بعضها مع بعض بمجموعات أكسجينية مثل (OH, COOH, CO) ناتجة عن مؤكسدات قوية مثل حمض الكبريت وحمض الآزوت وبرمنغنات البوتاسيوم

أكسيد الغرافين: يتألف من طبقة أحادية من ذرات كربون على شكل بنى سداسية بشكل صفيحة مستوية تحوي مجموعات وظيفية أكسجينية مختلفة مثلاً (OH, COOH, CO) بفجوة طاقة 1.5 eV تتغير وفقاً لشروط أكسدة الغرافيت.

صفات الغرافين وبعض أنواع الكربون [29].

نوع الكربون	التهجين	البنية البلورية	الأبعاد	السطح النوعي التجريبي $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	الكثافة g cm^{-3}
غرافيت	Sp^2	سداسية	ثلاثي	10-20	2.09-2.23
ماس	Sp^3	ثمانية سطوح	ثلاثي	20-160	3.5-3.53
فلورين C_{60}	Sp^2	رباعي الاضلاع	صفر	80-90	1.72
أنابيب الكربون النانوي	Sp^2	عشريني الأوجه	أحادي	1300	>1
غرافين	Sp^2	سداسية	ثنائي	1500	>1
نوع الكربون	الناقلية الحرارية $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	القساوة	الخواص الالكترونية	الناقلية الكهربائية S cm^{-1}	طبيعة المادة
غرافيت	1500-2000	عالية	ناقل الكتروني	10^{-4}	مرنة غير مطاطية
ماس	900-2320	مرتفعة جدا	عازل	-	-
فلورين C_{60}	0.4	عالية	عازل	10^{-10}	مطاطية
كربون نانوي	3500	عالية	نصف ناقل- معدن	يعتمد على البنية	مرنة -مطاطية
غرافين	4840-5300	المادة الأقسى	نصف ناقل بفجوة طافية معدومة -شبه معدن	2000	مرنة -مطاطية

طرائق تحضير الغرافين: ثمة العديد من الطرائق أهمها:



1- الأفراد الميكانيكي: تفصل فيه طبقات الغرافيت بعضها عن بعض باستخدام شريط لاصق بالتقشير المتكرر (مردود منخفض كفاءة عالية).

2- ارجاع أكسيد الغرافين بالحرارة: يرجع أكسيد الغرافين المحضر وفق طريقة Hummer إلى الغرافين بالمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مرتفعة 1000°C في جو خامل بغياب أي حفاز. [30,31] تُجرى عملية الإرجاع أيضاً عند درجات حرارة منخفضة بين $200-450^\circ\text{C}$ في جو خامل من الهيدروجين أو الأرجون أو بوجود غاز النشادر الذي يحسن من ناقلية المادة المرجعة [32].

3- الارجاع الكهركيميائي: يرجع أكسيد الغرافين بالتدوير الفولطامتري الحلقي لأكسيده في مجال الكمون (0 $\leftrightarrow$ 1- فولط) في مذيبات عضوية مختلفة على ركازات ناقلة من الألومنيوم والغرافيت فيها البلاتين إلكترود مساعد والفضة كلوريد الفضة إلكترود معياري [33].

4- بعثرة الغرافيت: يفرق الغرافيت في مذيبات عضوية تملك تقريباً الطاقة السطحية نفسها للغرافيت فتفصل طبقات الغرافيت وذلك بتعريض المزيج لكمون عال أو للأمواج فوق الصوتية لمئات الساعات.

5- الترسيب بالتبخر الكيميائي CVD: يبخر الغرافين فوق ركازة من حفاز معدني لحمل المادة. تبدأ طبقات الغرافين بالنمو تدريجياً على سطح الركازة بتبريد الأبخرة المتشكلة في جو خامل من الأرجون.

6- الإرجاع الكيميائي: باستخدام مركبات ارجاع كيميائية مختلفة بإضافة المرجع بكميات تجريبية محدودة إلى أكسيد الغرافين المحضر. والاستخدام الأكثر شيوعاً حالياً هو الهيدرازين كمادة مرجعة كذلك استُخدم بورهيدريد الصوديوم وحمض الأسكوربك ومع تقدم الاهتمام بالغرافين يجري في الوقت الراهن البحث عن استخدام مواد مرجعة أقل سمية وتكلفة. جرت دراسات متعددة لتحضير غرافين ذواب بناقلية جيدة بالجمع بينه وبين بوليمرات ناقلة متعددة. يعطي ارجاع أكسيد الغرافين بوجود PDDA كيميائياً أفلاماً بمقاومة $32M\Omega$ وبمعالجتها حرارياً بوجود غاز الهيدروجين انخفضت المقاومة إلى $12K\Omega$. بينت الدراسات أن ناقلية الغرافين المحضر مع بولي الميل أمين (PAA) 60 Scm^{-1} مقارنة مع ناقلية 600 Scm^{-1} لأكسيد الغرافين المعالج بـ البولي ستيرين سلفونات [34].

يبين الجدول التالي صفات الغرافين وفقاً لعملية ارجاعه [29]

طريقة الإرجاع	الناقلية الكهربائية S /m	نسبة C/O
الهيدرازين المائي	200	10.3
الهيدرازين في حالة مادة غروية	7200	-
150mM الصوديوم بورهيدريد، 2 ساعة	4.5	8.6
التبخير بالهيدرازين	-	8.8
التلدين الحراري عند $900C^0$ ، الفراغ التام	-	14.1
التلدين الحراري عند $1100C^0$ ، الفراغ التام	10^3	-
التلدين الحراري عند $1100C^0$ ، جو Ar/H	72700	-
المعالجة بخطوات متتالية من		
NaBH ₄ (1)	82.3	4.78
(2) حمض الكبريت المركز $180C^0$ ، 12h	1660	8.57
(3) المعالجة الحرارية عند $1100C^0$ في Ar/H ₂	20200	< 246
فيتامين C	7700	12.5
هيدرازين —	9960	12.5
Pyrogallol	480	-
KOH	0.191	-

خواص الغرافين: للغرافين خواص مميزة إلكترونية وكهركيميائية وضوئية وميكانيكية وفعالية كيميائية نتيجة احتوائه على مجموعات وظيفية مختلفة.

الصفات الإلكترونية: يمتاز الغرافين بأنه مادة إلكترونية تحتوي روابط π بتهجين SP^2 بفجوة طاقة معدومة ومقاومة أقل من 10^{-6} أوم سم¹ في درجة حرارة الغرفة.

الخواص الضوئية: يملك الغرافين نفوذية للضوء المرئي تبلغ 97.4% لطبقة واحدة من الغرافين تتناقص بزيادة عدد طبقات الغرافين المتلاصقة، امتصاصه للضوء المرئي 2.3% نتيجة تركيبه الإلكتروني الفريد.

حراك الغرافين: يبلغ حراك الغرافين في درجة الحرارة العادية $15000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{ s}^{-1}$

مساحة السطح النوعي: تزيد مساحة السطح النوعي للغرافين من أجل طبقة أحادية ذرية على $2675 \text{ m}^2/\text{g}$. الأمر الزائد الأهمية في التطبيقات الإلكترونية المختلفة.

الفعالية الكيميائية: يعد الغرافين الشكل الوحيد للكربون الذي تكون فيه كل ذرة متاحة للتفاعل الكيميائي من جانبيين (نظراً للهيكل الثنائي الأبعاد)، والذرات على حواف ورقة الغرافين لها تفاعل كيميائي خاص [35]. يملك الغرافين على حوافه أعلى نسبة من ذرات الكربون المتأصلة. تزيد العيوب داخل ورقة الغرافين من تفاعله الكيميائي. درجة حرارة بداية التفاعل بين طبقة الغرافين القاعدية وغاز الأكسجين أقل من 260 درجة مئوية [36]. يعد خاملاً كيميائياً في شكله المثالي

الخواص الميكانيكية: تبين أن الغرافين أقوى المواد المعروفة بعامل شد 130GP ومرونة عالية

الناقلية الحرارية: قيست الناقلية الحرارية للغرافين عند درجة حرارة الغرفة، فكانت أكبر من القيم المقاسة لأنابيب الكربون النانوية والغرافيت والألماس بـ 5000 W/mK .

تعود الناقلية العالية للغرافين بأنه ينشر الحرارة باتجاهات محددة وبنفس المعدل، نتيجة بنيته الثنائية البعد إذا اعتبرنا أن الغرافيت ثلاثي البنية فناقليته الحرارية هي أقل من ذلك بـ 5 مرات [37-39].

تطبيقات الغرافين:

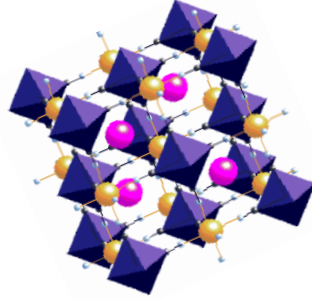
1- تحضير أفلام شفافة ناقلية: تعد النفوذية والمقاومة عاملان مهمان لتحضير أفلام بجودة عالية للتطبيقات الإلكترونية الواعدة، كما تبين أن زيادة ثخانة الفلم تنقص من نفوذيته ومقاومته. أظهرت طرائق الترسيب بالتبخر الكيميائي CVD إمكانياتها على إنقاص عوائق حركة الإلكترونات والحصول على غرافين بمقاومة منخفضة تصل إلى 100Ω وما دون.

2- تركيب البوليمرات: يعتبر الغرافين عامل تعزيز جذاب في تركيب البوليمرات وعامل ملئ بديل للكربون النانوي لتحضير مركبات هجينة معها نتيجة لخواصه الميكانيكية العالية وتبعثره العالي مع البوليمرات، مثلاً تزداد قساوة المنتج المحضر من الغرافين مع بولي فينيل الكحول أو السيليلوز أو تشيستون أكثر من الكربون النانوي.

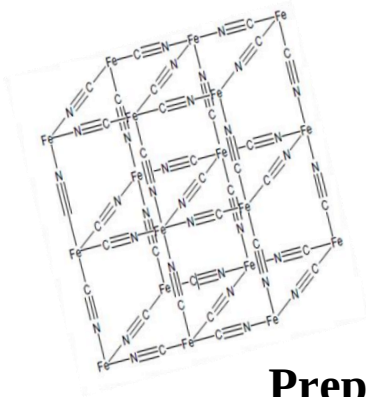
3- الحساسات والحساسات الحيوية: استخدام الغرافين كحساس كهركيميائي وضوئي وإلكتروني، في تعيين بعض الغازات NH_3 و CO . بالاعتماد على تغير ناقلية المواد الممتزة والغرافين الذواب وكذلك تعيين الماء الأكسجيني بطرائق القياس الكهركيميائي وتعيين الجلوكوز واستخدم في تعيين بعض الجزيئات الحيوية مثل الـ DNA و تحليل البروتين كفاءاً بالاعتماد على خواصه الضوئية والكهركيميائية والإلكترونية.

4- بطاريات الليثيوم: يعتبر الغرافين المُرشح البديل للغرافيت في بطاريات الليثيوم لاستضافة أيوناته نتيجة للسعة النوعية النظرية العالية له والتي تبلغ 372 mA/g مقارنة مع الغرافيت.

- 5-الخلايا الشمسية: يعد الغرافين والغرافين الذواب أحد إلكترونيات الخلايا الشمسية والخلايا الشمسية المحسنة صبغياً نتيجة المجال الطيفي الواسع ومساحة سطحه النوعي الكبير.
- 6-المكثفات: يستخدم الغرافين في المكثفات لوحده أو معزراً بمواد وبوليمرات متنوعة بسبب مساحة سطحه النوعي العالية $2630\text{m}^2/\text{g}$ وسعته النوعية 220 F/g [40,41].



الفصل الثاني



تحضير أفلام نانوية من معقد أصفر بروسيا PY
بطريقة لا كهربائية على ركازة ناقل شفاف من
ITO وتوصيفها

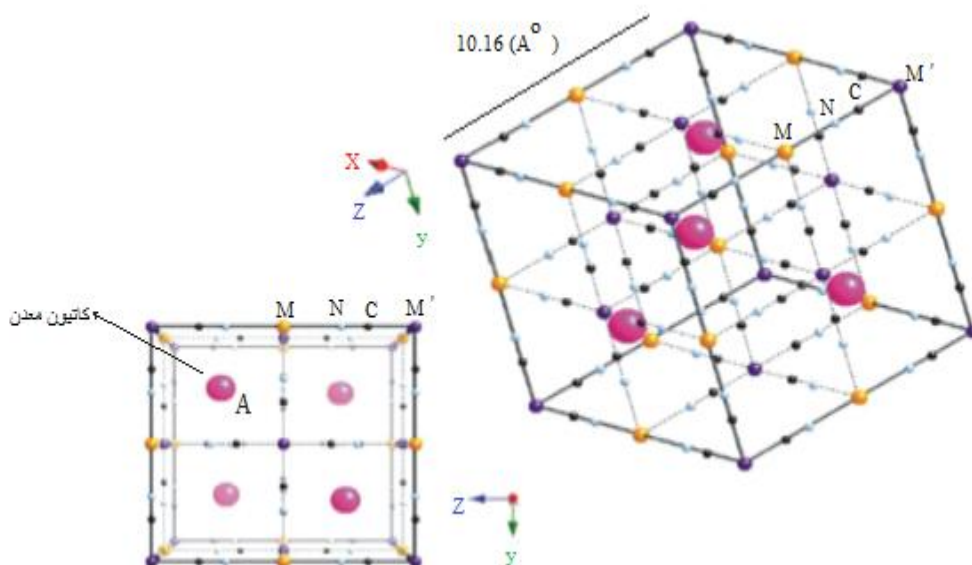
**Preparation and Characterization of nano
films of PY complex by non-electrical method on a
transparent ITO substrate**

معقدات هكساسيانوفرات الحديد.

ينتمي معقد حديد هكساسيانيد الحديد إلى سلسلة من أقران سداسي سيانوفرات المعادن الانتقالية ذات الصيغة المجملية التالية:



A: كاتيون معدن قلوي و M (أيون معدن انتقالي عالي السبين) و M' (أيون معدن انتقالي منخفض السبين) (ومثالها Ni و Mn و Fe و Cu و Co ...) يربط بين M و M' فيها جسر من السيانيد (CN). يعد معقد حديد (III) هكساسيانوفرات (II) (أزرق بروسيا) PB المعروف بنوعيه أزرق بروسيا الذواب $A^I Fe^{III} [Fe^{II} (CN)_6].yH_2O$ حيث A كاتيون معدن قلوي وأزرق بروسيا غير الذواب $Fe^{III}_4 [Fe^{II} (CN)_6]_3.xH_2O$ القرين الأكثر شهرة حيث تتألف وحدة خلية أزرق بروسيا من ذرات الكربون المرتبطة بالحديد المنخفض السبين (II) ومن ذرات الأزوت المرتبطة بالحديد العالي السبين (III) [42] يبين الشكل التالي البنية البلورية الثلاثية الأبعاد لأقران أزرق بروسيا: بنية بلورية مكعبية مركزية الوجه.



الشكل (1): البنية البلورية المكعبية المركزية الوجه لأقران أزرق بروسيا [43]

تستخدم أقرن سداسي سيانوفرات المعادن الانتقالية، والتي تتصف بأنها مركبات لاعضوية بوليميرية زيوليتية، في تعديل الإلكتروودات المكونة عادة من: ركازات مختلفة من الكربون والغرافيت والبلاتين والذهب والزجاج الناقل ITO والألمنيوم وتستخدم الإلكتروودات المعدلة في تطبيقات شتى منها حساسات كيميائية وحيوية ومخزنات طاقة وأدوات كهروكيميائية وأقطاب خلايا ثانوية وأقطاب خلايا شمسية.

ظهرت أولى المحاولات لتحضير الإلكترودات المعدلة بأزرق بروسيا على شكل فلم من قبل Neff وزملائه ثم من قبل Kellawi وزملائه، بالترسيب على إلكترودات مختلفة من البلاتين والذهب، ليحضر بعدها أقرانه من المعادن المختلفة Pd و V و Ru و Co و Ni و Zn و Cu و Fe [44-48].

والطرائق الأهم المتبعة في تحضير الإلكترودات المعدلة بهكساسيانوفرات الحديد هي
1- الطرائق الكيميائية:

تعتمد على غمس إلكترود ناقل في مزيج من أيونات المعدن وأيونات فري سيانيد البوتاسيوم لزمن معين. استخدمت هذه الطريقة في ترسيب أزرق بروسيا من مزيج بني بروسيا على إلكترودات معادن مرجعة من الذهب والالمنيوم [49,50]

أو بطريقة طبقة طبقة LbL والتي تركز على غمس إلكترود ناقل في محلولين منفصلين يحوي الأول على أيونات المعدن الانتقالي Fe^{+3} مثلاً ويحوي الثاني أيونات فري سيانيد البوتاسيوم يغسل الفلم بعد كل غمسة في محلول كل منهما في الماء المقطر.

2- الطرائق الكهربائية وتشمل:

1-2- الطريقة الفولطامترية: تستخدم خلية تحليل كهركيميائية ثلاثية الإلكترودات: وهي إلكترود عامل (ناقل) و إلكترود مقابل (سلك من البلاتين) وإلكترود مرجع Ag/AgCl، تعتمد هذه الطريقة على تطبيق مجال كمون معين على الإلكترود العامل في كهrlت المادة المطلوب ترسيبها ويدور كمونه عدد من المرات حتى ترسيبها ثم ينزع الإلكترود العامل بالمادة المرسبة عليه ويغسل ويجفف.

2-2- الطريقة الغلفانوستاتيكية: تعتمد على تطبيق تيار بشدة معينة مدة من الزمن على الإلكترود العامل في خلية تحليل ثلاثية الإلكترودات في كهrlت المادة المطلوب ترسيبها ثم ينزع الإلكترود العامل بالمادة المرسبة ويغسل ويجفف.

2-3- الطريقة البوتانسيوستاتيكية: تعتمد على تطبيق كمون بقيمة معينة مدة من الزمن على الإلكترود العامل في خلية تحليل ثلاثية الإلكترودات في كهrlت المادة المطلوب ترسيبها ثم ينزع الإلكترود العامل بالمادة المرسبة ويغسل ويجفف

حضرت، أيضاً، أقران سداسي سيانوفرات المعادن الانتقالية بترسيبها على شكل حبيبات نانوية من محاليلها المائية ثم فصلها وغسلها وتجفيفها ثم تحميلها على إلكترودات ناقلة مختلفة لاستخدامها في تطبيقات متعددة كما ذكر آنفاً [51-54].

تتضمن عائلة أزرق بروسيا (ويسمى أيضاً أزرق ترنبول PB) ويمثل في كلا الحالين بالصيغة $K Fe^{(III)} [Fe^{(II)}(CN)_6]$ كلاً من المعقدات الصلبة التالية أبيض بروسيا (ملح ايفريت PW) الممثل بالصيغة $K_2Fe^{(II)}Fe^{(II)}(CN)_6$ ويحصل عليه بالإرجاع الكهربائي لأزرق بروسيا وأخضر بروسيا (أخضر برلين PG) الممثل بالصيغة $(M^+)n[Fe^{(III)}(CN)_6]_{2/3}[Fe^{(II)}(CN)_6]_{1/3}$ ويحصل عليه بأكسدة أزرق بروسيا جزئياً وأخيراً أصفر بروسيا (PY) الممثل بالصيغة $Fe^{(III)}Fe^{(III)}(CN)_6$ ويحصل عليه بالأكسدة التامة لذرات الحديد في أزرق بروسيا [55-61].

من الأهداف الرئيسية للعمل في هذه الرسالة تحضير معقد PY أصفر بروسيا $FeFe(CN)_6$ بشكل فلم وأيضاً كميّاً وذلك بطريقة مباشرة – لا يستخدم فيها التيار الكهربائي كما هي العادة. تعتمد الطريقة في أساسها على ترسيب المعقد PY من محلول "بني بروسيا" الذي يتكون من مزج محلول مائي من أيون الحديد الثلاثي مع محلول أيون هكساسيانيد الحديد(III) وذلك بطريقة لا كهربائية بسيطة: طريقة الغمس والتجفيف "dip-dry" حيث تغمس شريحة الركازة الزجاجية (أو الإلكترود المراد تعديله) بعد التنظيف التام في محلول بني بروسيا فيلاحظ ترسب فلم متجانس من أصفر بروسيا بسطح أملس ناعم وبشكل فوري ثم تنزع الركازة المرسب عليها فلم PY من محلول الترسيب ثم تغسل جيداً بالماء المقطر ثم تترك لتجف في الهواء كل ذلك بمعزل عن الضوء. يجري تحقيق سريع من ترسيب الفلم وتناميّه على الركازة (الزجاجية الشفافة) برسم طيف الامتصاص الإلكتروني له UV-Vis باستخدام شاهد من ركازة نظيفة. ثم يجري التحقق من خواصه الكهربائية بالقياس الفولطامتري الحلقي وتعيين مراكز الأكسدة والارجاع فيه وتعيين أفضل الشروط اللازمة لثباته وصموده أثناء تدويره المتتالي وذلك بدراسة تأثير نوع كاتيون المعدن القلوي المستخدم في تفاعلاته و pH كهربيّة التدوير و ثم تحري بعض العوامل المؤثرة في سرعة نموه وحجم حبيباته وتتبع ذلك بالتقنيات الحديثة SEM و AFM ثم تحري أفضل الشروط لترسيبه بشكل بلوري والتحقق من ذلك برسم طيف XRD ويجري التحقق من تركيبه العنصري بتقنية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX.

القسم العملي: نعرض فيما يلي الطرائق العملية لتحضير أفلام PY الصلبة النانوية وتحري خواصها وطرائق توصيفها.

المواد المستخدمة: جميع المواد المستخدمة من النوع المخبري التحليل: $K_3Fe(CN)_6$ (Panreac) و $Fe(NO_3)3.9H_2O$ (Panreac) و HNO_3 (Panreac) و KCl (Panreac) و $COOHCH_6H_4$ (BDH) و $COOK$ و حمض الأسكورك التحليلي (SIGMA ALDRICH) و H_2O_2 (SIGMA) و $NaNO_3$ (SIGMA ALDRICH) والغرافيت (SIGMA ALDRICH) و

(SIGMA ALDRICH) H_2SO_4 و (SIGMA ALDRICH) NaOH و بولي فينيلبيدين فلورايد (SIGMA ALDRICH) و N ميثيل بيروليدون (SIGMA ALDRICH) و LiI (SIGMA ALDRICH) و ITO (50Ω , SIGMA ALDRICH)

الأجهزة المستخدمة: جهاز IR (FT/IR-4200, fourier transform) (جامعة دمشق) والمطياف S-SCINCO's UV-Vis (3100 Photodiode Array) (جامعة دمشق) وجهاز بوتانسيوستات / غلفانوستات (Ivium STAT Potentiostat Galvanostats هولندا) (جامعة دمشق) وجهاز بوتانسيوستات / غلفانوستات (Amel 7050 potentiostat / galvanostat إيطالي) (جامعة دمشق) و منبع ضوئي (Modulight iviunstat) (جامعة دمشق) ومجهر القوة الذرية AFM (Nanosurf Easy Scan Switzerland) . و ميزان حساس (Sartorius) وجهاز الأمواج فوق الصوتية (SOLTEC) ومقياس pH (MARTINI. ROMANIA EUROPE) ومجفف (JSR) ومتفلة (SCIOLOGEX) ومقياس آفو (جامعة دمشق) ، و مجهر المسح الإلكتروني SEM (UEG II) (TESCAN xmu (شركة التشيلو) (هيئة الطاقة الذرية السورية) وجهاز تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX EDAX) (أمريكي) (هيئة الطاقة الذرية السورية) وجهاز مطيافية الإلكترونات الضوئية (XPS) (هيئة الطاقة الذرية) وجهاز التحليل الحراري الثقالي TGA (METTLER) (هيئة الطاقة الذرية السورية) وجهاز XRD (STOE STADI P, Diffractometer: Transmission, Generator: 50 kV/30 mA,) (هيئة الطاقة الذرية السورية)

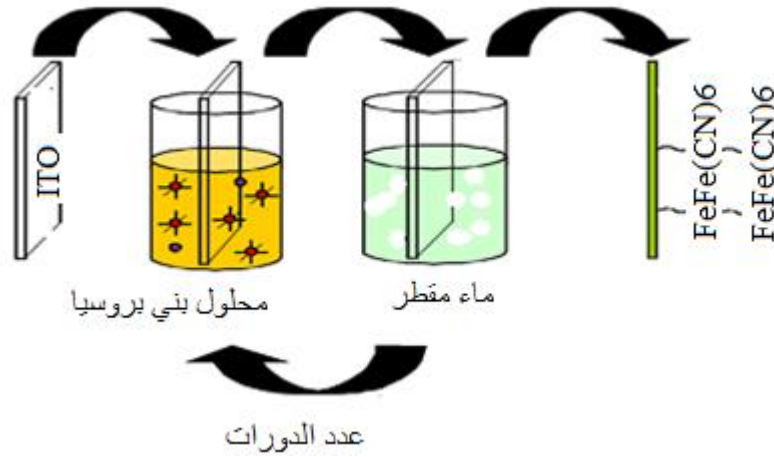
طريقة العمل في تحضير أفلام PY وتوصيفها:

حضرت سلسلة من شرائح الزجاج الناقل (ITO) مقاومة كل منها 50Ω بأبعاد (0.3x2 cm) وثخانة 0.07cm بغسلها بمحلول تنظيف منزلي عادي ثم بالماء الوفير ثم بالكحول الإيثيلي ثم بالماء المقطر الوفير، جففت بعدئذ الركازات في الهواء لحين الاستخدام. حضر محلول نترات الحديد المائي $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ بالتركيز 0.2M بإذابة 4.04 غرام بالماء المقطر في بالون معايرة 50 مل وحرك جيداً حتى تماماً الذوبان ثم حضر محلول فري سيانيد البوتاسيوم $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ بالتركيز 0.2M بإذابة 3.3 غرام في بالون معايرة 50 مل وحرك جيداً لتمام الذوبان. حضر وسط الترسيب ذو اللون البني الغامق من مزيج من المحلولين بتركيز نهائي 0.195M من كل منهما عند pH=1.65. غمست الركازة المحضرة في هذا المحلول وتركت لفترات زمنية محددة دقيقة PY (خمس دقائق PY5 أو عشر دقائق PY10 أو خمس عشرة دقيقة PY15). لوحظ ترسب فوري للفلم الأصفر بشكل طبقة بنية مصفرة غسل الفلم المتشكل بالماء المقطر مباشرة لمدة ثلاثين ثانية ثم جفف في تيار من الهواء لمدة نصف دقيقة (كل ذلك بمعزل عن الضوء).

كذلك حضر فلم PY بثخانات متتالية على ركازة ITO بطريقة الغمس والتجفيف "dip-dry" والتي تعد إحدى طرائق "طبقة فطبقة" وذلك بغسل الفلم المحضر بطبقة واحدة (دورة واحدة) بالماء المقطر ثم إعادة غمسه في محلول الترسيب للزمن المطلوب لترسيب الطبقة التالية، وتكرر العملية عدداً من المرات حتى الحصول على الثخانة المطلوبة.

ترتكز طريقة الغمس والتجفيف "dip –dry" المتبعة في ترسيب ثلاث عشرة طبقة نانوية من فلم PY، الشكل 6A على غمس ركازة من الـ ITO في محلول الترسيب، المكون من تركيز متساوٍ من كل من فري سيانيد البوتاسيوم ونترات الحديد بزمن دقيقتين ثم نزع الركازة بالفلم المرسب عليها وغسله في الماء المقطر مدة 30 ثانية لإزالة آثار بني بروسيا غير الممتزة ثم تجفيفه بتيار من الهواء البارد، بمجفف الهواء. تشكل هذه الخطوة ترسب طبقة واحدة من الفلم. كررت خطوات الدورة الواحدة عدد من المرات حتى الوصول إلى الثخانة المطلوبة. درس تنامي الفلم نتيجة تكرار غمس ركازة الـ ITO في محلول الترسيب برسم فولتاموغرامها الحلقي بعد كل طبقة.

يبين الشكل التالي مخططاً ترسيمياً لترسيب فلم PY بطريقة الغمس والتجفيف "dip- dry".



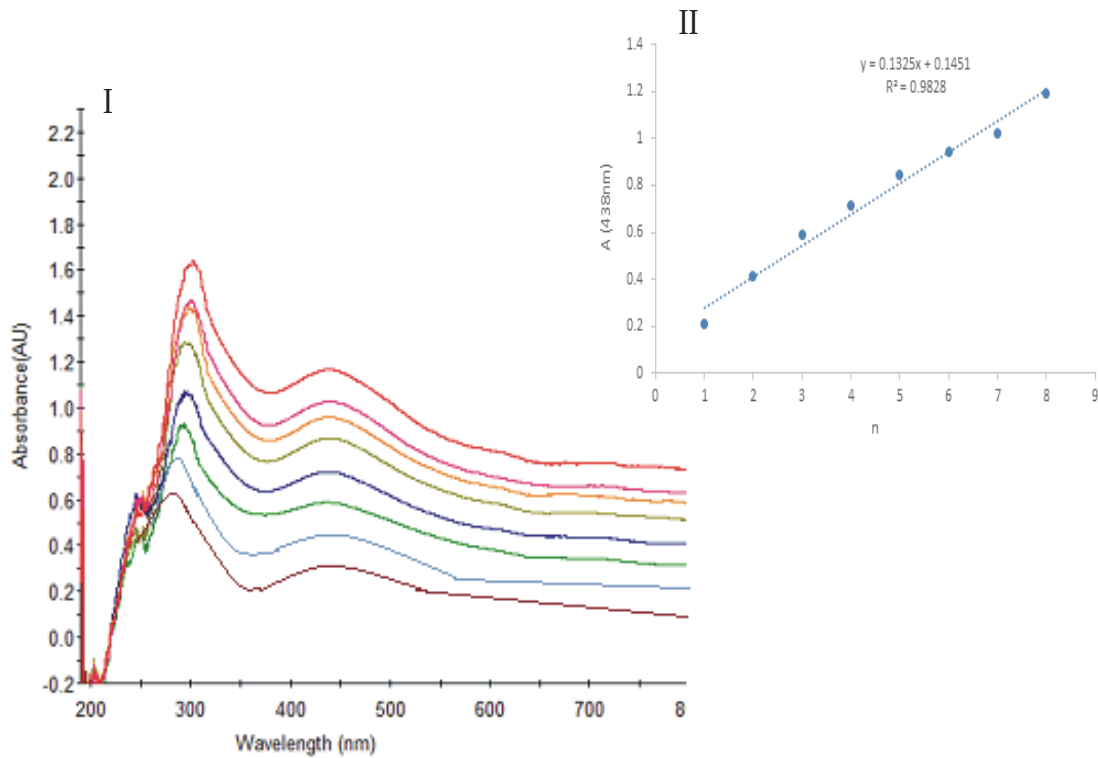
الشكل (2): مخطط ترسيمي لترسيب فلم أصفر بروسيا بطريقة الغمس والتجفيف.

وصف فلم PY بطرائق القياس الفولطامتري الحلقي (CV) باستخدام جهاز بوتانسيوستات/غلغانوستات (Ivium STAT Potentiostat Galvanostats هولندا) بالتدوير في مجال الكمون $1.3V \leftrightarrow -0.32V$ في خلية تحليل كهروكيميائية ثلاثية الألكترودات يكون فيها PY الكتروداً عاملاً و الإلكترود المقابل سلكاً من البلاتين والإلكترود المرجعي Ag/AgCl جرى التدوير الفولطائي في كهروليت من KCl(0.1M) بسرعة مسح 30mV/s.

النتائج:

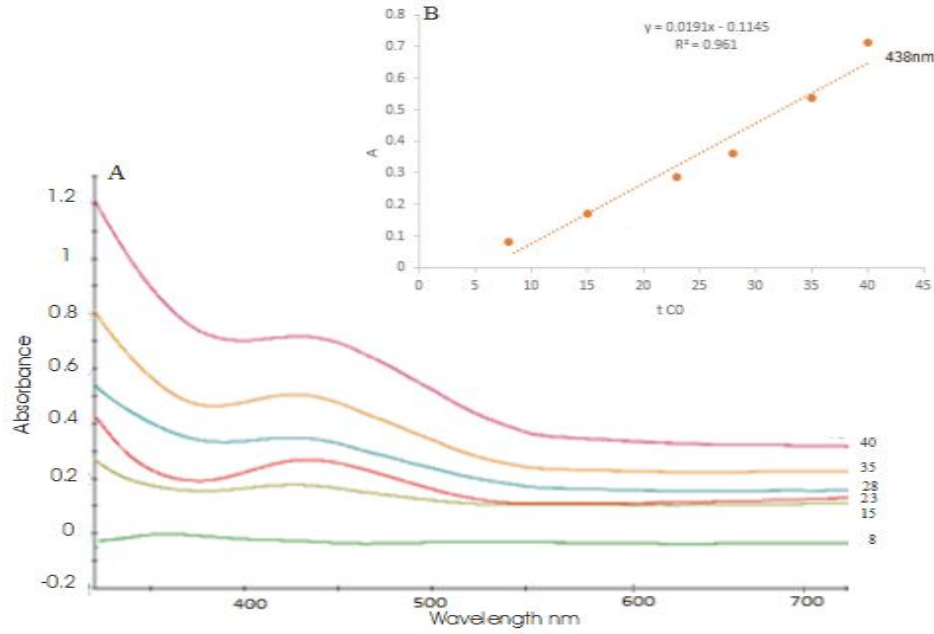
بعد تحضير كل من أفلام PY النانوية، جرى دراستها طيفياً كما يلي جرى تتبع تنامي فلم أصفر بروسيا على ركازة شفافة من ال ITO برسم طيوف الامتصاص الإلكتروني لثمانية طبقات متتالية منه، أي فلم PY، وذلك بقياس امتصاصية كل طبقة مرسبة على، ITO، من محلول بني بروسيا بعد غسلها بالماء المقطر ثم تجفيفها بتيار من الهواء البارد كل ذلك بمعزل عن الضوء.

يبين الشكل (3) التالي طيوف الامتصاص الإلكتروني لفلم أصفر بروسيا بدلالة n عدد طبقاته.



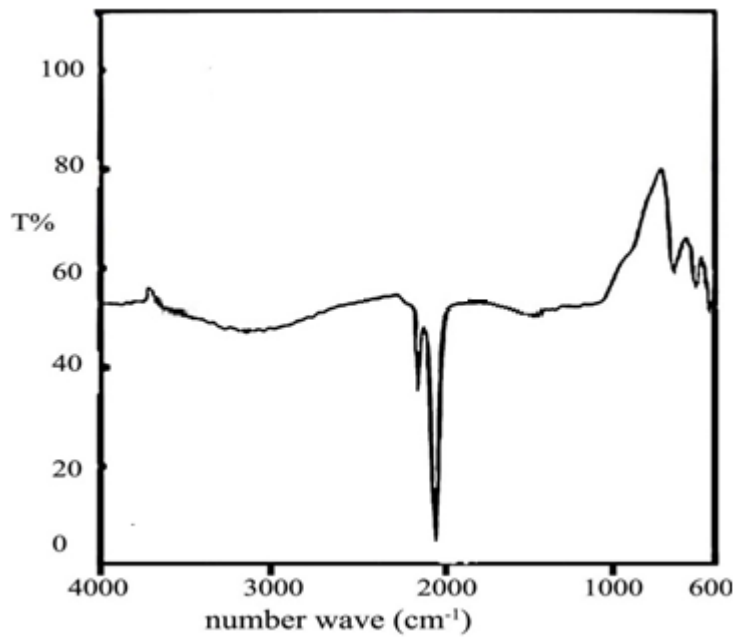
الشكل (3): طيوف الامتصاص الإلكتروني لفلم أصفر بروسيا بزم غمس ثلاث دقائق لكل طبقة I. المنحني المعياري لامتصاص PY عند $\lambda = 438\text{nm}$ بدلالة عدد الطبقات n المرسبه II.

يبين الشكل (4) التالي طيوف الامتصاص الإلكتروني لأفلام أصفر بروسيا الستة المحضرة من سلسلة محاليل في درجات حرارة متزايدة.



الشكل (4): طيوف الامتصاص الإلكتروني لأفلام أصفر بروسيا الستة المحضرة من سلسلة محاليل في درجات حرارة متزايدة (A) بياني تغيرات الامتصاصية بدلالة درجة الحرارة (B).

كذلك رسم طيف تحت الأحمر للفلم المرسب بزمن خمس عشرة دقيقة PY15 الشكل (5)



الشكل (5): طيف تحت الأحمر للفلم PY15

يظهر الشكل (3I) طيوف الامتصاص الإلكتروني لفلم أصفر بروسيا المرسب بغمس إلكتروود نظيف من ITO ثمان مرات متتالية في محلول الترسيب الذي يحوي معقد بني بروسيا المنحل بالتركيز 0.195M لكل من أيون الحديد الثلاثي وأيون فري سيانيد البوتاسيوم، في الظلام و بدرجة حرارة $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $\text{pH} = 1.6$ زمن كل غمسه ثلاث دقائق.

كذلك بينت طيوف الامتصاص الإلكتروني لفلم PY قمة امتصاص عريضة عند طول الموجة 438nm تعود إلى انتقال شحنة التكافؤ الداخلي (IVCT) Inter Valence change-transfer بين ذرتي الحديد في PY. [62]

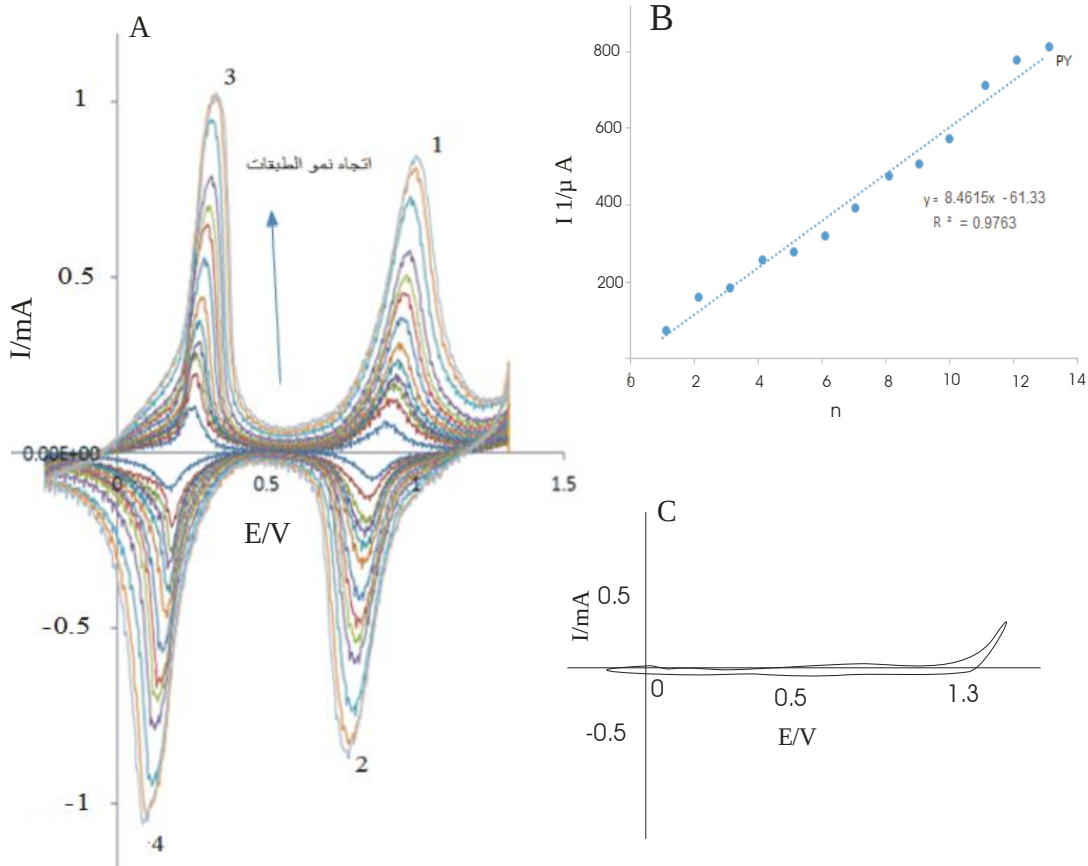
رُسمت أطيف الطبقات المترسبة على سطح الإلكترونيود بمسح الطيف المنفرد لكل طبقة بعد تجفيفها. يبين الشكل (3II) ترسيب منتظم لسلسلة أفلام أصفر بروسيا الثمانية مع تكرار غمس ITO في محلول الترسيب بمعامل ارتباط 0.983.

بين الشكل (4) زيادة امتصاصية سلسلة أفلام أصفر بروسيا الستة وبالتالي زيادة تركيزها على سطح إلكتروود في الترسيب من سلسلة محاليل متساوية التركيز من معقد بني بروسيا عند درجات حرارة متزايدة.

رسم طيف FT-IR لفلم PY، بعد ترسيبه على الكترود من ITO من محلوله ذي التركيز 0.195M لنترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم وبزمن غمس خمس عشرة دقيقة عند درجة حرارة محلول الترسيب $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ وغسله وتجفيفه ، كما في الشكل (5). تعزى قمة طيف IR عند (2175 سم^{-1}) ل $(\text{C}\equiv\text{N})$ في أصفر بروسيا وتعزى القمة عند (2075 سم^{-1}) ل $(\text{C}\equiv\text{N})$ في أزرق بروسيا، وتعزى القمة عند الترددات $(600\text{ سم}^{-1}$ و 668 سم^{-1} و $745\text{ سم}^{-1})$ إلى (Fe-C) ، وترد القمتين عند الترددات $(3348\text{ سم}^{-1}$ و $3335\text{ سم}^{-1})$ إلى الماء [62]

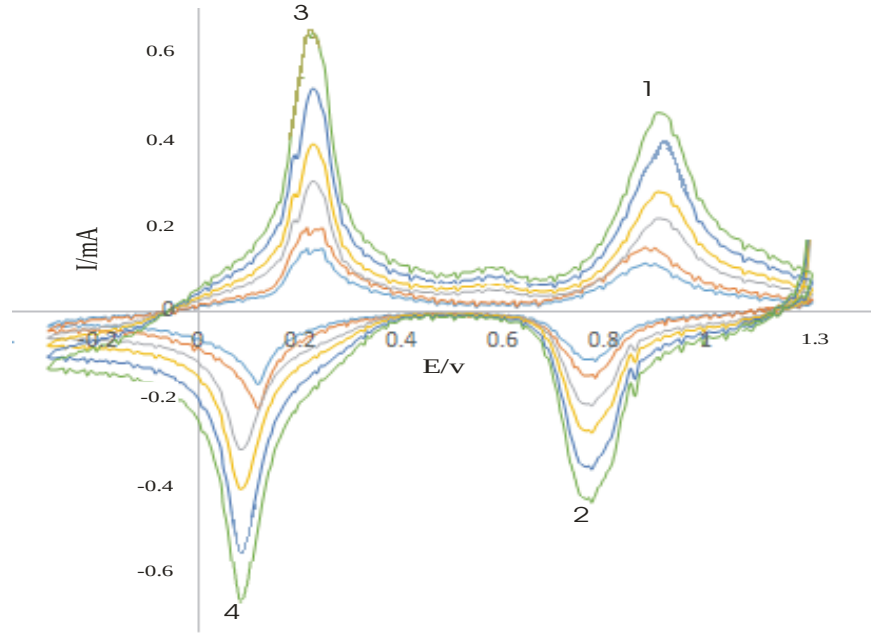
وصفت أفلام أصفر بروسيا زمن PY بطرائق عدة، أهمها: القياس الفولطامتري الحلقي وذلك بتدوير الفلم، PY، بوتانسيوديناميكية في كهربية ناقل للتيار الكهربائي، مكون عادة من محلول مائي لأحد الكاتيونات القلوية وذلك بسرعة مسح محددة (مثلاً 30mV/s) وذلك في مجال محدد من الكمون وإعادة الكرة في المسح حسب عدد الدورات المطلوب.

يعرض الشكل (6) الفولطاموغرامات الحلقية لفلم أصفر بروسيا، المحضر (بثلاث عشرة طبقة) على إلكترود من ITO ثلاث عشرة غمسة متتالية في محلول الترسيب المائي بالتركيز 0.195M من فري سيانيد البوتاسيوم ونترات الحديد، وذلك برسم CV الفلم بعد كل غمسة في محلول الترسيب دورة واحدة في 0.1M KCl ومجال الكمون 1.3V ↔ -0.32V بسرعة مسح 30mV/s، مع فولطاموغرام إلكترود من ITO بدون فلم PY عليه.



الشكل (6): الفولطاموغرامات الحلقية لفلم أصفر بروسيا PY_{2n} المرسب بطريقة الغمس والتجفيف، بدقيقتي غمس لكل طبقة في محلول الترسيب (A). شدة التيار I_1 بدلالة عدد مرات غمس الإلكترود في محلول الترسيب حتى ثلاث عشرة غمسة (B). فولطاموغرام إلكترود نظيف من الـ ITO (C).

درس تأثير تركيز حمام الترسيب في سرعة نمو فلم أصفر بروسيا PY بإجراء ترسيب سلسلة أفلام من PY في محاليل متزايدة التركيز من معقد بني بروسيا، كما يبين الشكل (7):



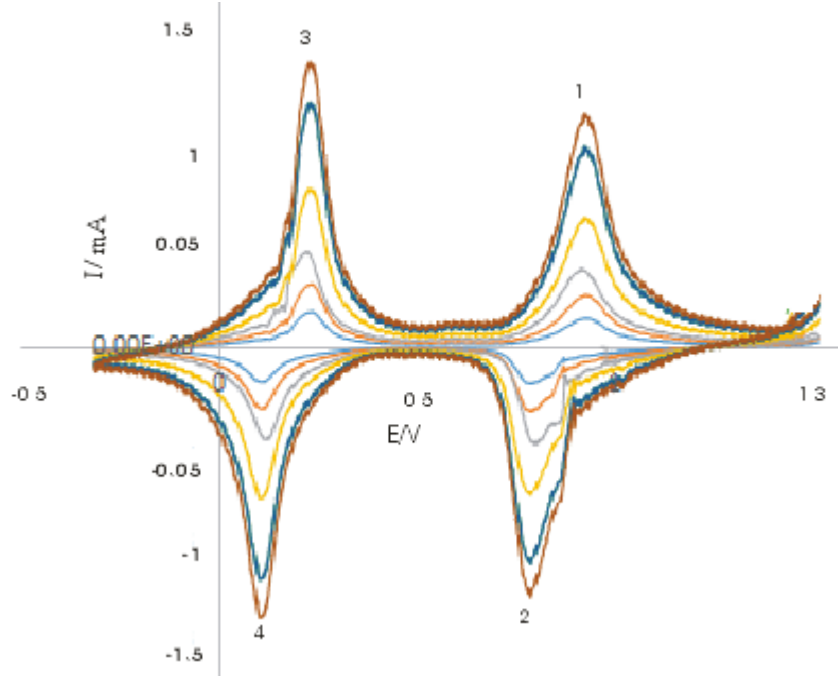
الشكل (7): ستة فولتاموغرامات حلقية لستة أفلام من أصفر بروسيا محضرة بغمس ستة إلكترودات من الـ ITO في ستة محاليل متزايدة التركيز [0.0454، 0.0567، 0.0681، 0.0794، 0.0908، 0.1135] مول/ل لكل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم بزمان غمس عشر دقائق لكل إلكترود ودرجة حرارة حمام الترسيب 30°C .

يبين الجدول (1) التالي قيم تيارات وكمون القمتين (1 و2) للفولتاموغرامات في الشكل 7

تركيز وسط الترسيب مول/ليتر	$I_1 / \mu\text{A}$	$I_2 / \mu\text{A}$	I_1 / I_2	E_1	E_2	$E_1 - E_2$
0.0454	104	-111	0.9369	0.845	0.776	0.069
0.0567	153	-136	1.125	0.849	0.765	0.084
0.0681	202.4	-219	0.9242	0.898	0.762	0.136
0.0794	2740	-276	0.9927	0.912	0.751	0.161
0.0908	362	-368	0.9837	0.915	0.708	0.207
0.1135	452	-440	1.0273	8920.	0.749	0.179

الجدول (1): قيم التيارات الأنودية I_1 والكاثودية I_2 وقيم الكمونات E_1 و E_2 وفرق الكمون ($E_1 - E_2$) لستة أفلام من أصفر بروسيا محضرة من محاليل متزايدة التركيز [0.0454، 0.0567، 0.0681، 0.0794، 0.0908، 0.1135] مول/ليتر من كل من أيون الحديد وأيون الفري سيانيد بزمان غمس عشر دقائق لكل منها.

جرى تحري تأثير درجة حرارة حمام الترسيب الذي يحوي معقد بني بروسيا في سرعة ترسيب فلم PY وفي خواصه. يبين الشكل (8) تأثير درجة حرارة حمام الترسيب في CV سلسلة أفلام PY الستة المرسبة في درجات حرارة متزايدة.



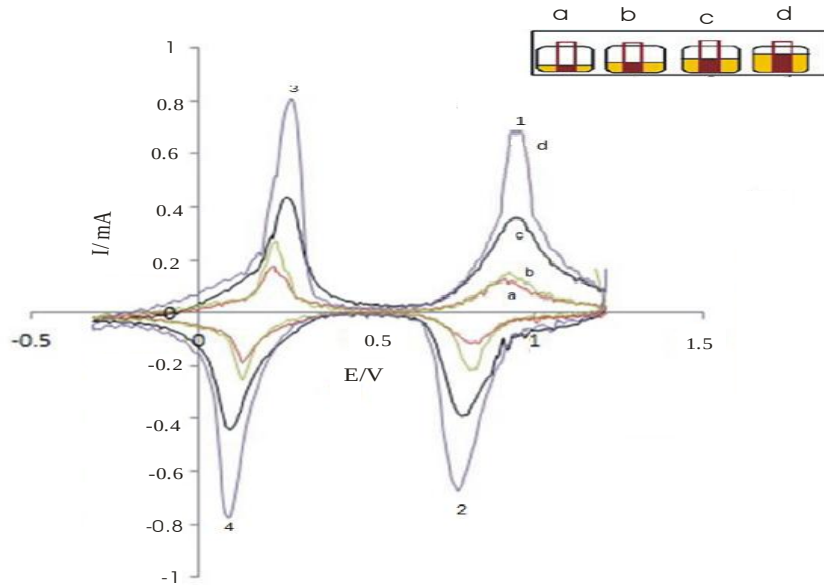
الشكل (8): ستة فولتاموغرامات حلقية لستة أفلام من أصفر بروسيا مرسبه بالشروط ذاتها عند درجات الحرارة 0°C [8,15,23,28,35,40] في ستة محاليل جديدة من بني بروسيا بتركيز ثابت وبزمن غمس خمس دقائق لكل منها وسرعة مسح 30mV/s .

يبين الجدول (2) التالي قيم تيارات وكمون القمتين (1 و 2) للفولتاموغرامات في الشكل (8)

$t^{\circ}\text{C}$	$I_1/\mu\text{A}$	$I_2/\mu\text{A}$	E_1	E_2	I_1/I_2	E_1-E_2
8	154	-183	0.8610	0.8073	0.8415	0.0537
15	262	-320	0.8762	0.795	0.8187	0.0812
23	385	-493	0.8890	0.793	0.7809	0.0960
28	643	-813	0.8980	0.775	0.7906	0.1230
35	996	-1019	0.9196	0.71	0.9774	0.2096
40	1310	-1390	0.9292	0.6971	0.9425	0.2321

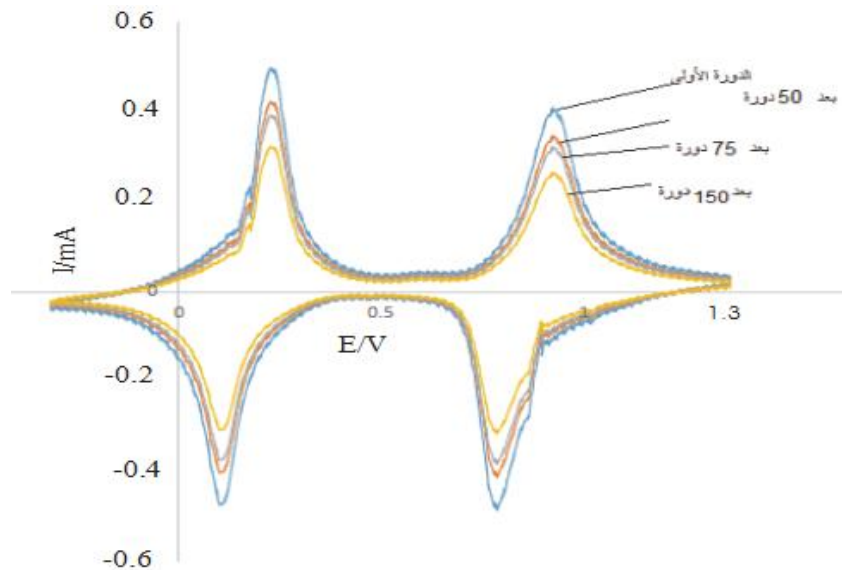
الجدول (2): قيم التيارات الأنودية I_1 والكاثودية I_2 وقيم الكمون E_1 و E_2 لستة أفلام من أصفر بروسيا محضرة بتركيز مكونات محلول الترسيب نفسه وزمن ترسيب ثابت خمس دقائق بدلالة درجة الحرارة.

درس، أيضاً، تأثير مقدار مساحة الركازة ITO المغموسة في حمام الترسيب في خواص الفلم الكهربائي. يبين الشكل (9) التالي CV أربعة أفلام من PY10 مختلفة في مساحتها.



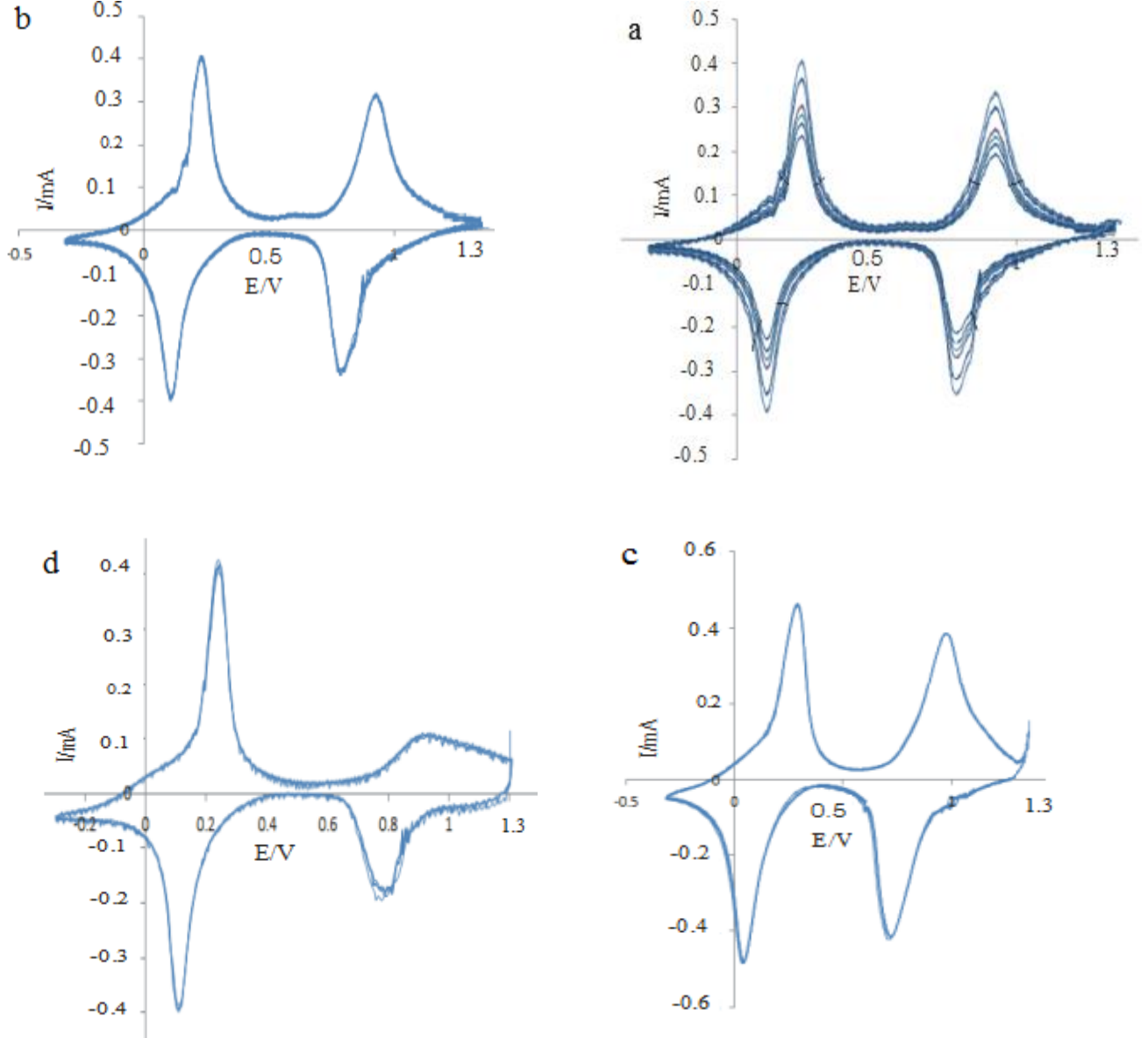
الشكل (9): أربعة فولتاموغرامات حلقية لأربعة أفلام من أصفر بروسيا PY10 بدلالة مساحة الالكترود المغموسة في محلول الترسيب $c=0.75 \text{ cm}^2$, $b=0.50 \text{ cm}^2$, $a=0.25 \text{ cm}^2$ (التركيز نفسه 0.175M من كل من Fe^{+3} و $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$) $d=1 \text{ cm}^2$

لعل من أهم الخواص التي يتصف بها هذا النوع من، أفلام PY، في استخداماتها المتعددة هو ثباتها الكهركيميائي وصمودها عند التدوير الكهربائي. وقد جرى تحري ثبات أفلام PY باتخاذ فلم أصفر بروسيا PY10 نموذجاً بتدويره حتى 150 دورة في كهليلت 0.1MKCl كما يبين الشكل (10):



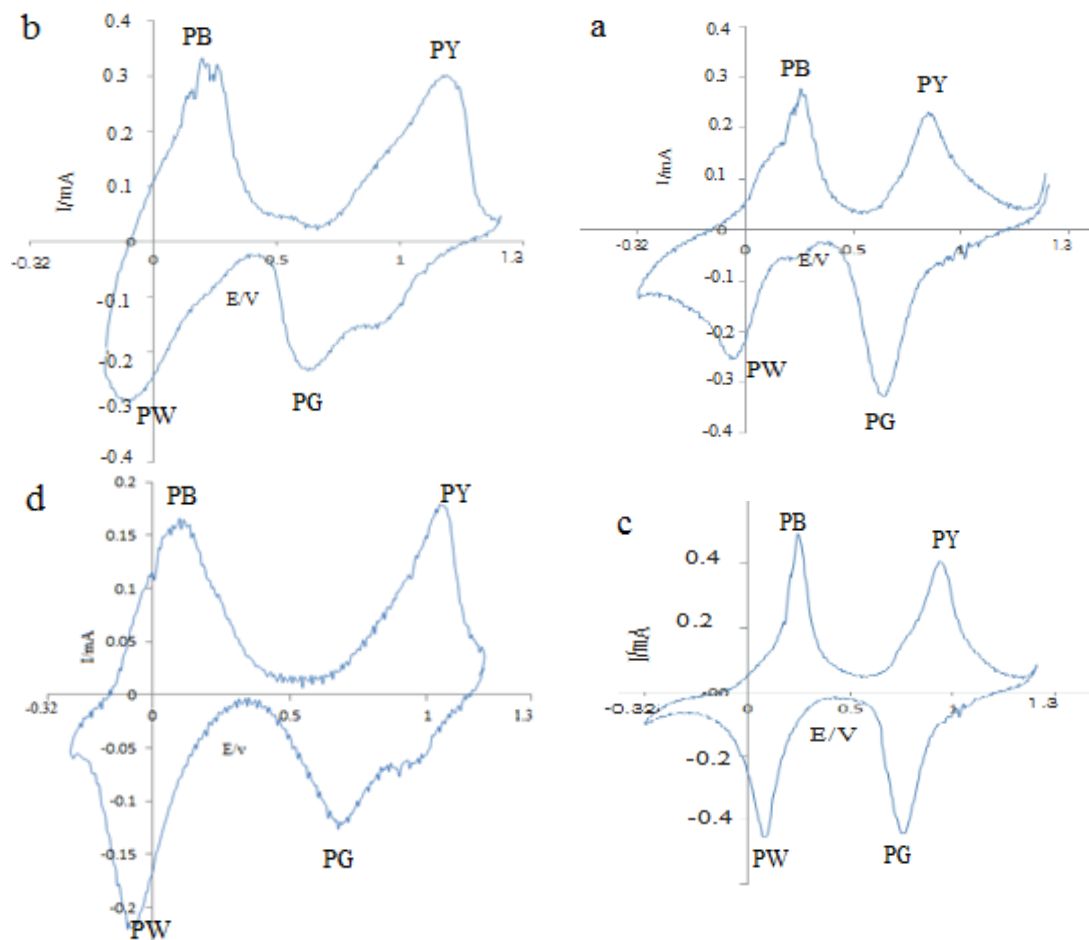
الشكل (10): فولتاموغرامات فلم أصفر بروسيا، PY10 مدور 150 دورة في 0.1MKCl وبسرعة مسح ثابتته 30mV/s في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.3\text{V}$

يؤثر الكهرليت المستخدم في تدوير الفلم من حيث نوع الكهرليت و pH الوسط في السلوك الكهركيميائي لفلم PY، يبين الشكل (11) تأثير pH كهرليت التدوير في فولتاموغرام فلم PY.



الشكل (11): أربعة فولتاموغرامات لأربعة أفلام من أصفر بروسيا مرسبة بالشروط ذاتها PY10 مدور كل منها ست دورات عند قيم pH مختلفة: a: pH=8 (أحادي فوسفات الصوديوم وثنائي فوسفات الصوديوم) و b: pH=5.5 (دون اي إضافة) و c: pH=2.5 باستخدام تيرفتالات البوتاسيوم و d: pH=1 باستخدام حمض كلور الماء

كذلك درس السلوك الكهركيميائي لأربعة أفلام من PY10 بتدوير كل منها في كهروليات مختلفة من محاليل LiCl و NaCl و KCl و CaCl_2 كل منها بالتركيز 0.1M.



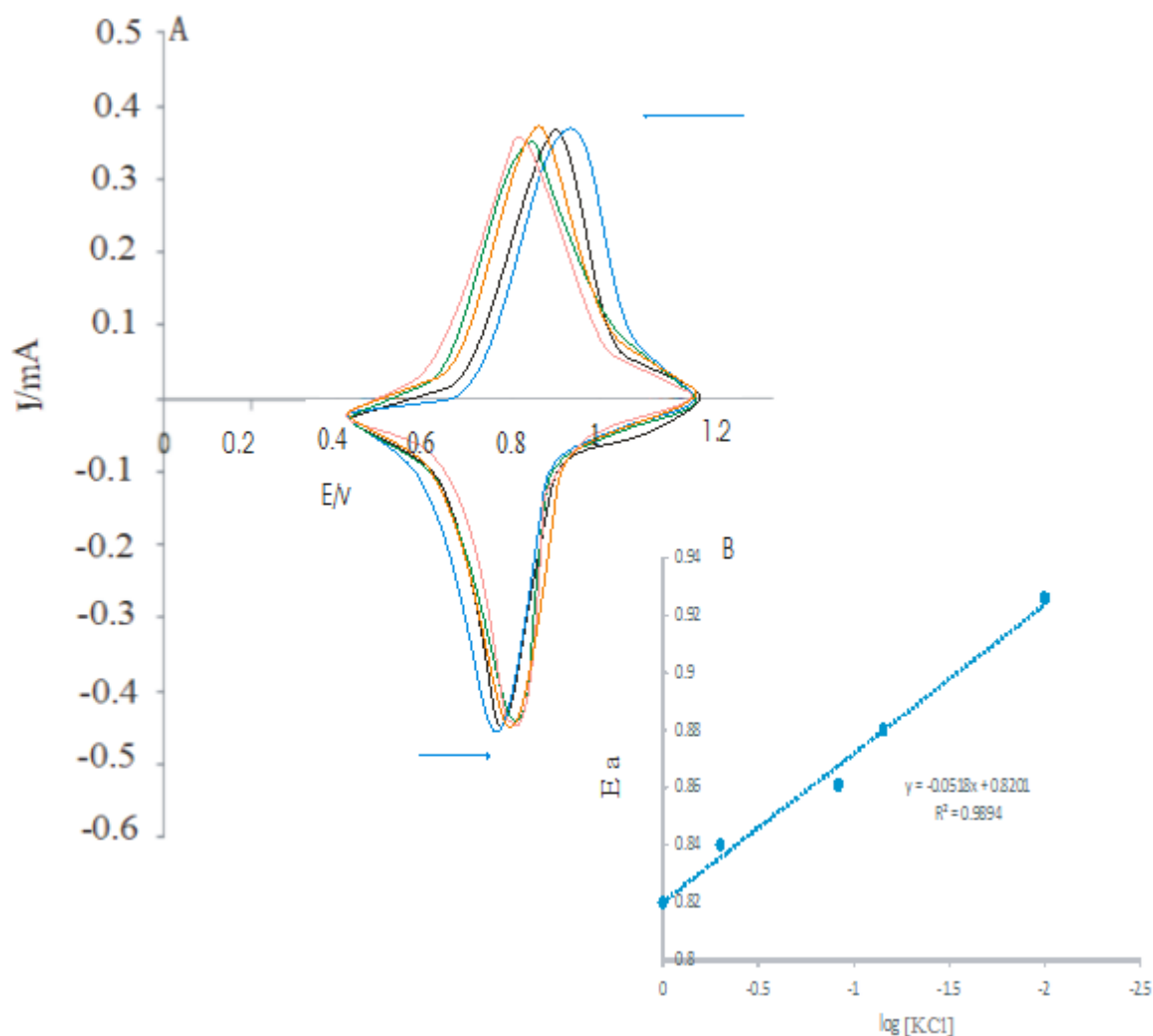
الشكل (12): أربعة فولتاموغرامات لأربعة أفلام من أصفر بروسيا PY10 مدورة في (d) $\text{CaCl}_2(0.1\text{M})$ و (c) $\text{KCl}(0.1\text{M})$ و (b) $\text{NaCl}(0.1\text{M})$ و (a) $\text{LiCl}(0.1\text{M})$ بسرعة مسح 30mV/s.

يبين الجدول (3) التالي نسب التيار الأنودي إلى الكاثودي وقيم فرق الكمون للفولتاموغرامات في الشكل (12).

	$I_{PB/PW}$	$I_{PY/PG}$	ΔE_{PB-PW}	ΔE_{PY-PG}
LiCl	1.208	-0.683	0.279	0.176
NaCl	1.224	-1.269	0.090	0.461
KCl	1.029	-0.983	0.051	0.046
CaCl_2	0.738	-1.434	0.230	0.370

الجدول (3): قيم فرق الكمون ونسب التيار الأنودي إلى الكاثودي لأفلام أصفر بروسيا مدورة في كهروليات مختلفة LiCl و NaCl و KCl و CaCl_2 عند pH=2.5

عين عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعل الالكترود PY10 بدراسة تأثير تركيز كهربي التدوير في فولتاموغرامه الحلقى من أربعة محاليل متزايدة التركيز من KCl كما يوضح الشكل (13).

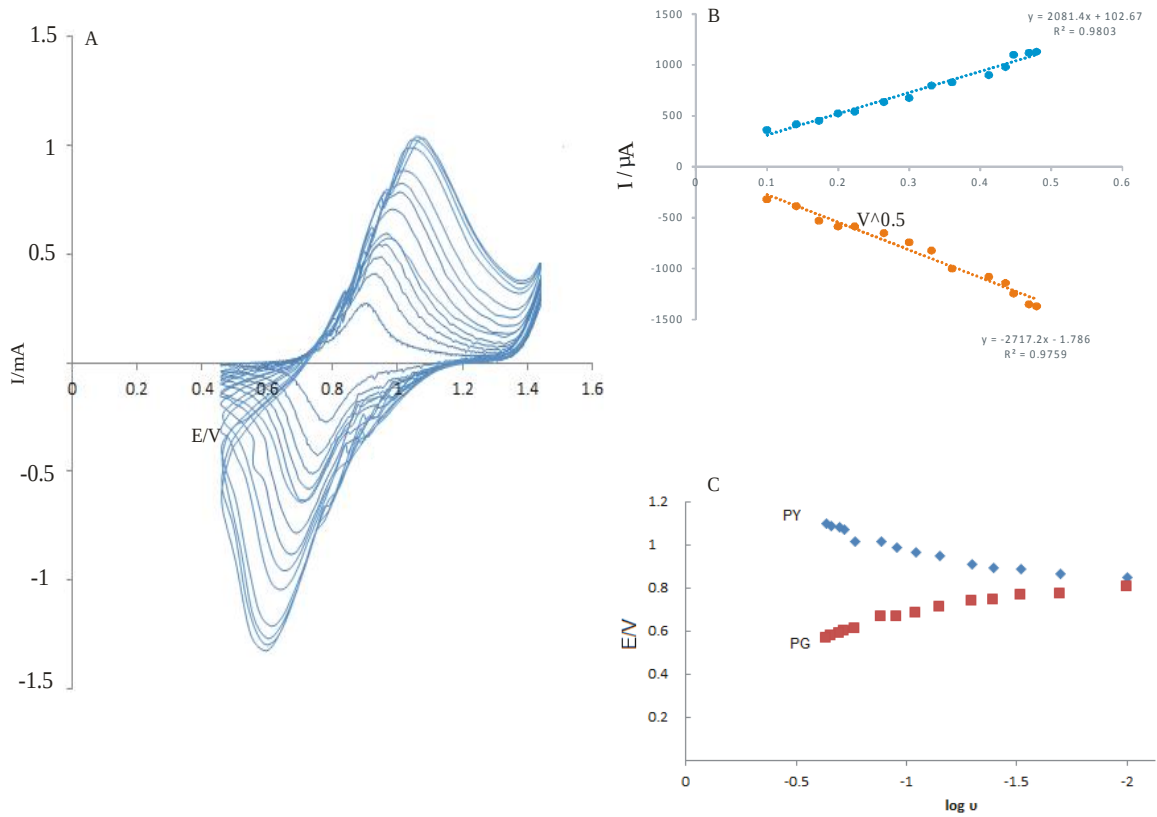


الشكل (13): سلسلة فولتاموغرامات حلقية لفلم PY₁₀ بدلالة تركيز KCl (A).
للـ فولتاموغرامات بدلالة لو غاريتم تركيز KCl (B) Ea

دراسة حركية الأكسدة /الارجاع الكهربائي لفلم PY10.

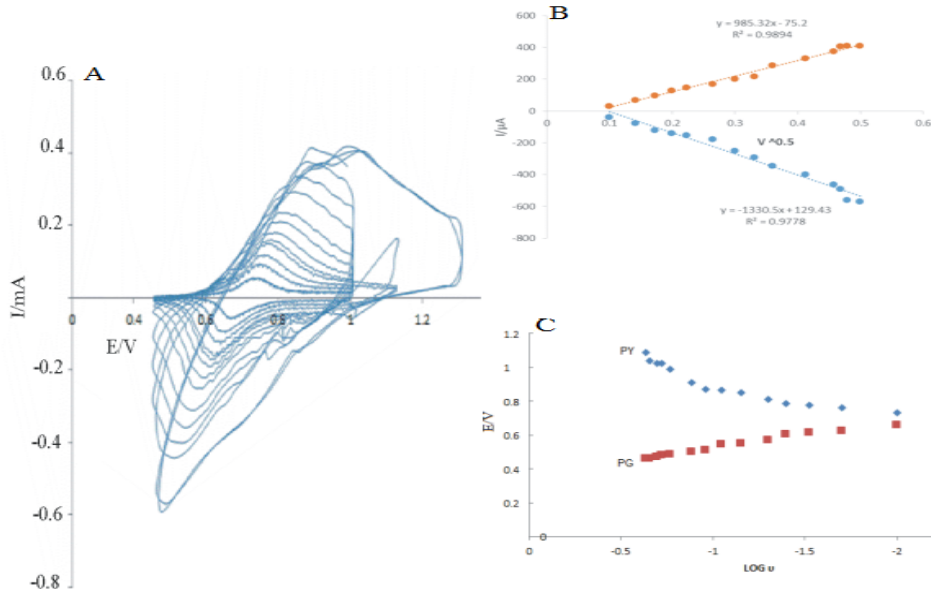
ينشأ التيار في التفاعل الكهركيميائي نتيجة انتقال الإلكترونات بين الإلكترود المغموس في الكهرليت والأنواع الكيميائية الموجودة بجواره. يكون التيار الناتج عن التفاعل الكهركيميائي محكوماً بسرعة انتقال الإلكترون المرافق للتفاعلات الكهركيميائية وبسرعة انتشار الأنواع المختلفة بين عمق المحلول و الإلكترود. جرى تحري آلية التفاعل الكهركيميائي ونوع العملية الكهركيميائية: أهى عملية سطحية أم عملية محكومة بالانتشار داخل مادة الإلكترود الفعالة، وذلك بتتبع تغيرات شدة التيار بتغير سرعات المسح ثم تعيين ثابت سرعة انتقال الإلكترون ومعامل انتشار كاتيون المعدن في بنية الفلم الصلب في الشروط المختلفة: نوع كاتيون الكهرليت وتركيزه وثخانة الفلم.

شدة التيار المار في PY10 بدلالة سرعات المسح في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.4V$ باستخدام $0.1M KCl$.



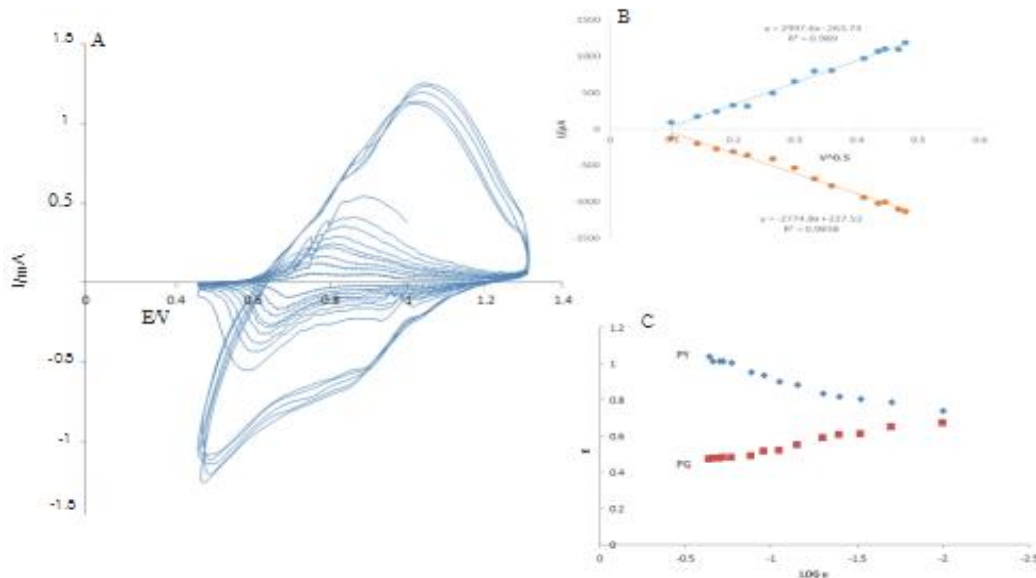
الشكل (14): الفولتاموغرامات الحلقية لفلم PY10 في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.4v$ بدلالة سرعات المسح [10-230] mV/s (A). التيارات الأنودية والكاثودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح (B). الكمونات الأنودية والكاثودية بدلالة لوغاريتم سرعات المسح (C) كل ذلك في كهرليت $KCl(0.1M)$.

شدة التيار المار في PY10 بدلالة سرعات المسح في مجال الكمون $0.45\text{V} \leftrightarrow 1.4\text{V}$ باستخدام 0.1M LiCl .



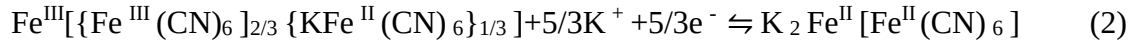
الشكل (15): الفولطاموغرامات الحلقية لـ PY10 في 0.1M LiCl و $\text{pH}=2.5$ ومجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.3\text{V}$ بدلالة سرعات المسح $[10-230] \text{ mV/s}$ (A) التيارات الأنودية والكاثودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح (B) الكمونات الأنودية والكاثودية بدلالة لوغاريتم سرعات المسح (C).

شدة التيار المار في PY10 بدلالة سرعات المسح في مجال الكمون $0.45\text{V} \leftrightarrow 1.4\text{V}$ باستخدام 0.1M NaCl .



الشكل (16): الفولطاموغرامات الحلقية لفلم أبيض بروسيا PY10 مدور في 0.1M NaCl و $\text{pH}=2.5$ ومجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.3\text{V}$ بدلالة سرعات المسح $[10 \leftrightarrow 230] \text{ mV/s}$ (A) التيارات الأنودية والكاثودية بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح (B) الكمونات الأنودية والكاثودية بدلالة لوغاريتم سرعات المسح (C).

لم يعط القياس الفولطامتري الحلقي للكتروود نظيف من ITO اي استجابة الشكل (6C) ولكن أعطى القياس الفولطامتري الحلقي لـ PY المرسب على الكتروود من ITO في كهريليت KCl=0.1 M الشكل (6A) استجابة تتألف من زوجين من القمم يعود الزوج الأول (1-2) إلى تفاعل الأكسدة /الارجاع الممثل اختصاراً بالمعادلة: $PY \leftrightarrow PG$ عند قيمة الكمون (0.8V) والزوج الثاني (3-4) إلى تفاعل الأكسدة /الارجاع الممثل اختصاراً بالمعادلة $PB \leftrightarrow PW$ (0.3V) وفق المعادلات (1و2و3) أثناء تدوير الفلم في مجال الكمون $1.3V \leftrightarrow -0.32V$. يحدث التفاعل (1) بارجاع الحديد الثلاثي، في PY ، جزئياً إلى حديد ثنائي مشكلاً أخضر بروسيا ويحدث التفاعل (3) بأكسدة أبيض بروسيا إلى أزرق بروسيا عند 0.3V [63-64] [3] ويحدث التفاعل (2) كمرحلة وسطية بين زوجي القمم ((2-1) و (4-3)) بإرجاع أخضر بروسيا إلى أبيض بروسيا كما تبين المعادلات 1و2و3 التالية.



يشير ظهور القمتين (3 و4 في الشكل 6A) عند قيم الكمونات الأكثر سلبية إلى تفاعلات الأكسدة والارجاع على الحديد المرتبط بالنتروجين (الحديد العالي السبين III) ويشير ظهور القمتين (1 و2 في الشكل 6A) عند قيم الكمونات الأكثر ايجابية إلى تفاعلات الأكسدة والارجاع على الحديد المرتبط بالكربون (الحديد المنخفض السبين III). تترافق عملية الأكسدة والارجاع الممثلة بظهور زوجي القمم في الفولتاموغرامات الحلقية بتبادل كاتيوني (K^+ في هذه الحال) بين المحلول والفلم الصلب عبر الأقفية التي يمتلكها PY للحفاظ على تعادل الشحنة في هذه التفاعلات. تخرج الكاتيونات من الفلم إلى المحلول في عملية الأكسدة وتدخل إلى بنيته في عملية الإرجاع.

يستدل من قيم فرق الكمون لكل زوج من الفولتاموغرامات الحلقية (الشكل 6A)، لفلم PY المحضر بطريقة الغمس والتجفيف ثلاث عشرة طبقة، والتي تساوي 0.059V تقريباً ونسب شدة تياراتها الأنودية إلى الكاثودية التي تساوي الواحد على الصفات الكهربائية العكوسة لتفاعلات أكسدة وارجاع PY ، أي أن سرعة دخول الإلكترون في عملية الارجاع تساوي سرعة خروجه في عملية الأكسدة [65] كما يستدل عليه من الفولتاموغرامات الخمسة الأولى من الفلم ليبدأ بعدها الفلم بفقد صفاته الكهربائية العكوسة بعض الشيء بزيادة عدد الطبقات حتى الوصول إلى الطبقة الثالثة عشرة. ارجع سبب ذلك، إلى زيادة اعاقه حركة الإلكترون ووصوله إلى جميع مراكز الأكسدة والارجاع في الفلم

مع زيادة ثخانتها وإلى ازدياد مقاومتها الكهربائية وزيادة القيود التي تحد من انتشار كاتيون المعدن القلوي في بنيتها وإلى استقطابية كاتيون المعدن القلوي أثناء دخوله وخروجه من بنية الفلم [50,66].

دل بياني تغيرات شدة تيار فولتاموغرامات فلم أصفر بروسيا للقيمة الأنودية I_1 بدلالة عدد مرات غمسه n ، على ترسيب الفلم بسرعة ثابتة ومنتظمة وبمعامل ارتباط 0.98 (الشكل 6B)

عينت كمية المادة المترسبة من فلم أصفر بروسيا على سطح الإلكترود بحساب ثخانة الفلم المتشكل لكل طبقة (ℓ) ومن ثم حساب الحمولة السطحية (Γ) مقدرة بـ mol/cm^2 من المعادلتين التاليتين

$$Q = n \cdot A \cdot F \cdot \Gamma \quad (4)$$

$$\ell(\text{cm}) = Q / 677 / n \cdot F \cdot A \quad (5)$$

Q الشحنة الكلية المستهلكة في الأكسدة/الارجاع للفلم، حسب الشحنة الكلية بالتكامل اليدوي أثناء أكسدة الفلم من أبيض بروسيا إلى أزرق بروسيا من العلاقة [67] التالية:

$$Q = I(A) \cdot t(s) \quad (6)$$

الكمون (فولط) / سرعة المسح (فولط/ثانية) $t =$

n عدد الإلكترونات وتساوي هنا الواحد ، A مساحة سطح الفلم بـ cm^2 ، F ثابت فارادي 96500 كولون، Γ حمولة السطح وبما أن الثخانة مقدرة بـ cm تعطى بالعلاقة $\ell = \Gamma \cdot V_m$ حيث V_m الحجم المولي لأزرق بروسيا ويساوي $V_m = 677 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ومنه يساوي عدد المولات $n = m/M_w$ وتساوي الكثافة $d = M/V_m$ و التركيز السطحي $C = \Gamma / \ell \text{ mol/cm}^3$ [68-70]

أو يمكن أن يحسب ، ℓ ، بطريقة ثانية، من العلاقة التالية:

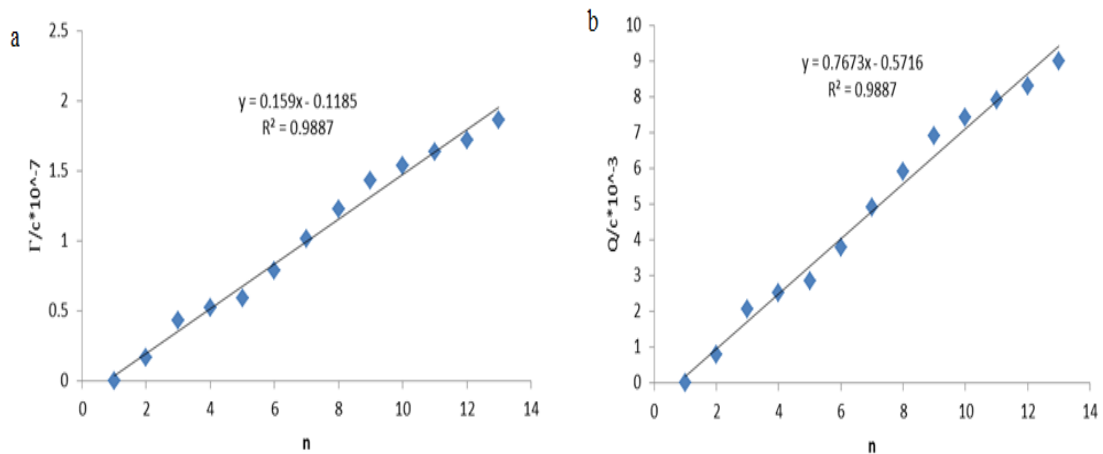
$$\ell(\text{cm}) = (Q \cdot A / F) d^3 (N_A / 4) \quad (7)$$

أدخل الرقم 4 هنا نظراً لوجود أربع ذرات حديد في الخلية الواحدة و $d = 10.17 \text{ Å}$ ثابت وحدة الخلية و N_A ثابت أفوغادرو ويساوي 6.023×10^{23} .

تعطى المقادير الكهربائية Q و ℓ و Γ لكل طبقة من طبقات الفلم النانوية المرسبة في الشكل 6A، محسوبة وفق العلاقتين 4 و 5 كما يبين الجدول 4.

n	$Q \times 10^{-3}$ كولون	ℓ (nm)	Γ (mol/cm ²) $\times 10^{-7}$
1	0.091	12.726	0.0019
2	0.805	112.950	0.166
3	2.070	290.443	0.429
4	2.520	353.583	0.522
5	2.860	401.289	0.592
6	3.800	533.181	0.787
7	4.900	687.523	1.015
8	5.900	827.834	1.223
9	6.900	968.145	1.430
10	7.430	1042.510	1.539
11	7.900	1108.456	1.637
12	8.300	1164.580	1.720
13	9.000	1262.798	1.865

الجدول (4): رقم الغمسة n والشحنة Q والحمولة السطحية Γ والثخانة ℓ بدلالة عدد الغمسات



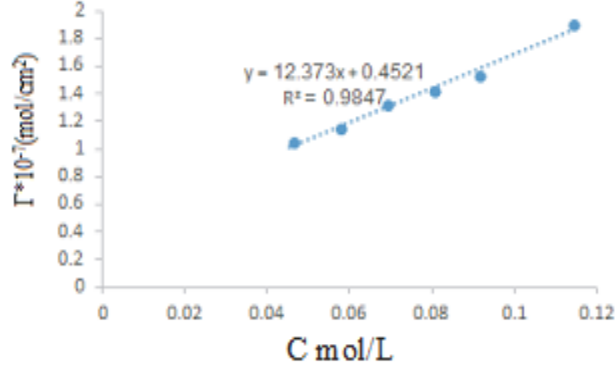
الشكل (17): Γ الحملية السطحية (a). Q الشحنة المتضمنة في الترسيب (b) بدلالة عدد الغمسات (الشكل 6A)

بين الجدول (4) إمكانية تحضير أفلام بثخانات نانوية بدءاً من 12.7 نانومتر بالتحكم بعدد مرات غمس الإلكترود في محلول الترسيب.

يدل بياني كل من الشحنة والتغطية بدلالة عدد مرات غمس ركازة من ITO الشكل (17) على انتظام سرعة ترسيب فلم PY بمعامل ارتباط 0.98.

بين الشكل (7) زيادة تنامي فلم أصفر بروسيا بزيادة تركيز محلول الترسيب، بغمس ستة إلكترودات من ITO في ستة محاليل متزايدة التركيز عند درجة الحرارة 30°C لكل منها. يدل بياني تغيرات

التغطية (المحسوبة من العلاقة 4) بدلالة زيادة تركيز محلول الترسيب (الشكل 18 التالي) على انتظام سرعة ترسيب فلم PY وثباتها مما يشير إلى تنامي الفلم ببنية متجانسة و بمعامل ارتباط 0.98.

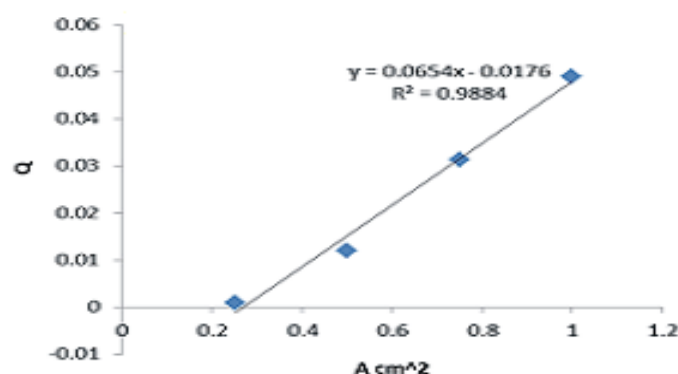


الشكل(18): تغيرات قيم الحمولة السطحية لأفلام PY الستة (للفولتاموغرامات في الشكل (7)) بدلالة تركيز حمام الترسيب

دلت فولتاموغرامات ستة أفلام من أصفر بروسيا الشكل (8)، مرسبة على ستة إلكترونات من الـ ITO من ستة محاليل متساوية التركيز وبدرجات حرارة متزايدة، على تزايد سرعة ترسيب فلم ، PY ، بزيادة درجة حرارة محلول الترسيب، وهذا ما أكدته قيم شدة تيار فولتاموغرامات الأفلام الستة I_1 و I_2 المبينة في الجدول (2).

دلت، كذلك، قيم فرق كمون الزوج (1-2) من الفولتاموغرامات الحلقية الستة في الشكل (8)، والجدول 2، على أن الفلم يفقد بعض صفاته الكهربائية العكوسة بزيادة درجة حرارة حمام الترسيب ارجع سبب ذلك إلى ازدياد سرعة ترسيبه وبالتالي زيادة ثخانتة وتناقص تجانسه البلوري [71].

بين الشكل (9) زيادة شدة تيار فولتاموغرامات أربعة أفلام من PY10 بزيادة مساحتها على سطح الإلكترون المرسبة عليه ، ودل عليه بياني تغيرات الشحنة المستهلكة في القياس الفولتامتري الحلقي لكل فلم في الشكل 9 بدلالة مساحة الفلم المرسب بمعامل ارتباط 0.98 الشكل (19).



الشكل (19): الشحنة Q (الفولتاموغرامات الشكل 9) بدلالة مساحة الفلم المرسب على سطح ركازة الـ ITO

يبين الجدول (5) التالي قيم كل من الحمولة والشحنة المستهلكة في القياس الفولطامتري الحلقي للأفلام المبنية فولتاموغراماتها الحلقية في الشكل 9

A cm ²	كولون Q	Γ (mol /cm ²) 10 ⁻⁷	ℓ (nm)	I ₁ / I ₂ (μ A)	I ₃ / I ₄ (μ A)
0.25	0.0009	0.3731	252.56	-1.04	1.2203
0.5	0.012	2.4871	1683.73	-0.817	0.8058
0.75	0.0313	4.3247	2927.82	-0.796	0.9793
1	0.049	5.0777	3437.62	-1.037	1.103

الجدول (5): قيم كل من الشحنة والحمولة والثخانة لأفلام أصفر بروسيا بدلالة مساحة الإلكترود المغموسة في محلول الترسيب ونسبة قيمتي التيارين الأنودي إلى الكاثودي لزوجي القمم (1-2) جرى تحري ثبات فلم أصفر بروسيا لمعرفة كفاءته في التطبيقات العملية وعمره التدويري. دور فلم PY10 في 0.1M KCl و pH=2.5 وبسرعة مسح 30mV/s في مجال الكمون 1.3V ↔ -0.32V -150 دورة فتناقصت قمة أصفر بروسيا فيه بالنسب المئوية 9.6% بعد 25 دورة و 17.8% بعد 75 دورة و 27.5% بعد 150 دورة، كما بين الشكل (10) مما يشير إلى ثبات مرض للفلم يؤهله للاستخدام في التطبيقات العملية [72]. يبين الجدول (6) التالي النسب المئوية في تناقص شدة تيار الفولتاموغرامات الحلقية الناتجة من التدوير المتتالي لفلم PY10 في KCl المبنية في الشكل (10).

	بعد 50 دورة	بعد 75 دورة	بعد 150 دورة
I _{PY} ((i ₀ -i)/i ₀)x100	9.6%	17.8%	27.5%
I _{PG} ((i ₀ -i)/i ₀)x 100	12.3%	20.4%	30.6%
I _{PB} ((i ₀ -i)/i ₀)x100	12.35%	18.11%	32.10%
I _{Pw} ((i ₀ -i)/i ₀)x100	10.6%	23.8%	43.2%

الجدول (6): التناقص النسبي لشدة تيار الفولتاموغرامات الحلقية المبنية في الشكل (10).

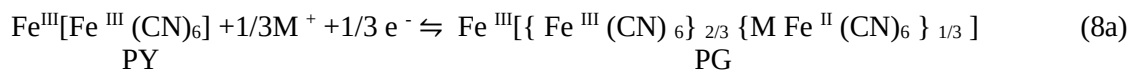
درس تأثير pH كهربية التدوير في ثبات فلم أصفر بروسيا في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.3V$ تبين تردي الفلم PY في الأوساط القلوية باستخدام محلول موقى من فوسفات أحادية وثنائية الصوديوم عند $pH=8$ وذلك نتيجة تشكل هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ بالتأثر بين أيون الهيدروكسيل و أيون الحديد وانهيار الفلم اذ تقوم روابط الهيدروكسيل بتعطيم الروابط بين الحديد وجسر السيانيد $Fe-CN-Fe$ و بالتالي ذوبان الفلم الشكل (11a)[73]

زادت ثباتية الفلم PY في الأوساط المعتدلة $pH=5.5$ عند تدويره في KCl في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.3V$ ليزداد ثباته عند $pH=2.5$ (تيرفتالات البوتاسيوم) بينت الفولتاموغرامات الحلقية في الشكل (11c) في أوساط حامضية ($pH=1$) في مجال الكمون نفسه تناقص قمة أصفر بروسيا ارجع سبب ذلك إلى حدوث تنافس بين كاتيون المعدن القلوي والهيدروجين في دخول وخروج فلم PY ليسيطر الهيدروجين في الأوساط الحامضية العالية مما يسبب انخفاض قمة الأصفر و يدل ذلك على انخفاض عكوسيه العملية الكهركيميائية واحتجاز كاتيون الهيدروجين عند قمة أزرق بروسيا وصعوبة خروجه من بنية الفلم التي تتم مروراً من قمة الأصفر ،كما بين آخرون في أعمال شبيهة [3] مقارنة مع باقي قمم الفولتاموغرام (PB,PW,PG) الشكل (11c) ليعود كاتيون البوتاسيوم ويسيطر على هذه العملية في أوساط pH معتدلة وحتى القيمة $pH=2.5$ ، وبالتالي عينت قيمة الـ $pH=2.5$ للقياسات التالية [74-76].

أعطى القياس الفولتامترى الحلقى لأربعة أفلام من PY10 باستخدام أربعة كهروليات من LiCl و NaCl و KCl و $CaCl_2$ فولتاموغرامات حلقية تتألف من زوجين من القمم في كل منها الشكل (12).

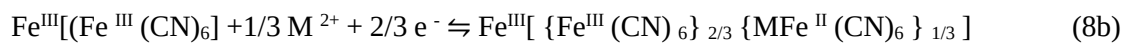
يدل زوج القمم في الشكل 12 الممثل اختصاراً بالصيغة (PY/PG) عند قيم الكمونات الموجبة على تفاعلات الحديد المرتبط بالكربون (الحديد المنخفض السبين III) وفق المعادلتين التاليتين:

يكتب تفاعل الزوج (PY/PG) في حال الكاتيونات أحادية الشحنة على النحو:



M^{1+} : كاتيون معدن أحادي التكافؤ

ويكتب التفاعل من أجل الكاتيونات الثنائية الشحنة على النحو:

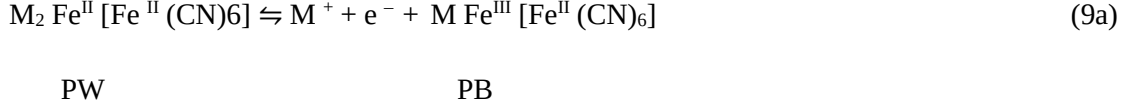


PY

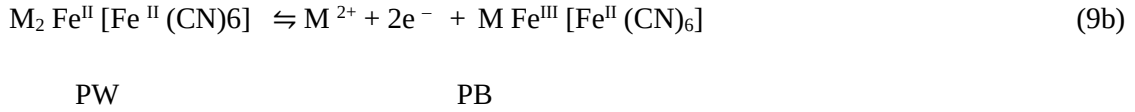
PG

M^{2+} : كاتيون معدن ثنائي التكافؤ

ويدل زوج القمم في الشكل (12) الممثل اختصاراً بالصيغة (PB/PW) عند قيم الكمونات الأكثر سلبية على تفاعلات الحديد المرتبط بالنتروجين (الحديد العالي السبين III) وفق المعادلتين التاليتين: فمن أجل الكاتيونات الأحادية الشحنة يكتب التفاعل على النحو

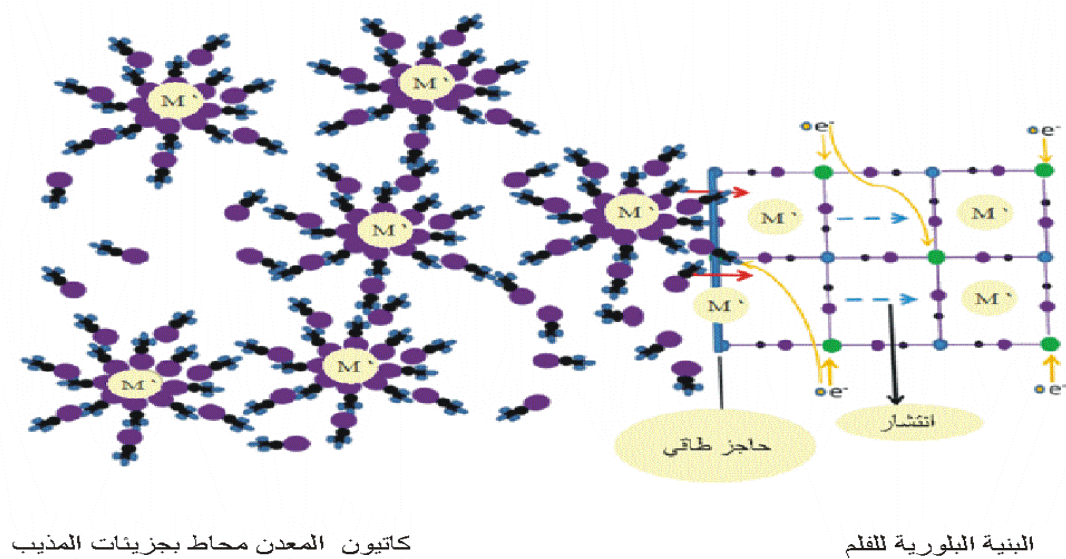


أما من أجل الكاتيونات ثنائية الشحنة يكون التفاعل



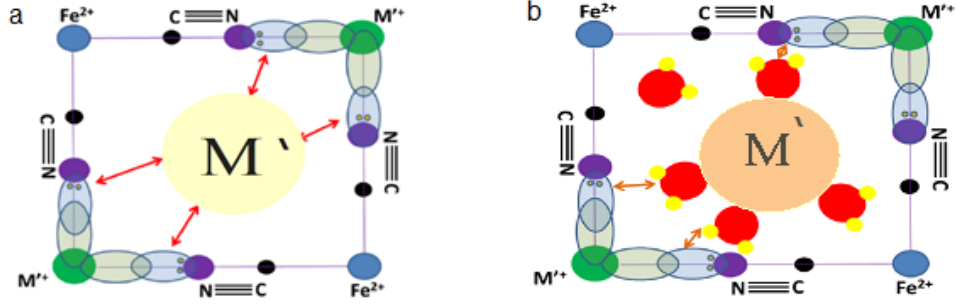
يترافق تفاعلا الأكسدة والارجاع (12a,b و 12a,b) الممثلان بظهور زوجي القمم في الفولطاموغرامات الحلقية الشكل (12) بتبادل كاتيوني M^{+} أو M^{+2} بين المحلول والفلم للحفاظ على تعادل الشحنة في الفلم.

يدخل كاتيون المعدن القلوي بنية فلم أصفر بروسيا في تفاعل الارجاع عبر خطوتين: الخطوة الأولى امتزازه، أي كاتيون المعدن، على سطح الفلم والخطوة الثانية تجاوزه الحاجز الطاقى بين الفلم وطبقة الكهرليت المجاورة له لينتشر بعدها، إلى الفراغات البينية في الشبكة المضيفة في الفلم الصلب كما هو مبين في المخطط الترسيمي التالي:



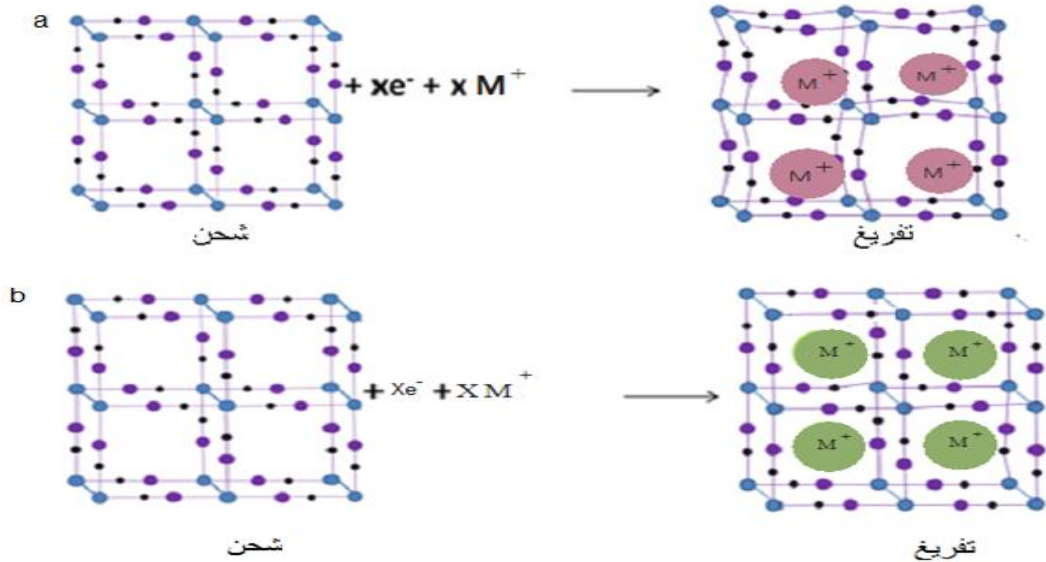
الشكل (20): مخطط ترسيمي يمثل دخول كاتيون المعدن البنية البلورية في فلم PY يخلع كاتيون المعدن المميه كرة الاماهة المحيطة به قبل دخوله بنية الفلم إذا كان حجمه أكبر من قطر القنوات الفراغية في المضيف ثم يتجاوز الحاجز الطاقى لدخول الشبكة البلورية للفلم مما

يعرضه إلى قوى كهربائية ساكنة من قبل الشبكة البلورية تعتمد كثافتها وطبيعتها على طبيعة الشحنة الموجودة في المضيف ومقدارها يبدو ذلك واضحاً في المخطط التالي: يتناقص التدافع الكهربائي الساكن إذا دخل كاتيون المعدن الشبكة البلورية بكرة الاماهة المحيطة به (21a) أو بجزء منها والتي تشكل غلافاً واقياً يحيط به كما يبين الشكل (21b) التالي [77-79].



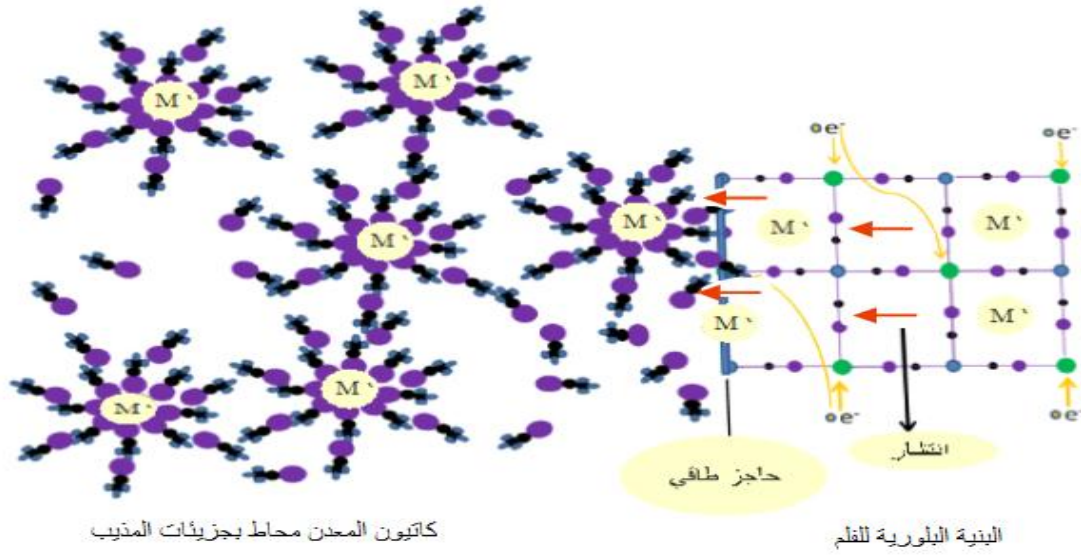
الشكل (21): مخطط ترسمي لتنافر كاتيون المعدن مع قنوات البنية في بلورية لفلم PY.

يمثل الشكل التالي مخططاً ترسمياً لتشوه بنية فلم أصفر بروسيا قبل تعديله بكاتيونات المعادن المختلفة وبعده.



الشكل (22): مخطط ترسمي لتشوه البنية البلورية لفلم أصفر بروسيا عند دخول كاتيونات المعادن (Ca^{++} أو Na^+ أو Li^+) بنيته (a). مقارنة مع مخطط ترسمي لانتظام بنية فلم أصفر بروسيا عند دخول وخروج كاتيون البوتاسيوم (b).

يبين الشكل (23) التالي عملية خروج كاتيون المعدن من بنية الشبكة البلورية للفلم في عملية الأكسدة.



الشكل(23): مخطط ترسمي لعملية خروج كاتيون المعدن من بنية الشبكة البلورية لفلم PY

تؤثر شحنة كاتيون المعدن المشارك في تفاعلات تعادل الشحنة الكهربائية لفلم PY في سرعة انتشاره في الفراغات البينية للشبكة البلورية بسبب القوى الكهربائية الساكنة بين شحنته وشحنة المادة المضيفة.

أظهرت الفولتاموغرامات الحلقية لأفلام أصفر بروسيا في كهليليات مختلفة الكاتيونات الشكل 12 تأثير كاتيون المعدن في شكل الفولتاموغرامات الناتجة. يلاحظ أن استخدام كهليليت كاتيون البوتاسيوم يعطى الفولتاموغرام الحلقي الأكثر انتظاماً بصفات كهربائية عالية العكسية حيث تساوي قيمة I_{an}/I_{ca} الواحد تقريباً وقيمة فرق كمون القمتين ΔE_p تساوي 0.059V تقريباً وهي القيمة النظرية في معادلة نرنست عندما يكون عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل يساوي الواحد الشكل 12c.[78]

على النقيض من ذلك أظهر الفولتاموغرام الحلقي لـ PY باستخدام كهليليت كاتيون الليثيوم تشوهاً في بنيته البلورية يدل عليه الشكل غير المتناظر للفولتاموغرام الحلقي للفلم غير المتناظر يفسر ذلك بحدوث تنافر كهربائي ساكن بين كاتيون الليثيوم الذي يملك نصف قطر إمالة كبير، يدفع إلى تخلص الكاتيون من جزء من كرة إمالته عند دخوله قنوات الفلم والمواقع الفعالة فيه حيث قيمة فرق الكمون 0.179V للزوج PY/PG و 0.279V للزوج PB/PW و نسبة التيار الأنودي إلى الكاثودي $I_{PY}/I_{PG}=0.683$ و $I_{PB}/I_{PW}=1.2083$ مما يشير إلى تدني العكسية الشكل 12a.

أظهر القياس الفولتامترى الحلقى باستخدام كهrlت كاتيون الصوديوم أيضاً تشوه شكل الفولتاموغرام الحلقى لـ PY بقيمة فرق كمون 0.461V للزوج PY/PG و 0.25V للزوج PB/PW وتساوي قيمة نسبة التيار الأنودي إلى الكاثودي $I_{PY}/I_{PG}=1.269$ و $I_{PB}/I_{PW}=1.224$ مما يشير إلى تشوه بنية الفلم عند دخول Na^+ بنيته و خروجه منها.

أظهر الشكل (12d) باستخدام كهrlت كاتيون الكالسيوم تشوهاً واضحاً في بنية الفلم البلورية بقيمة فرق كمون 0.37V للزوج PY/PG و 0.23V للزوج PB/PW وتساوي نسبة التيار الأنودي إلى الكاثودي $I_{PY}/I_{PG}=1.434$ و $I_{PB}/I_{PW}=0.738$

لوحظ حدوث كتف أو انشطار صغير في قمة فولتاموغرام كل من كاتيونات المعادن المختلفة باستثناء كاتيون البوتاسيوم، أرجع سبب ذلك إلى التنافر الكهربائي الساكن داخل قنوات الفلم بين الذرات المعدنية في الفلم وكاتيون المعدن [65,80]. كل ذلك بسبب اختلاف هذه الكاتيونات في أنصاف أقطار تمييها.

ترتب نفوذية الكاتيونات القلوية في دخولها وخروجها من الشبكة البلورية لفلم PY وفق ما يلي $Li^+ > Na^+ > K^+$ ، حيث تبلغ أنصاف أقطار التميي لكاتيونات هذه المعادن $2.10 A^0$ لـ Li^+ و $1.8 A^0$ لـ Na^+ و $1.25 A^0$ لـ K^+ و $4.12 A^0$ لـ Ca^{2+} . فيما يلي قيم أنصاف أقطارها الأيونية و طاقة جيبس الحرة المرتبطة بها.

العنصر	نصف القطر الأيوني / A^0	$\Delta G (KJ mol^{-1})$
Li^+	0.76	-475
Na^+	1.02	-365
K^+	1.38	-295
Ca^{2+}	1.00	-1505

الجدول (7): أنصاف الأقطار الأيونية و طاقة جيبس الحرة لـ Li^+ و Na^+ و K^+ و Ca^{++} [81-87].

أظهرت الفولطاموغرامات الحلقية الشكل (13 A) لفلم أصفر بروسيا في مجال الكمون 0.45 V $\leftrightarrow$ 1.2 V انزياح القمة الكاثودية نحو الكمونات الأكثر ايجابية وانزياح القمة الأنودية نحو الكمونات الأكثر سلبية بزيادة تركيز كهربي التذوير KCl عند pH=2.5 مما يشير إلى تأثير السلوك الكهربائي لفلم أصفر بروسيا بتركيز الكهربي. ومن رسم E_a كمون الإلكترود المقيس بدلالة $\ln[M]$ للكهربي المستخدم في التذوير الفولطامتري لفلم PY وفق العلاقة (10) يمكن استنتاج أن عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعلات الإلكترود هو واحد الشكل 13B [88-91]

$$E_a = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln[M] \quad (10)$$

M: K^+ أو Na^+ أو Li^+ ...

E° : الكمون المعياري للإلكترود العامل ويعين من القاطع E_a : كمون قمة الإلكترود المقيس.

بينت دراسة آلية التفاعل الكهركيميائي لفلم أصفر بروسيا بأن قمم التيارات الأنودية والكاثودية تتغير خطياً مع الجذر التربيعي لسرعات المسح أي تكون العملية محكومة بانتشار كاتيون المعدن القلوي في أقمية الفلم الصلب PY (تيارات فارادي) كما بينت الأشكال (14 B و 15 B و 16 B)، أما عندما تتغير قمم التيارات الأنودية والكاثودية مع سرعات المسح فتكون العملية محكومة سطحياً (تيارات غير فارادية) ويحدث امتزاز كاتيون المعدن القلوي المتضمن في تفاعل الفلم على سطحه دون نفاذه في بنيته (تجمع شحنات بجوار سطح الفلم) وتلاحظ هذه الظاهرة في تفاعل المكثفات (لم تنتج هذه الظاهرة في قياساتنا) [92].

لمعرفة نفوذية فلم أصفر بروسيا وسلوكه الكهركيميائي مع المعدن القلوي المرافق لدخول وخروج الإلكترون أثناء عمليات الأكسدة والإرجاع وحركة انتقال الإلكترون درس تأثير تغير سرعات المسح في مجال الكمون 0.45 V $\leftrightarrow$ 1.5 V مع فلم أصفر بروسيا PY10 محضر في درجة الحرارة 30°C.

تنزاح قمم الفولطاموغرام الحلقية نحو القيم الأكثر سلبية في القمة الكاثودية ونحو القيم الأكثر ايجابية في القمة الأنودية بزيادة سرعات المسح وبالتالي يزداد الفرق ΔE . تساوي قيم فرق الكمون بين قمتي كمون الأكسدة والإرجاع 0.05V تقريباً مع سرعات المسح حتى 40 mV/s إضافة إلى أن نسبة قيم التيارات الأنودية إلى الكاثودية تساوي الواحد تقريباً في الأشكال (14 و 15 و 16) و تنزاح عنها في سرعات المسح العالية لعمليات الزوج مؤكسد/مرجع وقد ارجع السبب في هذا الانزياح عن القيمة 0.05V إلى بعض العوائق التي ترافق عملية الأكسدة والإرجاع نتيجة التأثير بين كاتيونات الكهربي ومكونات الشبكة البلورية للفلم ويزداد هذا التأثير مع زيادة سرعات المسح مما يشير

إلى ازدياد العوائق التي تحد من حركة الإلكترون وانتظام وصوله إلى جميع مراكز الأكسدة/الارجاع في الفلم وبالتالي تكون العملية الكهركيميائية شبه عكوسة في سرعات المسح العالية.

عين ثابت سرعة انتقال الإلكترون غير المتجانس لفلم أصفر بروسيا عند سرعات مسح مختلفة وفقاً لعلاقة لافيرون. عين معامل انتقال الشحنة α برسم كمون كل قمة مع لوغاريتم سرعات المسح (الأشكال 14C و 15C و 16C) والذي يعطي خطين مستقيمين بقيمتي ميل مختلفتين تساويان $2.3 R T / (1-\alpha) n F$ للقمم الأنودية و $2.3 R T / (\alpha n F)$ للقمم الكاثودية [93, 94]

تعطى معادلة لافيرون بالعلاقة [95,96]

$$\text{Log } k_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log a - \log(RT/nF v) - \alpha (1-\alpha) nF \Delta E_p / 2.3 R T \quad (11)$$

تعيين قيمة α وفق العلاقتين:

$$E_{pa} = E^0 + A \ln[(1-\alpha)/m] \quad (12)$$

$$E_{pc} = E^0 + B \ln[\alpha/m] \quad (13)$$

$$E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p > 200/n \text{ (mV)}$$

$$A = RT/(1-\alpha) nF, \quad B = RT/\alpha nF, \quad m = (RT/F) (k_s/n v) \quad (14)$$

يبين الجدول (8) التالي ثوابت سرعة انتقال الإلكترون في فلم PY10 المحسوبة بالعلاقة (14) بدلالة سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230 \text{ mV/s}$ في KCl كهربيّاً

$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.77$	
$k_{spg} (s^{-1})$	$k_{sPY} (s^{-1})$	$v \text{ V/s}$
0.0944	0.0887	0.01
0.1308	0.1255	0.02
0.1603	0.1555	0.03
0.1773	0.1738	0.04
0.179	0.177	0.05
0.1512	0.1542	0.07
0.1388	0.1442	0.09
0.1305	0.1376	0.11
0.1279	0.1363	0.13
0.1084	0.1183	0.17
0.0733	0.0823	0.19
0.065	0.0736	0.20
0.062	0.0708	0.22
0.056	0.065	0.23

الجدول (8): ثوابت سرعة انتقال الإلكترون في فلم PY10 بدلالة سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230 \text{ mV/s}$ في 0.1M KCl للفولتاموغرامات الحلقية في الشكل 14

وبين الجدول (9) التالي ثوابت سرعة انتقال الإلكترون في فلم PY10 بدلالة سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230 \text{ mV/s}$ في كهربيـت LiCl.

$\alpha=0.801$	$\alpha=0.33$	
$ks_{PG} (s^{-1})$	$ks_{PY} (s^{-1})$	$v \text{ V/s}$
0.1662	0.2235	0.01
0.1084	0.1229	0.02
0.0747	0.073	0.03
0.0671	0.0628	0.04
0.0555	0.0482	0.05
0.0314	0.0217	0.07
0.0232	0.0142	0.09
0.0184	0.0103	0.11
0.0138	0.0069	0.13
0.0094	0.004	0.17
0.0087	0.0036	0.19
0.0086	0.0036	0.20
0.0085	0.0035	0.22
0.0071	0.0027	0.23

الجدول (9): ثوابت سرعة انتقال الإلكترون في فلم PY10 بدلالة سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230 \text{ mV/s}$ باستخدام LiCl للفلوطاموغرامات في الشكل 15

كذلك بين الجدول (10) التالي ثوابت سرعة انتقال الإلكترون في فلم PY10 عند سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230 \text{ mV/s}$ في كهربيـت NaCl.

$\alpha=0.34$	$\alpha=0.8$	
$ks_{PG} (s^{-1})$	$ks_{PY} (s^{-1})$	$v \text{ V/s}$
0.0883	0.066	0.01
0.1014	0.0889	0.02
0.1205	0.1129	0.03
0.1294	0.1283	0.04
0.1007	0.115	0.05
0.0861	0.1063	0.07
0.0846	4300.1	0.09
0.0736	0.1053	0.11
0.0556	0.099	0.13
0.0307	0.0701	0.17
0.0251	0.0627	0.190
0.0235	0.0607	0.20
0.0231	0.0588	0.22
0.0139	0.0435	0.23

الجدول (10): ثوابت سرعة انتقال الإلكترون في فلم أصفر بروسيا PY10 عند سرعات المسح $10 \leftrightarrow 230 \text{ mV/s}$ للفلوطاموغرامات في الشكل 16. (كهربيـت من NaCl)

عين معامل انتشار كاتيون المعدن M^+ إلى بنية فلم PY من علاقة راندل سيفك [97]

$$i_p = (2.69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (15)$$

i_p : تيار القمة و n : عدد الإلكترونات المتضمنة في تفاعل الأكسدة والإرجاع وتساوي الواحد هنا و A : مساحة سطح الالكترود ب cm^2 و D : معامل الانتشار cm^2/sec و C : التركيز mol/cm^3 و v : سرعة المسح V/sec وذلك من ميل بياني شدة التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح في الأشكال (14B و 15B و 16B)

ومنه تساوي قيمة معامل انتشار كاتيون البوتاسيوم في فلم PY10 $D_{cm^2 s^{-1}} = 4.063 \times 10^{-6}$

أما قيمة معامل انتشار كاتيون الليثيوم في PY10 فتساوي $D_{cm^2 s^{-1}} = 2.37 \times 10^{-8}$

وتساوي قيمة معامل انتشار كاتيون الصوديوم في PY10 $D_{cm^2 s^{-1}} = 6.56 \times 10^{-8}$

أي أن معامل انتشار كاتيون البوتاسيوم في أفنية فلم PY أكبر بنحو 100 مرة منه مع أيوني الليثيوم والصوديوم ارجع سبب ذلك إلى اختلاف أنصاف أقطار تميها كما فسر ذلك سابقاً.

تبلغ قيم ثوابت سرعة انتقال الالكترون لعمليات أكسدة وارجاع PY باستخدام كاتيون البوتاسيوم قيمها الأعظمية مقارنة مع كاتيني الليثيوم والصوديوم لان K^+ يحسن من سرعة انتقال الإلكترون بين الفلم وكاتيون المعدن القلوي بقيمة فرق كمون لزوج القمم في الشكل (14) قريبة من قيمتها 0.05V المبينة في معادلة نرنست (صفات كهربائية عكوسة) وبالتالي قيمة أكبر لـ K^+ ، أي يملك K^+ قيمة أكبر عندما يكون ΔE أقل من المعادلة 11

كما عين D معامل انتشار كاتيون البوتاسيوم في أفنية فلم أصفر بروسيا الصلب بدلالة ثخانة الفلم وتركيز كهليلت التدوير كما يبين الجدول (11)

تركيز KCl مول/ليتر	PY ₁₀ / D(cm ² s ⁻¹)
0.1	4.063x10 ⁻⁶
0.5	1.12x10 ⁻⁶
1	0.06x10 ⁻⁶
ثخانة فلم PY	
PY5	3.02x10 ⁻⁶
PY10	4.063x10 ⁻⁶
PY15	2.99 x10 ⁻⁶

الجدول(11): قيم معامل الانتشار في فلم أصفر بروسيا بدلالة تركيز الكهليلت و ثخانة الفلم في 0.1MKCl

تناقصت قيم معامل انتشار كاتيون البوتاسيوم بزيادة تركيز كهrlت التدوير الجدول (11) ارجع السبب في ذلك إلى تناقص تدرج التركيز من وإلى سطح الالكترود وتباطؤ حركة كاتيونات المحلول نتيجة التصادمات العشوائية بين كاتيونات كهrlت التدوير وازدياد لزوجة المحلول بزيادة التركيز (علاقة ستوك-اينشتاين) [98]

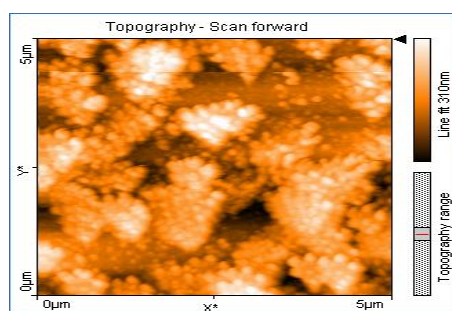
$$D_a = kT/6\pi \eta R \quad (16)$$

k: ثابت بولتزمان. T: درجة الحرارة المطلقة.

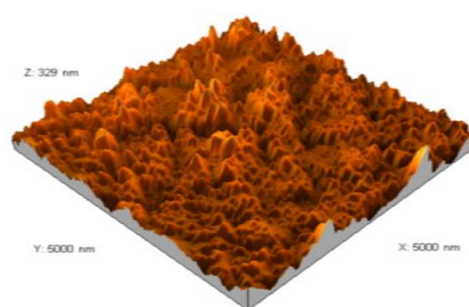
η : لزوجة المحلول الديناميكية. R : نصف قطر الجسيمات الكروية.

بينت قيم D في الجدول (11). زيادة قيمة معامل انتشار كاتيون البوتاسيوم في أفنية فلم أصفر بروسيا بزيادة ثخانتة حتى زمن غمس عشر دقائق ثم تناقصه مع PY15. أرجع سبب ذلك إلى تشكل طبقات كتيمية من الفلم، بازدياد الثخانة، تعيق مرور، K^+ ، إلى جميع مراكز الأكسدة والارجاع في الفلم.

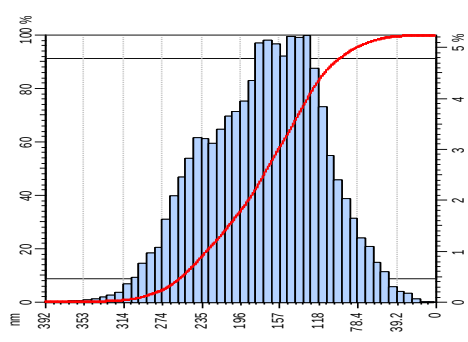
الصفات المورفولوجية: عين شكل حبيبات مادة أصفر بروسيا كما بينت الأشكال (24-27).



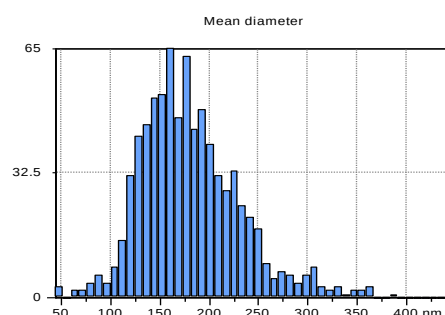
a



b

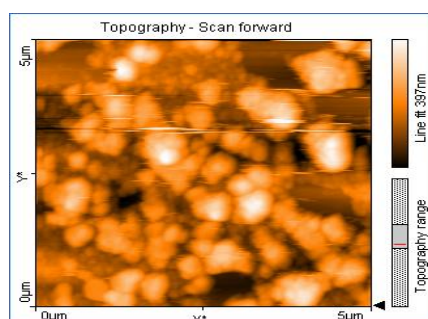


c

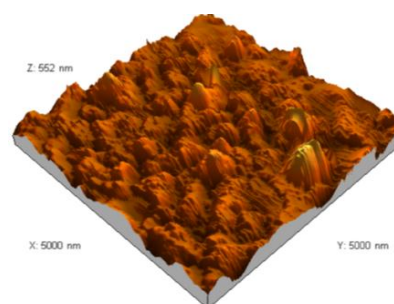


d

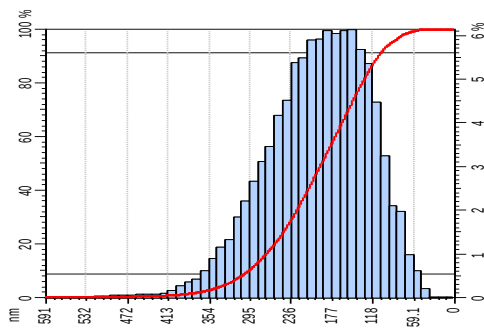
الشكل (24): صورة AFM لفلم أصفر بروسيا PY5. صورة ثنائية البعد a. صورة ثلاثية البعد b. توزيع حبيبات المادة حسب ارتفاعها c. توزيع حبيبات المادة حسب أنصاف أقطارها d



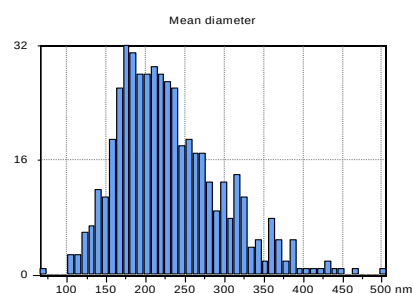
a



b

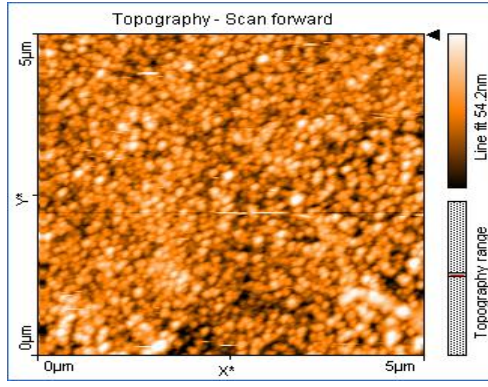


c

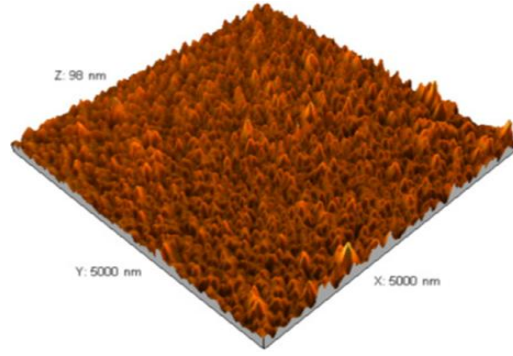


D

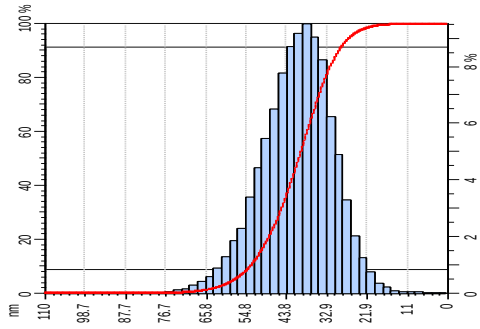
الشكل (25): صورة AFM لفلم أصفر بروسيا PY10. صورة ثنائية البعد a. صورة ثلاثية البعد b. توزيع حبيبات المادة حسب ارتفاعها c. توزيع حبيبات المادة حسب أنصاف أقطارها d



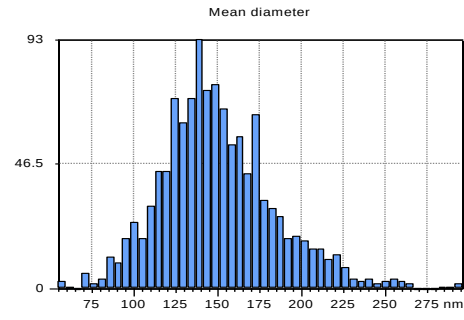
a



b

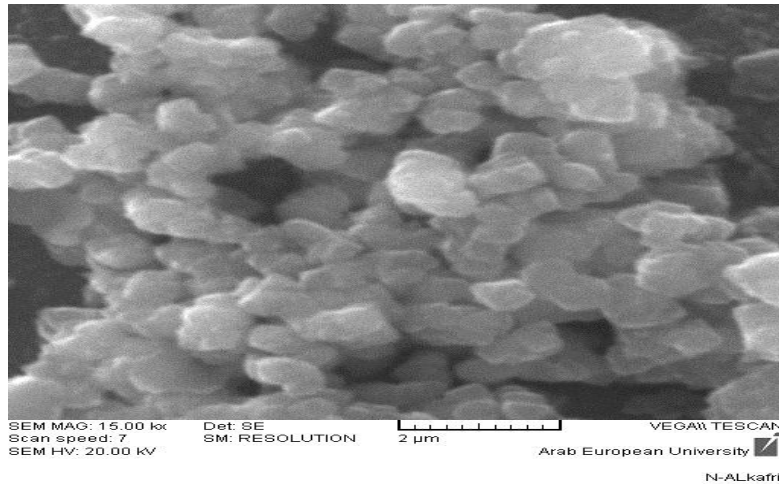


c



d

الشكل (26): صورة AFM لفلم أصفر بروسيا محضر بغمس الكترود ITO عشر دقائق في المحلول المكون من 0.125M لفري سيانيد البوتاسيوم و 0.11M لنترات الحديد. صورة ثنائية البعد a. صورة ثلاثية البعد b. توزيع حبيبات المادة حسب ارتفاعها c. توزيع حبيبات المادة حسب أنصاف أقطار حبيباتها d.



الشكل (27): صورة SEM لفلم أصفر بروسيا PY10 بتكبير 2μm

وصفت طبوغرافية حبيبات فلم أصفر بروسيا وأشكالها مرسبة على ركازة من ال ITO من محلوله المكون من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم بزمني غمس خمس دقائق وعشر دقائق في درجة

حرارة 30°C بتقنيتي الـ AFM و SEM. أظهرت صور الـ AFM ترسب فلم على كامل سطح الركازة على شكل تكتلات حبيبية متجمعة بعضها على بعض من أصفر بروسيا. بين الشكل (24) صورة AFM لفلم PY5 بثخانة تبلغ 329nm وحبيبات بأبعاد نانوية وتوزع الحبيبات حسب ارتفاعها وأنصاف أقطارها بشكل متناسق وضيق كما عين كل من Rq الجذر التربيعي لوسطي الخشونة و Ra متوسط خشونة السطح التي تساوي 56.72nm و 47.3nm.

تبلغ ثخانة الفلم المحضر بزمن غمس عشر دقائق في محلول الترسيب 552nm وحبيبات بأبعاد نانوية وتوزع الحبيبات حسب ارتفاعها بشكل متناسق وضيق كما عين كل من Rq الجذر التربيعي لوسطي الخشونة و Ra ومتوسط الخشونة التي تساوي 49.6nm و 43.07nm على الترتيب الشكل (25).

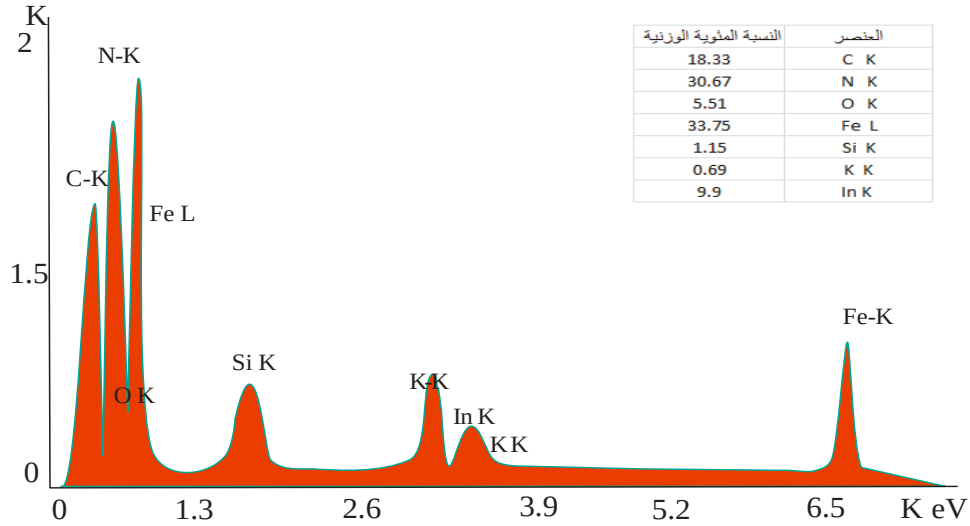
تغيرت أبعاد الفلم PY النانوية بترسيبه من المحلول المحضر بالتركيز 0.125M لفري سيانيد البوتاسيوم و 0.11M لنترات الحديد لتبلغ ثخانتها 98nm ويساوي كل من Rq الجذر التربيعي لوسطي الخشونة و Ra متوسط خشونة السطح 9.3nm و 7.5nm الشكل (26) مما يشير إلى إمكانية التحكم في هذه الطريقة، بأبعاد حبيبات الفلم PY بالتحكم بشروط الترسيب. بينت صورة الـ SEM حبيبات مضغوطة ببنى مكعبية واضحة المعالم لفلم أصفر بروسيا محضر بزمن غمس عشر دقائق من 0.195M لكل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم على ركازة من ITO. الشكل (27) بأقطار وسطيةا نحو 666nm [3].

كذلك جرى التحقق من وجود أيونات البوتاسيوم في فلم أصفر بروسيا بتقنيتي الامتصاص بالذهب و EDX.

الامتصاص بالذهب: حضر فلم أصفر بروسيا بغمس ركازة من الـ ITO في المزيج المكون من 0.195M لكل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم عشر دقائق ثم أذيب في 25mL من $\text{NaOH} = 0.001\text{M}$

تحليل PY10 بتقنية EDX.

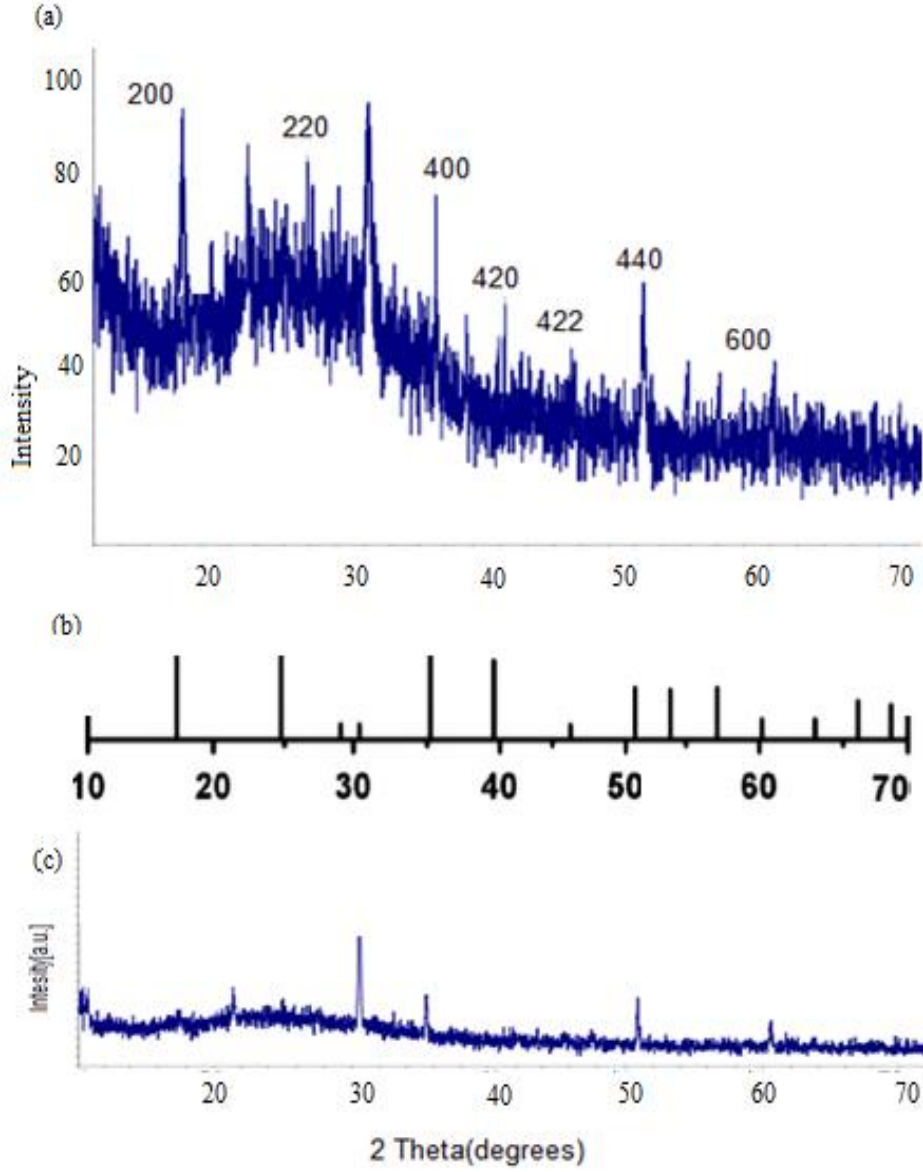
جرى التحقق من التركيب العنصري لفلم أصفر بروسيا PY10 برسم طيف تشتت طاقته بالأشعة السينية.



الشكل (28) طيف EDX لفلم أصفر بروسيا PY10.

دل طيف الامتصاص بالذهب على وجود أيونات البوتاسيوم في الفلم بالتركيز 0.21ppm. كما دل طيف EDX (الشكل 28) على أن النسب المئوية الوزنية لمكونات PY10 هي 33.75% عند (6.5 Kev) للحديد و 0.69% عند (3.4Kev) للبوتاسيوم و 18.33% للكربون و 30.67% للنيتروجين عند (0.277Kev) و (0.399Kev) إضافة لوجود الأكسجين بالنسبة 5.51% عند 0.525 Kev و ترجع النسبة المئوية الوزنية (9.9%) In L و (1.15) Si L إلى تركيب ركازة ITO.

طيف X-RD: جرى التحقق من البنية البلورية لفلم أصفر بروسيا PY10 والأفلام ذات الشحانات الأخرى برسم طيف انعراج الأشعة السينية له.



الشكل 29: طيف XRD لفلم أصفر بروسيا PY10 (a). الطيف المرجعي للبنية المكعبية المركزية الوجه (رقمه المرجعي JCPDS No. 73-0687) (b) [64]. طيف XRD لركازة نظيفة من ITO (c).

أظهر طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أصفر بروسيا شكل وهندسية حبيباته المترسبة على سطح الكترول من ITO. تدل قمم طيف XRD العريضة في الشكل (29a) عند زوايا الانعراج 17 و 24.4 و 36.1 و 39 إلى تبلور فلم أصفر بروسيا جزئياً بشكل مكعبي مركزي الوجه وذلك بمقارنته ، بطيف XRD المرجعي للبنية المكعبية (29b). عزي سبب اختلاف طيف انعراج الأشعة السينية لفلم PY عنه للطيف المرجعي للبنية المكعبية المركزية الوجه كما بين الشكل 29,a,b إلى تداخل طيف ركازة ITO المبين في الشكل (29c) مع طيف الفلم المرسب عليها.

تساوي المسافة بين طبقات فلم PY المرسبة 0.186 و 0.215 و 0.107 و 0.127 نانو متر وفق قانون Bragg :

$$d = n \lambda / (2 \sin \theta_B) \quad (17)$$

d: المسافة بين الطبقات θ : زاوية براغ .

λ : طول موجة الأشعة المستخدمة وتساوي 0.15406nm.

حسب حجم حبيبات فلم PY النانوي من معادلة Scherrer (18) عند قمة الامتصاص العريضة $2\theta = 24.4$ المبينة في الشكل 29a وعرض القمة $B = 0.05$ فكانت تساوي 3.3 nm

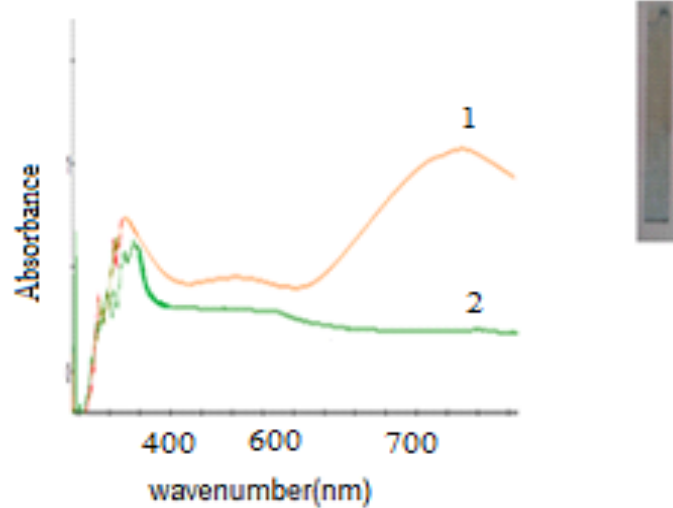
$$\tau = K \lambda / B \cos \theta \quad (18)$$

τ : وسطي حجم الحبيبات nm. θ : زاوية براغ (درجة). λ : طول موجة الأشعة السينية (A°)

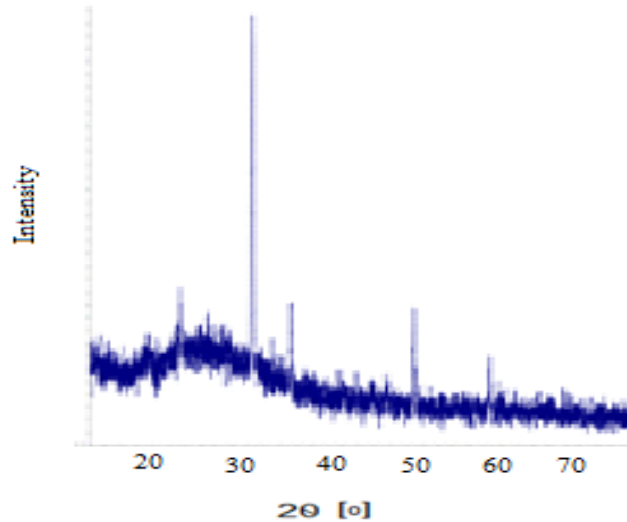
B: عرض القمة راديان. K: ثابت معامل الشكل ويأخذ القيمة 0.9 (تقريباً واحد)

وللمقارنة قمنا بتحضير فلم PY على ITO بالطريقة التقليدية – الكهربائية.

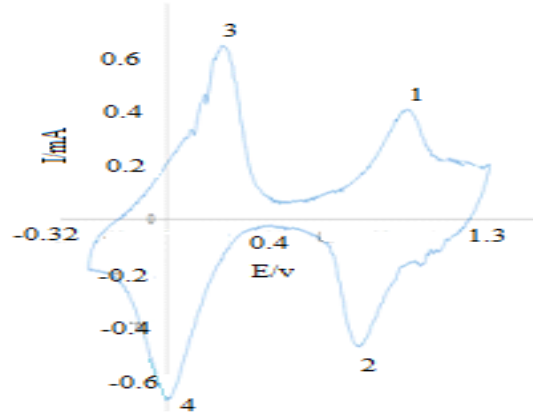
تبين الأشكال (30 و 31 و 32) التالية التوصيف الكهربائي والطيفي والبنوي لفلم أصفر بروسيا المحضر بالأكسدة الكهربائية لفلم أزرق بروسيا المرسب بغمس ركازة من ITO مثبت في طرفها بقعة من ملاط الفضة في محلول بني بروسيا المحضر بالتركيز 0.195M من كل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم مدة دقيقة [99] ثم غسلها بالماء المقطر وتجفيفها ثم توصيفها.



الشكل (30): طيف الامتصاص الإلكتروني لفلم PB محضر بالحفز بالفضة (بقعة فضة " على زاوية ITO") (1). طيف الامتصاص الإلكتروني لفلم PY المؤكسد كهربائياً من فلم PB المحضر بالحفز بالفضة (2). صورة فوتوغرافية لفلم PY المحضر بالأكسدة الكهربائية.



الشكل (31) طيف XRD لفلم أصفر بروسيا لفلم PY المؤكسد كهربائياً من فلم PB المحضر بالحفز بالفضة



الشكل (32): الفولتاموغرام الحلقي لفلم PB محضر بالحفز بالفضة (بقعة فضة "على زاوية ITO").

المناقشة:

أجريت التجربة المبين نتائجها في الأشكال (30 و 31 و 32) لمقارنة الخواص الكيميائية والطيفية والبنوية بين فلم أصفر بروسيا المحضر وفق طريقة البحث المبتكرة اللاكهربائية وفلم أصفر بروسيا المحضر بأكسدة أزرق بروسيا، المشار إليه مرجعياً، وفق الآتي:

بين طيف الامتصاص الإلكتروني لفلم PY المحضر كهربائياً قمة امتصاص غير واضحة على شكل كتف بسيطة، كذلك ظهر الفلم PY المحضر كهربائياً بلون أصفر باهت للعين المجردة (صورة فوتوغرافية الشكل 30) مقارنة مع PY المحضر كيميائياً والذي يظهر بلون أصفر غامق

يفقد الفلم الأصفر المحضر كهربائياً بأكسدة أزرق بروسيا كثيراً من صفاته البلورية، والقمم الظاهرة في طيف XRD الشكل (31) ترجع إلى ركازة ITO ارجع سبب ذلك إلى سرعة ترسيب أزرق بروسيا المحضر منه فلم PY كهربائياً مقارنة مع سرعة ترسيب بطيئة لـ PY المحضر بالطريقة اللاكهربائية مما يؤمن تبلوراً جيداً للفلم. يبين الشكل (32) فولتاموغرام فلم أزرق بروسيا في مجال الكمون من -0.32V حتى 1.3V بصفات كهربائية شبه عكوسة بقيمتي فرق كمون

$\Delta E_{1-2}=0.155$ و $\Delta E_{2-3}=0.23$ ونسبة شدة تيار $I_1/I_2=0.82$ و $I_3/I_4=1.04$ لكل زوج مقارنة مع فولتاموغرام فلم أصفر بروسيا المحضر بالطريقة الكيميائية الشكل 3.

تؤكد النتائج المبينة في الأشكال (30 و 31 و 32) كفاءة الطريقة الكيميائية المبتكرة المتبعة في تحضير PY ونجاحها في الحصول على أفلام PY نانوية بخصائص بنوية فريدة وثبات ممتاز وعكوسية جيدة في تفاعلات الأكسدة/الإرجاع.

طيف المعاوقة الكهربائية لأفلام PY

متابعة لتوصيف أفلام PY المرسبة على شرائح ركازة الـ ITO نقوم في هذا الفصل دراسة سلوكها الكهركيميائي بطيوف المعاوقة الكهربائية عند شروط قياس مختلفة مثلاً تغير تركيز الكهرليت ونوعه ودرجة حرارته و pH ودرجة امالة الفلم وثخانتته.

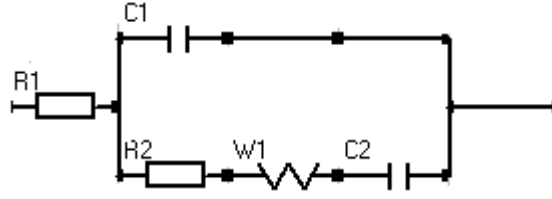
أجريت قياسات المعاوقة الكهربائية في خلية ثلاثية الإلكترودات، الإلكترود العامل فيها هو PY والإلكترود المرجع من الفضة/ كلوريد الفضة والإلكترود المساعد سلك من البلاتين في مجال التردد [1MHz-1mHz] عند قيمة الكمون 0.9v (إلا إذا ذكر خلاف ذلك).

بينت منحنيات المعاوقة الكهربائية لأفلام أصفر بروسيا النانوية، الممثلة بنموذج Nquist والذي ينتج، برسم تغيرات قيم المعاوقة التخيلية على محور التراتيب وقيم المعاوقة الحقيقية على محور الفواصل، أشكالاً نصف دائرية في منطقة الترددات العالية تشير إلى أن تفاعل الإلكترود المدروس محكوم حركياً بانتقال الإلكترون، وترتبط هذه المنطقة بمقاومة انتقال الشحنة R_{ct} بين الإلكترود وطبقة المحلول المجاورة له وبسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} وتقع C_{dl} في منتصف قمة نصف دائرة منحنى Nquist.

يلي نصف الدائرة الناتجة في نموذج Nquist خط مستقيم في منطقة الترددات المنخفضة يعزى إلى مقاومة انتقال الكتلة الناتجة عن انتشار كاتيون المعدن القلوي داخل القنوات البلورية لفلم PY (مقاومة Warburg Z_w و تنحرف Z_w ، عن قيمتها المثالية (خط مستقيم بزاوية 45 درجة مع محور المعاوقة الحقيقية) على حسب المقدار $\omega^{-1/2}$ ويزداد هذا الانحراف بزيادة العيوب والثقوب في بنية الفلم المدروس ويحدث الانحراف أيضاً نتيجة لأي تغير في المنظومة مثل مسامية الفلم وتشوّهه وطبيعة الركازة.

تستنتج قيمة المقاومة الأومية للمحلول من تقاطع طيف Nquist (الممثل بنصف دائرة) مع محور المعاوقة الحقيقية في أقصى الجهة اليسرى منه أي عند قيم التردد العالية وتساوي قيمة تقاطع طيف Nquist مع محور المعاوقة الحقيقية في أقصى الجهة اليمنى منه أي عند قيم التردد المنخفضة مجموع مقاومتي انتقال الشحنة والمقاومة الأومية $R_s + R_{ct}$.

يعطى الشكل (33) الدارة الكهربائية المكافئة لفلم أصفر بروسيا المرسب على ركازة من ITO عند شروط عمل يختلف فيها نوع الكهرليت المستخدم وتركيزه ودرجة حرارته والكمون المطبق وثخانة الفلم في مجال التردد [1MHz-1mHz] عند قيمة الكمون 0.9v (إلا إذا ذكر خلاف ذلك).



الشكل (33) الدارة الكهربائية المكافئة لأفلام أصفر بروسيا وسلوكها الكهربائي عند شروط عمل مختلفة (دائرة راندل)

R_1 : مقاومة المحلول الأومية ويرمز لها بـ R_s

R_2 : مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} تعتمد قيمتها على خواص العزل بين الإلكترود والكهرليت

C_1 : سعة طبقة الانتشار ويرمز لها C_{dl} وترتبط بشحن الطبقة الكهربائية المضاعفة نتيجة انتقال الشحنات بجوار سطح الإلكترود

C_2 : سعة امتزاز المادة المترسبة وترتبط بامتزاز الجزيئات على سطح الإلكترود C_{ads}

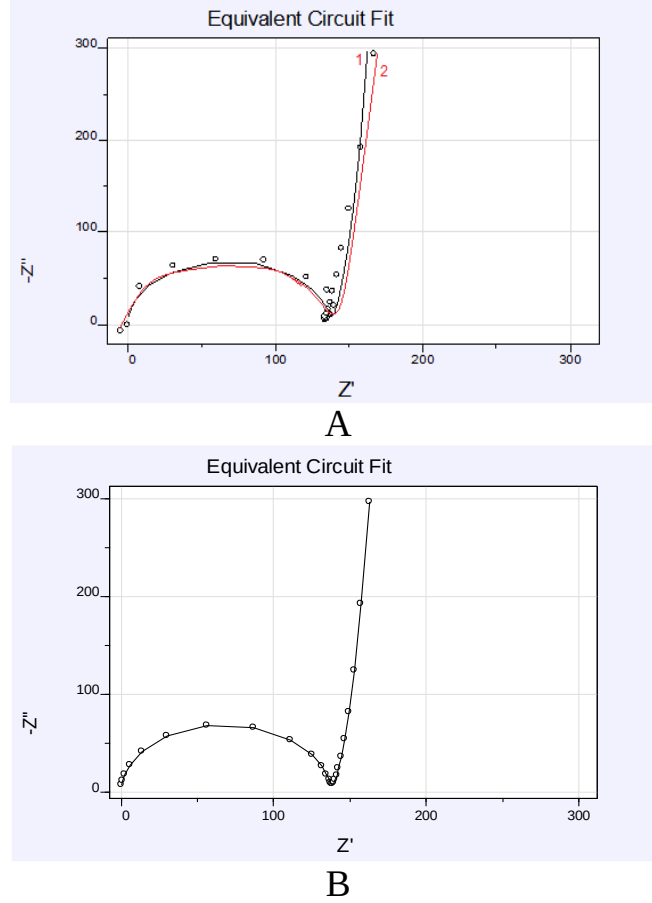
W : معاوقة ويربرغ وتشير إلى معاوقة انتقال الكتلة.

تمثل R_s و W خواص الكهرليت وسمات الانتشار

تمثل R_{ct} و C_{dl} خواص الإلكترود وطبقة المواد الممتزة عليه [100-102]

تفسر طيوف المعاوقة الكهربائية الممثلة بنموذج Nquist لمنظومة كيميائية مدروسة بمجموعات من العناصر يمثل كل منها ظاهرة فيزيائية معينة في المنظومة المقيسة ويشكل مجموع هذه العناصر ما يسمى بالدائرة الكهربائية المكافئة أو دائرة راندل.

يجري تطبيق قيم القياسات التجريبية لفلم أصفر بروسيا المدروس مع قيم دارة كهربائية مكافئة تحاكيها، للقياسات التجريبية، لتفسير جميع الظواهر الفيزيائية الحاصلة على المنظومة المدروسة ثم يجري تغيير "القيم البذرة" لعناصر الدارة المكافئة للحصول على المنحني الملقى الأفضل بأقل قدر من الأخطاء.

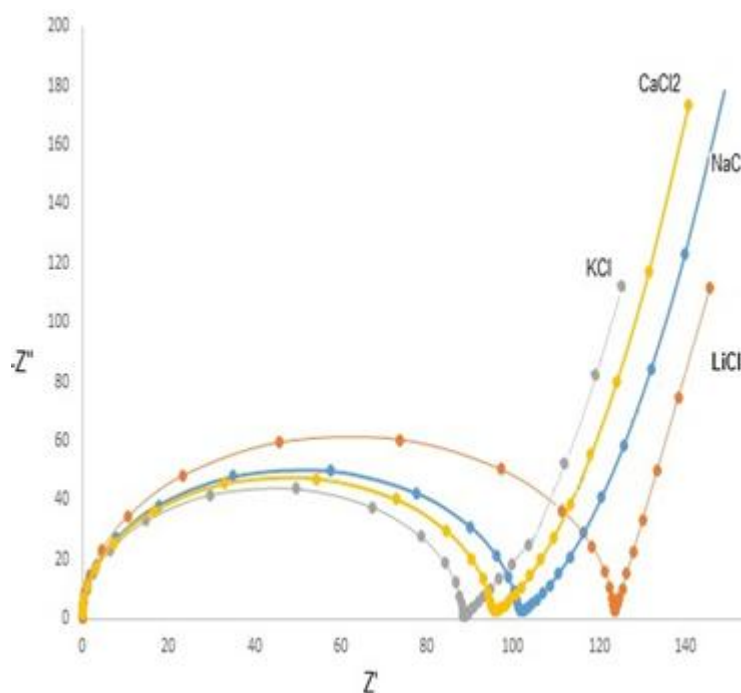


الشكل (34) تطبيق منحني المعاوقة الكهربائي على القيم التجريبية.

تمثل النقاط في الشكل (34A) نتائج القياسات التجريبية لطيف المعاوقة الكهربائية لفلم PY10 أما الخط المستمر فيمثل طيف المعاوقة الناتج عن تطبيق الدارة المكافئة مع هذه النقاط التجريبية وبإجراء تغيير "القيم البذرة" القيم البدائية يتناقص الخطأ بين المنحني الملقى والقياس التجريبي (المنحني (1 34A)) ويمكن أن يجري تطبيق تلقائي بين النتائج التجريبية والدارة الكهربائية المكافئة باتباع تعليمات اللغة البرمجية المزود بها الجهاز فنحصل على المنحني 34B ، مع شكل الدارة المعتمد والقيم المحسوبة فيها المستخدمة في التطبيق.

النتائج:

يعرض الشكل (35) التالي طيوف نكوست لأربعة أفلام من أصفر بروسيا محضرة عند الشروط ذاتها PY10 في أربعة كهريئات من كاتيونات الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم.



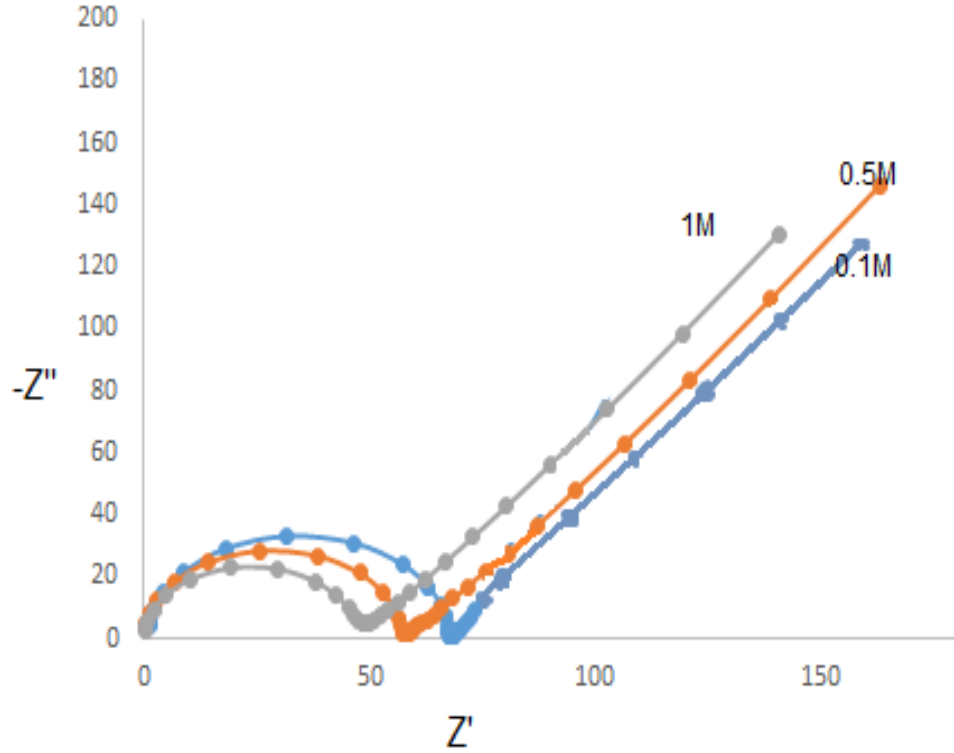
الشكل (35): منحنيات Nyquist لأربعة أفلام من أصفر بروسيا PY10 في الكهريئات NaCl و KCl و LiCl و CaCl_2 بالتركيز 0.1M لكل منها عند 0.9V ودرجة حرارة كهريئة التدوير 24°C

يبين الجدول (12) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (35)

CaCl ₂	KCl	NaCl	LiCl	
0.001	0.001	0.0011	0.00121	R_s/Ω
99.9	86.78	92.2	124.4	R_{ct}/Ω
3.6E-09	4.01E-09	3.9E-09	2.69E-09	$C_{dl} (F)$
0.000758	0.01048	0.000748	0.00666	$C_{ads}(F)$
0.004506	0.002674	0.004306	0.01216	$Z_w(1/\Omega^2)$

الجدول (12): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز C_{ads} .

كذلك درس تأثير تركيز الكهرليت KCl هنا في طيوف المعاوقة الكهربية كما يبين الشكل (36):



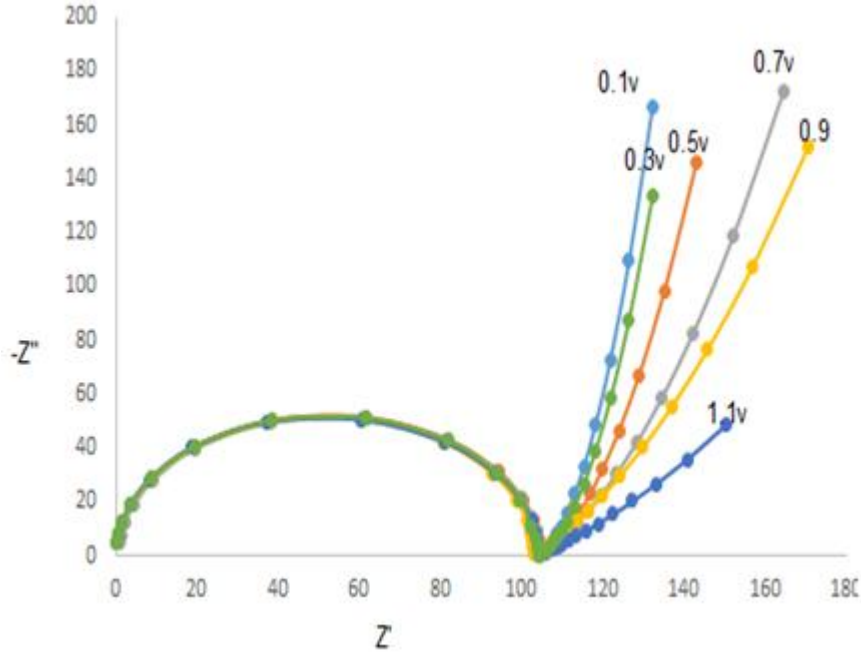
الشكل (36): منحنيات Nyquist لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا PY10 في ثلاث كهريئات من KCl بالتركيز 0.1M و 0.5M و 1M ودرجة حرارة كهرييت تدوير $24C^0$

يبين الجدول (13) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (36) بدلالة تركيز KCl.

1 M	0.5 M	0.1 M	[KCl]M
0.0009	0.00108	0.00156	R_s/Ω
48.4	54.8	65	R_{ct}/Ω
6.43E-09	5.69E-09	5.17E-09	$C_{dl} (F)$
2.10E-04	0.01008	0.116	$C_{ads}(F)$
5.89E-02	1.5216x10 ⁻²	0.36E-02	$Z_w(1/\Omega^2)$

الجدول (13): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة تركيز الكهرليت KCl.

يبين الشكل (37) التالي تأثير الكمون المطبق على فلم أصفر بروسيا في طيوف المعاوقة الكهربائية:



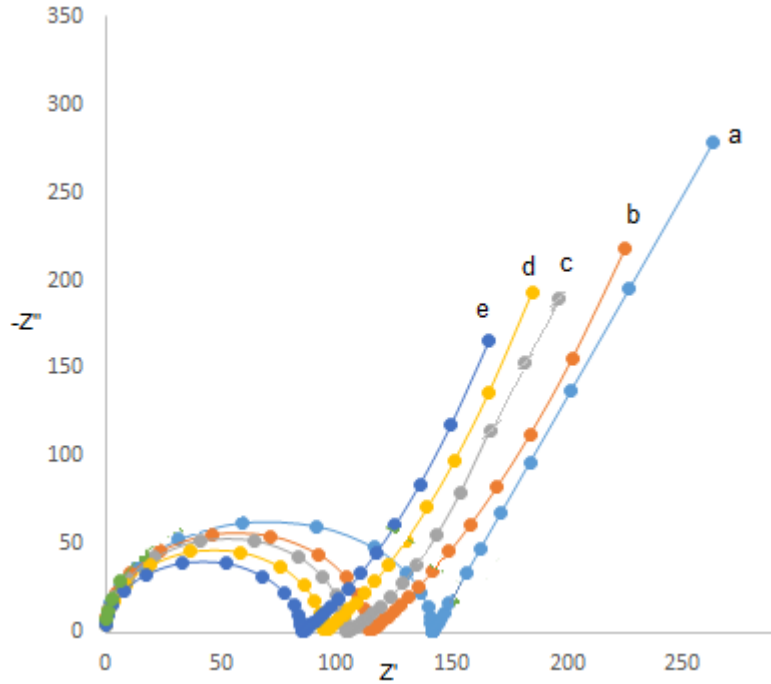
الشكل (37): منحنيات Nyquist لفلم أصفر بروسيا PY10 في KCl 0.1M عند قيم الكمونات المطبقة 0.1 و 0.3 و 0.5 و 0.7 و 0.9 و 1.1 فولت ودرجة حرارة كهربية التدوير 25°C

يبين الجدول (14) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (37)

الكمون	0.1v	0.3v	0.5v	0.7v	0.9v	1.1v
R_s/Ω	0.015	0.014	0.0013	0.0012	0.001806	0.001666
R_{ct}/Ω	103.2	104.7	103.7	104.1	103.4	105.3
$C_{dl} (F)$	3.18E-09	3.17E-09	3.17E-09	3.21E-09	3.24E-09	3.27E-09
$C_{ads}(F)$	0.01172	0.009316	0.008916	0.00831	0.007063	0.007217
$Z_w(1/\Omega^2)$	0.03198	0.01845	0.01835	0.001784	0.001894	0.00218

الجدول (14): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة الكمون.

كما يبين الشكل (38) التالي تأثير pH كهrlت التدوير في طيوف المقاومة الكهربائية:



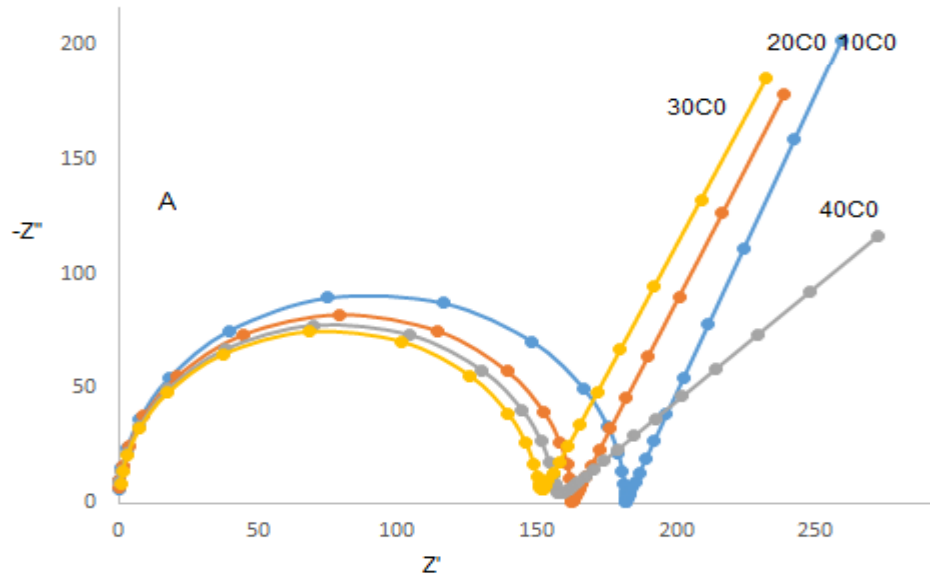
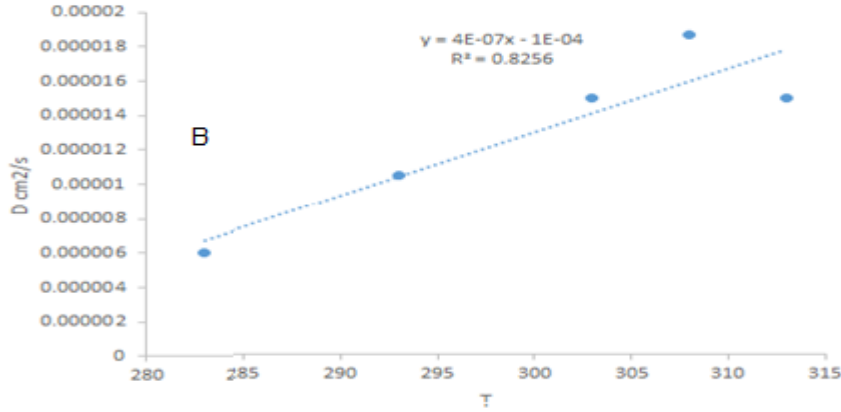
الشكل (38): منحنيات Nyquist لخمس أفلام من أصفر بروسيا PY10، في كهrlت من 0.1MKCl عند قيم الـ pH: a: 6 b: 5 c: 4 d: 3 e: 2 و درجة حرارة كهrlت التدوير 25C⁰

يبين الجدول (15) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (38)

6	5	4	3	2	pH
0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	R_s/Ω
134	113.7	108.2	107.2	94.18	R_{ct}/Ω
2.34E-09	2.69E-09	2.99E-09	2.86E-09	3.31E-09	$C_{dl} (F)$
0.001 57	0.002132	0.00211	0.003823	0.003919	$C_{ads}(F)$
0.00931	0.007447	0.007115	0.005066	0.004934	$Z_w(1/\Omega^2)$

الجدول (15): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة pH كهrlت التدوير 0.1MKCl.

يبين الشكل (39) تأثير درجة حرارة كهريليت القياس في معامل انتشار K^+ في أقنية PY10



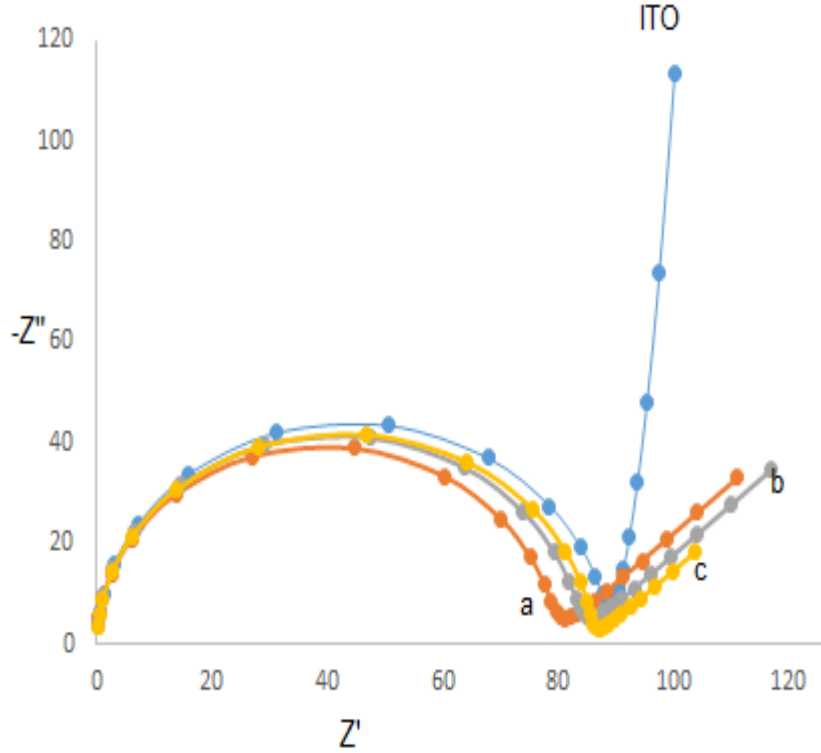
الشكل (39): طيوف Nquest لفلم أصفر بروسيا PY10 عند درجات حرارة مختلفة لكهريليت التدوير 0.1MKCl $10C^0$ و $20C^0$ و $30C^0$ و $40C^0$

يبين الجدول (16) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (39)

$40\ C^0$	$30\ C^0$	$20\ C^0$	$10\ C^0$	$t(C^0)$
0.001223	0.0012	0.01	0.03352	R_s/Ω
157.8	146.5	179.9	188.3	R_{ct}/Ω
1.89E-09	2.53E-09	1.85E-09	1.63E-09	$C_{dl}(F)$
0.376	0.00631	0.005201	0.006535	$C_{ads}(F)$
0.001537	0.000588	0.007297	0.009297	$Z_w(1/\Omega^2)$

الجدول (16): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} ومقاومة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة درجة حرارة الكهريليت.

كذلك درس تأثير ثخانة فلم أصفر بروسيا في طيوف المعاوقة الكهربائية كما يبين الشكل (40).



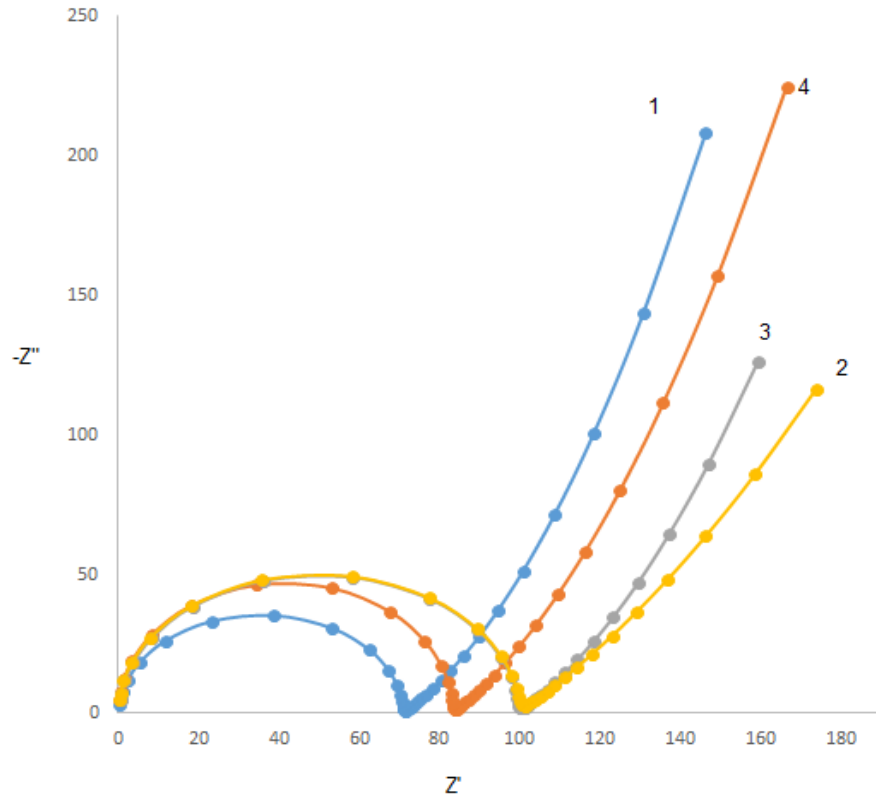
الشكل (40): طيوف Nquist لفلم أصفر بروسيا محضر بغمسه ثلاث مرات متتالية طبقة فطبقة في محلول الترسيب 0.195M بزمن غمس خمس دقائق لكل طبقة

يبين الجدول (17) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و Cdl و $Cads$ و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (40)

PY15	PY10	PY5	ITO	
0.09609	0.3463	0.01747	0.07412	R_s/Ω
84.33	82.01	78.02	87.38	R_{ct}/Ω
4.34E-09	4.18E-09	4.41E-09	3.88E-09	$Cdl (F)$
0.6737	0.4683	0.4517	3.98E-06	$Cads(F)$
0.000959	0.000814	0.000856	0.001093	$Z_w(1/\Omega^2)$

الجدول (17): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة Cdl و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة ثخانة فلم PY.

يبين الشكل (41) التالي طيوف المعاوقة الكهربائية لفلم أصفر بروسيا مجفف عند درجات حرارة مختلفة



الشكل (41): طيوف المعاوقة الكهربائية لفلم أصفر بروسيا PY10 . 1 - طيف الفلم الطازج
4- طيف المعاوقة الكهربائية بعد التدوير 13 دورة للفلم نفسه في مجال الكمون $1.3V \leftrightarrow -0.32V$

يبين الجدول (18) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل 41

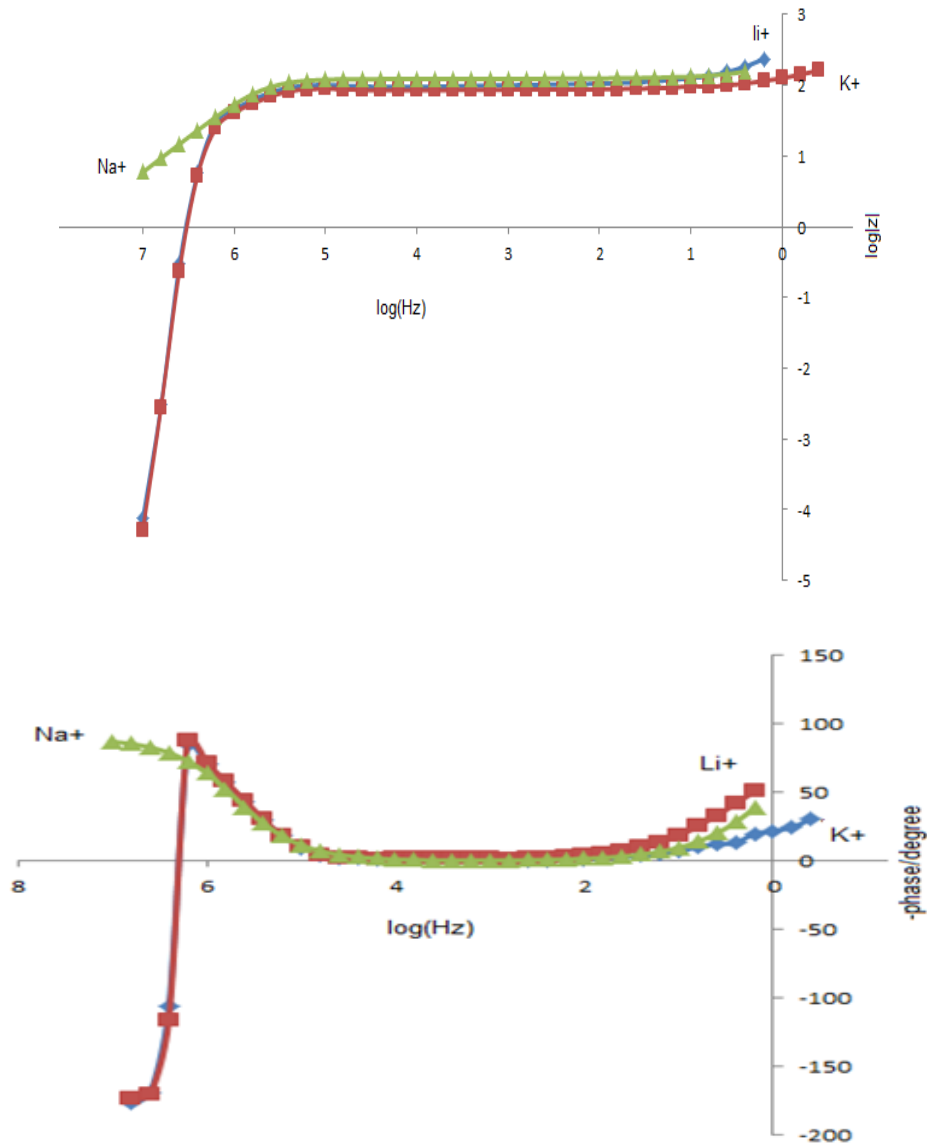
4	1	
1.00E-02	0.003296	R_s/Ω
8.93E+01	70.39	R_{ct}/Ω
3.38E-09	5.17E-09	$C_{dl} (F)$
1.51E-03	0.007554	$C_{ads}(F)$
2.39E-03	0.009388	$W(1/\Omega^2)$

الجدول (18): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} و معاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بعد التدوير في 0.1KCl.

منحنيات Bode:

يمكن تمثيل طيوف المعاوقة الكهربائية لمنظومة كهركيميائية بدلالة التردد ويسمى المنحني الناتج من رسم تغيرات القيمة المطلقة لمعاوقة المنظومة وتغيرات الزاوية الطورية لها بدلالة التردد بمنحني Bode.

يبين الشكل (42) التالي منحني Bode لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا PY10 في ثلاثة كهليليات من الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم.



الشكل(42): منحنيات Bode لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا PY10 في NaCl و LiCl و KCl بالتركيز 0.1M لكل منها

المنافشة:

بينت طيوف المعاوقة الكهربائية الناتجة من تمثيل تغيرات قيم المعاوقة التخيلية على محور الترتيب وقيم المعاوقة الحقيقية على محور الفواصل أن مقاومة انتقال الشحنة المتضمنة في تفاعلات أكسدة وارجاع أفلام PY تتأثر بشكل كبير بنوع الكهرليت المستخدم، ارجع السبب في ذلك إلى أنصاف أقطار اماهة كاتيون المعدن القلوي الذي يشارك في التفاعل الكهركيميائي ، حيث يملك البوتاسيوم أدنى قيمة مقاومة انتقال الشحنة يليه كل من أيون الكالسيوم والليثيوم والصوديوم. $LiCl > CaCl_2 > NaCl > KCl$ ويبين الجدول (12) أن أيون البوتاسيوم يملك سعة امتزاز أكبر من باقي الكاتيونات أما قيم المقاومة الأومية للمحاليل الأربعة المستخدمة في قياس طيوف Nquist الشكل (35) فمقاربة من بعضها البعض وارجع السبب إلى تساوي تراكيز كل منها [102, 103]

كما بينت قياسات المعاوقة الكهربائية الممثلة بطيوف Nquist الشكل (36) تناقص مقاومة انتقال الشحنة وزيادة معاوقة انتقال الكتلة، أي ويربرغ ، وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة بزيادة تركيز الكهرليت KCl أما المقاومة الأومية فبلغت أعلى قيمة لها في المحاليل الأقل تركيزاً نتيجة تناقص الناقلية.

تنخفض مقاومة انتقال الشحنة عند تركيز 0.1M لكاتيون البوتاسيوم و $pH=2.5$ وارجع سبب ذلك إلى تنافس كاتيون الهيدروجين مع كاتيون البوتاسيوم في تفاعلات الفلم ودخول وخروج الكاتيون من أفنية PY للحفاظ على التعادل الكهربائي ولأن أيون الهيدروجين يتمتع بحراك أعلى من كاتيون البوتاسيوم.

بينت طيوف المعاوقة الكهربائية الشكل (37) أن تغير الكمون المطبق في المجال من 0.1v حتى 1.1 فولت لا يعطي تغييراً محسوساً في سعة طبقة الانتشار ومقاومة انتقال الشحنة لكنه يؤثر في مقاومة انتقال كتلة المحلول Z_w ، وسعة امتزاز كاتيون المعدن على سطح الالكترود، اذ يلاحظ أن قيم معاوقة ويربرغ وسعة امتزاز كاتيون المعدن (K^+ هنا) تبلغ قيمها الأعظمية عند قيمتي الكمون 0.1v و 0.3v التي يحدث عندها تفاعل ارجاع فلم PY أي دخول كاتيون البوتاسيوم بنية الفلم، و تتناقص هذه القيم، Z_w و Cdl ، بزيادة قيم الكمون حتى الوصول إلى قيمة الكمون 1.1v ويعمل ذلك بخروج كاتيون البوتاسيوم من بنية الفلم وانتشاره بعيداً إلى عمق المحلول في عملية الأكسدة [88].

بينت قياسات المعاوقة الكهربائية في الشكل (38) أن زيادة pH كهرليت التدوير يسبب زيادة في منطقة الانتشار شبه النهائية في طيوف Nquist ويصبح طيف المعاوقة الكهربائية أكثر عرضاً

نتيجة زيادة مقاومة انتقال الشحنة و تناقص معامل الانتشار الظاهري ويفسر ذلك بأن انتقال الشحنة (الالكترون) في الفلم يحتاج إلى انتقال كاتيون ما للحفاظ على تعادله الكهربائي، ان تناقص تركيز الهيدروجين في المحلول يسبب تناقص تركيزه في بنية الفلم لأن أيون الهيدروجين يعمل كناقل أيوني للحفاظ على التعادل الكهربائي اضافة لكاتيون المعدن القلوي ودوره في الحفاظ على ثبات الفلم تجنباً لتشكل هيدروكسيد الحديد التي تسبب إتلاف الفلم في قيم الـ pH المرتفعة.

بينت طيوف المعاوقة الكهربائية لفلم أصفر بروسيا أن زيادة درجة حرارة الكهرليت الداعم يسبب تناقص مقاومة انتقال الشحنة أي زيادة في معامل الانتشار الظاهري، وزيادة الناقلية الأيونية ارجع سبب ذلك إلى ارتباط معامل الانتشار الظاهري بدرجة الحرارة وفق علاقة (نرنست - انيشتاين)

$$D_{\text{الظاهري}} = \sigma \cdot i \cdot kT / ni \cdot e^2 \quad (19)$$

σi توزع أنواع الأيونات k ثابت بولتزمان T درجة الحرارة بالكلفن e_i الشحنة الكهربائية للأيون ni عدد القسيمات i في سم³

تبين هذه النتيجة أن فلم أصفر بروسيا ينحو سلوك نصف ناقل (تناقص المقاومة بازدياد درجة الحرارة) في مجال درجات الحرارة المدروسة أما درجات الحرارة الأعلى من 40C⁰ تسبب تخريب الفلم وزيادة مقاومة انتقال الشحنة الشكل 39.

تبين طيوف المعاوقة الكهربائية الشكل (40) أن تعديل الكترولد نظيف من ITO بفلم من أصفر بروسيا يخفض مقاومة انتقال الشحنة بين المحلول والكهرليت من القيمة 87 أوم إلى 78 أوم ويزيد قيمة سعة الطبقة الكهربائية المضاعفة من 3.88x10⁻⁹ إلى 4.41x10⁻⁹ فارادي عزي سبب ذلك إلى انتشار كاتيون البوتاسيوم من عمق المحلول إلى سطح الإلكترولود المعدل بفلم أصفر بروسيا لتعويض نقص تركيز كاتيون البوتاسيوم بجواره نتيجة استهلاكه أثناء عملياته الكهربائية مقارنة مع غياب هذا التفاعل على الإلكترولود النظيف، كما لوحظ أن سعة امتزاز الإلكترولود المعدل أكبر بمليون مرة تقريباً من الإلكترولود النظيف مما يحد من حدوث انتشار كاتيون المعدن من عمق المحلول إلى سطح الإلكترولود وبالتالي تكون معاوقة ويربرغ كبيرة. أدت زيادة ثخانة الفلم PY10 و PY15 إلى زيادة طفيفة في معاوقة انتقال الشحنة ومعاوقة ويربرغ عزي سبب ذلك إلى زيادة القيود التي تحد من انتشار كاتيون المعدن في أفنية فلم PY نتيجة تشكل طبقات كتيمة من الفلم بعضها فوق بعض وبالتالي يزداد الزمن اللازم لوصول K⁺ إلى جميع مراكز الأكسدة والارجاع في الفلم. [104, 105].

بينت طيوف المعاوقة الكهربائية الشكل (41) أن تجفيف الفلم عند درجة حرارة عالية تقريباً 120 °C بحيث لا تسبب تخريب بنيته (كما بينت دراسات مرجعية على قرينه المعروف باسم أزرق بروسيا) [102] يزيد من معاوقة انتقال الشحنة لتفاعلاته الكهركيميائية، وارجع السبب في ذلك إلى فقد الفلم، PY، معظم جزيئات الماء الداخلة في بنيته لكن تتناقص معاوقة انتقال الشحنة للفلم نفسه (أي زيادة ناقلية الكهربية وبالتالي سرعة انتشار كاتيون المعدن القلوي في بنيته) بعد تدويره 10 دورات بالقياس الفولطامتري الحلقي وارجع سبب ذلك إلى ترطيب بنية الفلم بالكهرليت المائي المستخدم وهذا يؤكد على دور الكهرليت المائي في السلوك الكهركيميائي لفلم أصفر بروسيا.

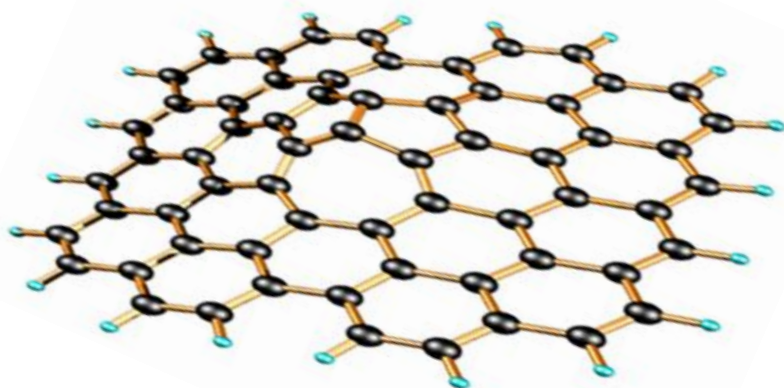
بينت طيوف المعاوقة الكهربائية الممثلة بمنحنيات بود الشكل (42) تغيرات كل من القيمة المطلقة للمعاوقة الكهربائية وانزياح الزاوية الطورية بدلالة التردد.

يبين الشكل 42a أن كاتيون البوتاسيوم يعطي القيمة الأصغرية للمعاوقة الكهربائية عند قيم تردد منخفضة مقارنة مع كاتيني الليثيوم والصوديوم.

يعطي كاتيون البوتاسيوم كهرليتها في تفاعلات PY الكهربية التغير الأصغري تغير للزاوية الطورية بدلالة التردد أي انتقالاً جيداً للالكترتون [106].

الاستنتاجات:

بينت الدراسة التوصيفية المنجزة في هذا الفصل إمكانية ترسيب فلم أصفى بروسيا بنجاح بطريقة مباشرة كيميائية لا كهربائية بسيطة ومبتكرة وسريعة، على الكترود ITO قابلة للتطبيق على مستوى مخبري ونصف صناعي، ويدل على تشكل الفلم طيف الامتصاص الضوئي ذو القمة عند الطول الموجي 438nm. أكدت طرائق القياس الفولطامتري الحلقي على فعالية الفلم الكهربائية بظهور زوجين من القمم في فولتاموغرامه الحلقي دليل على عكسية تفاعل الأكسدة والارجاع التي يخضع لها الفلم، كما أكدت طرائق القياس الفولطامتري الحلقي أن أيون البوتاسيوم يدخل أقبية فلم أصفى بروسيا الصلب ويخرج منها أثناء عمليات الأكسدة والارجاع المنجزة عليه بسهولة أكبر من أيونات الليثيوم والصوديوم والكالسيوم وبقيمة معامل انتشار كبيرة وهذا ما أكدت عليه طيوف المعاوقة الكهربائية، كما بينت الدراسة التوصيفية الكهربائية أن قيمة pH المحلول 2.5 هي الأفضل لثبات الفلم كذلك أشارت القياسات الكهربائية CV أن أصفى بروسيا المحضر بهذه الطريقة أكثر كفاءة في خواصه لتخزين الشحنة وتفريغها من نظيره الكهربائي المشار إليه في الدراسات المرجعية التي تختص بأقران أزرق بروسيا. بين التدوير الفولطامتري الحلقي أن الفلم المحضر بهذه الطريقة اللاكهربائية، يتمتع بثبات مرض في التدوير المتواصل في الكهليليات مما يؤهله للاستخدام في التطبيقات العملية المختلفة. بينت القياسات الطيفية إمكانية التحكم بثخانة الفلم بالتحكم بعدد من العوامل في طليعتها عدد مرات غمس الكترود في محلول الترسيب وزمن الترسيب وإمكانية التحكم بأبعاد حبيبات فلم أصفى بروسيا بتغيير شروط ترسيبه كما أكدت صور AFM ودل طيف XRD على ترسيب فلم PY ببنية بلورية ذات جودة عالية. عين التركيب العنصري للفلم بالامتصاص بالهلب وتشتت الطاقة بالأشعة السينية. كما أسهمت دراسة طيوف المعاوقة الكهربائية التي تعد تقنية بالغة الحداثة والأهمية والحساسية في قسم الكيمياء جامعة دمشق في تقصي السلوك الكهربائي للفلم PY عند كل قيمة كمون من قيم الفولتاموغرام الحلقي. أكدت نتائج EIS جميع النتائج البارزة التي تتمتع بها هذه المادة.



الفصل الثالث

تحضير الغرافين بطريقة خضراء بإرجاعه بمستخلص ورق الزيتون وتحضير
"تركيبة" الغرافين وأصفر بروسيا بشكل أفلام نانوية.

Graphene preparation via reduction of GO by olive leaves extract and Preparation of Prussian yellow and graphene composite films

الغرافين:

يعرف الغرافين بأنه مادة مكونة من طبقة واحدة من ذرات الكربون مرتبة على شكل حلقات سداسية في مستوى واحد ثنائي البعد يتميز بناقلية الكترونية عالية، ومساحة سطح نوعي كبير، وقوة ميكانيكية ومرونة فائقتين وتوصيل حراري وحراك إلكتروني كبير ونفوذ للضوء المرئي يعد معه مادة شفافة لذلك فهو مرشح لتطبيقات عملية مهمة في الإلكترونيات النانوية وأجهزة تخزين الطاقة وتحضير أقطاب شفافة ناقلة وفي الخلايا الفوتوفولطائية وكما مادة مألوفة في البوليمرات العالية الأداء [118-107].

يقوم تحضير الغرافين عادة (أو بالأصح أكسيد الغرافين المرجع rGO) على ارجاع أكسيد الغرافين GO المحضر من الغرافيت بطريقة Hummer باستخدام مواد مرجعة يأتي في طليعتها الهيدرازين وحمض الأسكوربك وغيرها.

يقوم تحضير الغرافين المرجع في عملنا، على ارجاع GO بطريقة خضراء رخيصة سهلة وذلك بالإرجاع بالمستخلص المائي لورق الزيتون (المعروف بأنه غني بالمركبات المتعددة الفينولات) وهي طريقة مبتكرة سهلة غير ضارة بالبيئة و قابلة للتطبيق الموسع

يشمل هذا الفصل تحضير الغرافين بالمستخلص النباتي لورق الزيتون "طريقة مبتكرة في ارجاع أكسيد الغرافين" أجريت في مختبر قسم الكيمياء جامعة دمشق لأول مرة. يتميز الغرافين المحضر بهذه الطريقة بأنه غرافين ذواب وذو مقاومة كهربائية سطحية وسطية تصل إلى 350Ω بعد تحضيره بشكل ورقة من الغرافين إضافة إلى إمكانية ترسيبه على ركازات مختلفة من الزجاج العادي والناقل على شكل فلم ثابت من الغرافين وإمكانية تحضير محاليل غرافين أخضر في الماء أوثنائي ميثيل فورم أميد أو الإيتانول.

تحضير الغرافين بالطريقة الخضراء بإرجاعه بمستخلص ورق الزيتون وتوصيفه.

حضر الغرافين من الغرافيت بخطوتي تفاعل هما:

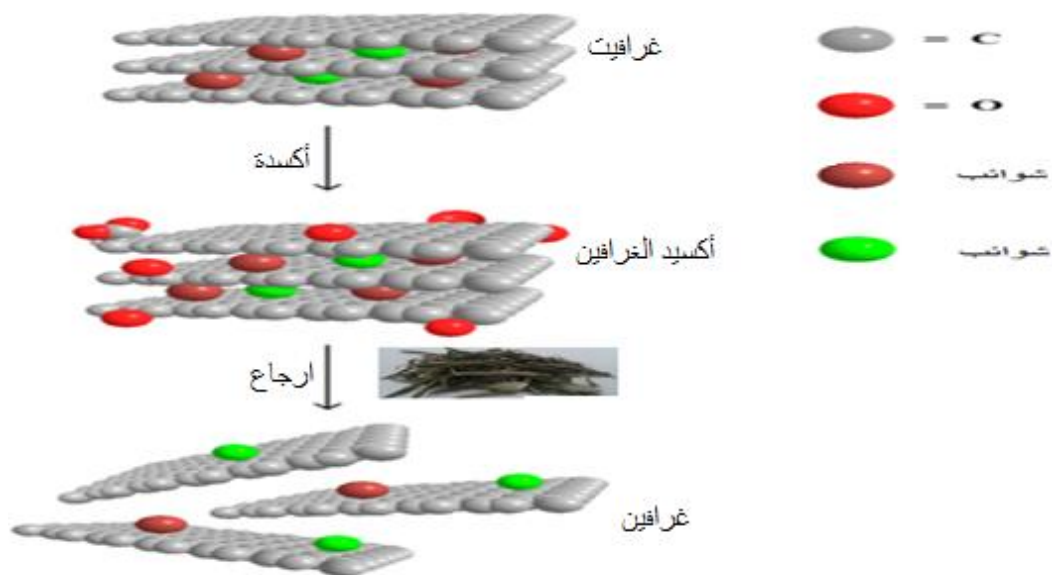
أولاً: أكسد الغرافيت إلى أكسيد الغرافيت (طريقة Hummer المعدلة) بإضافة 150 ml من حمض الكبريت المركز بشكل تدريجي إلى 2 غرام غرافيت نقي و 2 غرام من نترات الصوديوم NaNO_3 حرك المزيج عشرة دقائق في حمام ثلجي ثم أضيف له تدريجياً وبلطف 10 غرام من برمنغنات البوتاسيوم الصلبة و حراك المزيج مدة 10 ساعات عند درجة الحرارة 20°C [119] (يجب الانتباه إلى العمل في حمام ثلجي كي لا ينفجر المحلول). ثم حرك عند درجة الحرارة 50°C لمدة ثلاث

ساعات مع مراقبة لون المزيج الذي يتحول من الأخضر إلى الزيتي الفاتح وينتهي باللون الأصفر الواضح برد المزيج بعد ذلك ثم مدد بالماء المقطر الى حجم 250 مل . أكملت عملية الأكسدة بتحويل أكسيد الغرافيت إلى أكسيد الغرافين بإضافة 20مل من الماء الأكسجيني (20%) بالتدريج وبلطف بوضع العينة في حمام ثلجي (تجنباً لفوران العينة) فتحول لون المزيج إلى أصفر فاتح حرك بعدها مدة ساعة وترك ليبرد. غسل أكسيد الغرافين الناتج بالماء المقطر وثقل عدة مرات للتخلص من آثار حمض الكبريت وبرمنغنات البوتاسيوم المتبقية غير المتفاعلة ثم بعثر بقليل من الماء المقطر وعرض للأمواج فوق الصوتية مدة 5 ساعات.

ثانياً: ارجع 2 غراماً من أكسيد الغرافين المحضر في المرحلة السابقة بإضافة 50 مل من مستخلص ورق الزيتون (المحضر وفق التالي: أوراق الزيتون المحلية والمغسولة والمجففة والمكسرة تستخلص بالماء بنسبة 50 غرام ورق جاف /200 مل ماء مقطر لمدة ست ساعات في درجة الحرارة 80C° مع التحريك في وعاء مغطى بشكل غير محكم ، ثم رشح باستخدام أقماع ترشيح ذات مسامات ميكرونية 0.4µm ثم التثفيل للتخلص من أي آثار معلقة) عند pH=10 (مع إضافة 4 مل من هيدروكسيد الأمونيوم المركزة إلى مزيج التفاعل) ثم سخن المزيج حتى الغليان عشر ساعات فتحول لون المعلق من البني الفاتح إلى الأسود القاتم وترك المزيج حتى يبرد مدة 24 ساعة ثم عرض للأمواج فوق الصوتية مدة ساعة ثم رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات للتخلص من آثار ورق الزيتون المتبقية وأخيراً جفف عند درجة الحرارة 90C°. أخذت عينات من الغرافين وأكسيده وأكسيد الغرافيت والغرافيت وبعثرت في مذيبات مختلفة من الماء ،أو الكحول الإيثيلي ، أو ثنائي ميثيل فورماميد ثم اختبرت بالقياسات المبينة أدناه.

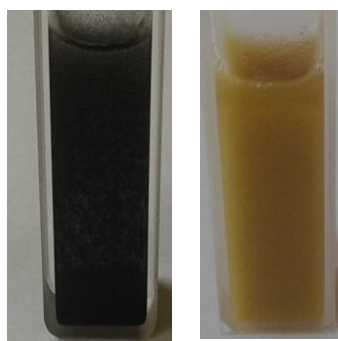
النتائج:

يبين الشكل (1) مخطط ترسمي لتحضير الغرافين من الغرافيت بالأكسدة ثم بالإرجاع بمستخلص ورق الزيتون بدلاً عن استخدام المرجع الخطر من الهيدرازين (طريقة مبتكرة خضراء صديقة للبيئة)



الشكل (1) مخطط ترسمي لتحضير الغرافين من الغرافيت بالأكسدة (طريقة Hummer) ثم بالإرجاع بمستخلص ورق الزيتون

وفيما يلي صورتان فوتوغرافيتان لمعلق من الغرافين وأكسيده في الماء



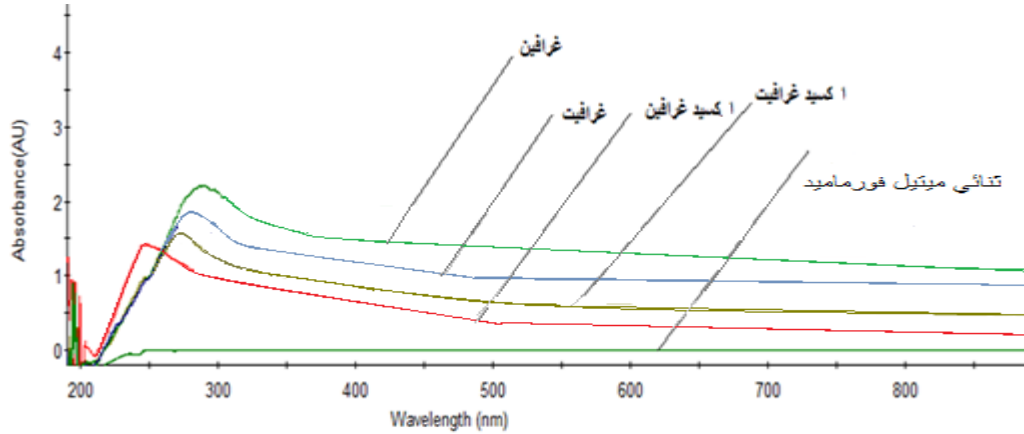
b

a

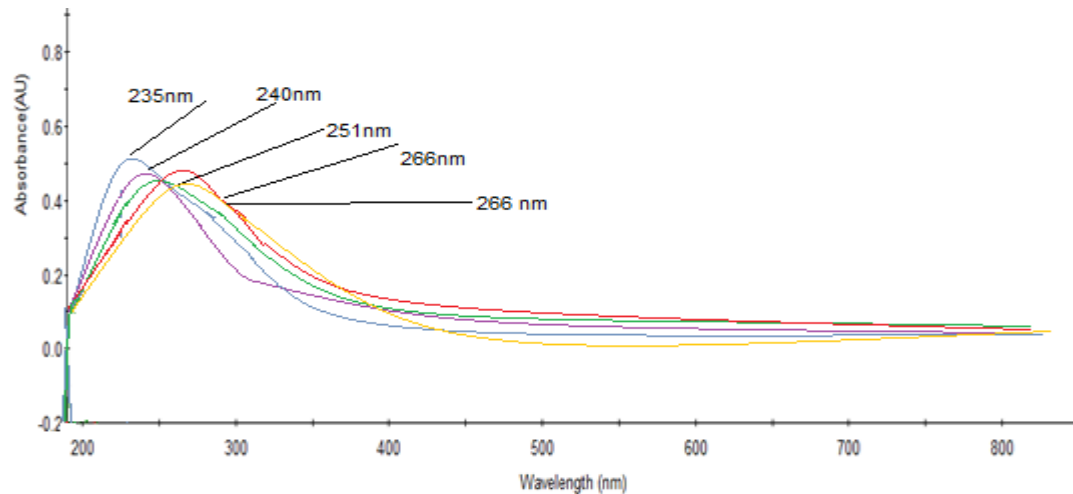
الشكل (2): صورتان فوتوغرافيتان لمعلق من أكسيد الغرافين في الماء بلون أصفر فاتح (a)، والغرافين المحضر بالطريقة الخضراء في الماء بلون أسود قاتم (b)

الدراسة الطيفية:

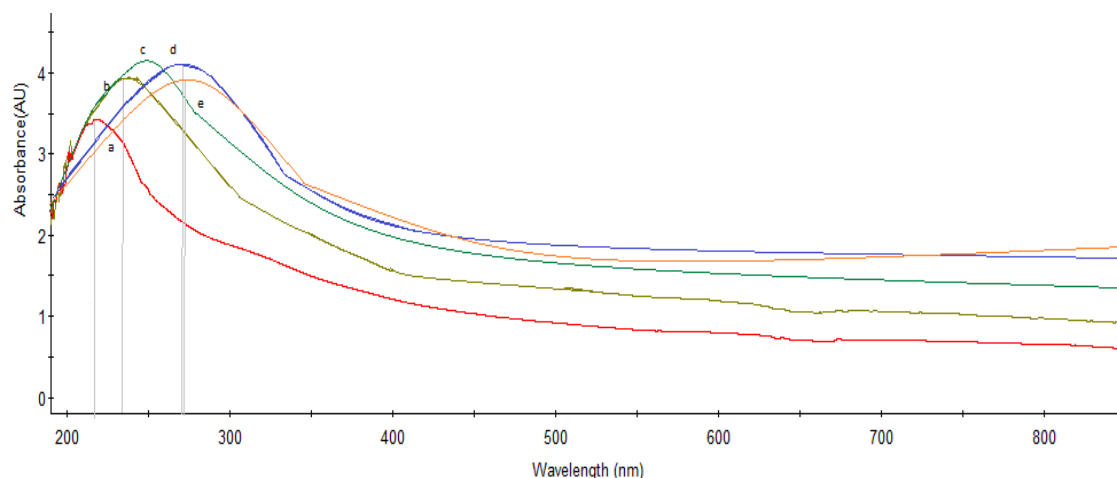
تبيين الأشكال (3-6) طيوف الامتصاص الإلكتروني لمعلق الغرافين وأكسيده والغرافيت وأكسيد الغرافيت في مذيبات مختلفة ومراحل وشروط تحضير مختلفة



الشكل (3): طيوف الامتصاص الإلكتروني للغرافين الأخضر عند طول الموجة $\lambda=268\text{nm}$ و الغرافيت عند $\lambda=267\text{nm}$ وأكسيد الغرافيت عند $\lambda=266\text{nm}$ وأكسيد الغرافين عند $\lambda=238\text{nm}$ ، المحاليل محضرة ببعثرة 0.2g من كل منها في 20ml من ثنائي ميثيل فورماميد بالأشعة فوق الصوتية و شاهد من المذيب النقي.

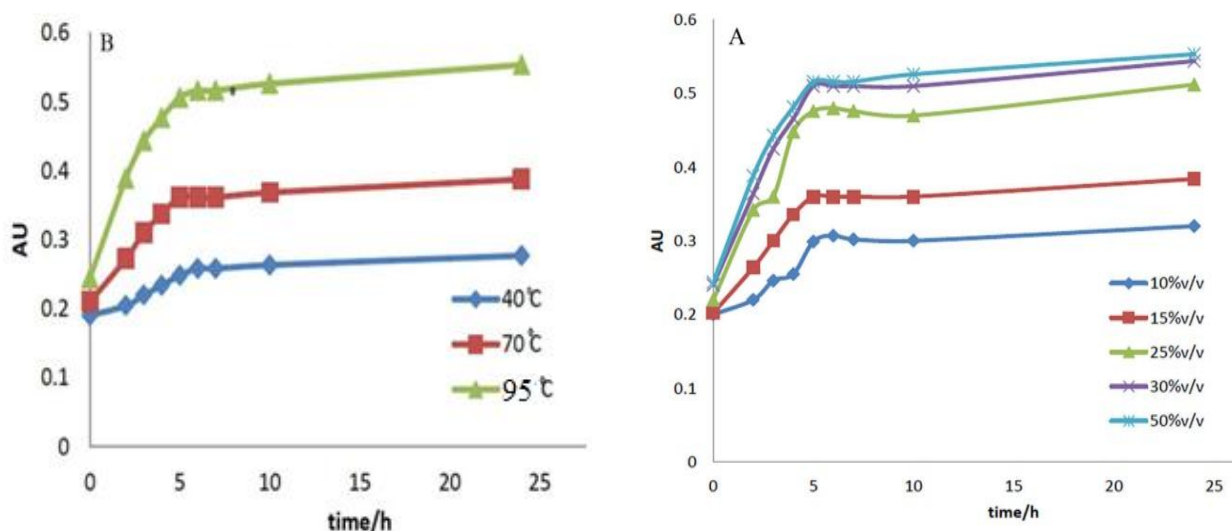


الشكل (4): طيوف الامتصاص الإلكتروني للغرافين الأخضر المحضر بإرجاع أكسيده بمستخلص ورق الزيتون لأزمنة مختلفة عند طول الموجة: $\lambda=235\text{nm}$ لأكسيد الغرافين قبل عملية إرجاعه وعند $\lambda=240\text{nm}$ بعد ساعة من عملية إرجاعه وعند $\lambda=251\text{nm}$ بعد ثلاث ساعات وعند $\lambda=266\text{nm}$ بعد أربع ساعات و $\lambda=266\text{nm}$ بعد 10 ساعات، يجري رسم كل من هذه الطيوف. بأخذ عينات من مزيج التفاعل أثناء إرجاع أكسيد الغرافين وغسلها عدة مرات بالماء المقطر ثم تنقيتها وتحفيفها وحل 0.2g من كل منها بالماء المقطر وتعرضها للأشعة فوق الصوتية مدة عشر دقائق ثم رسم طيفها الإلكتروني.



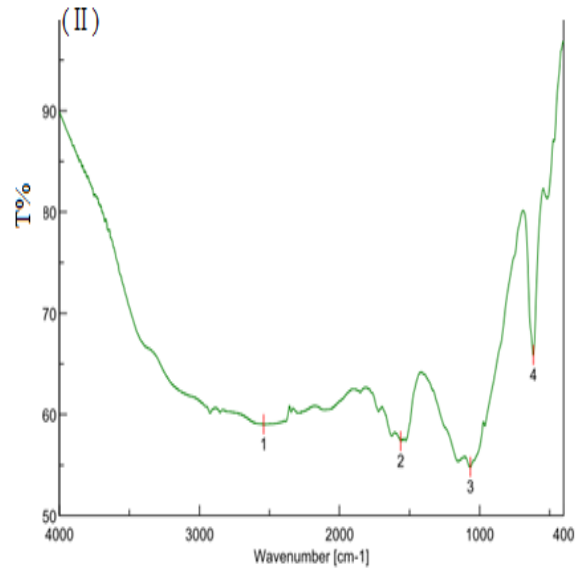
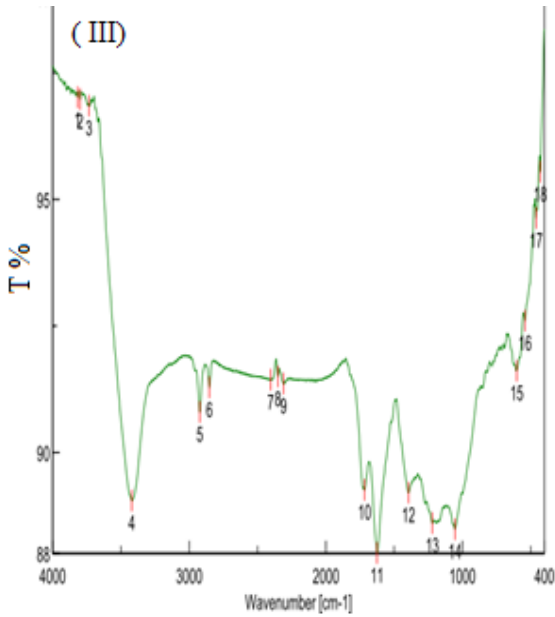
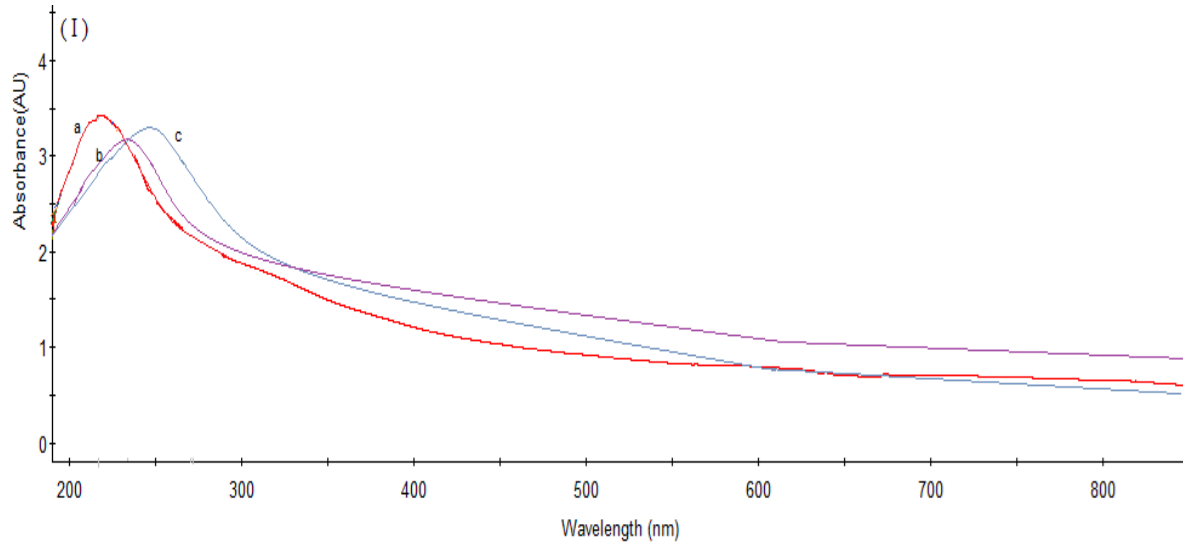
الشكل (5): طيف الامتصاص الإلكتروني للغرافين الأخضر، بتتبع ارجاع أكسيده بإضافة كميات متزايدة من مستخلص ورق الزيتون عند الأطوال الموجية $\lambda=230\text{nm}$ قبل عملية الإرجاع (a) و $\lambda=240\text{nm}$ بإضافة 25 مل من مستخلص ورق الزيتون (b). و $\lambda=251\text{nm}$ بإضافة 30 مل (c) و $\lambda=260\text{nm}$ بإضافة 50 مل من مستخلص ورق الزيتون (d) و $\lambda=261\text{nm}$ بإضافة 100 مل من مستخلص ورق الزيتون (e)

يبين الشكل (6A) تغيرات قيم الامتصاصية مع الزمن بإضافة كميات متزايدة من المادة المرجعة (محلول المستخلص النباتي لورق الزيتون) وبيّن (6B) تغيرات قيم الامتصاصية عند درجات حرارة مختلفة لعملية ارجاع أكسيد الغرافين



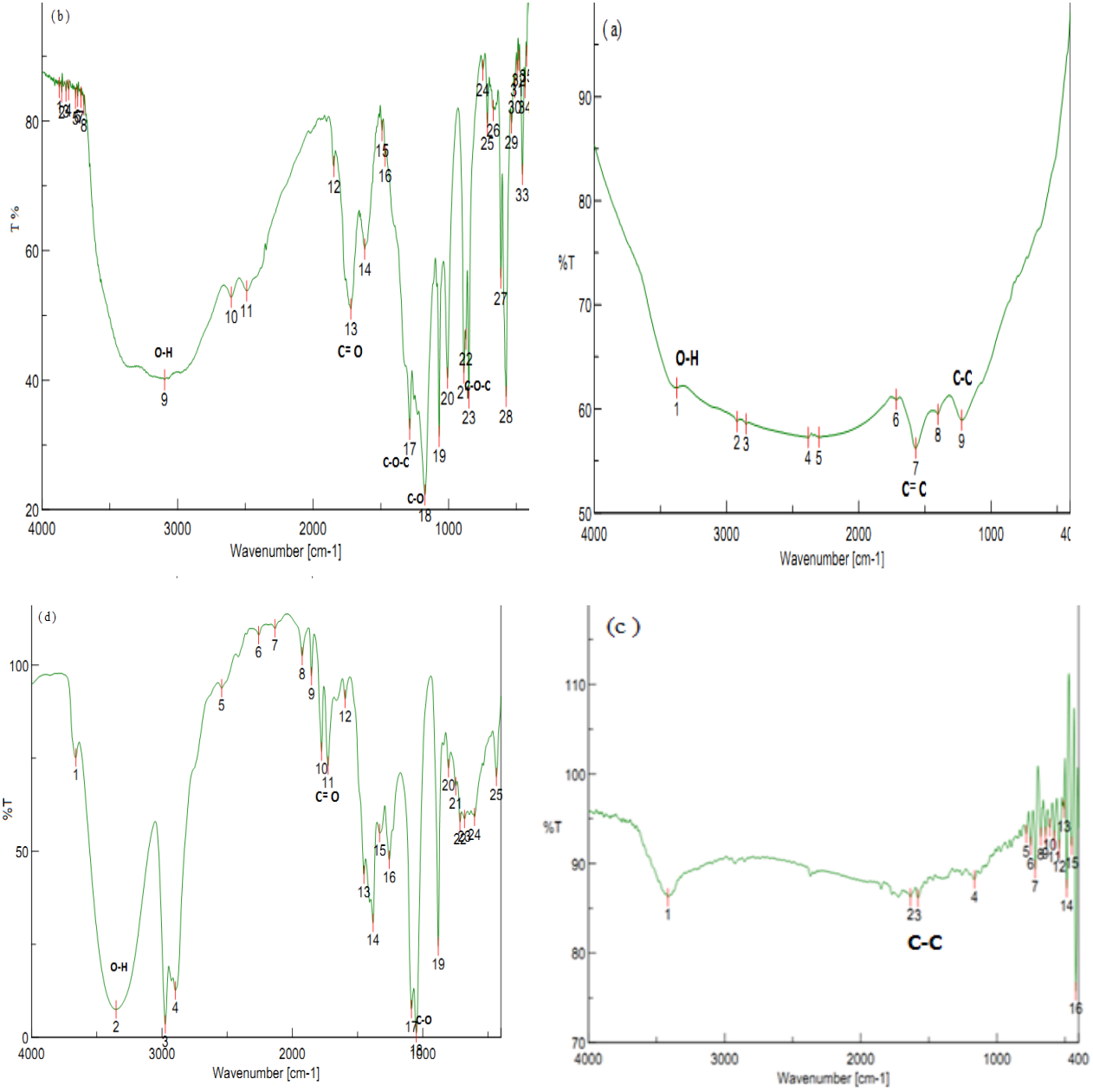
الشكل (6): قيم الامتصاصية بدلالة زمن إرجاع أكسيد الغرافين بمستخلص ورق الزيتون. تأثير كمية المادة المرجعة على امتصاصية الغرافين الناتج عند طول الموجة $\lambda=260\text{nm}$. A تأثير درجة حرارة وسط التفاعل على إرجاع أكسيد الغرافين باستخدام 50 مل من مستخلص ورق الزيتون. B

يبين الشكل (7I) طيف الامتصاص الإلكتروني عند قيمتي pH (2.5,11.5) لإرجاع أكسيد الغرافين وبيّن الشكل (7II, III) طيف FT- IR للغرافين عند قيمتي pH السابقتين.



الشكل (7) I: طيف الامتصاص الإلكتروني عند الأطوال الموجية $\lambda=230\text{nm}$ لإكسيد الغرافين (a) و $\lambda=258\text{nm}$ للغرافين المرجع بمستخلص ورق الزيتون عند pH=2.5 دون أي إضافة (b) و $\lambda=261\text{nm}$ للغرافين المرجع عند قيمة pH=11.5 باستخدام ماءات الأمونيوم المركزة (c).
طيف IR لمحلول الغرافين المرجع بمستخلص ورق الزيتون عند pH=11.5 (II) وعند pH=2.5 (III)

يبين الشكل (8) طيوف تحت الأحمر FT-IR للغرافين المرجع ومشتقاته المتوسطة.



الشكل (8): طيوف FT-IR a: الغرافين الأخضر b: أكسيد الغرافين c: الغرافيت النقي d: أكسيد الغرافيت

المناقشة:

أظهرت طيوف الامتصاص الإلكتروني الشكل (3) قمة امتصاص عند الطول الموجي $\lambda = 235\text{nm}$ لأكسيد الغرافين بلونه الأصفر تتزاح نتيجة عملية إرجاعه بمستخلص ورق الزيتون عند $\text{pH}=10$ باستخدام هيدروكسيد الأمونيوم إلى الطول الموجي $\lambda = 266\text{nm}$ كما لوحظ في بعض الأحيان مزيداً من الانزياح إلى الأحمر $\lambda = 280\text{nm}$ وذلك حسب شروط الإرجاع ومدى إزالة المجموعات الأكسجينية.

بينت طيوف الامتصاص الإلكتروني الشكل (4) ازدياد طول موجة قمة الامتصاص بزيادة زمن إرجاع العينة حيث تساوي قيم انزياحات الأطوال الموجية $\Delta\lambda = [5, 11, 15, 15]\text{nm}$ بزيادة زمن إرجاع أكسيد الغرافين 1 و 3 و 4 و 10 ساعة على التوالي، مما يشير إلى تقدم عملية الإرجاع بزيادة زمن التفاعل.

جرت كذلك متابعة انزياح الأطوال الموجية لقمة الامتصاص الإلكتروني بدلالة المادة المرجعة، وبلغ طول الموجة $\lambda = 230\text{nm}$ لأكسيد الغرافين قبل إرجاعه و $\lambda = 240\text{nm}$ بعد إرجاعه بإضافة 25 مل من مستخلص ورق الزيتون و $\lambda = 251\text{nm}$ بإضافة 30 مل من المادة المرجعة و $\lambda = 260\text{nm}$ بإضافة 50 مل من المرجع و $\lambda = 261\text{nm}$ بإضافة 100 مل من مستخلص ورق الزيتون عند قيم $\text{pH}=10$. لتوافق الكمية 50 مل المقدار الأمثل لإرجاع 2 غرام من أكسيد الغرافين الشكل (5). [31][120,121]

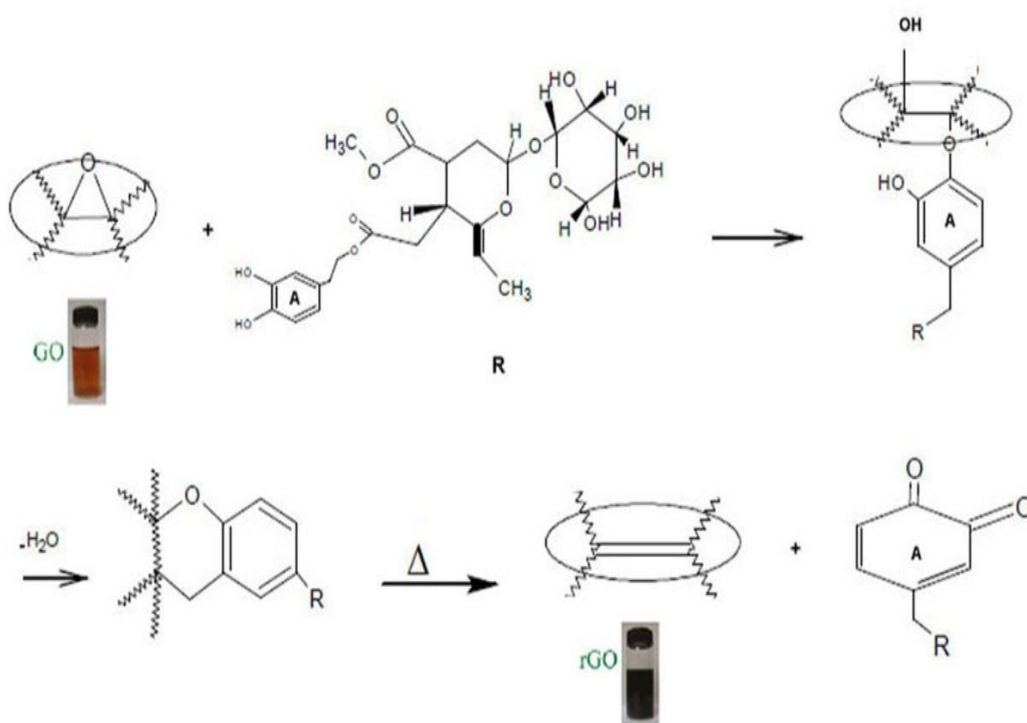
لوحظ انزياح طول موجة الامتصاص الأعظمي للغرافين المرجع بالمستخلص النباتي من 235nm لأكسيد الغرافين إلى 258nm عند قيمة $\text{pH}=2$ مقارنة مع انزياحه إلى طول الموجة 260nm في الأوساط القلوية $\text{pH}=10$ باستخدام هيدروكسيد الأمونيوم وهذا ما أكدت عليه طيوف تحت الأحمر إذ يلاحظ وجود عدد من عصابات الامتصاص للمجموعات الأكسجينية في المنتج المرجع في أوساط حامضية مما يشير إلى عدم اكتمال إرجاع أكسيده مقارنة مع طيف العينة المرجعة في الوسط القلوي الشكل (7).

بين البياني (6B) أن إرجاع أكسيد الغرافين يحتاج إلى درجة حرارة عالية لنجاح تفكك المجموعات الأكسجينية وإتمام إرجاع أكسيد الغرافين لتوافق درجة الحرارة 95°C قيمة الامتصاص الأعظمي للغرافين المتشكل بعد ست ساعات ثم ثبات في قيم الامتصاصية مع تقدم زمن التفاعل.

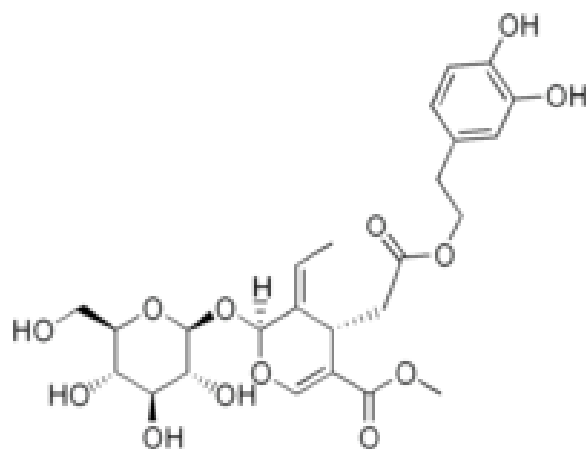
جرى متابعة عملية ارجاع أكسيد الغرافين المقترحة إلى الغرافين الأخضر بمستخلص ورق الزيتون بتتبع إزالة مجموعاته الأكسجينية برسم أطياف تحت الأحمر لعينات أكسيد الغرافين المرجع بمستخلص ورق الزيتون وكذلك للغرافيت وأكسيده وأكسيد الغرافين. بين طيف أكسيد الغرافيت وأكسيد الغرافين امتصاصيات عند الأعداد الموجية 1720cm^{-1} تعود إلى مجموعات الكربونيل C=O و 1290cm^{-1} تعود إلى مجموعات الإيبوكسي C-O-C و 1188cm^{-1} مما يشير إلى وجود مجموعات الكوكسي و كربوكسيل C-O و 3400cm^{-1} نتيجة اهتزاز O-H. ظهرت قمة امتصاص جديدة عند العدد الموجي 1635cm^{-1} في الغرافين الأخضر نتيجة اهتزاز الهيكل الكربوني C=C الشكل (8).

[28][122,123]

يمكن تلخيص تفاعلات ارجاع أكسيد الغرافين بمستخلص ورق الزيتون بشكل ترسمي على النحو التالي:



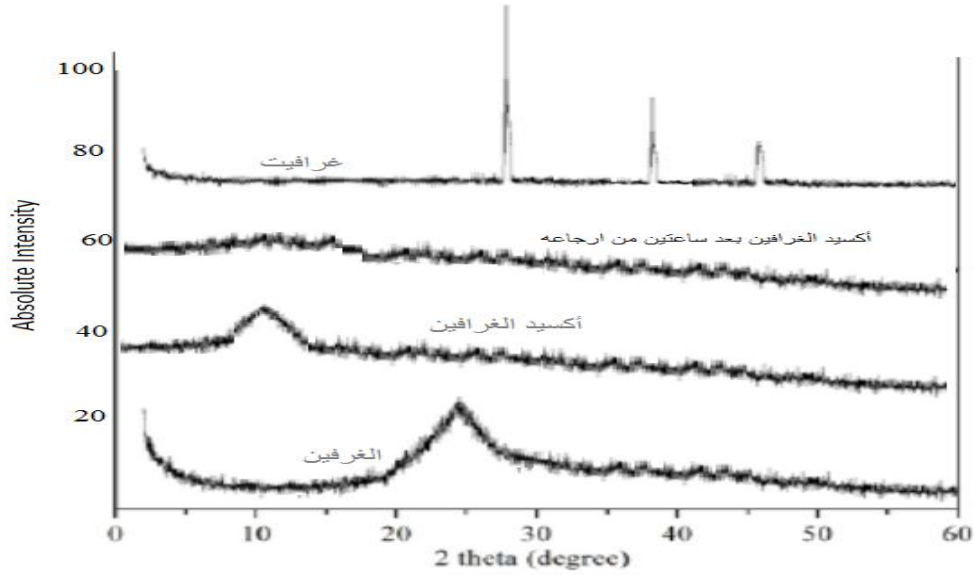
يبدو بوضوح المحتوى الغني من مجموعات (OH) في أهم المركبات الفعالة في المستخلص المائي للورق الجاف، يأتي في طليعة هذه المركبات (الأوليوروبين)، الذي يمثل الشكل التالي صيغته الكيميائية [124]



البنية الكيميائية للاوليوروبين

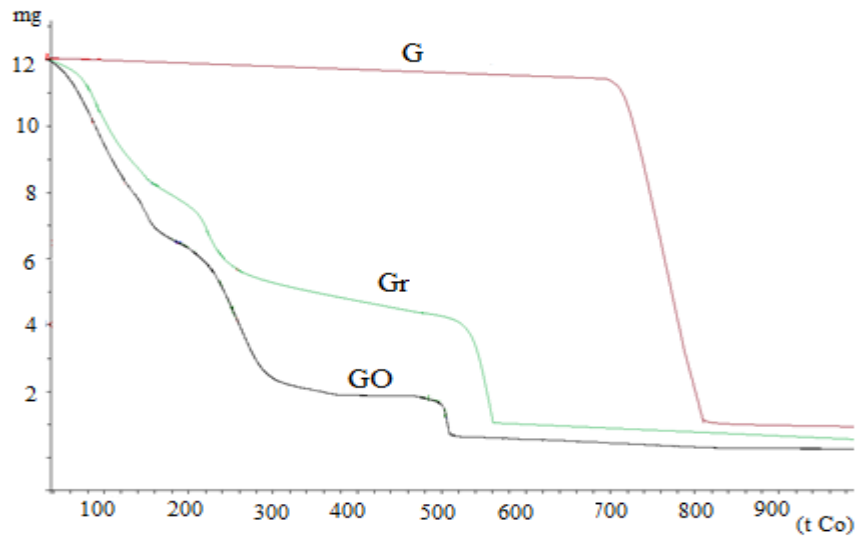
حيث تبرز بوضوح مجموعات OH في هذا المركب وأقرانه (Apigenine-7-O-glucoside و Luteolin-7-O-glucoside و Quercetin و Quercetin و ligstroside و verbascoside) وهي المجموعات التي تقوم بعملية الارجاع هنا.[125]

عينت بنية كل من الغرافيت وأكسيده والغرافين برسم طيف XRD لكل منها مع تعيين المسافة الفاصلة بين طبقات كل منهما.



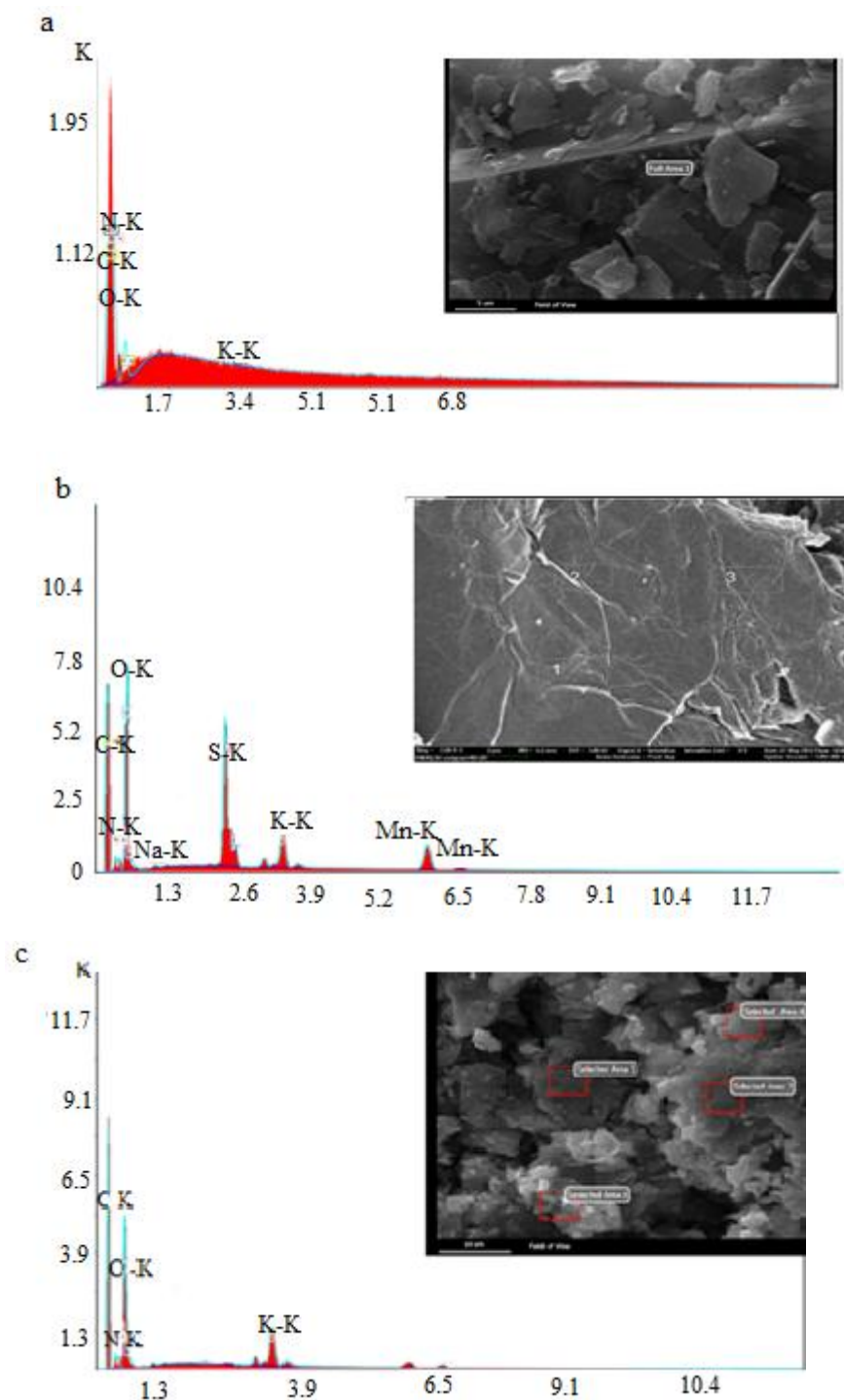
الشكل (9): خطوط انعراج الـ XRD لمسحوق الغرافيت النقي وأكسيد الغرافين وطيف أكسيد الغرافين بعد ساعتين من ارجاعه والغرافين الأخضر بعد انتهاء عملية ارجاعه.

جرى التحقق من الثبات الحراري لمسحوق الغرافين الأخضر وأكسيده والغرافيت برسم منحنيات التحليل الحراري الثقالي لكل منها.



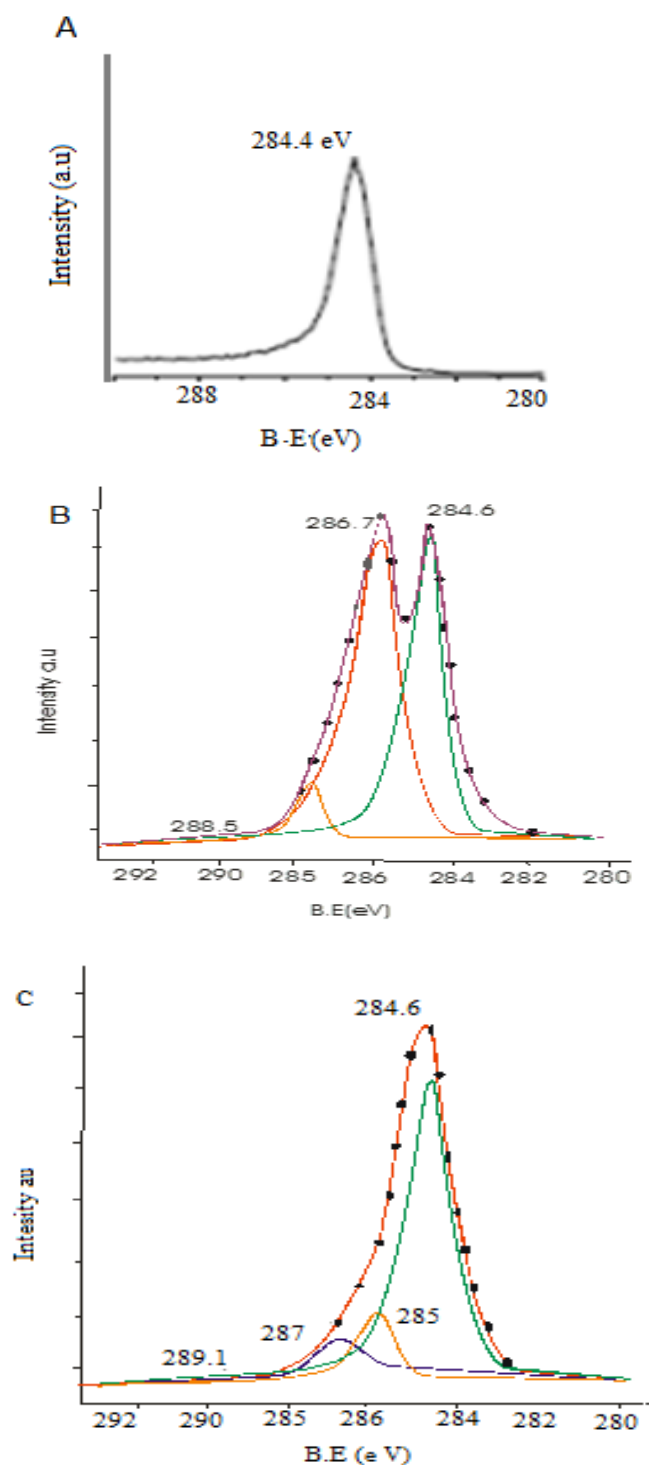
الشكل (10): منحنيات التحليل الحراري الثقالي TGA لعينة من مسحوق الغرافين الأخضر وأكسيده والغرافيت النقي.

عين التركيب العنصري للغرافين بالطريقة الخضراء باستخدام المرجع من مستخلص ورق الزيتون وأكسيده والغرافيت بالتحليل بـ EDX.



الشكل (11): طيف الـ EDX وصورة الـ SEM. a. الغرافيت. b. أكسيد الغرافين. c. غرافين

عين التركيب العنصري بالتحليل طيوف الإلكترونات الضوئية لأشعة أكس XPS لكل من G وGO وGr:



الشكل (12): طيوف XPS A: مسحوق الغرافيت النقي B: مسحوق أكسيد الغرافين C: مسحوق الغرافين

المناقشة:

بينت طيوف الـ XRD لمسحوق الغرافين الأخضر ومشتقاته البدائية قمم امتصاص حادة عند 26.6° مسؤولة عن مسافة بين الطبقات تساوي 0.338nm لمسحوق الغرافيت، تنزاح هذه القيمة إلى زاوية أقل لتعطي انعراج عند الزاوية 9.92° تشير إلى مسافة بين الطبقات تبلغ 0.92nm تزيد هذه القيمة حسب شروط العمل وعدد المجموعات الأكسجينية التي تفصل بين طبقات أكسيد الغرافين، وتختفي هذه القمة نتيجة عملية إرجاعه لتظهر قمة امتصاص عريضة عند 24.5° مما يشير إلى تناقص المسافة بين طبقات أكسيد الغرافين إلى أن تصبح 0.312nm نتيجة إزالة المجموعات الأكسجينية بإرجاعها بمستخلص ورق الزيتون. الشكل (9). [126,127]

درس الثبات الحراري لمسحوق الغرافين الأخضر بـ DTG بالمقارنة بالثبات الحراري لأكسيد الغرافين والغرافيت النقي. بين أكسيد الغرافين خسارة في وزنه بنسبة 31.1% عند درجة حرارة أقل من 100°C و 14.67% عند 150°C و 39.4% عند درجة حرارة 260°C . يعزى ذلك لنزع الأكسجين من مجموعاته الوظيفية على شكل بخار ماء وغازات CO و CO_2 . مقارنة مع الغرافين الذي أظهر ثبات حراري مرتفع حيث فقد نسبة 16.9% من وزنه عند 150°C و 28.4% عند 240°C تعود هذه الخسارة في الغرافين الأخضر إلى تفسخ ما تبقى من الحلقات الفينولية الممتزة على حواف طبقات الغرافين أظهر الغرافيت النقي تفككاً حرارياً عند الدرجة 700°C نتيجة انهيار الهيكل الكربوني للغرافيت الشكل (10). [120,128]

أظهرت طيوف EDX نوع العناصر الموجودة ونسبتها في كل من الغرافين الأخضر وأكسيده والغرافيت النقي. بين طيف EDX للغرافين المرجع بطريقة خضراء إلى أن النسبة المئوية الوزنية للكربون 85.2% ونسبته المئوية الذرية 85.02% عند قيمة الطاقة (0.277Kev) يليه الأكسجين بقيمة نسبة مئوية وزنية 12% ونسبة مئوية ذرية 11.98% عند قيمة الطاقة (0.525Kev). فضلاً عن وجود آثار ضئيلة من K والأزوت تتراوح نسبتها المئوية الوزنية $1-1.8\%$ الشكل (11c).

يبين الجدول التالي النسب المئوية الوزنية الذرية للعناصر الموجودة في عينة من الغرافين المحضر بالإرجاع بمستخلص ورق الزيتون

المنطقة 4-		المنطقة 3-		المنطقة 2-		المنطقة 1-		العنصر
النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	
83.29	81.4	83.77	85.64	86.98	87.4	85.02	85.2	C K
13.13	10.3	13.1	11.26	12.02	11.4	11.98	12	O K
2.38	3.9	2.03	2			2.99	1.8	K K
1.2	4.4	1.1	1.1	1	1.2	1.01	1	N K

الجدول 1-النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة من الغرافين Gr أظهر طيف EDX لأكسيد الغرافين أن النسبة المئوية الوزنية للكربون تناقصت إلى 40% ونسبته المئوية الذرية 41.03% عند قيمة الطاقة (0.277Kev) ليزداد الأكسجين إلى نسبة مئوية وزنية 52% ونسبة مئوية ذرية 51% عند قيمة الطاقة (0.525 Kev). إضافة لوجود أثار ضئيلة من Mn وK وNa وS شوائب في العينة تتراوح نسبها بين 0.4% - 2.17 الشكل (11b) [129]

يبين الجدول النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة من أكسيد الغرافين المحضر بطريقة Hummer

منطقة 4-		منطقة 3-		منطقة 2-		منطقة 1-		العنصر
النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية	النسبة المئوية الوزنية	
41.19	40.31	43.44	45.74	42.98	41	41.03	40	C K
50	50.7	51.8	50.24	51.84	54	51	52	O K
3.18	2.13	1.1	0.11			1.93	1.81	N K
0.74	1.95					0.35	0.44	Na K
1.71	1.99	1.25	1.01	2.13	2.1	1.37	1.63	S K
1.13	1.74	1.03	2			2.29	2.09	K K
2.05	1.18	1.38	0.9	3.05	2.9	2.03	2.03	Mn K

الجدول 2-النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة من أكسيد الغرافين مقارنة مع طيف الغرافيت النقي الذي تساوي فيه النسبة المئوية الوزنية للكربون 89% إضافة لوجود النتروجين والفلور والبوتاسيوم بكميات قليلة تتراوح بين 0.04% حتى 5% الشكل (11a).

يبين الجدول التالي النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة الغرافيت

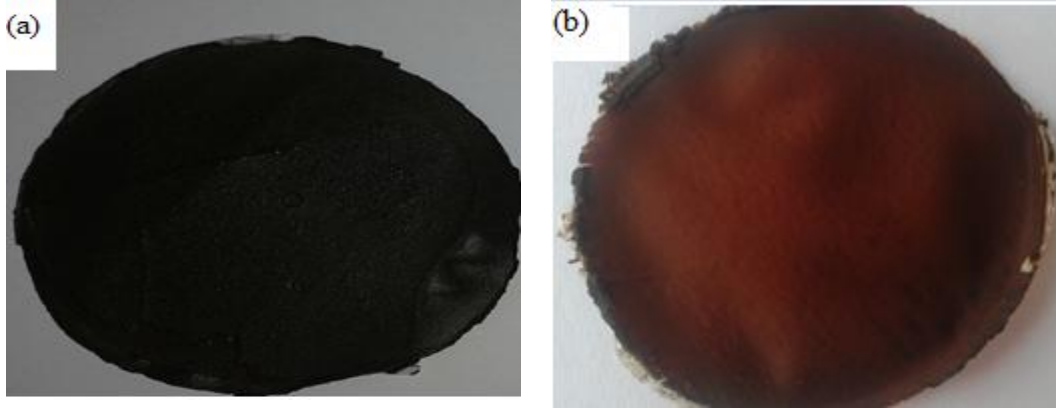
العنصر	النسبة المئوية الوزنية	النسبة المئوية الذرية
C K	89.01	88.99
N K	9	7.49
F K	1.94	3.48
K K	0.05	0.04

الجدول-3-النسب المئوية الوزنية والذرية للعناصر الموجودة في عينة الغرافيت

أكدت طيوف الـ XPS نجاح عملية ارجاع أكسيد الغرافين وإزالة المجموعات الأكسجينية التي توجد فيه باستعمال مستخلص ورق الزيتون، حيث كانت نسبة الكربون في أكسيد الغرافين 51% والأكسجين 49% لتتناقص نسبة الأكسجين الى 17% في الغرافين وتزداد نسبة الكربون SP^2 إلى 83%. يظهر الغرافيت قمة حادة عند 284.3 eV تشير إلى ذرات الكربون SP^2 .

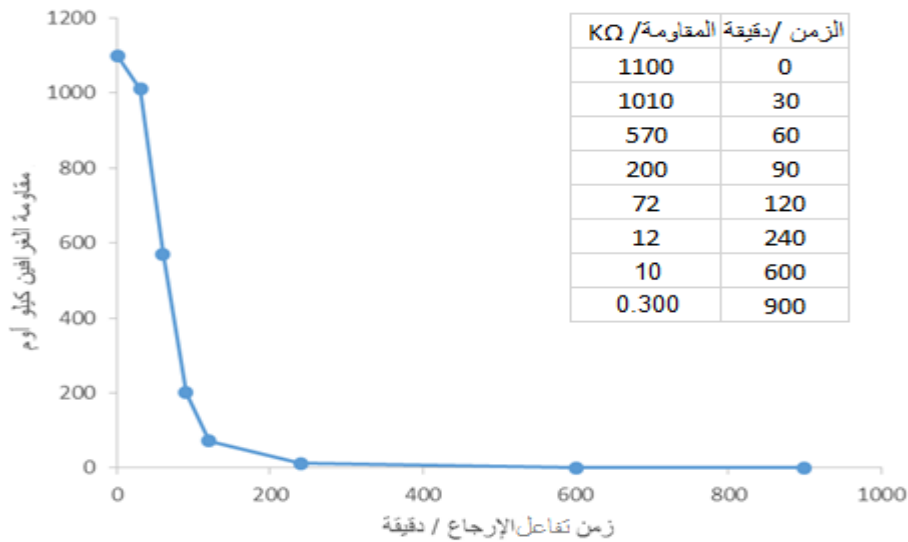
أظهر طيف أكسيد الغرافين وجود أربع قمم تعود إلى حالات مختلفة لأكسدة الكربون C1s. في الحلقات الكربونية عند 284.6 eV لـ C-C, C=C و الكربون المرتبط مع الأكسجين C-O عند 286 eV وكربون الكربونيل 287.8 eV وكربون الكربوكسيل عند 289eV. يحتوي الغرافين المرجع مكونات أكسيد الغرافين نفسها مع قمم بشدات أقل مما يشير إلى إزالة المجموعات الأكسجينية. الشكل (12). [28,127]

تحضير ورقتين من الغرافين الأخضر وأكسيده: حضرت ورقتان رقيقتان ناقلتان من مسحوق الغرافين الأخضر وأكسيده بترشيح معلق كل منهما عبر أغشية ترشيح سليولوزية مسامية بأبعاد $0.44\mu\text{m}$ تحت الخلاء ثم تجفيفهما عند درجة الحرارة 80°C ثم الاحتفاظ بهما في مجفف فوق السيلكاجيل.



الشكل (13): صورتان فوتوغرافيتان لورقة من الغرافين الأخضر بمقاومة سطحية وسطية 350Ω (a) ثم لورقة من أكسيد الغرافين بمقاومة سطحية وسطية $25\text{K}\Omega$ (b).

خواص الناقلية الالكترونية لمسحوق الغرافين: قيست مقاومة الغرافين المحضر بإرجاع أكسيده بمستخلص ورق الزيتون (بالربط الثنائي) في فترات زمنية متتالية من تقدم تفاعل الارجاع.

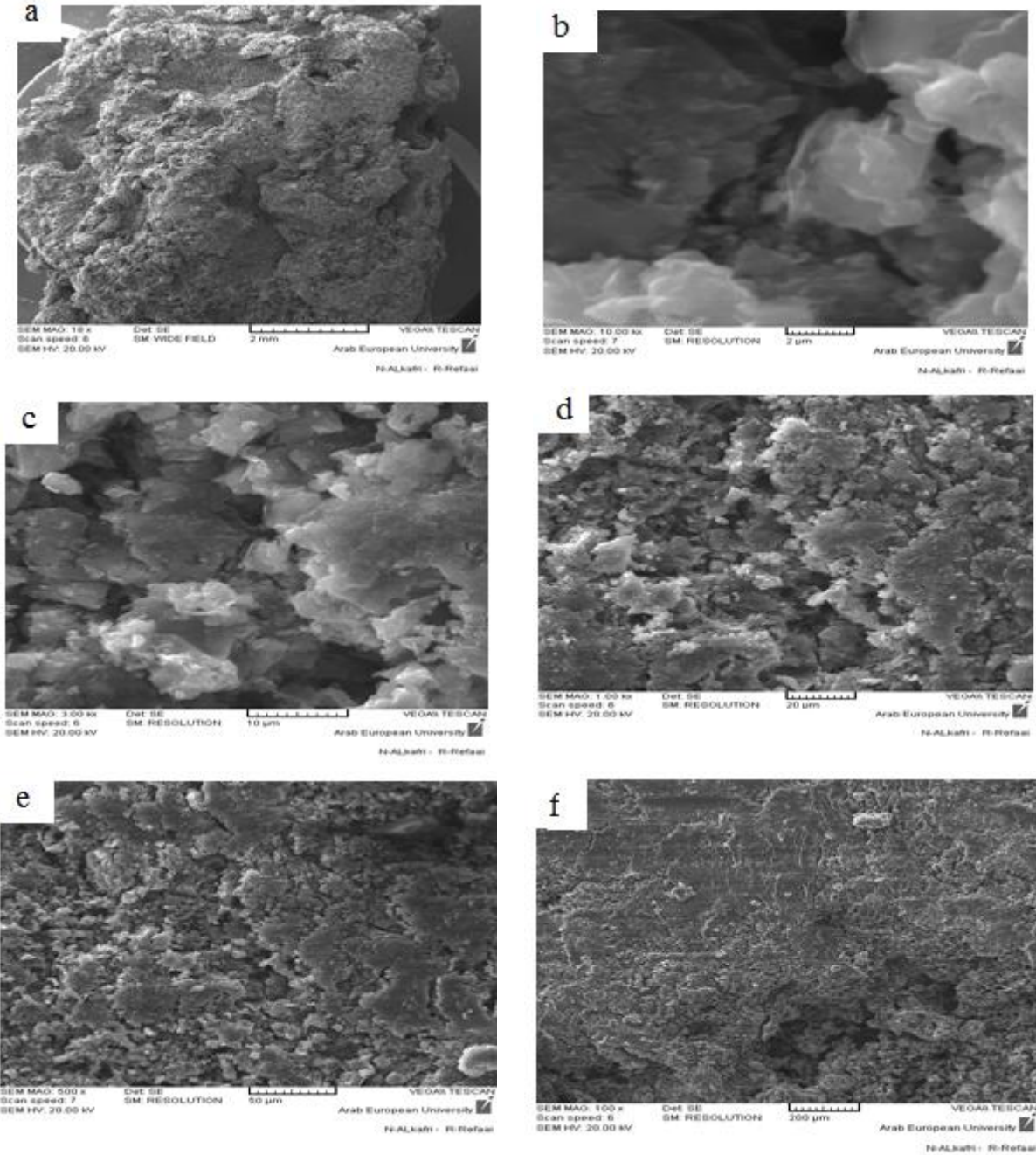


الشكل (14): مقاومة الغرافين بدلالة زمن ارجاعه بمستخلص ورق الزيتون

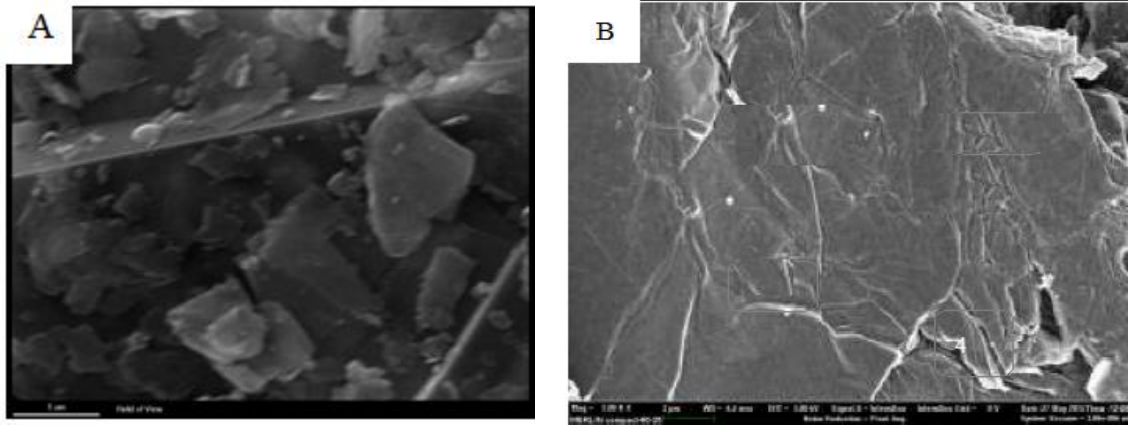
جرى التحقق من الخواص الكهربائية للغرافين الأخضر وأكسيده بتحضير ورقتين رقيقتين بترشيح محلوليهما المائيين عبر غشائين سليلوزيين بأبعاد $0.44 \mu\text{m}$ تحت الخلاء ثم قيست مقاومة كل منهما بطريقة الربط الرباعي. تمتاز ورقة أكسيد الغرافين بناقلية منخفضة 404Scm^{-1} (مقاومة عالية) تصل إلى $25 \text{K}\Omega$ وThickness 0.99nm ، وفقاً لنتائج الـ XRD يعود السبب في انخفاض ناقلية أكسيد الغرافين إلى ارتفاع نسبة ذرات الكربون بالتهجين sp^3 ، والتي تعيق حركة حوامل الشحنة بين ذرات الكربون ذات التهجين SP^2 . لكن تبلغ القيمة الوسطية لمقاومة الغرافين الأخضر $300 \sim 350 \Omega$ بThickness 0.33nm وناقلية تبلغ $(367647.0 \text{Scm}^{-1})$ الشكل (13).

يبين الشكل تناقص مقاومة الغرافين من $1100 \text{K}\Omega$ لأكسيده إلى 300Ω بعد زمن ارجاع 15 ساعة الشكل (14).

رسمت الصور الطبوغرافية (SEM) للغرافين المحضر وأكسيده والغرافيت كما يبين الشكلان (15, 16).



الشكل (15) صور SEM لعينة من الغرافين المرجع بالطريقة الخضراء (بمستخلص ورق الزيتون) بتكبيرات مختلفة (a,b,c,d,e,f)



الشكل (16): SEM لعينة من مسحوق الغرافيت النقي A وأكسيد الغرافين B.

جرى تتبع البنية الصفيحية للغرافين الأخضر بأخذ صور الـ SEM له بتكبيرات متزايدة بدء من 2mm والتي أظهرت صورة على شكل مسحوق مبعثر للمادة المحضرة لتبدأ شرائح الغرافين المتكدسة والمفردة بالوضوح مع زيادة تكبير الصورة الى 200µm. مقارنة مع صورة الغرافيت التي ظهرت على شكل صفائح متكدسة دون حدود واضحة بينها. بينت صورة SEM لأكسيد الغرافين بنية على شكل صفحة واحدة متلاصقة نتيجة للطبيعة الصمغية لها الشكل (15,16). [130, 131].

تحضير أفلام من الغرافين الأخضر على ركازات من الزجاج العادي و ال ITO.

حضرت شرائح الزجاج الناقل (ITO) بأبعاد (0.3x2 cm) يغسلها بمحلول تنظيف منزلي عادي ثم بالماء الوفير ثم بالكحول الإيتيلي ثم بالماء المقطر ثم جففت في الهواء للاستخدام اللاحق.

حضرت شرائح الزجاج العادي بأبعاد (0.2x 2 cm) بنقعها في مزيج من سلفوكروميك (المحضر بإذابة 5 غرام من ثنائي كرومات البوتاسيوم في 50 مل حمض كبريت مركز وتحريكه بلطف حتى ذوبانه تماماً) خمس ساعات ثم غسلها بمحلول تنظيف منزلي عادي ثم بالماء الوفير ثم بالكحول الإيتيلي ثم بالماء المقطر ثم جففت في الهواء للاستخدام اللاحق.

حضر محلول الغرافين الأخضر بحل 0.5 غرام منه في 20مل ماء مقطر وحرك بالأمواف فوق الصوتية لمدة عشر دقائق، ثم حضرت العينة نفسها في مذيب من ثنائي ميثيل فورما ميد و مذيب من الكحول الإيتيلي.

حضر محلول أكسيد الغرافين إذابة 0.5 غرام منه في 20مل ماء مقطر وحرك بالأمواف فوق الصوتية لمدة عشر دقائق.

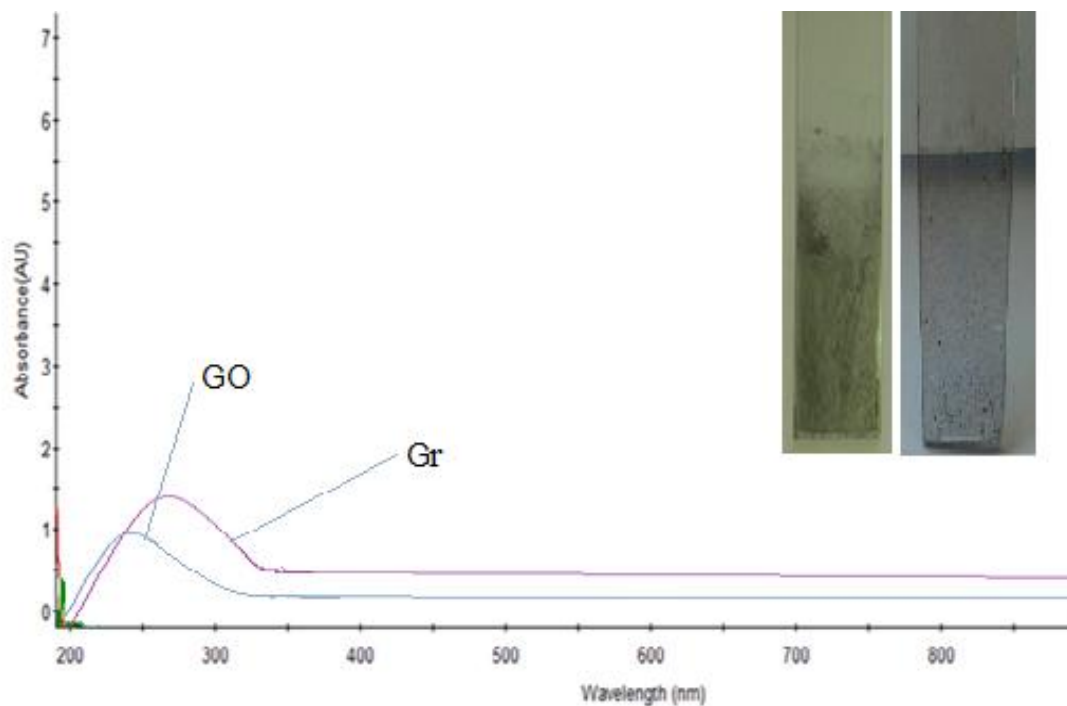
تحضير أفلام الغرافين وأكسيد الغرافين:

جرى ترسيب أفلام الغرافين بطريقتين 1-بغمس الركازات مباشرة في محلول الترسيب (المكون من 0.5/20ml ماء مقطر) مدة محددة ثم نزعها وتركها لتجف مدة ربع ساعة عند درجة الحرارة 50C° (طريقة غمس-تجفيف) تعطي هذه العملية طبقة واحدة وتكرر لترسيب عدة طبقات (طريقة طبقة فطبقة). 2- أو بوضع قطرة من محلول الغرافين الأخضر برأس ممص على شريحة الزجاج ثم فرداها بلطف بشفرة حادة على وجه الركازة وتركها لتجف (طريقة مبضع الجراح) يرمز للفلم المحضر زمن Gr يشير الرقم أسفل الرمز إلى زمن غمس الفلم في محلول الترسيب.

حضرت أفلام أكسيد الغرافين بغمس ركازات ال ITO أو الزجاج العادي في محلول ال GO فترة من الزمن ثم نزعت وجففت عند الدرجة 30C° أو في درجة حرارة المخبر يرمز لأفلام أكسيد الغرافين المحضرة عند هذه الشروط زمن GO.

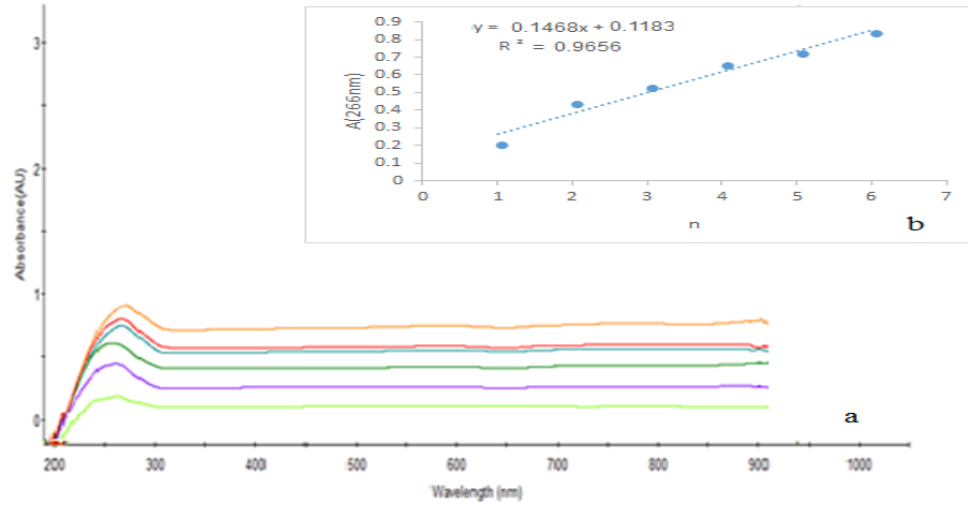
النتائج:

رسمت طيوف الامتصاص الإلكتروني لأفلام الجرافين وأكسيده على ركازات من ITO والزجاج العادي عند شروط مختلفة:

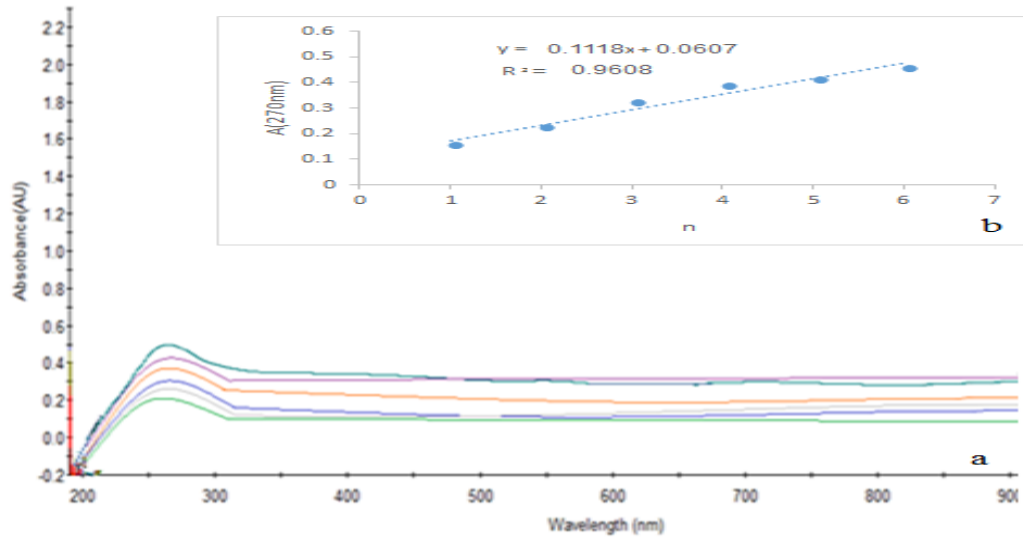


الشكل (17): طيف الامتصاص الإلكتروني لفلمين من الجرافين الأخضر عند طول الموجة $\lambda=266\text{nm}$ و أكسيد الجرافين عند $\lambda=238\text{nm}$ على شريحتي زجاج ناقل ITO من محلوله المحضر في (0.5/20ml) في ثنائي مثيل فورماميد (DMF).

رسبت سلسلة من أفلام الغرافين الأخضر على ركازات من الـ ITO والزجاج العادي بطريقة طبقة فطبقة:

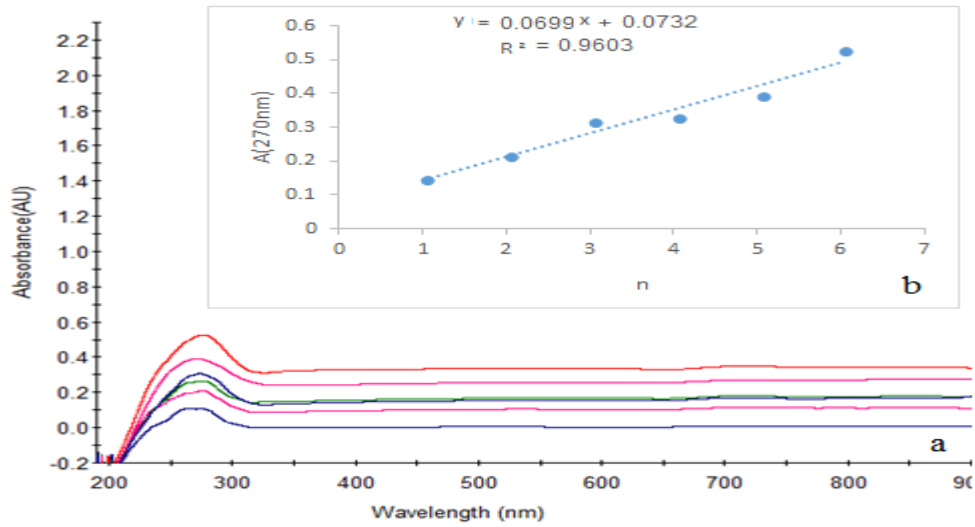


الشكل (18): طيوف الامتصاص الإلكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين الأخضر المحضرة بطريقة طبقة فطبقة على شريحة زجاج ناقلة $\infty M\Omega$ بغمسها في معلق الغرافين ($0.5g/20mL$ في الكحول الإيثيلي) زمن كل غمسه دقيقة a: المنحني المعياري لامتصاصية فلم الغرافين الأخضر بدلالة عدد الطبقات عند $266nm$ (b)، مقاومة الفلم المرسب $1K \Omega$.

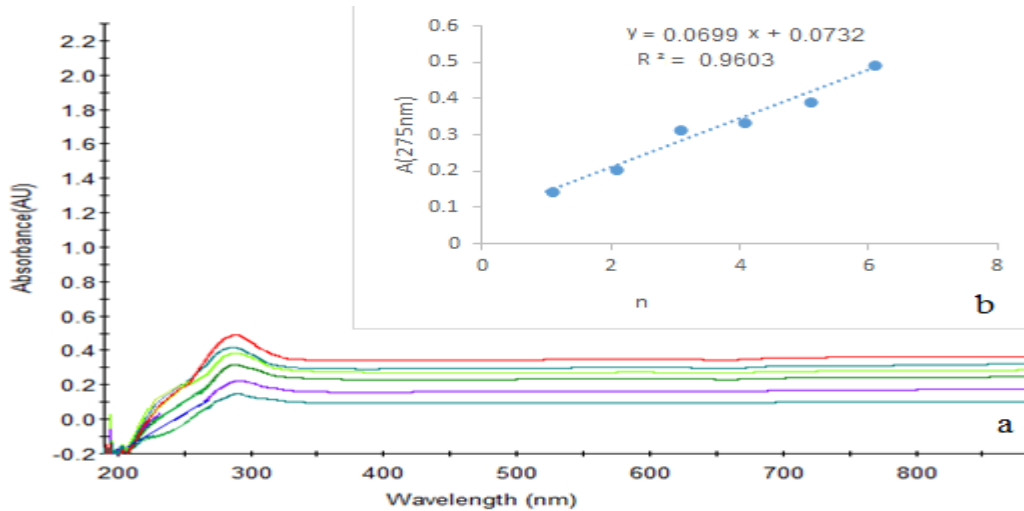


الشكل (19): طيوف الامتصاص الإلكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين محضرة بطريقة طبقة فطبقة على شريحة زجاج ناقلة بالغمس في معلقه $0.5g/20mL$ في DMF (a) منحني معياري امتصاصية فلم الغرافين الأخضر بدلالة عدد مرات غمسه في محلول الترسيب عند $270nm$ ، مقاومة الفلم المرسب 1950Ω (b)

ترسيب الغرافين على الزجاج العادي بطريقة طبقة طبقة:

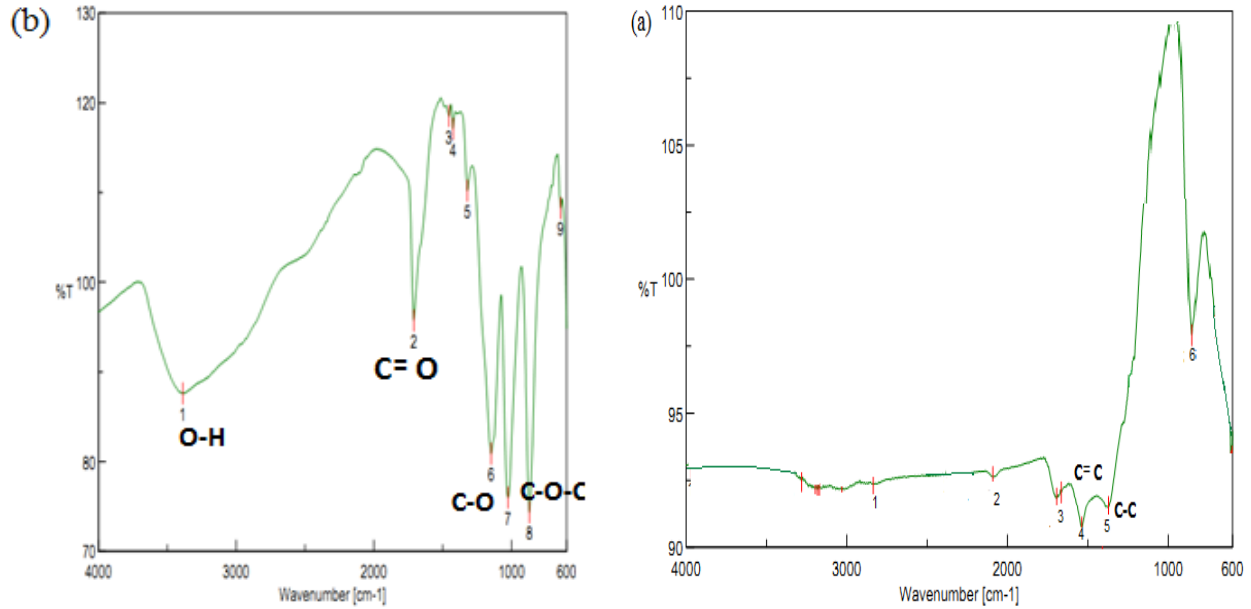


الشكل (20): طيوف الامتصاص الإلكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين الأخضر محضرة بطريقة الغمس المتتالي (طبقة طبقة) على شريحة زجاج عادي من معلقه 0.5g/20mL في الكحول الإيثيلي المنحني المعياري لامتصاصية فلم الغرافين الأخضر بدلالة عدد الطبقات زمن ترسيب كل طبقة دقيقة عند 270nm b ، مقاومة الفلم المرسب 1KΩ.



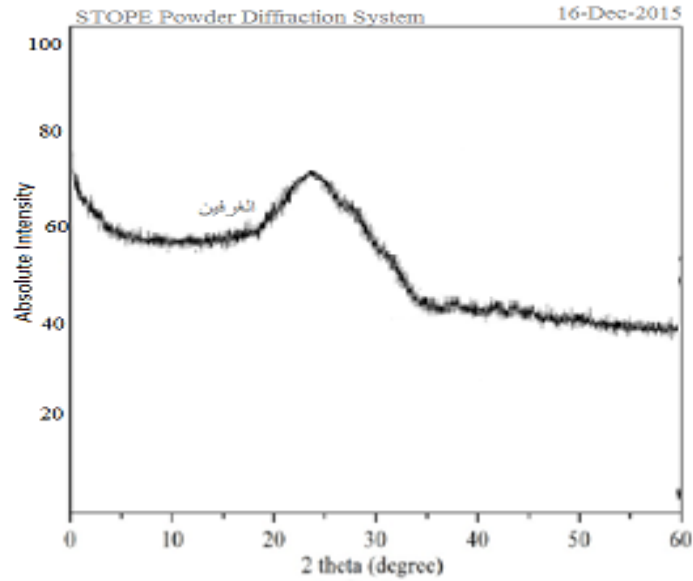
الشكل (21): طيوف الامتصاص الإلكتروني لسلسلة من أفلام الغرافين محضرة طبقة طبقة بغمس شريحة زجاج عادي في معلقه 0.5g/20mL في ثنائي ميتل فورماميد a. المنحني المعياري لامتصاصية فلم الغرافين الأخضر بدلالة الطبقات زمن غمس كل طبقة دقيقة واحدة عند 275nm (b) ، بلغت مقاومة الفلم المرسب على الركازة 11K Ω

شخصت أفلام الغرافين المحضرة هنا بطرائق عديدة منها رسم طيف IR لها .



الشكل (22): طيف FT-IR . فلم الغرافين الأخضر (a). فلم أكسيد الغرافين (b)، مرسبين على شريحتين من الزجاج العادي من معلقيهما المائين 0.5g/20mL

وكذلك وصفت الأفلام برسم طيف XRD لها.



الشكل(23): خطوط انعراج XRD لفلم من الغرافين الأخضر مرسب على شريحة زجاج عادي بزمان غمس خمس دقائق من معلقه المائي 0.5/20mL

أظهرت طيوف الامتصاص الإلكتروني لأفلام الغرافين الأخضر قمة امتصاص عند الطول الموجي 266nm تنزاح زيادة أو نقصاناً تبعاً لمقدار إزالة المجموعات الأكسجينية من طبقاته إبان الغمس المتتالي لركازة الزجاج العادي أو الزجاج الناقل في معلق الغرافين الأخضر المحضر في مذيبات مختلفة من الماء والكحول الإيثيلي و ثنائي ميثيل فوما ميد جرى القياس الطيفي بتهيئة الشريحة بشكل شاقولي في حجرة القياس في المطياف باستخدام ركازة نظيفة كشاهد.

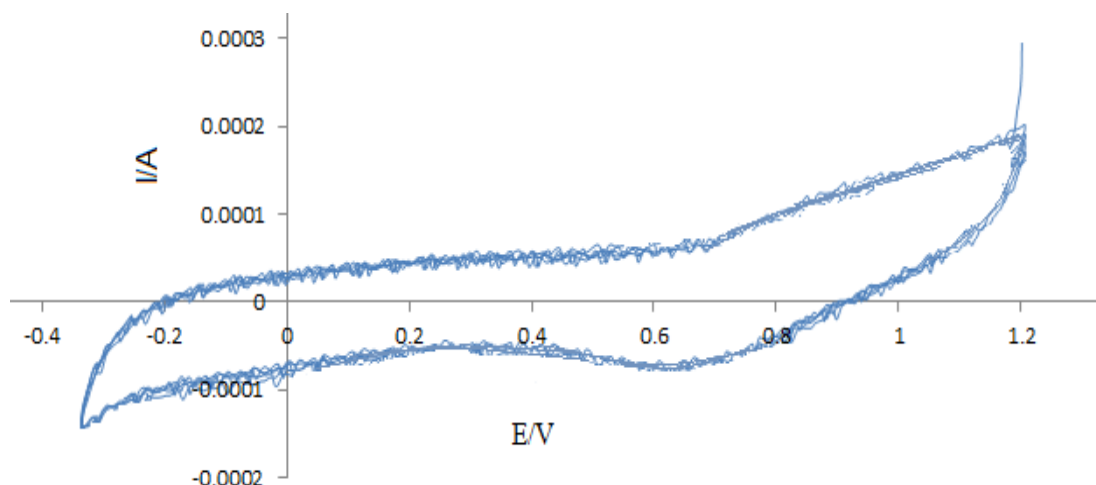
دلت المنحنيات المعيارية لتغيرات الامتصاصية مع الزمن الأشكال (17,18,19,20,21) على الترسيب المنتظم لطبقات الغرافين على ركازات الزجاج إلى ثخانة معينة ثم تتناقص الامتصاصية بعد ذلك نتيجة بدء تساقط الفلم بسبب زيادة ثخافته وتناقص قوى ارتباط الفلم مع سطح الركازة. [34,132]

أكدت طيوف FT-IR للأفلام المحضرة من أكسيد الغرافين والغرافين الأخضر على ركازات من الزجاج العادي نجاح ترسيب كل منهما على شكل أفلام رقيقة.

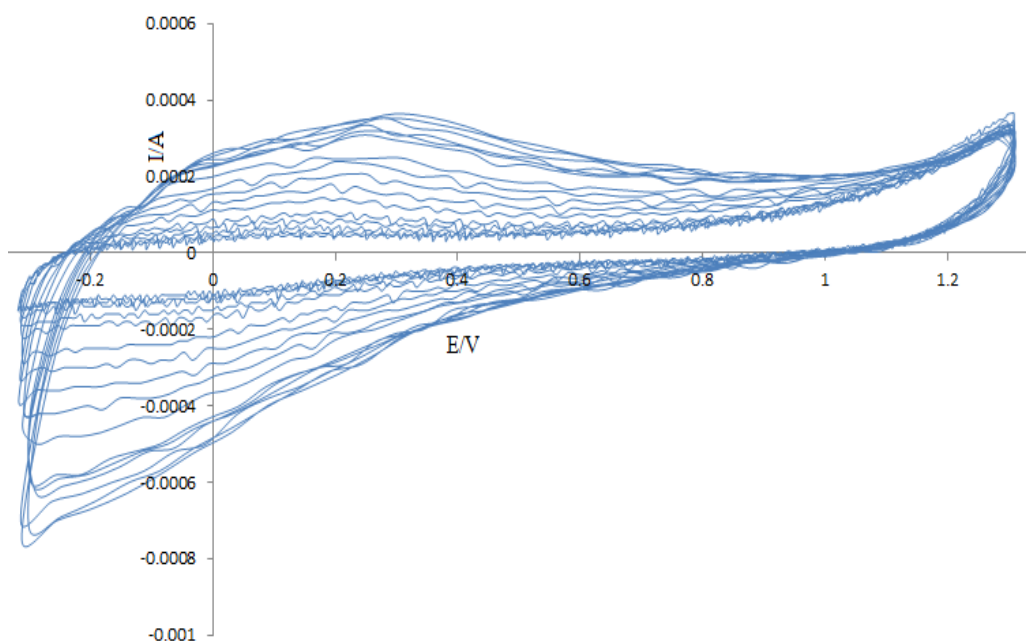
بين طيف أكسيد الغرافين امتصاصيات عند الأعداد الموجية 1720cm^{-1} تعود إلى مجموعات الكربونيل C=O و 1290cm^{-1} تعود إلى مجموعات الإيبوكسي C-O-C و 1188cm^{-1} مما يشير إلى وجود مجموعات C-O و 3400cm^{-1} نتيجة اهتزاز OH . الشكل (22).

بين طيف فلم الغرافين الأخضر المرسب على شريحة زجاج عادي انخفاض شدة جميع الامتصاصات التي تشير إلى وجود المجموعات الأكسجينية ظهرت قمة امتصاص جديدة عند العدد الموجي 1635 cm^{-1} و أحياناً عند 1535cm^{-1} في الغرافين الأخضر نتيجة اهتزاز الهيكل الكربوني C=C . الشكل (22).

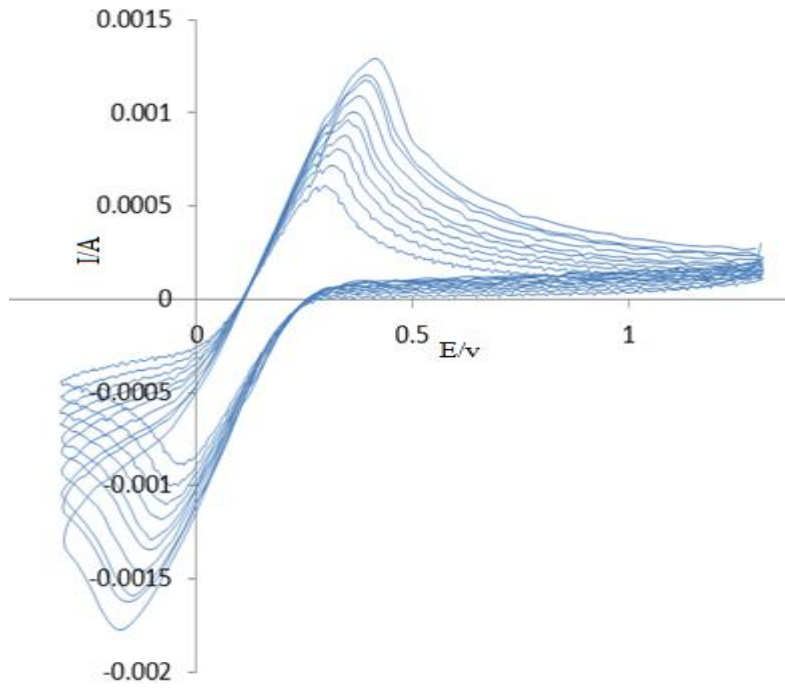
جرى تتبع الفعالية الكهربائية لأفلام الغرافين المرسبة على إلكترود من ITO برسم فولتاموغرامها الحلقى في كهربيته من 0.1MKCl ومجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.2V$ كما يبين الشكلان (24,25).



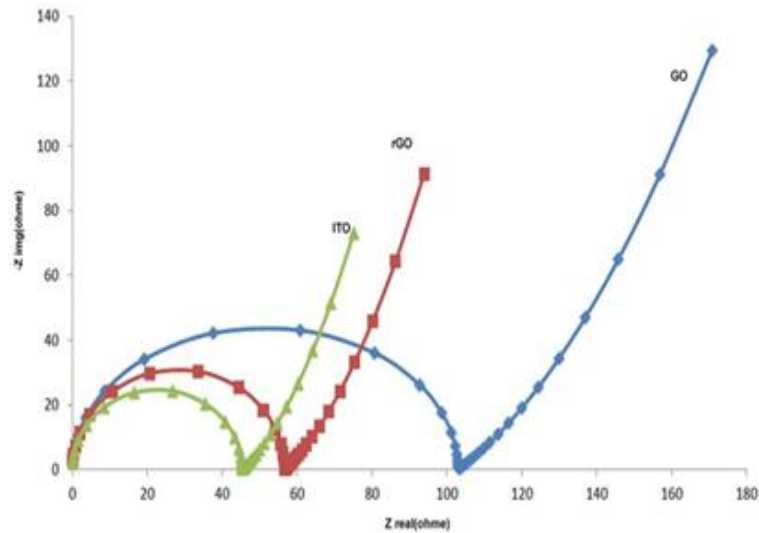
الشكل (24): فولتاموغرام فلم Gr5 مرسب من محلوله المائي (0.5g/20ml) على إلكترود من ITO في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.2V$ و $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ وسرعة مسح $30mV/s$ عشرة دورات.



الشكل (25): فولتاموغرامات فلم Gr5 مدور في محلول 0.1MKCl و $pH=2.5$ بدلالة سرعات المسح من $10mV/s$ إلى $160 mV/s$.



الشكل (26): فولتاموغرامات فلم Gr5 في 0.1MKCl و pH=2.5 وفري سيانيد البوتاسيوم $10^{-3}M$ لتحري فعالية إلكترود الغرافين الأخضر في تفاعلات الأكسدة /الإرجاع بدلالة سرعات المسح من 10 إلى 100 mV/s

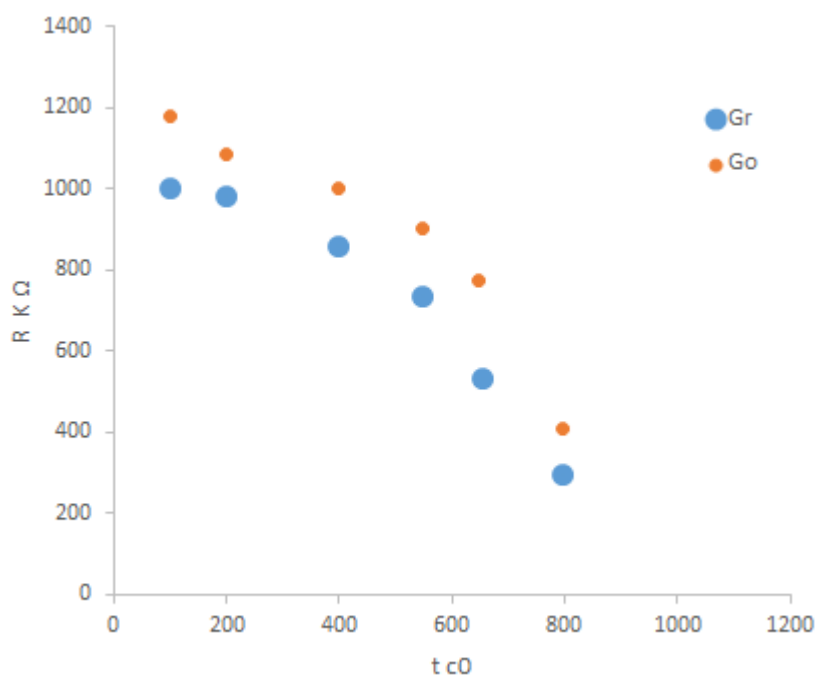


الشكل (27): طيوف المعاوقة الكهركيميائية لفلمين من Gr5 و GO إضافة لطيف ركازة نظيفة من ITO.

عينت مقاومة فلمين من الغرافين الأخضر وأكسيده مرسبين على شريحتين من الزجاج العادي بدلالة درجة حرارة احماء كل منهما. بالقياس بالربط الرباعي.

درجة حرارة الاحماء	المقاومة / $K\Omega$	
t C	Gr	GO
100	1000	1180
200	980	1084
400	857	1002
500	782	950
700	504	900
800	290	406

الجدول(4): قيم المقاومة السطحية لفلمين من الغرافين الأخضر وأكسيده مرسبين على شريحتين من الزجاج العادي من محلوليهما المائيين (0.5g/20ml)، عند درجات احماء مختلفة (قيست المقاومة بالربط الرباعي) بعد تعريض الفلم لدرجة الحرارة المطلوبة مدة عشر دقائق ثم تبريده في مجفف فوق السيلكاجيل.

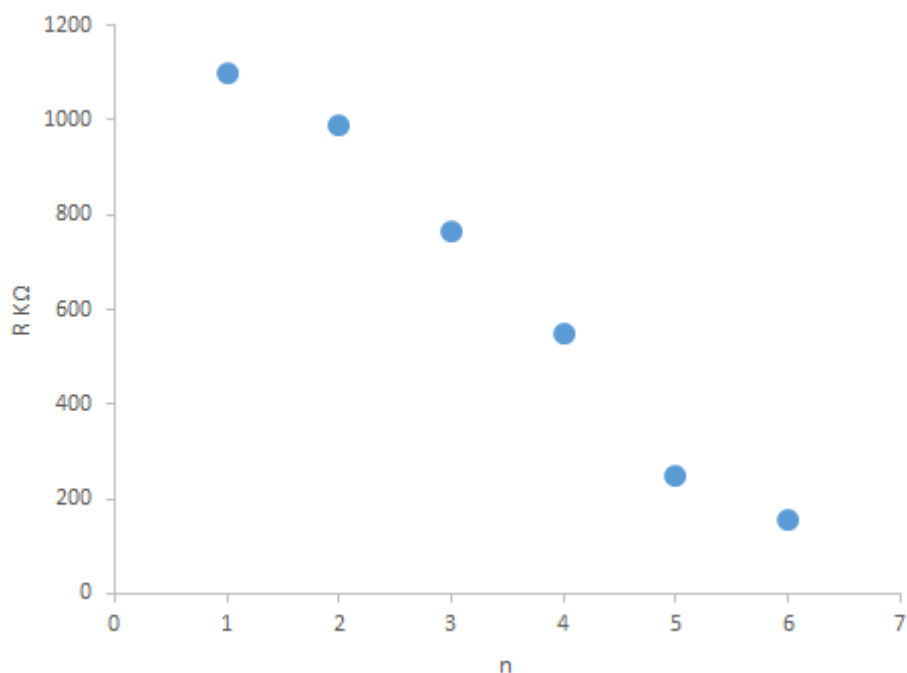


الشكل (28): المقاومة السطحية لفلمين من الغرافين الأخضر وأكسيده بدلالة درجة حرارة إحماء كل منهما

كما عيّنت المقاومة السطحية لفلم من الغرافين الأخضر مرسب على شريحة زجاج عادي بدلالة نفوذيته الضوئية T% :

عدد مرات غمس الركيزة في محلول الغرافين الأخضر	المقاومة /K Ω	(T%)266nm
1	1100	77.8
2	990	68.08
3	765	55.21
4	550	39.26
5	250	35.16
6	56	32.43

الجدول (5): النفوذية والمقاومة السطحية لفلم من الغرافين الأخضر على ركيزة زجاج عادي مرسب بطريقة طبقة فطبقة من محلوله المائي 0.5g/20mL زمن كل غمسة دقيقتان



الشكل (29): المقاومة السطحية لفلم من الغرافين الأخضر مرسب على شريحة زجاج عادي طبقة فطبقة من محلوله المائي 0.5g/20mL زمن كل غمسه دقيقتان .

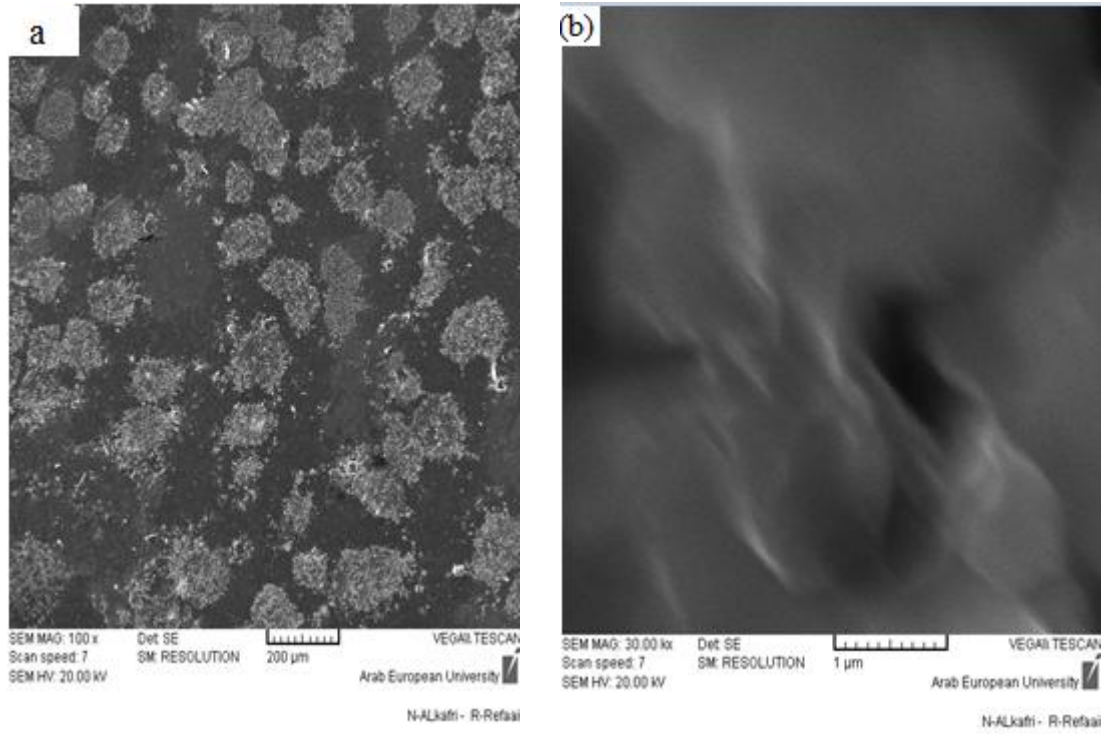
بينت الفولتاموغرامات الحلقية للغرافين الأخضر المرسب على شكل أفلام الأشكال (24-26) فعاليته الكهربائية وامتلاكه خواص سعوية يستدل على ذلك من شكل الفولتاموغرامات المفلطحة والعريضة (بشكل مستطيل) في مجال الكمون $V[-0.32-1.2]$ بسعة تبلغ (297.7 F/g) . كما أعطى فلم الغرافين المرسب على الكترود من ITO استجابة واضحة لمحلول فري سيانيد البوتاسيوم عند سرعات مسح مختلفة مما يشير إلى فعاليته الكهربائية. [109,133]

بينت طيوف المعاوقة الكهربائية لإلكترود من ITO قبل تعديله وبعده بفلمين من الغرافين الأخضر وأكسيده منحنيات نصف دائرية في منطقة الترددات العالية يشير قطرها إلى مقاومة انتقال الشحنة. تساوي مقاومة انتقال الشحنة لفلم أكسيد الغرافين المرسب على ITO 102Ω أي انخفاض في ناقلية، وتساوي مقاومة انتقال الشحنة لفلم الغرافين المرجع بمستخلص ورق الزيتون 55Ω وهي قريبة من مقاومة الركازة النظيفة من الـ ITO الشكل (27). [134]

يبين الشكل (28) تناقص مقاومة فلمين من الغرافين وأكسيده (مرسبين من محلوليهما المائين $0.5\text{g}/20\text{L}$) بتعريض كل منهما إلى درجات حرارة متزايدة مما يشير إلى أن المادتين تصنف مع المواد نصف الناقلة [135].

يبين الشكل (29) تناقص مقاومة فلم من الغرافين بزيادة عدد مرات غمسه في معلقه المائي ($0.5\text{g}/20\text{ml}$) ويرافق ذلك تناقص في نفوذته للضوء المرئي ارجع سبب انخفاض مقاومة الفلم إلى ترميم الانقطاع الناتج في بنية الفلم المرسبة. [136,137]

وصفت البنية الطبوغرافية لفلمين من أكسيد الغرافين والغرافين الأخضر برسم صور الـ SEM لهما.



الشكل (30): صورة SEM لفلم من الغرافين الأخضر Gr2 (a) و فلم من أكسيد الغرافين (b).

أظهرت صور AFM و SEM لأفلام من الغرافين الأخضر الشكل (a 30) وأكسيده الشكل (30b) على ركازات من ITO توضع طبقات كل منهما بعضها فوق بعض لتغطي سطح الإلكترونيات مع وجود تجاعيد على سطحيهما مما يشير إلى تكدس طبقاتهما بشكل محكم تبدو شرائح الغرافين الأخضر ممتدة على شكل غطاء يكسو كامل الركازتين كما أكدت الصور الثلاثية الأبعاد لكل منهما

تحضير أفلام هجينة (composite) من الجرافين الأخضر وأكسيده مع أصفر بروسيا

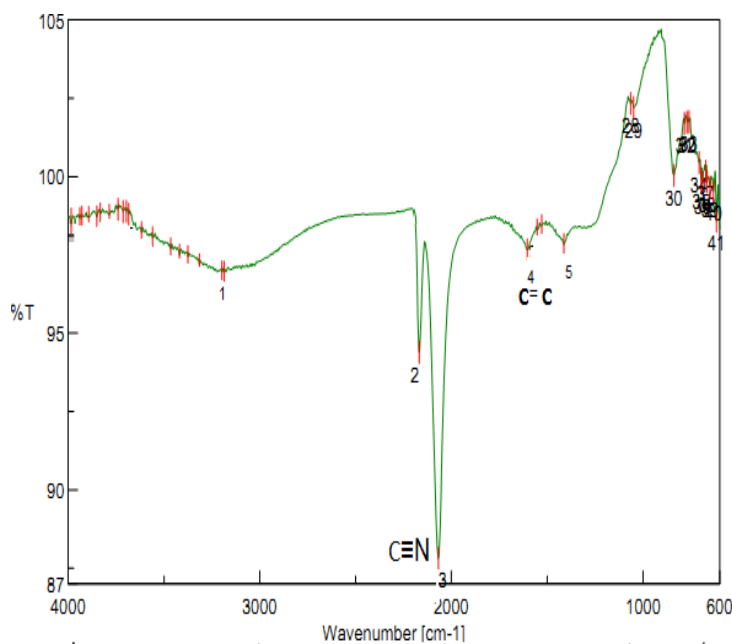
طريقة العمل:

حضرت أفلام الجرافين وأكسيد الجرافين كما ذكر أعلاه بالثخانة GO_2 و Gr_2
حضرت أفلام أصفر بروسيا كما ذكر في الفصل 2 بالثخانات الثلاثة PY_5 و PY_{10} و PY_{15} .
تحضير أفلام تركيبة أصفر بروسيا مع الجرافين.

رسبت أفلام أصفر بروسيا مع الجرافين بغمس الإلكترودات الـ Gr_2 في محلول أصفر بروسيا المكون من 0.195M من كل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم بأزمنة غمس خمس دقائق Gr_2PY_5 وعشر دقائق Gr_2PY_{10} وخمس عشرة دقيقة Gr_2PY_{15} . ثم تركت لتجف في الهواء.

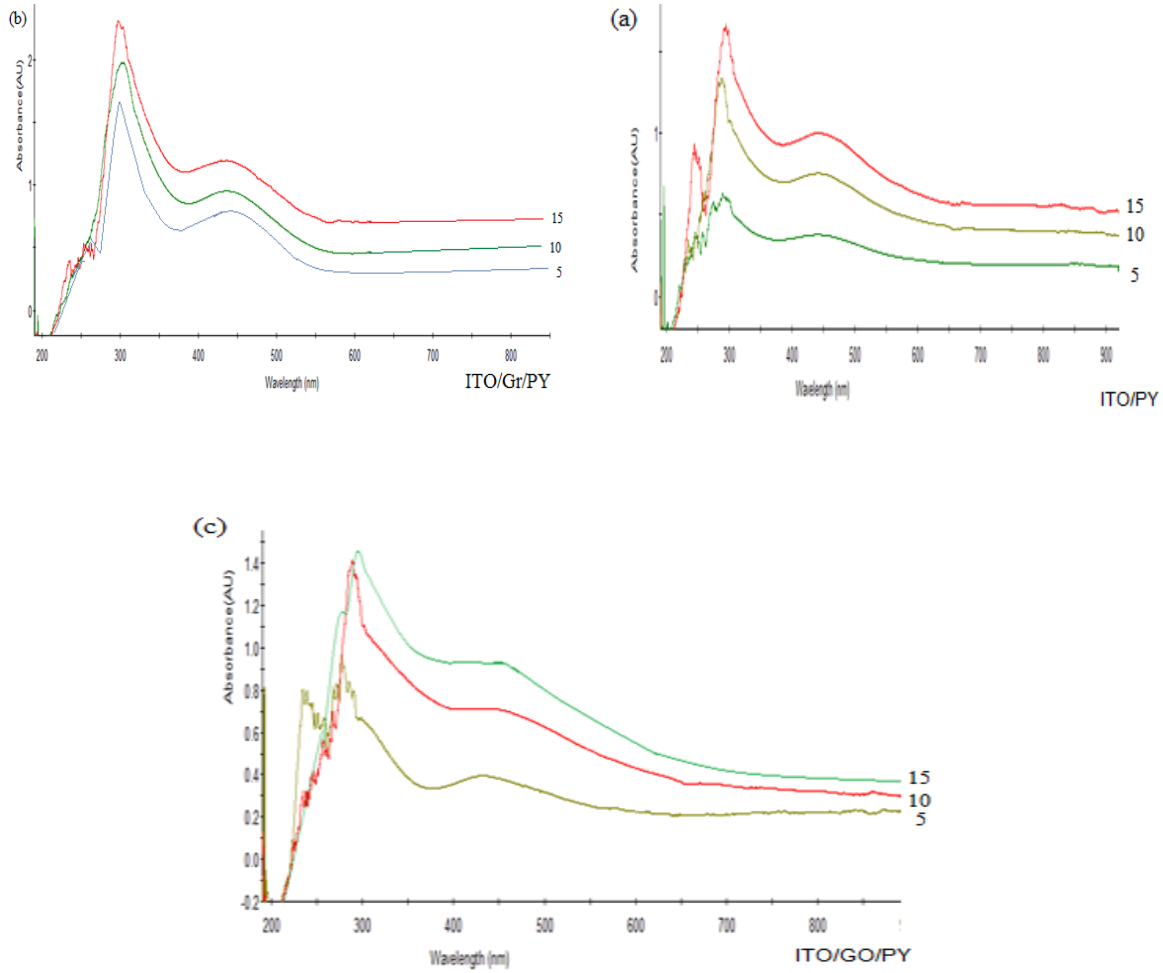
رسبت أفلام أصفر بروسيا مع أكسيد الجرافين بغمس الإلكترودات الـ GO_2 في محلول أصفر بروسيا أيضاً بأزمنة غمس خمس دقائق GO_2PY_5 وعشر دقائق GO_2PY_{10} وخمس عشرة دقيقة GO_2PY_{15} . ثم تركت لتجف في الهواء.

يبين الشكل التالي طيف FT-IR لفلم أصفر بروسيا مرسب على طبقة من الجرافين



الشكل (31): طيف FT-IR للفلم Gr_2PY_5

أجريت مقارنة الامتصاص الضوئي بين ثلاثة أفلام من أصفر بروسيا مرسبة على ثلاث أنواع من الركازات ITO و Gr/ITO و GO/ITO.



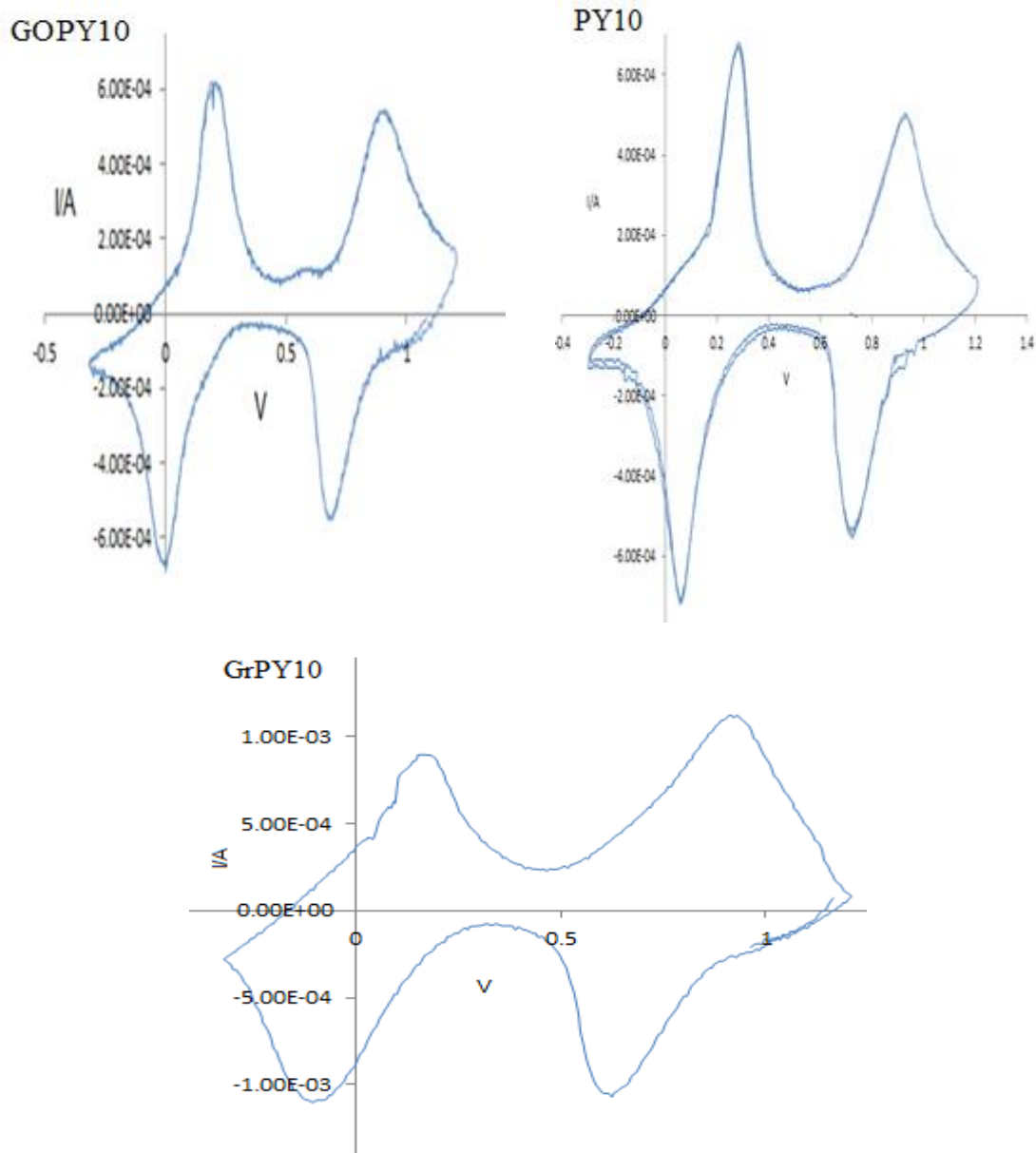
الشكل (32): طيوف الامتصاص الإلكتروني لأفلام أصفر بروسيا مرسبة على ثلاثة أنواع من الركازات بأزمنة غمس خمس وعشر وخمس عشرة دقيقة لكل منها. أفلام PY مرسبة على ركازات (a) ITO (b) Gr2/ITO (c) PY مرسبة على ركازات من GO2/ITO

يبين الجدول (6): امتصاصيات أفلام أصفر بروسيا مرسبة على ثلاثة أنواع من الركازات بأزمنة غمس خمس وعشر وخمس عشرة دقيقة لكل منها

	PY	GOPY	G rPY
زمن الغمس /دقيقة	A (438nm)	A (438nm)	A (438nm)
5	0.377	0.395	0.7386
10	0.711	0.767	0.9502
15	0.997	1.098	1.1920

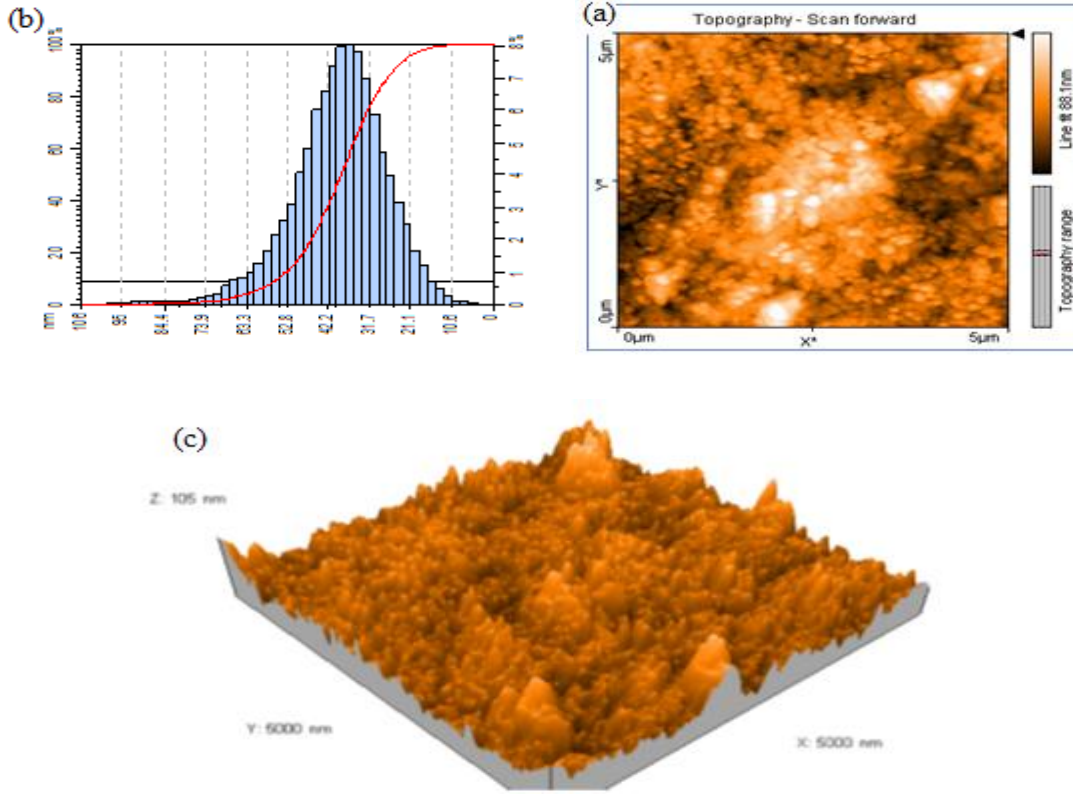
الجدول (6): امتصاصيات أفلام أصفر بروسيا مرسبة على ثلاثة أنواع من الركازات بأزمنة غمس خمس وعشر وخمس عشرة دقيقة لكل منها

رسمت الفولطاموغرامات الحلقية للأفلام الثلاثة PY10 و GO2PY10 و Gr2PY10 في كهربيته من KCl(0.1M) وسرعة مسح 30mV/s

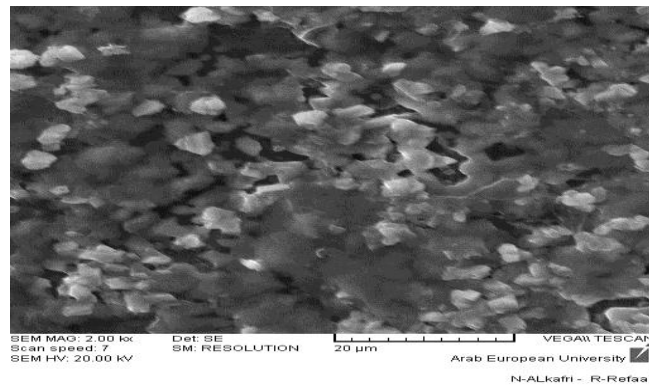


الشكل (33): الفولطاموغرامات الحلقية لثلاثة أفلام من أصفر بروسيا مرسبة على ثلاث ركازات في مجال الكمون $[-0.32 \leftrightarrow 1.2V]$ وسرعة المسح 30mV/s و pH=2.5

الصفات المورفولوجية: شخصلت البنية الطبوغرافية لفلم أصفر بروسيا مع الغرافين برسم صور الـ AFM و SEM لهما الشكل (34 و 35).



الشكل (34): صورة AFM لفلم هجين من أصفر بروسيا والغرافين Gr2PY5 - صورة ثنائية البعد - توزيع المادة على سطح الركيزة حسب ارتفاعها - صورة ثلاثية البعد



الشكل (35): صورة SEM لفلم من أصفر بروسيا مرسب على فلم من الغرافين الأخضر Gr2PY5

يبين هذا الجزء من العمل نجاح تحضير التركيبة الناتجة عن الجمع بين الغرافين ومعدن أصفر بروسيا بترسيب الأخير (PY) على ركازات مغطاة بطبقة من الغرافين الأخضر أو أكسيد. كما أكدت طيوف الامتصاص الإلكتروني لأفلام أصفر بروسيا عند 438nm على ثلاثة ركازات من ITO و ITO/GO و ITO/Gr.

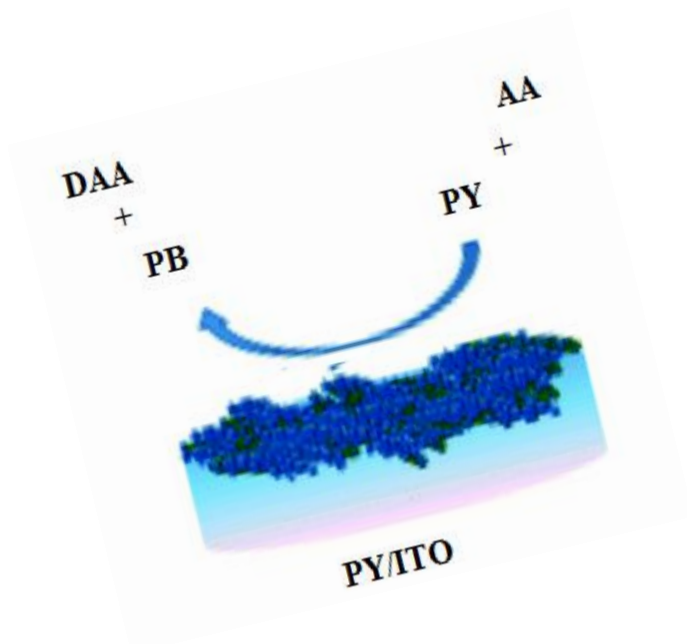
تزداد الامتصاصية الضوئية للفيلم GrPY بالمقارنة مع فلم PY بنسبة تبلغ 47% مما يشير إلى أهمية تركيبة (PY +Gr) للاستعمال في تحضير الإلكترونيات لا سيما في البطاريات والنبائط الفوتوفولطائية [138]

يعزى ازدياد امتصاص فلم GrPY، بالطبع، بنسبة تزيد نحو 47% إلى ثخانة طبقة فلم PY المرسبة بالمدة نفسها على ITO. يمكن أن يعلل ذلك بشروط سطح الغرافين الأكثر ملائمة لإرساء معدن PY منه على ITO لوحده لازدياد التجاذب الكهرايدي بين PY والانتساع المميز لسطح الغرافين.

قورنت الفولطاموغرامات الحلقية لثلاثة أفلام من أصفر مرسبة على الأنواع الثلاثة للإلكترونيات ITO و ITO/Gr و ITO/GO في مجال الكمون 0.32-1.2V- لوحظ ازدياد شدة تيار القمتين الأنودية والكاثودية لفلم أصفر بروسيا الهجين Gr2PY10 لتبلغ (Ia) 1.23 و (Ic) 1.191- وقيمتي كمون Ea(0.911) و Ec(0.681) مقارنة مع القيمتين (Ia) 0.499 و (Ica) 0.591- وقيمتي الكمون Ea(0.92) و Ec(0.75) لفلم أصفر بروسيا المرسب على الكترول عار من (ITO)، و (Ia) 0.579 و (Ic) 0.551- و Ec(0.771) Ea(0.83) لفلم أصفر بروسيا مرسب على إلكترو من ITO بفلم من أكسيد الغرافين GO2 الشكل (33).

أشارت النتائج إلى سرعة ترسيب فلم أصفر بروسيا على الغرافين الأخضر وزيادة سعته إضافة إلى تناقص صفاته الكهربائية العكوسة مقارنة مع فلمي ITO/PY و ITO/GO/PY اللذين يملكان سعة أقل وخواص كهربائية عكوسة أفضل. ارجع السبب في زيادة السعة وتيار قمة أصفر بروسيا في حالة ترسيبه على إلكترو من ITO/Gr إلى تضافر السعتين للغرافين الأخضر الذي يملك سعة 297.7 F/g وسعة أصفر بروسيا. لوحظ النتيجة ذاتها بتدوير أفلام أصفر بروسيا في مجال الكمون [-0.32- 1.2V] من زيادة سعة وثخانة الفلم المرسب على الكترول من ITO/Gr ونقص صفاته الكهربائية العكوسة يملك الفلم ITO/Gr/PY سعة 1548.4 F/g وسعة ITO/PY لفلم 1245.2 F/g وسعة ITO/GO/PY 1378.8 F/g مع ضرورة ملاحظة زيادة شدة تيار القمتين الأنودية والكاثودية للزوج PY-PG على PB-PW مقارنة مع فلمي أصفر بروسيا المرسبين على ITO و ITO/GO

عينت السعة من العلاقة $C=i/(r \times m)$ حيث i وسطي شدة التيار الكاثودي r سرعة المسح فولط/ثا m كتلة الإلكترونيات الفعالة. عين وزن المادة C : سعة الإلكترونيات F/g، i وسطي شدة التيار الكاثودي r سرعة المسح فولط/ثا m كتلة الإلكترونيات الفعالة. عين وزن المادة بإجراء تكامل للفولطاموغرام الحلقي لقمة أبيض بروسيا بتعيين التغطية ومن عدد المولات يعين وزن المادة ومنه تعين السعة



الفصل الرابع

الخواص الحفزية لأفلام أصفر بروسيا وأفلام "تركيبية" أصفر بروسيا مع
الغرافين: استخدامها حساسات لحمض الأسكوربك والماء الأكسجيني

**Electrocatalytic properties of modified films of Prussian Yellow and its
composite with Graphene. Their use as sensors of ascorbic acid and
hydrogen Peroxide**

بعد تحضير فلم نانوي من أصفر بروسيا بطريقة مباشرة كيميائية بسيطة ومبتكرة، على إلكتروود من ITO الشفاف، وتوصيفه بطرائق القياس المختلفة: القياس الطيفي UV-Vis والقياس الفولطامتري الحلقي والقياس المورفولوجي AFM و SEM والقياس البنيوي XRD والقياس العنصري EDX، اختبرت كفاءته التحليلية باستعماله حساساً كهركيميائياً لتعيين تركيز مادتين حيويتين مهمتين هما حمض الأسكوربك والماء الأكسجيني.

حمض الأسكوربك فيتامين قابل للذوبان في الماء موجود في العديد من المواد الغذائية والمستحضرات الدوائية يستخدم كمتنم غذائي ويلعب دوراً مهماً في العمليات الحيوية كمضاد أكسدة لتفادي العديد من الامراض: الزكام والسرطان والقصور العقلي ويساعد في إنتاج الكولاجين والعديد من الأنزيمات والهرمونات الكظرية. يتغير تركيزه باختلاف طرائق تحضيره وشروط تخزينه من الحرارة والضوء والشمس. إستخدم طرائق عدة لضبط تركيزه كميّاً ومنها: قياس الامتصاص الضوئي والفلورة والكروماتوغرافيا والامتصاص الذري والمعايرة الحجمية وتحتاج جميعها إلى أجهزة مخبرية وزمن قياس طويل مقارنة مع طرائق القياس الكهربائي التي ظهرت مؤخراً وترتكز على تعديل إلكتروودات ناقلة بمواد مختلفة تتميز بسهولة تحضيرها وزمن استجابتها القصير (من مرتبة الثواني) وثباتها الجيد، بالرغم من أن حمض الأسكوربك مرجع قوي إلا انه يتطلب كمون مرتفع غير مرغوب لأكسدته على إلكتروود غير معدل والذي يسبب فساده أثناء عملية القياس لذلك أجريت العديد من الدراسات في تحسين عمل الإلكتروودات الناقلة بتعديلها بمواد مختلفة منها أزرق بروسيا وأقرانه من هكساسيانوفرات المعادن الإنتقالية والبولي أنيلين والبولي بيرول وغيرها وتحضيرها بأشكال متعددة أفلام نانوية أو عجائن بهدف خفض قيمة فوق الكمون المطلوبة لتعيين تركيزه ، وتحسين انتقال الإلكترون بين الحساس والمادة المختبرة كما أشارت الدراسات المرجعية المختلفة [139-142].

يعد الماء الأكسجيني أحد المواد الكيميائية والحيوية المهمة، ويلعب دوراً بارزاً في التطبيقات العملية المختلفة أهمها الصناعات الكيميائية والنسجية والطبية والصيدلانية والبيئية ويلعب دوراً بارزاً في الأنسجة الحيوية واستقلاب الشحوم والكربوهيدرات والبروتينات، وهو مادة مطهرة وأحد منتجات عمليات أكسدة الأنزيمات. يسبب تغير تركيز الماء الأكسجيني في مستحضراته المختلفة تلف الخلايا البشرية وبعض الأمراض (الربو مثلاً) [73,143]

ثمة طرائق مختلفة في تعيين تركيز الماء الأوكسجيني أهمها القياسات الطيفية والمعايرة الحجمية والتغيرات اللونية المرافقة لتفاعلاته والقياسات الكهربائية الفولطامترية. برز مؤخراً دور الطرائق الكهربائية الأمبيرومترية بالاعتماد على انتقال الإلكترون بين الإلكترود والمنظومة المتفاعلة معه لتحفيز التفاعل المدروس في تعيين تراكيز منخفضة منه. [144-146]

استخدمت أنواع عدة من الإلكترودات من ITO و FTO و GC والغرافيت والبلاديوم المعدلة بأزرق بروسيا وأقرانه في تعيين الماء الأوكسجيني بطرائق القياس الكهربائي المختلفة: الفولطامتري الحلقي والأمبيرومترى والكرونوأمبيرومترى. [147-150]

الهدف: يهدف هذا الجزء من العمل إلى دراسة الخواص الحفزية لفلم أصفر بروسيا PY بثخانات مختلفة ودراسة استخدامه حساساً في تعيين تركيز كل من حمض الأسكوريك والماء الأوكسجيني كميّاً بطرائق القياس الطيفي والقياس الكهربائي: القياس الفولطامتري الحلقي والقياس الأمبيرومترى والقياس الكرونوأمبيرومترى والمعاوقة الكهربائية ثم تعيين حساسيته وانتقائيته وثابت السرعة الحفزي لفلم أصفر بروسيا مع المادة المحسنة ثم اختبار عملية الارتقاء بعمل هذا الحساس في تعيين كل من AA و H_2O_2 بتعديله بالتركيبية (composite) المكونة من أصفر بروسيا والغرافين.

المواد المستخدمة: AA مادة دوائية بنقاوة 99.9% من معمل أدوية في الجمهورية العربية السورية. الماء الأوكسجيني بتركيز 35% (SIGMA).

تحضير المحاليل: حضرت سلسلة محاليل متزايدة التركيز من حمض الأسكوريك (ثمانية محاليل) لاستخدامها في اختبار عمل الحساسين PY و GrPY (وردت تفصيلات العمل في الفصل II)

كذلك حضرت سلسلة محاليل متزايدة التركيز من الماء الأوكسجيني (ثمانية محاليل) لاستخدامها في اختبار عمل الحساسين PY و GrPY.

طرائق القياس:

قياس الامتصاص الضوئي: قيس تغيّرات طيوف الامتصاص الإلكتروني للحساس PY10 للضوء (بتحضير ثمانية أفلام متماثلة من PY10 في الشروط نفسها) في محلول موقي حجمه 50 مل من تيرفتالات البوتاسيوم عند pH=2.5 مضاف إليه حجم 2 مل من تركيز معين من AA التركيز الأول الأصغر والذي يساوي (88.8µM)، يغمس الحساس الأول PY10 في المحلول السابق مدة ثلاث

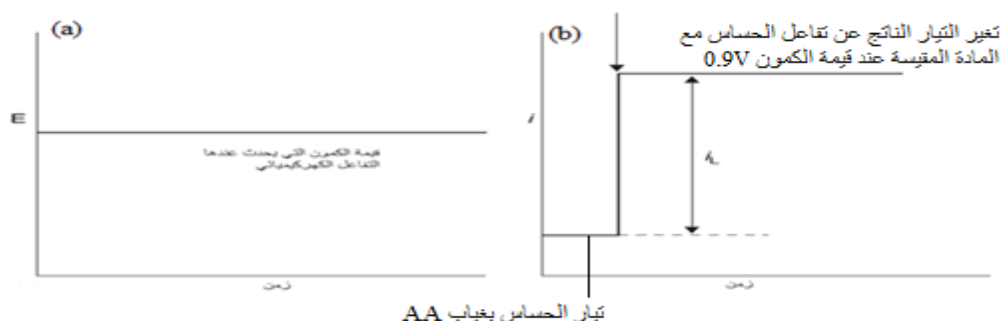
دقائق ثم ينزع ويغسل في الماء المقطر مدة ثلاثين ثانية ثم يجفف بتيار من الهواء البارد ثم يقاس طيف امتصاصه الإلكتروني مباشرة باستخدام شاهد من إلكترود نظيف من ITO. تكرر العملية السابقة بإضافة سلسلة حجوم 2 مل كل مرة من سلسلة التراكيز المتزايدة من AA إلى محاليل موقيه جديدة بالشروط نفسها ثم يغمس كل من الإلكترودات الثمانية PY10 في كل من التراكيز AA المتزايدة والتي تساوي (88.8، 157، 210، 252، 284، 309، 349 ميكرومول/لتر) يؤخذ قياس الامتصاص الضوئي عند 438nm فوراً بعد غمس الحساس مدة ثلاث دقائق في محلول AA، حتى تمام ارجاع الحساس PY10 إلى PB (يثبت امتصاصه بزيادة تركيز AA) وذلك بترك الإلكترود مغموساً مدة ثلاث دقائق في كل محلول.

القياس الفولطامتري الحلقي: جرى القياس الفولطامتري الحلقي (CV) باستخدام جهاز بوتانسيوستات/غلغانوستات (Amel. STAT Potentiostat Galvanostats) بتدوير كمون المسرى العامل في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.3V$ في خلية كهركيميائية ثلاثية الإلكترودات يكون فيها PY إلكتروداً عاملاً ويكون الإلكترود المقابل سلكاً من البلاتين والإلكترود المرجعي Ag/AgCl في كهريليت من KCl(0.1M) بسرعة مسح 30mV/s و pH=2.5.

رسم فولتاموغرام كل فلم حديث التحضير بتدويره ثلاث دورات في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$ للتثبيت ليصبح صالحاً للاستخدام، ثم يقاس فولتاموغرام الحساس بإضافة حجم 2 مل من AA إلى 50مل من 0.1MKCl في خلية القياس ثلاثية الإلكترودات بالتركيز $35\mu M$ ، يكرر رسم فولتاموغرام الحساس نفسه مع استمرار القياس بإضافة سلسلة حجوم 2مل كل إضافة من سلسلة تراكيز متزايدة من AA إلى كهريليت القياس نفسه (50ml من 0.1MKCl) تساوي تراكيز AA المقيسة بالحساس PY (35، 50.5، 64.9، 78.4، 90.9، 103، 114، 124، 209 ميكرومول/ل). يجري إضافة حمض الأسكوربك في كل مرة عند قيمة كمون الدارة المفتوحة للخلية وهي 0.9V .

القياس الأمبيروميتري: يجري القياس الأمبيروميتري في خلية التحليل الكهركيميائية الثلاثية الإلكترودات، بعد تثبيت الفلم الحديث بتدويره ثلاث دورات في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$ في الكهريليت 0.1MKCl وسرعة المسح 30mV/s، بتقنية الخطوة (step) بتثبيت كمون الإلكترود العامل عند قيمة معينة، 0.9V (إلا إذا ذكر خلاف ذلك)، نضيف تركيز من الـ AA (بدءً من التركيز الأصغر $33.6\mu M$) إلى خلية القياس الثلاثية الإلكترودات الحاوية على محلول 50ml من

0.1MKCl ومع تحريكه بسرعة 400 دورة /د ثم نقيس استجابة شدة تيار الحساس PY الناتجة عن تفاعله مع AA بدلالة الزمن، ومع استمرار القياس الأمبيرومترى تقاس استجابة شدة تيار الحساس نفسه PY من أجل سلسلة تراكيز AA المتزايدة والتي تساوي (33.6، 48.5، 62.4، 75.1، 87 ، 97.9، 108 ، 118 ، 126 ، 141 ميكرومول/ل). يجري إضافة حمض الأسكوربك في كل مرة بعد ثبات شدة تيار الأمبيروغرام واستقلالها مع الزمن. يبين الشكل (1a) كمون الإلكترود العامل مع الزمن ويبين الشكل (1b) الاستجابة الأمبيرومترية



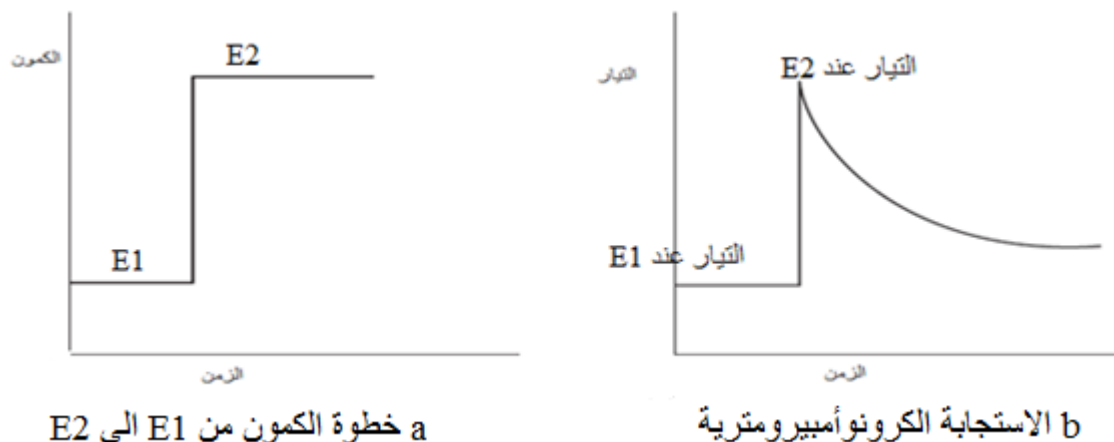
الشكل(1): كمون الإلكترود العامل مع الزمن والاستجابة الأمبيرومترية b.

القياس الكرونوأمبيرومترى:

عندما يزداد كمون الإلكترود العامل من قيمة لا يحدث عندها أي تفاعل فارادي إلى كمون (أكسدة في حال 0.9V PY يكون عنده التركيز AA مثلاً) لدى السطح يساوي عملياً الصفر وتكون عمليات انتقال الكتلة من داخل المحلول إلى سطح الإلكترود أقل ما يمكن، تسمى هذه التقنية الكرونوأمبيرومترى.

يفاس في هذه التقنية التيار بدلالة الزمن بعد تطبيق خطوة الكمون مثلاً الشكل التالي a إذا تغير الكمون من E1 حيث لا يمر أي تيار، أي لا يحدث أي تفاعل أكسدة أو ارجاع، للمادة الفعالة كهركيميائياً AA، إلى E2 حيث التيار ينتمي إلى تفاعل الإلكترود مع AA ، يرجع AA بجوار سطح الإلكترود (وينتج عنه تيار كبير) مما يسبب تدفق مستمر له (AA) من عمق المحلول إلى الإلكترود واستمر ارجاعه إلى أن يستنزف من المحلول وبالتالي انخفاض في انحدار التركيز وتناقص التيار مع الزمن . يكون تيار الإلكترود محكوم بالانتشار. ونقوم في هذه التقنية بمتابعة التيار بدلالة الزمن. يبين منحنى التيار – الزمن تغير تدرج التركيز بجوار سطح الإلكترود ويتضمن هذا التغير توسعاً تدريجياً لطبقة الانتشار المرتبطة بنضوب المتفاعل مع تقدم الزمن، وبالتالي يتناقص التيار مع الزمن (لدى الإلكترود

المستوي السطح) الشكل 2b. يخضع التيار –المر في أي لحظة بعد تطبيق خطوة الكمون إلى معادلة كوتزل. (20).



الشكل (2): موجة الكمون مع الزمن (a) تغيرات استجابة التيار بدلالة الزمن (b) في تقنية الكرونوأمبيرومترية.

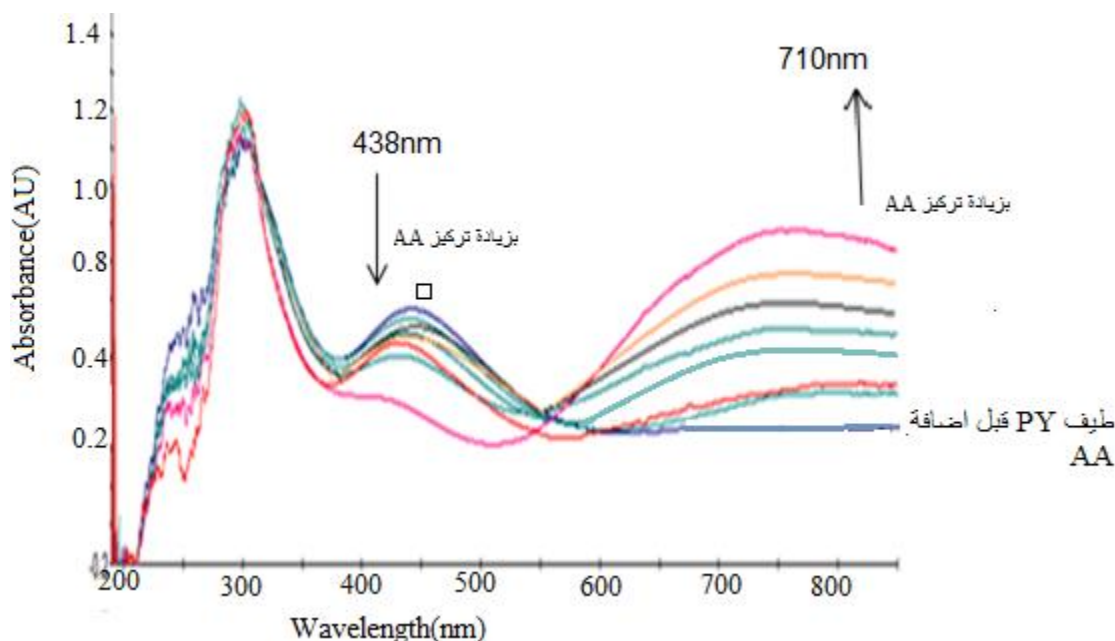
تستخدم هذه التقنية عادة لقياس معامل الانتشار D للأنواع الفعالة كهركيميائياً أو مساحة السطح الفعالة للإلكترود العامل. كذلك يمكن استعمالها في دراسة آليات العمليات التي تجري على سطح الإلكترود.

قياس المعاوقة الكهربائية:

أجريت قياسات المعاوقة الكهربائية في خلية ثلاثية الإلكترودات، الإلكترود العامل فيها هو PY والإلكترود المرجع من الفضة/ كلوريد الفضة والإلكترود المساعد سلك من البلاتين في مجال التردد [1MHz-1mHz] عند قيمة الكمون 0.9V (إلا إذا ذكر خلاف ذلك). يجري قياس طيف EIS للحساس بعد إضافة 2 مل من حمض الأسكوربك من سلسلة تراكيز متزايدة منه إلى حجم 50 مل من 0.1MKCl.

النتائج:

درست الخواص الحفزية للحساس PY10 بدلالة حمض الأسكوربك بالقياس الطيفي وذلك برسم طيف الامتصاص الإلكتروني لفلم PY المرسب على ركازة ITO الشفافة، PY10، قبل تفاعله مع AA وبعد تفاعله مع سلسلة تراكيز متزايدة منه كما يبين الشكل (3) التالي:



الشكل (3): طيوف امتصاص فلم PY10 بدلالة سلسلة تراكيز متزايدة من [AA] (88.8، 157، 210، 252، 284، 309، 349 ميكرومول/ليتر).

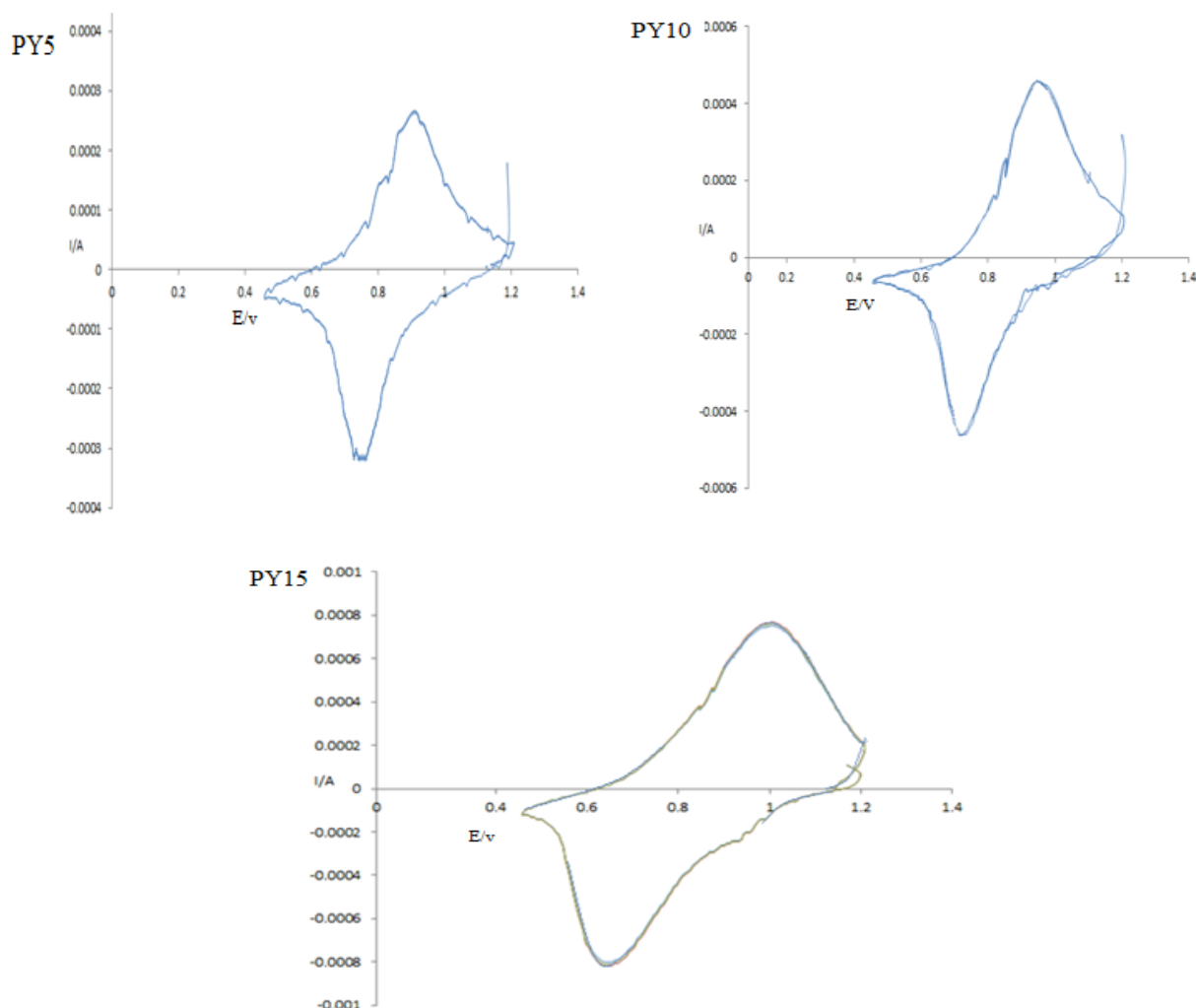
يبين الجدول (1) التالي امتصاصية فلم PY 10 بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من AA عند طولي الموجة $\lambda=438\text{nm}$ و $\lambda=710\text{nm}$.

A 710nm	A 438nm	[AA]/ μM
0.1813	0.5392	0
0.2172	0.4364	88.8
0.2898	0.4042	157
0.4033	0.3538	210
0.4814	0.3308	252
0.5894	0.3113	284
0.7065	0.2716	309
0.8916	0.2454	349

الجدول (1) امتصاصية فلم PY 10 بدلالة تركيز AA عند طولي الموجة $\lambda=438\text{nm}$ و $\lambda=710\text{nm}$

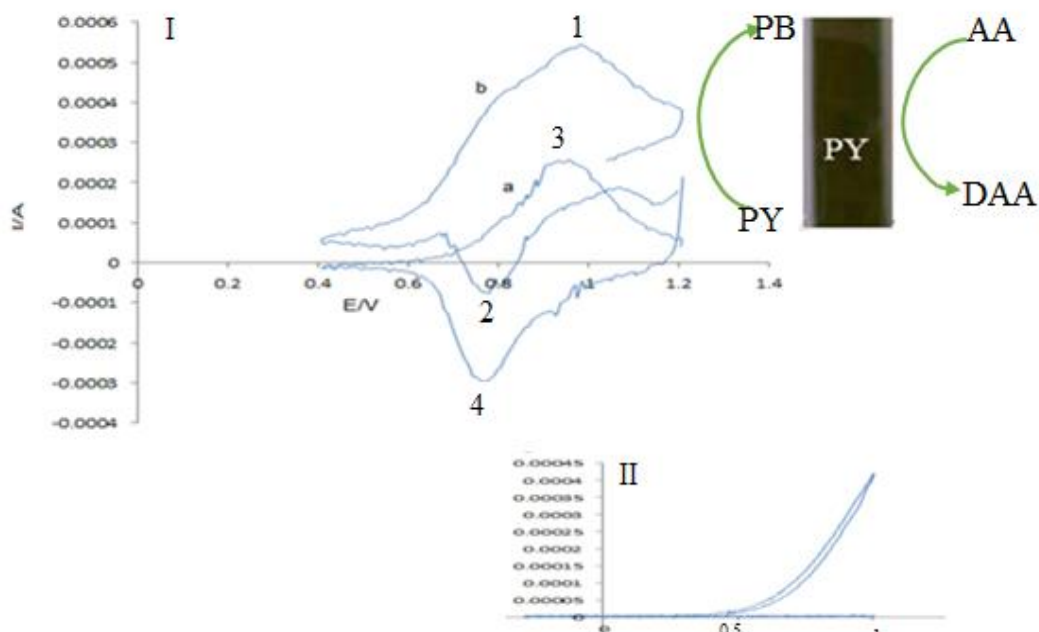
نتائج القياسات الكهربية:

يتفاعل الحساس PY وهو مؤكسد قوي مع حمض الأسكوربك وهو مادة مرجعة قوية وينتج عن هذا التفاعل انتقال إلكتروني من المرجع، AA، إلى المؤكسد PY. جرى تتبع هذا التفاعل بقياس التيار (الانتقال الإلكتروني) الناتج عن عملية الأكسدة والارجاع بطرائق القياس الكهربي المختلفة باستخدام أفلام PY النانوية، وقد تبين بالتجربة أن أداء الفلم وثباته أفضل بعد تثبيته منه إذ استخدم مباشرة [52] ولذلك كان الفلم قبل استخدامه يخضع إلى عملية تثبيت بالتدوير ثلاث دورات في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$ في الكهليليت $0.1MKCl$ و $pH=2.5$ وسرعة مسح $30mV/s$ كما يبين الشكل (4) التالي تثبيت ثلاثة حساسات PY5 و PY10 و PY15 بالقياس الفولطامتري الحلقي قبل استخدامها.

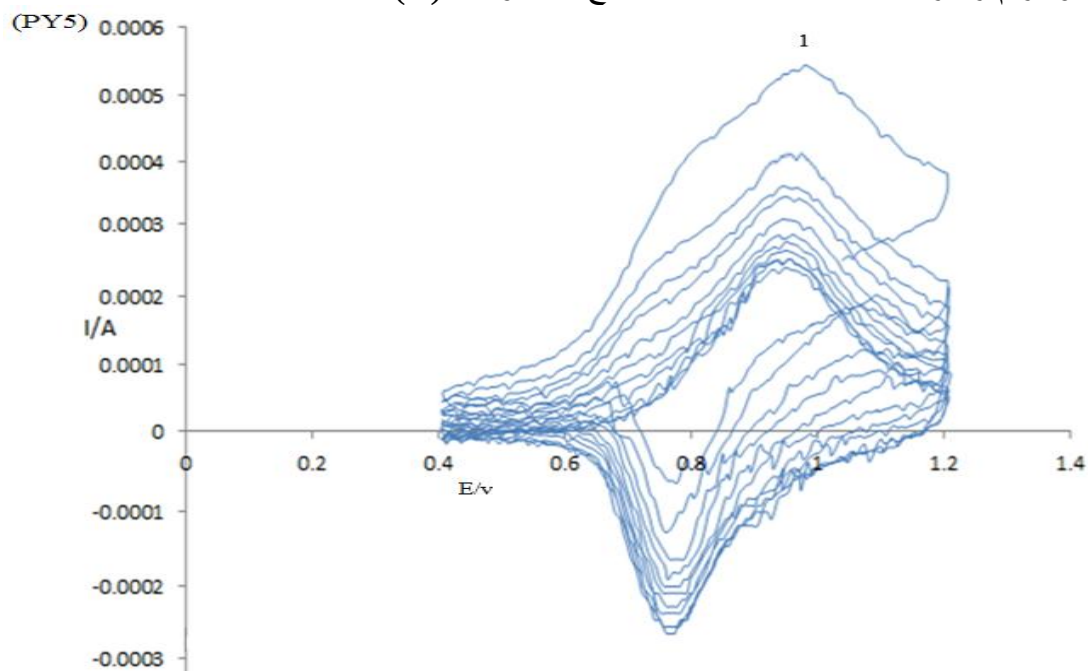


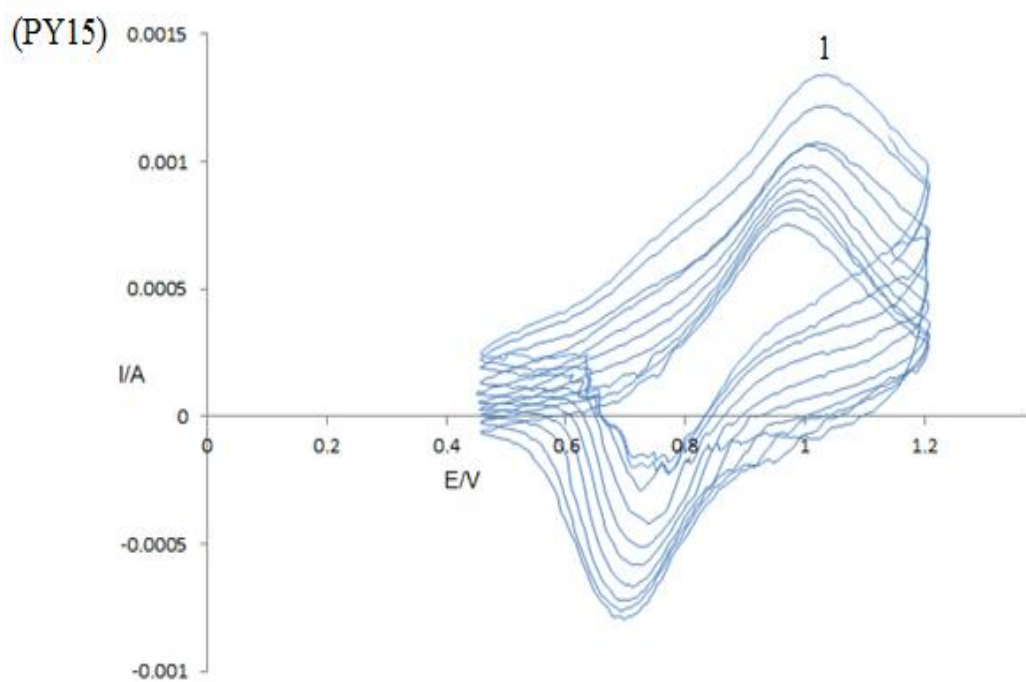
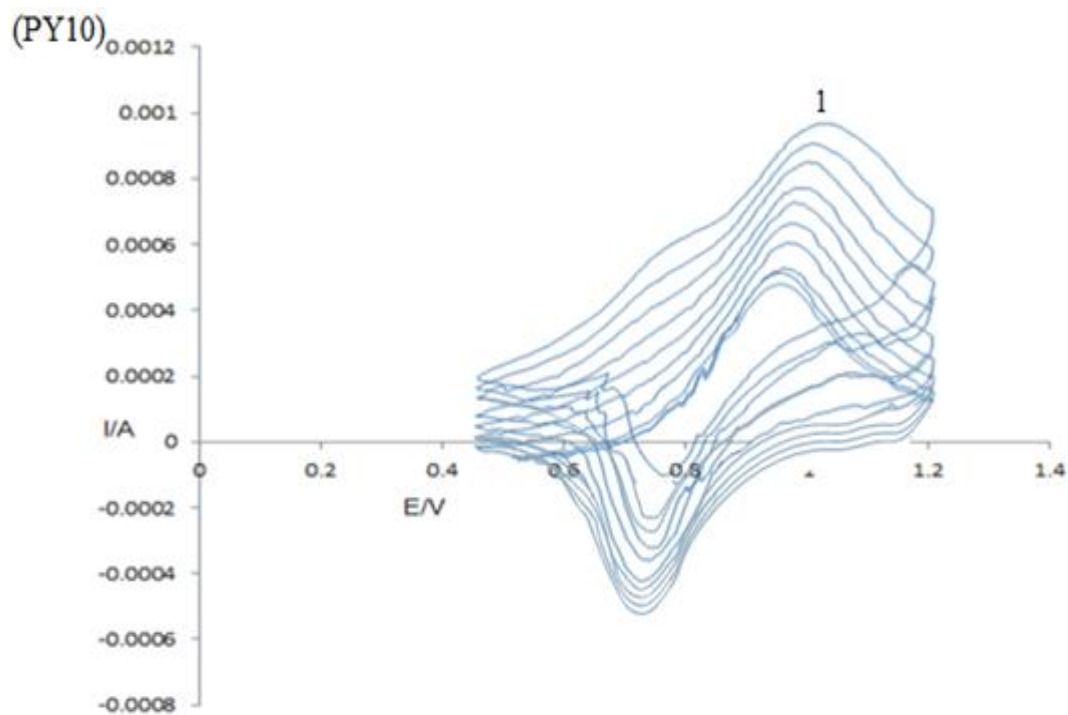
الشكل (4): فولتاموغرامات ثلاثة حساسات PY5 و PY10 و PY15 في $0.1MKCl$ وسرعة مسح $30mV/s$ و $pH=2.5$.

درس تأثير الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بحمض الأسكوربك بالقياس الفولطامتري الحلقي في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$ كما يبين الشكلان (5 و 6)



الشكل (5): فولتاموغرام الحساس PY5 قبل إضافة AA (a) وبعد إضافة $209\mu M$ منه (b) إلى 50 مل من $0.1M$ KCl كهربي القياس و $pH=2.5$ وسرعة مسح $30mV/s$ (I) فولتاموغرام ركازة ITO نظيفة قبل تفاعلها مع AA وبعده (II)





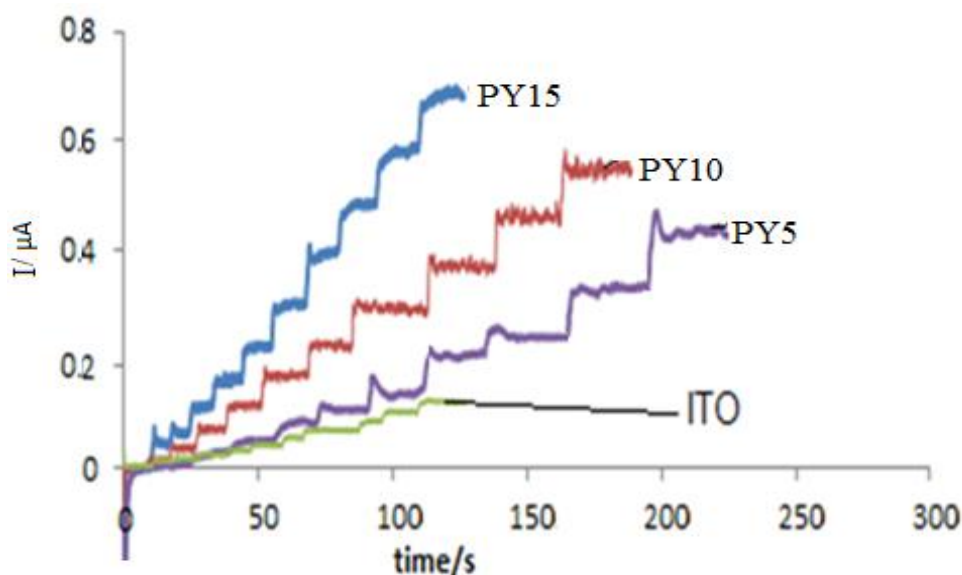
الشكل (6): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل ثلاثة حساسات من PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من AA (35، 50.5، 64.9، 78.4، 90.9، 103، 114، 124، 209) ميكرومول/ل في كهربيـت 0.1MKCl و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s

يبين الجدول (2): التالي شدة التيار الأنودي (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (6) بدلالة تراكيز متزايدة من AA (35، 50.5، 64.9، 78.4، 90.9، 103، 114، 124، 209) ميكرومول/ل في كهربيته من 0.1MKCl و pH=(2.5).

PY15	PY10	PY5	
I 1 / μ A	I 1 / μ A	I 1 / μ A	[AA]/ μ M
276	201	83.7	35
302	231	104	50.5
347	267	122	64.9
393	286	142	78.4
447	312	163	90.9
510	353	182	103
620	423	213	114
650	451	225	124
1010	801	348	209

الجدول (2): شدة التيار الأنودي (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (6) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من AA.

كذلك جرى دراسة التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بدلالة تراكيز متزايدة من AA (33.6، 48.5، 62.4، 75.1، 87، 97.9، 108، 118، 126، 141) ميكرومول/ل بالقياس الأمبيرومتر كما يبين الشكل (7).



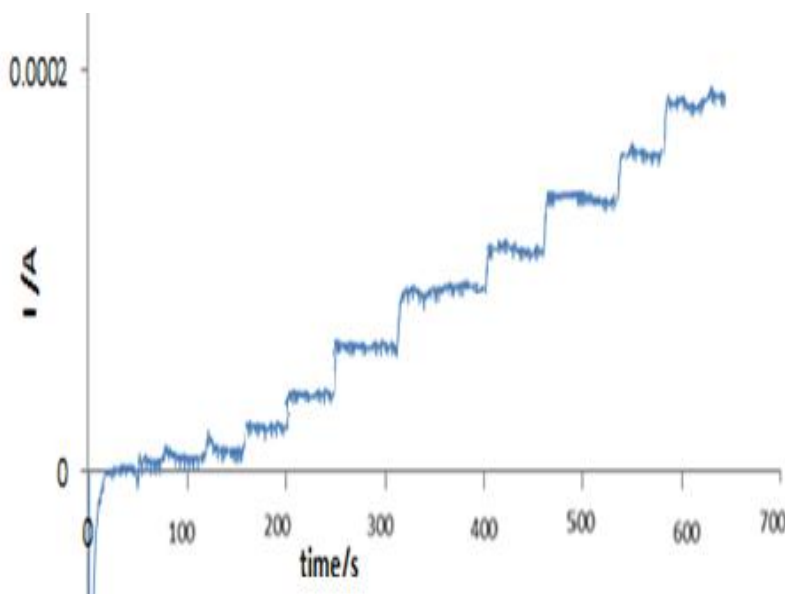
الشكل (7): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع التراكيز المتزايدة من AA في كهربيته من 0.1M KCl و pH=2.5 وأمبيروغرام ركازة نظيفة من ITO.

يبين الجدول (3): التالي شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (7) مع التراكيز المتزايدة من AA في كهrlت من 0.1M KCl و pH=2.5.

PY15	PY10	PY5	ITO	
I / μ A	I / μ A	I / μ A	I / μ A	[AA]/ μ M
58	7.95	6.49	1.36	33.6
115	28.8	20.9	12.0	48.5
159	101.8	71.5	18	62.4
199.2	155	98	24	75.1
272.2	197	153	32	87
358	254	194	42	97.9
418	321	253	56	108
449	379	275	72	118
571.4	452	320	86	126
621	533	422	100	141

الجدول (3): شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (7) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA.

عين أقل تركيز من AA يستجيب له الحساس PY10 بالقياس الأمبيرومتر في الشكل (8).



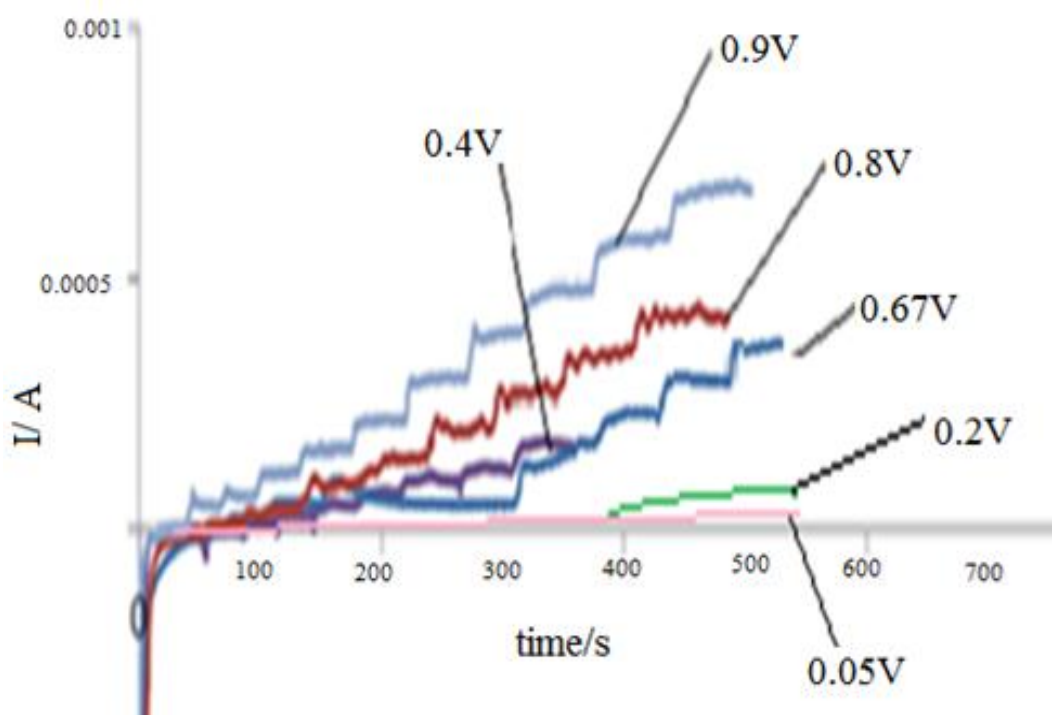
الشكل (8): أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 مع تراكيز متزايدة من AA (25.64، 16.53، 31.62، 45.45، 58.18، 69.93، 80.81، 90.91، 100.31، 109.09، 117.30) ميكرومول/ل. في كهrlت من 0.1M KCl و pH=2.5.

يبين الجدول (4): التالي شدة تيار أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 في الشكل (8) مع تراكيز متزايدة من AA (117.30، 109.09، 100.31، 90.91، 80.81، 69.93، 58.18، 45.45، 31.62، 25.64، 16.53، 5.5) ميكرومول/ل في كهروليت من 0.1M KCl و pH=2.5.

117.3	109.09	100.31	90.91	80.81	69.93	58.18	45.45	31.62	25.64	16.53	[AA]/ μM
184	168	158	120	87.2	58.9	48.9	14.9	11.6	9.96	5.5	I/ μA

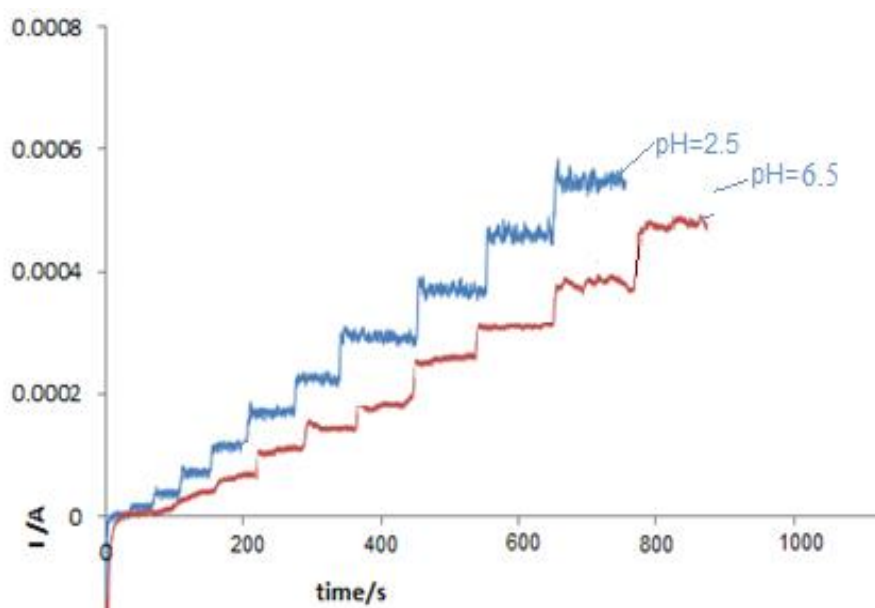
الجدول (4): شدة تيار أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 في الشكل (8) مع التراكيز المتزايدة من AA في كهروليت من 0.1M KCl و pH=2.5.

عين الكمون الأمثل لتفاعل الحساس PY10 مع AA بتعيين حساسيته عند ستة قيم كمون مختلفة بدلالة تراكيز متزايدة من AA بالقياس الأمبيرومترى. يبين الشكل (9) أمبيروغرامات PY10 الستة عند قيم كمونات مختلفة.



الشكل (9): أمبيروغرامات تفاعل PY10 الستة مع تراكيز متزايدة من AA في pH=2.5 و 0.1MKCl عند قيم الكمونات (0.9 و 0.8 و 0.67 و 0.4 و 0.2 و 0.05) فولط

يبين الشكل (10) أمبيروغرامي الحساسين PY10 عند قيمتي pH 2.5 و 6.5 بدلالة الزمن مع تراكيز متزايدة من AA.



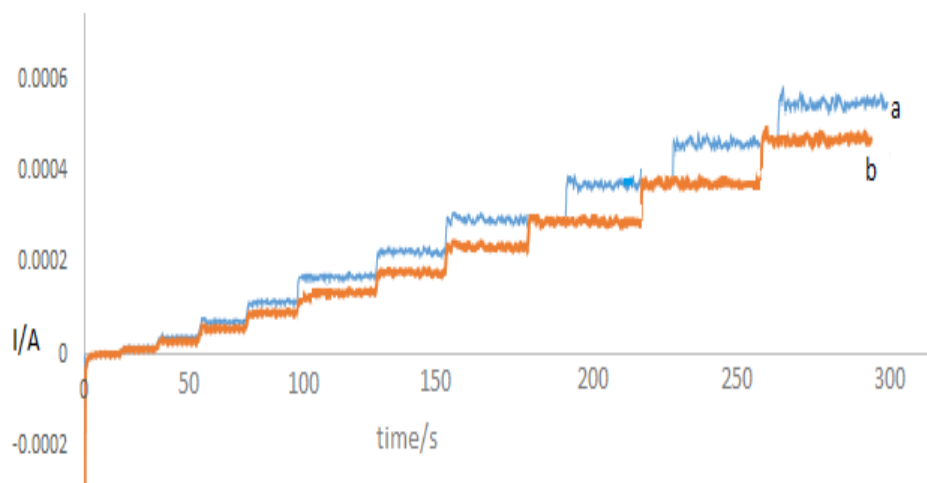
الشكل (10): أمبيروغرامان PY10 عند قيمتي pH 2.5 و 6.5 بدلالة تراكيز متزايدة من AA (pH=2.5 و 0.1MKCl في 141،126،118،108،97.9،87،75.1،62.4،48.5،33.6

يبين الجدول (5): التالي شدة تيار أمبيروغرامين PY10 في الشكل (10) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA في 0.1MKCl و pH=2.5.

pH=6.5	pH=2.5	
I/ μ A	I/ μ A	[AA] / μ M
6.996	8	33.6
25.344	29	48.5
89.584	101	62.4
130.4	155	75.1
163.36	197	87
213.52	254	97.9
272.48	321	108
323.52	379	118
358.96	442	126
433.44	513	141

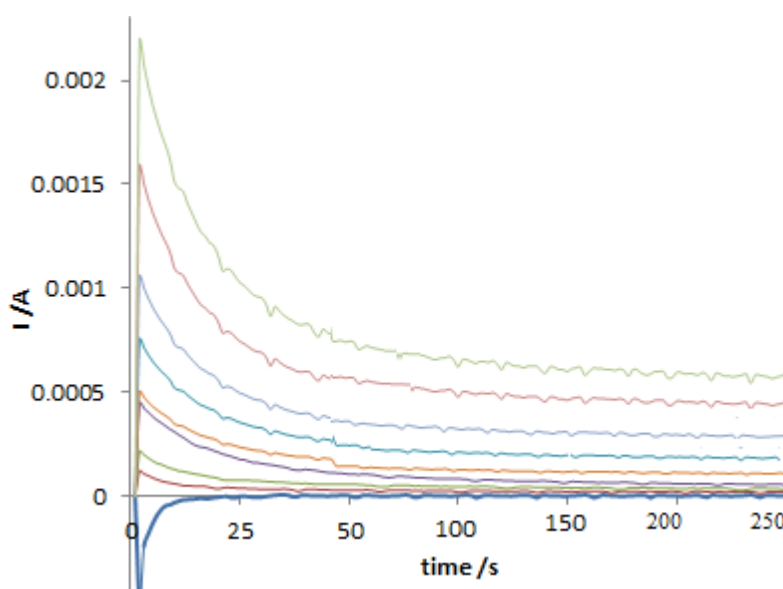
الجدول (5): شدة تيار أمبيروغرامين PY10 في الشكل (10) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA عند قيمتي pH=2.5 و pH=6.5.

من المعروف أن PY يستخدم حساساً بعد تحضيره مباشرة لأنه يتعرض للإرجاع الذاتي لذلك اختبر تأثير تخزين فلم PY10 في شروط قاسية من درجة الحرارة والاضاءة على تغير استجابته لـ AA مقارنة مع فلم PY10 الطازج كما يبين الشكل (11).



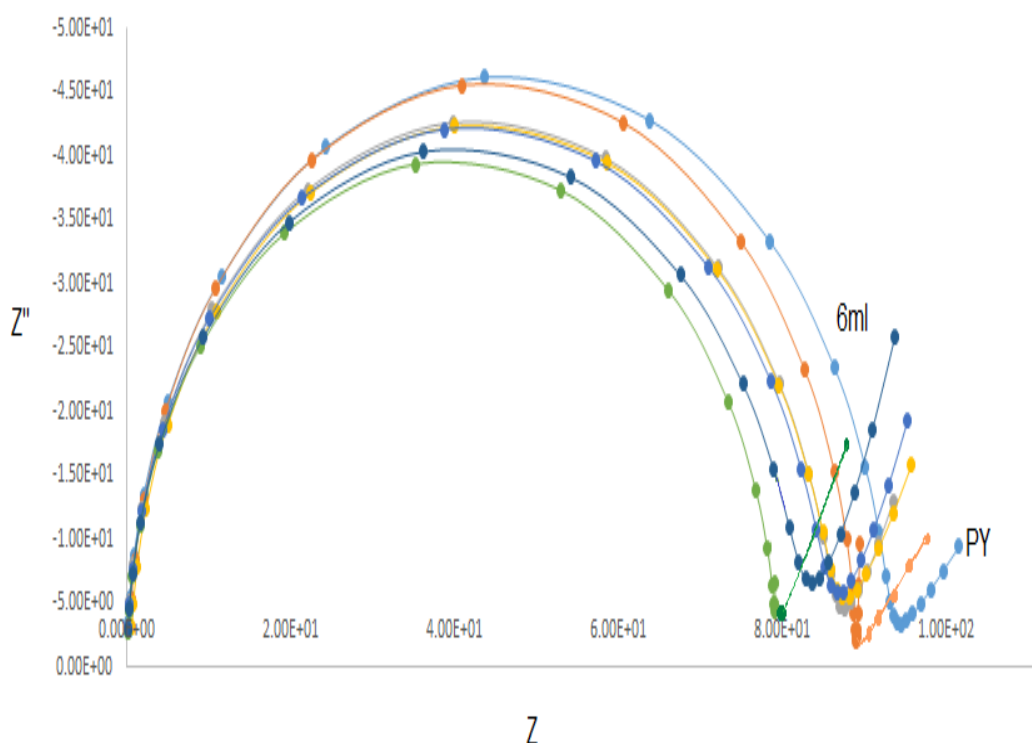
الشكل (11): أمبيروغرامان تفاعل حساس PY10. الطازج (a) وبعد التخزين خمس عشرة يوماً في درجة الحرارة 5°C وفي الظلام (b) بتركيز متزايدة من AA في 0.1MKCl و $\text{pH}=2.5$.

عين ثابت السرعة الحفزي k_{cat} للحساس PY10 في تفاعله مع تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربك بالقياس الكرونوأمبيروميتري كما يبين الشكل (12) وذلك بأن نثبت كمونه عند قيمتي كمون صفر فولط ثم 0.9 فولط



الشكل (12): كرونوأمبيروغرامات تفاعل PY10 بدلالة التراكيز المتزايدة من AA في 0.1MKCl و $\text{pH}=2.5$ عند قيمتي كمون صفر فولط و 0.9 فولط

رسمت طيوف المعاوقة الكهربائية للحساس PY10 قبل تفاعله مع AA وبعد تفاعله مع تراكيز متزايدة منه في مجال التردد [1MHz-1mHz] عند قيمة الكمون 0.9v كما يبين الشكل (13).



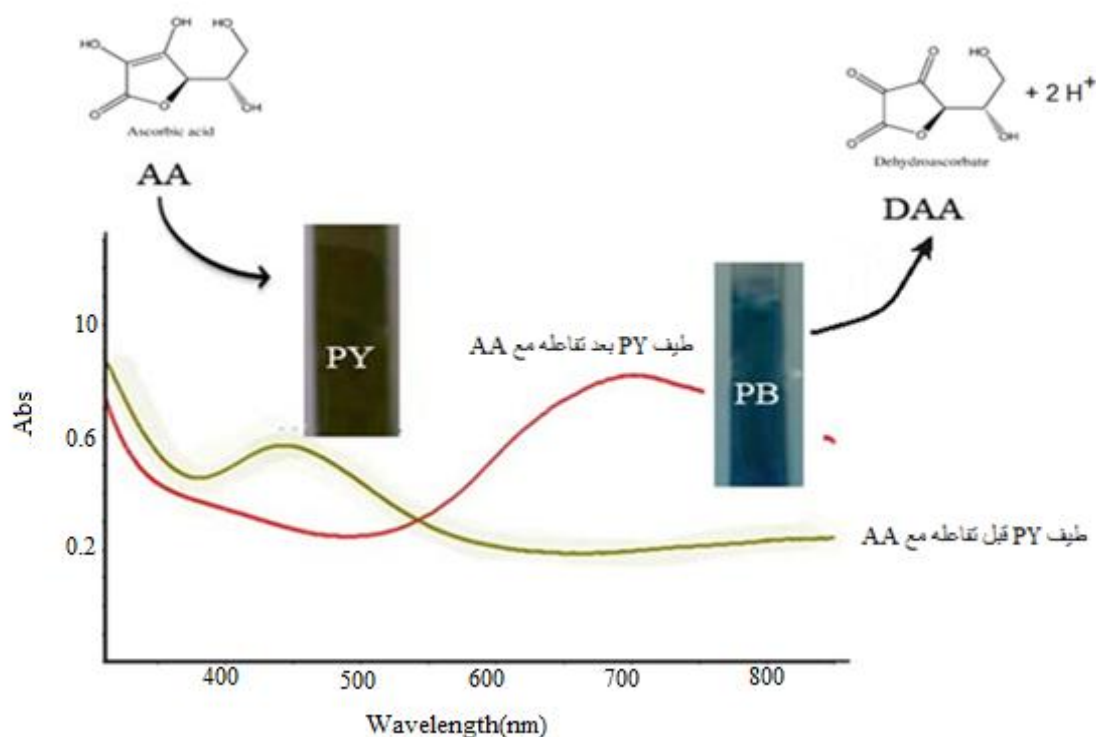
الشكل (13): طيوف Nquist للحساس PY10 قبل تفاعله مع AA وبعد تفاعله مع تراكيز متزايدة منه في مجال التردد [1MHz-1mHz] عند قيمة الكمون 0.9v.

يبين الجدول (6) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (13)

97.7μM	87μM	75.1μM	62.4μM	48.5μM	33μM	0 μM	تركيز AA
0.0001	0.3	0.0226	0.01776	0.000582	0.02297	0.002452	R_s/Ω
80.65	81.55	82.2	83.73	86.62	90.07	92.9	R_{ct}/Ω
5.46E-09	5.39E-09	5.13E-09	4.97E-09	4.81E-09	4.69E-09	4.57E-09	$C_{dl} (F)$
2.03E-05	6.86 E-05	3.22E-05	0.000644	0.000289	0.2813	0.4295	$C_{ads}(F)$
0.000851	0.00086	0.000909	0.0009	0.001045	0.001401	0.001934	$Z_w(1/\Omega^2)$

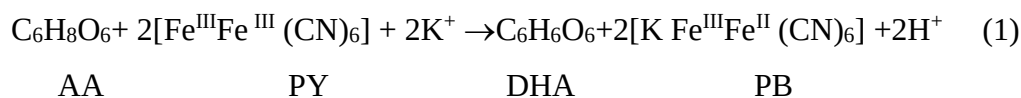
الجدول (6): قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (13)

المناقشة: يوضح الشكل الترسيمي (14) التالي آلية التفاعل الحفزي لفلم أصفر بروسيا PY10 مع حمض الأسكوربيك



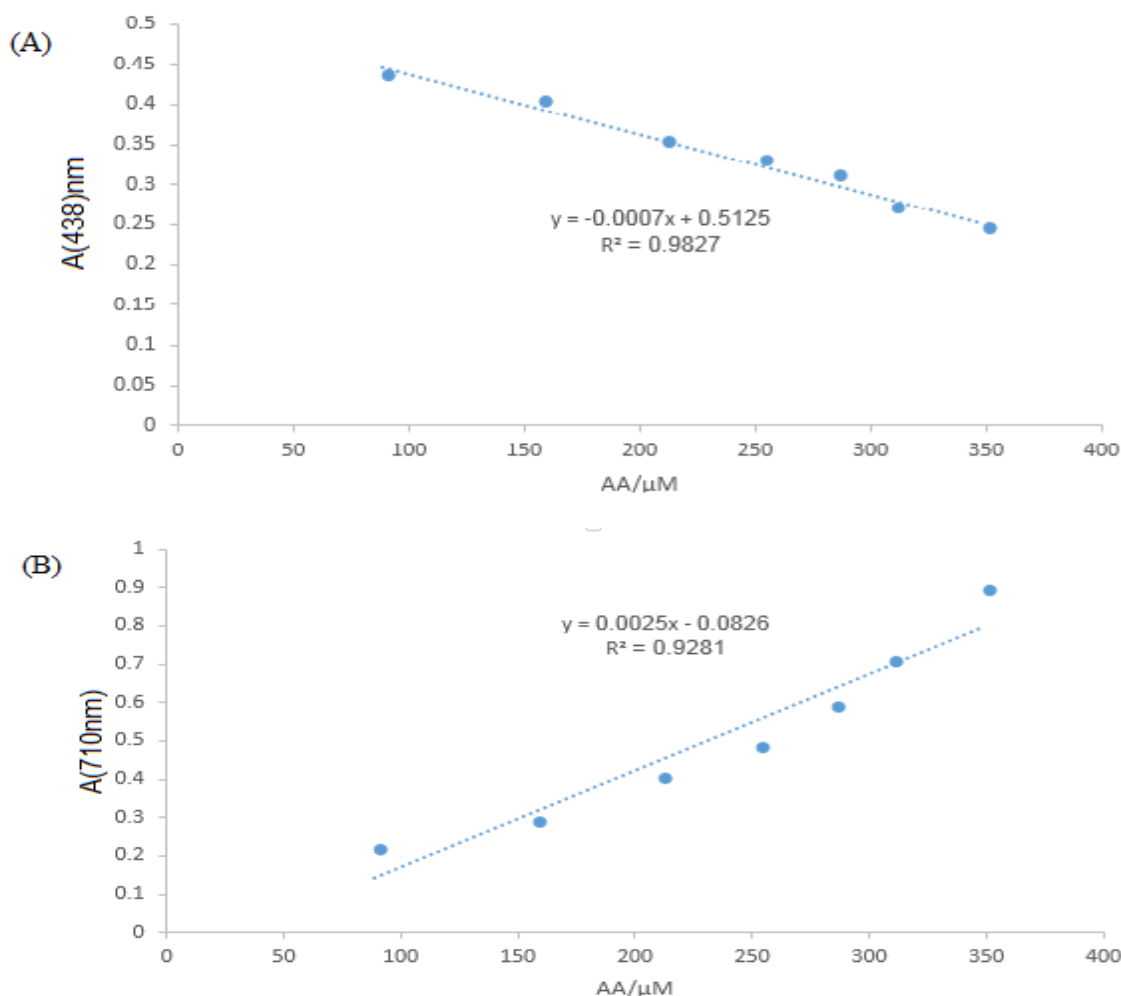
الشكل (14): مخطط ترسيمي لآلية التفاعل الحفزي لفلم أصفر بروسيا PY10 مع حمض الأسكوربيك

تغير، فوراً، لون الحساس PY10 من الأصفر الغامق إلى اللون الأزرق بمجرد غمسه في محلول AA كما يبين المخطط الترسيمي (14) والصورة الفوتوغرافية للحساس قبل تفاعله مع AA وبعده، فسر هذا التغير اللوني للحساس بإرجاع ذرة الحديد (III) في PY الأصفر إلى الحديد (II) معطياً PB الأزرق، وذلك بالتفاعل مع AA حسب المعادلة التالية [151,152]



بين الشكل (3) طيوف الامتصاص الإلكتروني للحساس PY10 قبل تفاعله مع AA وبعد تفاعله مع سلسلة تراكيز متزايدة منه 88.8، 157، 210، 252، 284، 309، 349 ميكرومول/ليتر. بين الشكل (3) تناقص قمة امتصاص PY عند $\lambda=438\text{nm}$ التي تعزى إلى أصفر بروسيا وزيادة قمة امتصاص PB عند $\lambda=710\text{nm}$ التي تعزى إلى PB بزيادة تركيز AA.

دل بيانياً امتصاصية الحساس PY10 عند طولي الموجة 438nm و 710nm بدلالة تركيز AA المتفاعل معه، على التناسب الطردي بين امتصاصية PY10 للضوء و تركيز AA بمعامل ارتباط 0.983 عند القمة 438nm وبمعامل ارتباط 0.928 عند القمة 710nm (الشكل 15)

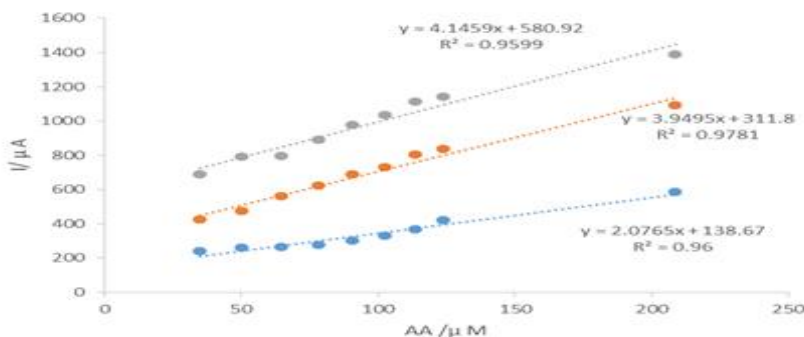


الشكل (15): المنحنيان المعياريان لامتصاصية PY10 عند طولي الموجة 438nm (A) و 710nm (B) بدلالة التراكيز المتزايدة من حمض الأسكوربك.

ثبتت الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 قبل الاستخدام بالتدوير الفولطامتري الحلقي لكل منها ثلاث دورات في كهrlت 0.1M KCl و pH=2.5 و مجال الكمون 1.2V↔0.4 و سرعة مسح 30mV/s الشكل (4) تفادياً للقراءات غير المنتظمة لعمل الحساس أثناء تفاعله مع المادة المدروسة.

أعطى إلكترود نظيف من ITO استجابة مهمة غير عكوسة مع حمض الأسكوريك بعد قيمة الكمون 0.5V الشكل (5II)، لكن الإلكترود المعدل بفلم من PY5 أعطى استجابة واضحة مع حمض الأسكوريك الشكل (5I) مما يشير إلى دور PY الحفزي، كما يبين الفولطاموغرام الحلقي للحساس PY5 الشكل (5I) زيادة قيمة قمة التيار الأنودي (القمة 1) سبعة أضعاف على قيمة قمة التيار الكاثودي (القمة 2) بتفاعله مع AA بالتركيز 209µM مقارنة مع قيمة تيار القمتين بغياب AA واللّتين تتساويان تقريباً (القمتان 3 و 4) [153]. أُرجعت الاستجابة الكبيرة للقمة 1 مقارنة مع القمة 2 إلى أن القمة 1 ترد إلى تفاعل PY بشكله المؤكسد التام أما القمة 2 فتعود إلى تفاعل PG الذي يتألف من مزيج من أزرق بروسيا وأصفر (مرجع -مؤكسد).

يبين الشكل (6) فولطاموغرامات استجابة ثلاثة حساسات PY5 و PY10 و PY15 بالتفاعل مع سلسلة تراكيز متزايدة من حمض الأسكوريك لكل حساس. كما بينت الفولطاموغرامات الحلقية الشكل (6) زيادة شدة تيار الحساسات وزيادة حساسيتها بزيادة ثخانتها، وعزي سبب ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة لفلم أصفر بروسيا وبالتالي زيادة عدد مراكز الأكسدة والارجاع التي تتفاعل مع AA. يبين الشكل (16) التالي: البيانات المعيارية للحساسات الثلاثة المستخدمة. شدة تيار الفولطاموغرامات الحلقية (للقمة الأنودية 1) للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (6) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA بمعاملات ارتباط 0.96 و 0.978 و 0.96 على التوالي.



الشكل (16): التيارات الأنودية (القمة 1) للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل 6 بدلالة تراكيز AA المتزايدة.

عينت مصدوقية الطريقة في عمل الحساس بتعيين نسب استرجاع عينة عشوائية معلومة التركيز مسبقاً من حمض الأسكوربك لتساوي 106.4% و 107.2% و 99.2% على التوالي في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$.

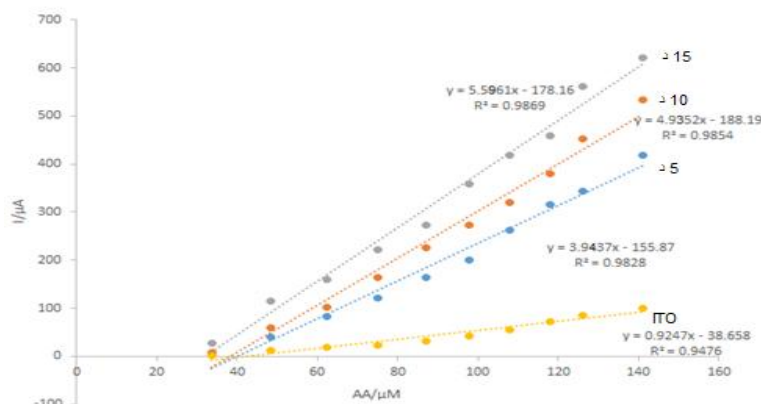
أما الحساسية والتي تعين من ميل كل بياني في الشكل (16) مقسوماً على مساحة الفلم الفعالية فبلغت أعلى قيمة لها للحساس PY15 والتي تساوي $17.25 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ وتساوي $16.25 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY10 وتساوي $8.5 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY5، أما المجال الخطي من سلسلة تراكيز AA التي تستجيب له الحساسات الثلاثة فتقع بين قيمتي التركيز $209 \mu M \leftrightarrow 35$.

عين حد كشف الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بتفاعلها مع سلسلة تراكيز من حمض الأسكوربك، من قاطع وميل كل بياني في الشكل 16 بالمعادلة

$$D_L = 3 \times S_b / m \quad (2)$$

تدل 3 على مستوى ثقة 98% (تبعاً للمعالجة الإحصائية) و S_b الخطأ في القاطع و m الميل. وبالتالي يساوي حد الكشف لكل من الحساسات الثلاثة $3 \mu M$ للحساس PY5 و $3.13 \mu M$ للحساس PY10 و $8.7 \mu M$ للحساس PY15. أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD لكل من الحساسات الثلاثة فتساوي 0.03 للحساس PY5 و 0.05 للحساس PY10 و 0.016 للحساس PY15.

بين الشكل (7) أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 ممثلة بتغيرات شدة تيار كل منها مع الزمن بدلالة تراكيز متزايدة من AA. تظهر الاستجابة الأكبر للحساس ذي الثخانة الأكبر PY15 [154]. مقارنة مع استجابة تكاد تكون مهملة لركازة نظيفة من ITO عند شروط اختبار أداء الحساس نفسها. يبين الشكل (17) التالي شدة تيار كل من الحساسات PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (7) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA بمعامل ارتباط 0.98 لكل منها.

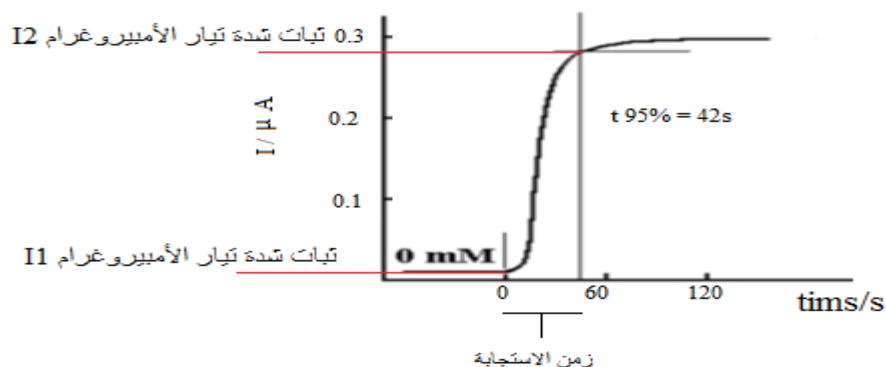


الشكل (17): المنحنيات المعيارية لشدة تيار الأمبيروغرامات في الشكل (7) بدلالة التراكيز المتزايدة من حمض الأسكوربك.

اختبرت مصدوقية الطريقة في عمل الحساس بالقياس الأمبيرومترى بتعيين النسب المئوية لاسترجاع حمض الأسكوربك في عينة عشوائية معلومة التركيز منه لتساوي 98.4% و 101.6% و 101.6% للحساسات PY5 و PY10 و PY15 على التوالي.

تبلغ أعلى قيمة للحساس PY15 والتي تساوي $23.3 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ و $16.4 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ للحساس PY5 بزمان استجابة يساوي 6 ثانية.

عين زمن استجابة الحساس للمادة المدروسة كما يبين المخطط الترسيمي التالي الشكل (18) بقياس فرق الزمن في بداية ثبات شدة تيار الأمبيروغرام I2 الشكل (18) من قيمة الزمن في نهاية ثبات شدة تيار الأمبيروغرام I1 وذلك من أجل قيمتين متعاقبتين من ثبات شدة التيار الأمبيروغرام

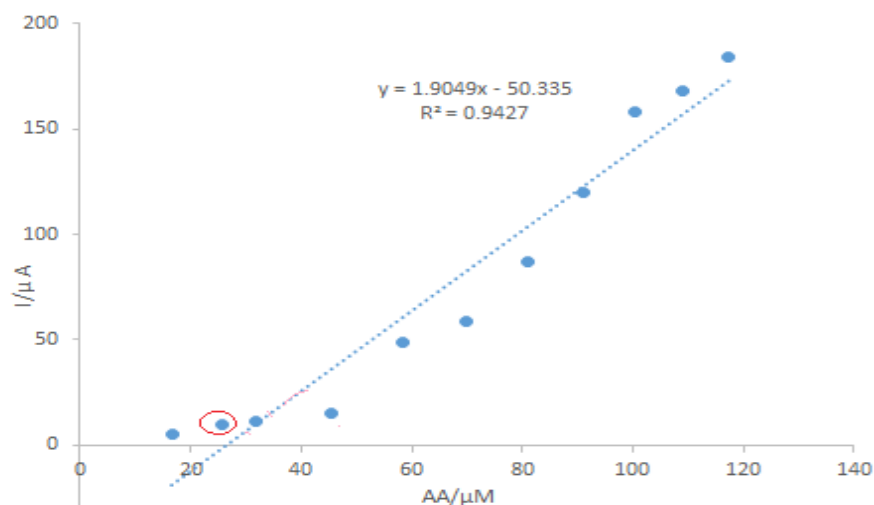


الشكل (18): مخطط ترسيمي لتعيين زمن استجابة الحساس بالقياس الأمبيرومترى

تبين النتائج في الشكل (7) أن حساسية القياس الأمبيرومترى لتفاعل الحساسات الثلاثة مع حمض الأسكوربك أكبر منه في القياس الفولطامترى الحلقي الشكل (6) وسبب ذلك أن القياس الأمبيرومترى يجري عند قيمة كمون واحدة توافق درجة الأكسدة الأعلى Fe^{+3}/Fe^{+2} لمادة الحساس PY مقارنة مع القياس الفولطامترى الحلقي الذي يجري القياس فيه عند قيم كمون مختلفة لأكسدة وارجاع AA على الحساس PY. أما المجال الخطي من تراكيز AA التي تستجيب له الحساسات الثلاثة فهو $33 \rightarrow 141 \mu M$. تساوي قيم حد كشف الحساسات الثلاثة بتفاعلها مع حمض الأسكوربك $5 \mu M$ للحساس PY5 و $7.5 \mu M$ للحساس PY10 و $7.8 \mu M$ للحساس PY15.

أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD للحساسات الثلاثة فتساوي 0.1 للحساس PY5 و 0.13 للحساس PY10 و 0.1 للحساس PY15.

عين حد الكشف للحساس PY10 مع حمض الأسكوربك بالقياس الأمبيرومترى بتحري أدنى استجابة له من الأمبيروغرام الناتج من تفاعله مع سلسلة تراكيز متزايدة من AA (16.53، 25.64، 31.62، 45.45، 58.18، 69.93، 80.81، 90.91، 100.31، 109.09، 117.3) ميكرومول/ل، الشكل (8)، ثم رسمت شدة تيار الأمبيروغرام في الشكل (8) بدلالة التراكيز المتزايدة من AA الشكل (19) ومنه يساوي التركيز الأصغري من AA الذي يستجيب له الحساس PY10 القيمة $25.62 \times 10^{-6} \mu M$



الشكل (19) المنحني المعياري لشدة تيار الأمبيروغرام في الشكل (6) بدلالة تركيز حمض الأسكوربك

درست تكرارية تحضير الحساس (reproducibility) بتعيين قيمة الانحراف المعياري النسبي لستة أفلام من PY10 محضرة عند الشروط نفسها بتفاعل كل منها مع التركيز $108\mu\text{M}$ من AA بالقياس الأمبيرومترى لتساوي 8%. مما يشير إلى تكرارية جيدة للحساس PY. درس تداخل بعض المركبات البيولوجية كحمض الليمون ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$) وحمض البولة أثناء تعيين AA بالحساس PY10 عند قيمة الكمون 0.9V. لم يلاحظ أي تدخل لكلا المركبين عندما تكون نسبتهما أقل من 25% بالنسبة لحمض الأسكوربك بينما يحدث تداخل بنسبة 5% عند تركيز 100% بالنسبة ل-AA.

استخدم الحساس PY10 في تعيين AA في عينات تجارية من عصير الليمون والعنب والبرتقال كما يبين الجدول (9)

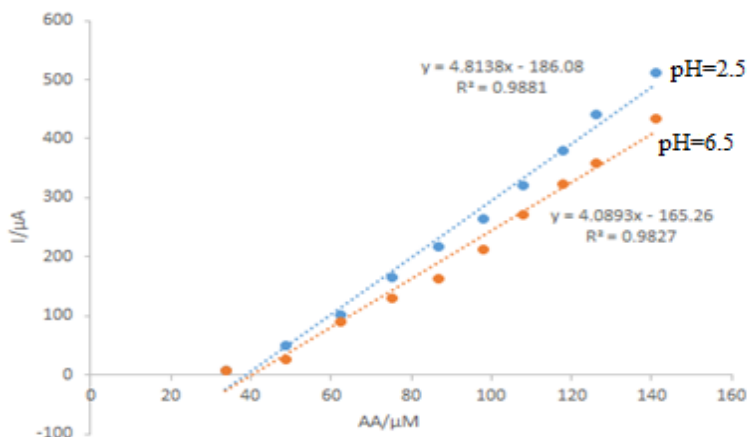
العينة	العينة التجارية (μM)	القيمة المقاسة (μM)	نسبة الاسترجاع (%)
عصير الليمون	20	19	95
عصير العنب الأحمر	7.5	6.9	92
عصير البرتقال	80	81	97

الجدول (9): تعيين تركيز AA في عينات تجارية من عصير الليمون والعنب والبرتقال بالقياس الأمبيرومترى

لم يعط الحساس PY10 أي استجابة عند قيمة الكمون 0.05V الشكل (9) لكن أعطى أقل استجابة له عند قيمة الكمون 0.2V لتزداد بعد ذلك مع زيادة كمونه بدءاً من قيمة الكمون 0.4V وتبلغ استجابته أعلى قيمة عند قيمة الكمون 0.9V ($20.4\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$) وقد ارجع سبب ذلك إلى أن الحساس يسلك دور مادة مرجعة، أبيض بروسيا، مع AA مرجع عند قيمة الكمون 0.05V و بزيادة الكمون ، إلى 0.4V يتحول PY10 إلى مادة مؤكسدة – مرجعة وهي أزرق بروسيا لذلك يتفاعل مع AA باستجابة منخفضة. لتبلغ استجابته أعلى قيمة لها عند قيمة الكمون 0.9V والتي يسلك عندها الحساس دوره المؤكسد المميز مع AA المادة المرجعة. لذلك جرت اختبارات الحساس عند قيمة الكمون 0.9V لأن الفلم يحافظ على حالته المؤكسدة ولونه الأصفر المحضر عليه.

درس تأثير PH كهليليت القياس في حساسية فلمين من PY10 لتبلغ أعلى قيمة لها عند $\text{PH}=2.5$ مقارنة مع $\text{PH}=6.5$ الشكل (10)، عزي سبب ذلك التدهور الجزئي للحساس أثناء تثبيته في الأوساط القلوية المنخفضة وتشكل هيدروكسيد الحديد لذلك ضبط pH وسط عمل الحساس عند 2.5. وهذا يبدو واضحاً

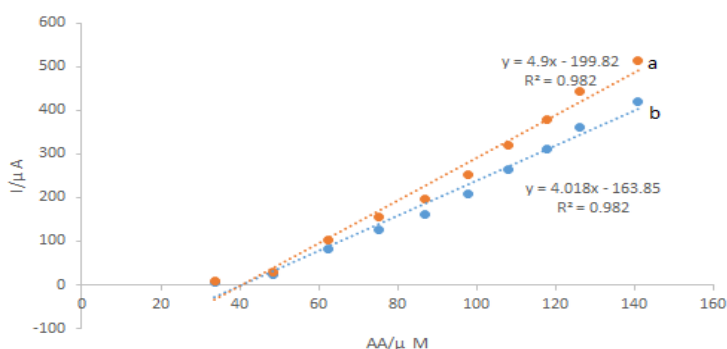
من شدة تيار الأمبيروغرامين PY10 في الشكل (10) بدلالة تركيز AA المتفاعل معه الشكل (20) بمعامل ارتباط 0.988 عند pH=2.5 و 0.981 عند pH=6.5 .



الشكل (20) المنحنيان المعياريان لشدة تيار الأمبيروغرامين (في الشكل 10) بدلالة تركيز حمض الأسكوربك عند قيمتي pH مختلفتين.

يبين الشكل (11) أمبيروغرامين استجابة فلمين من PY10 عند شروط تخزين مختلفة. الفلم الأول (11a) PY10 استخدم حساساً بعد تحضيره مباشرة والفلم الثاني (11b) PY10 خزن خمسة عشر يوماً في شروط قاسية من الظلام ودرجة الحرارة $5C^0$ ، فلاحظ انخفاض في حساسية فلم أصفر بروسيا المخزن بنسبة 6% مقارنة مع حساسية فلم أصفر بروسيا المحضر طازجاً وهي نسبة ضئيلة بالنسبة لحساسية هذه الفلم للشروط المختلفة التي تؤثر فيه.

يبين الشكل (21) شدة تيار الأمبيروغرامين PY10 في الشكل (11) بدلالة سلسلة تركيز AA المتفاعل معه بمعامل ارتباط 0.982 لكل منهما.



الشكل (21): المنحنيان المعياريان لشدة تيار الأمبيروغرامين في الشكل 11 بدلالة تركيز حمض الأسكوربك

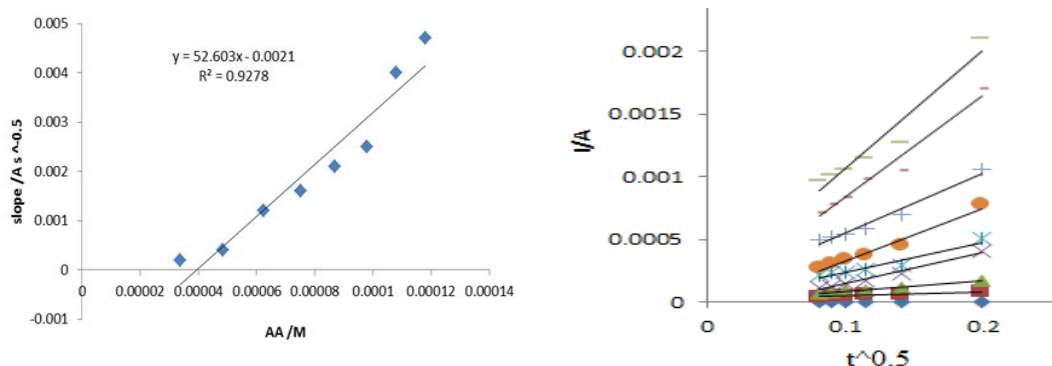
يوصف التيار الكهربائي I للتفاعل الكهروكيميائي لحمض الأسكوريك الذي ينتشر نحو سطح الحساس PY10 بمعامل انتشار D، بمعادلة كوتلر: [155]

$$I = nFAD^{0.5}C/\pi^{0.5}t^{0.5}. \quad (3)$$

n: عدد الإلكترونات. F: ثابت فارادي 96500 كولب. A: مساحة الفلم سم². D: معامل انتشار AA (سم²/ثا). C: تركيز AA مول/ل. t: زمن التفاعل

يبين الشكل (12) كرونوأمبيروغرامات تفاعل الحساس PY10 مع AA. لوحظ تناقص شدة تيار PY10 أسياً مع تقدم الزمن عند كل اضافة لحمض الأسكوريك إلى كهربليت التدوير ، 0.1MKCl هنا.

عين معامل انتشار D ، حمض الأسكوريك باتجاه سطح الحساس، برسم شدة التيار من الشكل (12) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن (وذلك بتعيين شدة تيار كل كرونوأمبيروغرام من الشكل (12) بدءاً من الزمن صفر حتى ثباته ، ثم رسمت هذه القيم بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن) من العلاقة (3) الشكل (22) ومن ثم عين D من رسم قيم ميل -المنحنيات المعيارية في الشكل 22 - بدلالة تركيز حمض الأسكوريك لتساوي قيمته $D = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ الشكل (23).



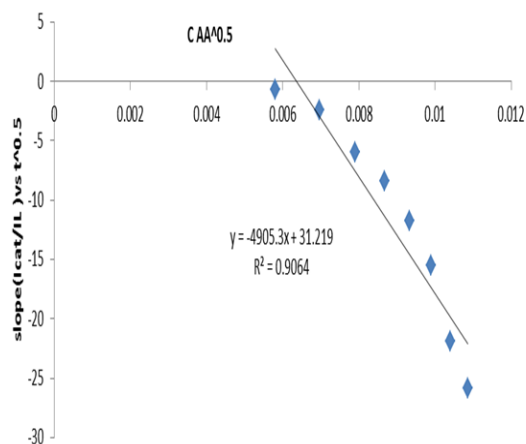
الشكل (22): شدة تيار كرونوأمبيروغرامات الشكل (23): ميل المنحنيات المعيارية في الشكل (12) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن (22) بدلالة تركيز حمض الأسكوريك

تساوي قيمة ثابت السرعة الحفزي k_{cat} للحساس PY10 بتفاعله مع AA $9.8 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ وهي تحسب من ميل البياني في الشكل (25) والنتائج عن رسم ميل البيانات في الشكل 24، للمقدار

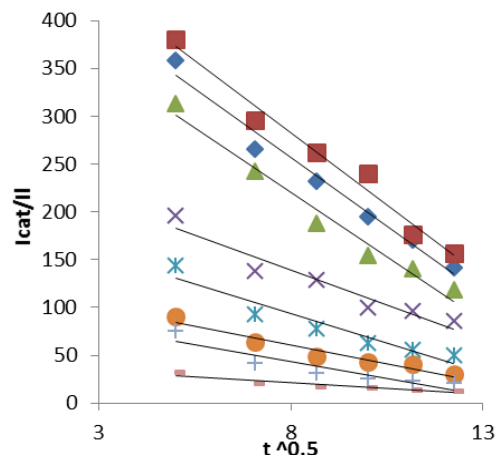
$$\frac{I_{cat}}{I} \text{ بدلالة الجذر التربيعي للزمن من العلاقة 4 ، بدلالة الجذر التربيعي لـ AA}$$

$$I_{cat}/I = \pi^{0.5} (k_{cat} C t)^{0.5} \quad (4)$$

I: شدة تيار التفاعل الكهروكيميائي للحساس بغياب AA و I_{cat} شدة تيار التفاعل الكهروكيميائي للحساس بوجود AA و k_{cat} ثابت السرعة الحفزي و C/M تركيز AA و t الزمن بالثانية.



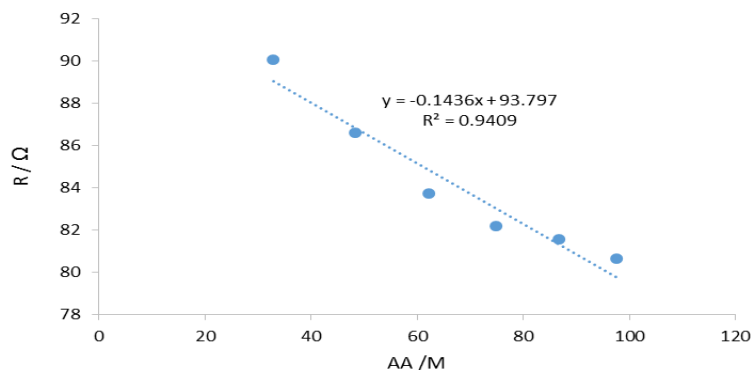
الشكل (25): ميل البيانات في الشكل-24-بدلالة الجذر التربيعي للتركيز



الشكل (24): I_{cat}/I_L بدلالة الجذر التربيعي للزمن لكارونو أمبيروغرامات الشكل 14

يبين الشكل (13) طيوف المعاوقة الكهربائية للحساس PY10 قبل تفاعله مع AA وبعده. يبين الشكل 13 تناقص قطر دائرة نكوست (التي تشير إلى معاوقة انتقال الشحنة) بزيادة تركيز AA المتفاعل مع الحساس PY10 ارجع السبب في ذلك إلى زيادة سرعة انتقال الإلكترون بزيادة تركيز AA وبالتالي زيادة شدة التيار وهذا يتوافق مع نتائج CV.

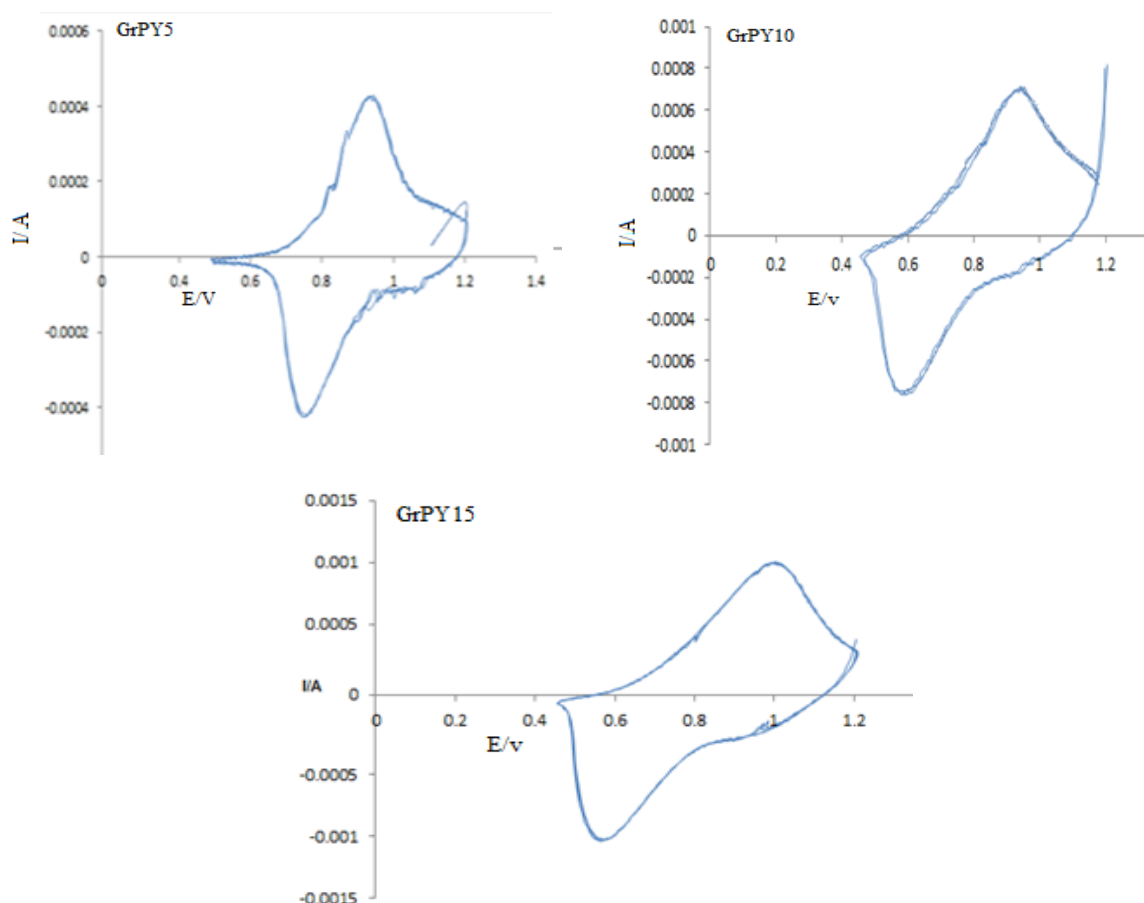
كما يبين الشكل التالي تغيرات مقاومة انتقال الشحنة بدلالة تراكيز متزايدة من AA.



الشكل (26): تغيرات مقاومة انتقال الشحنة بدلالة تراكيز متزايدة من AA.

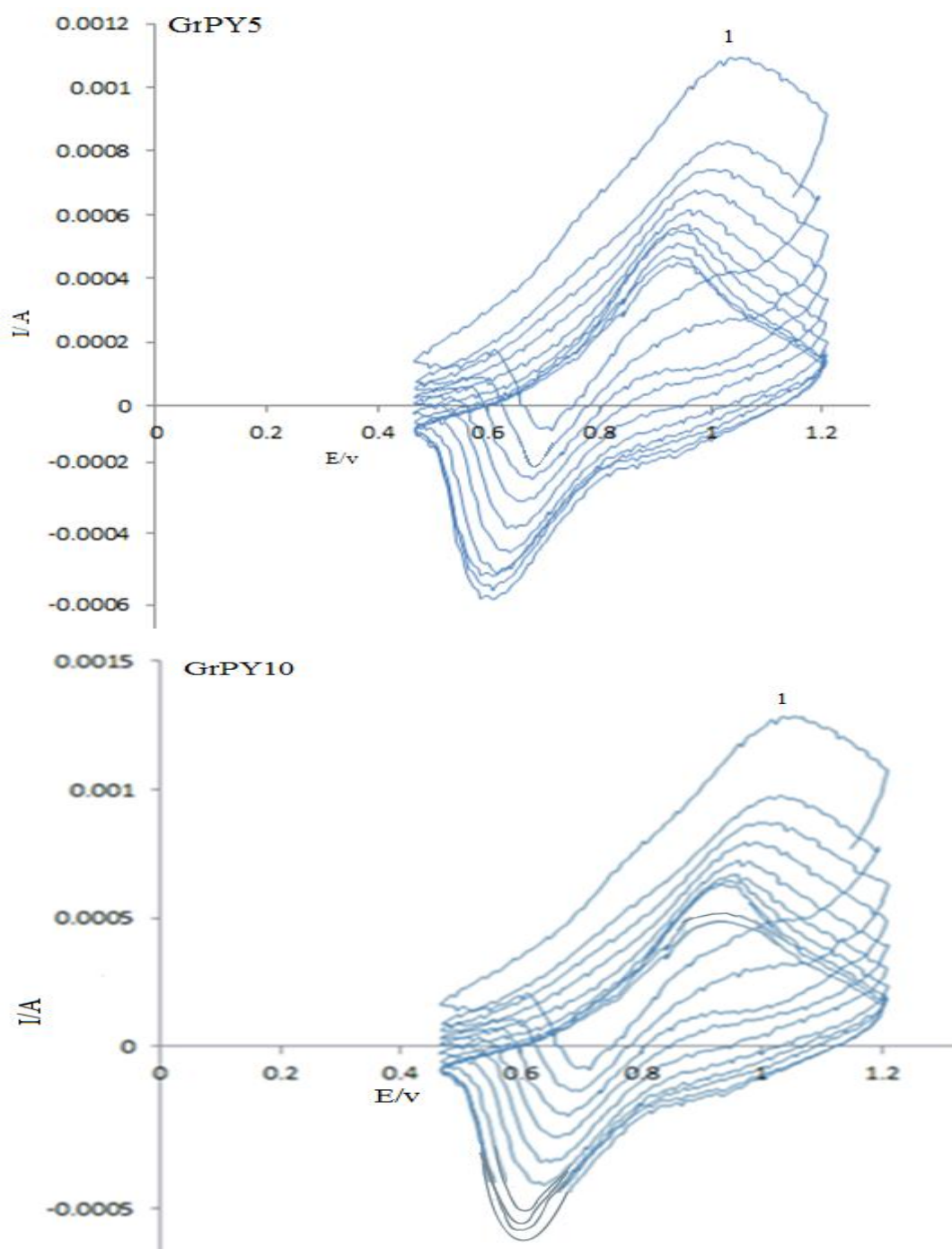
تحسس أفلام أصفر بروسيا / غرافين أخضر بحمض الأسكوريك

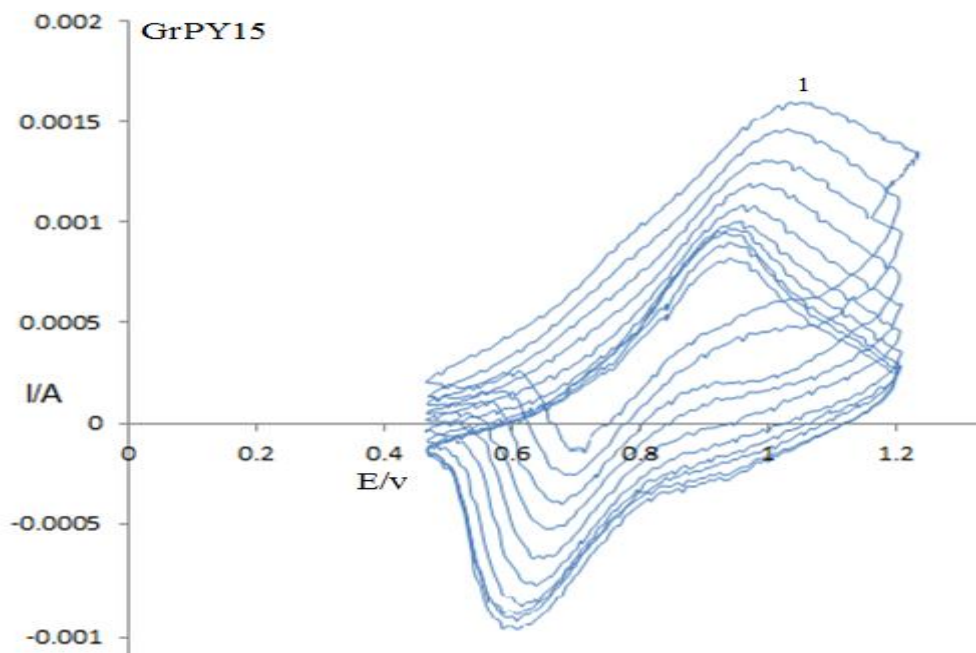
يتميز الغرافين بناقلية كهربائية عالية ومساحة سطح كبيرة وثبات كيميائي وحراري لذلك استخدم في تطبيقات مختلفة منها الكيمياء الكهربائية التحليلية. اختبرت عملية الارتقاء بعمل الحساس PY في تعيين حمض الأسكوريك بتعديله بالتركيبة (composite) المكونة من أصفر بروسيا المرسب على سطح صلب من ITO الذي رسب عليه سلفاً طبقة من الغرافين الأخضر لتحضير الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15. وجرى تتبع التفاعل بين الحساس المعدل بأصفر بروسيا/الغرافين مع حمض الأسكوريك بطرائق القياس الفولطامتري الحلقي والأمبيروميتري والكرونوأمبيروميتري. يبين الشكل (27) تثبيت الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 بالقياس الفولطامتري الحلقي ثلاث دورات في مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow 0.4V$ في $0.1M$ KCl و سرعة مسح $30mV/s$ قبل استخدامها.



الشكل (27): فولطاموغرامات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في $0.1MKCl$ و سرعة مسح $30mV/s$ و $pH=2.5$.

درس التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة GrPY15 و GrPY10 و GrPY5 مع حمض الأسكوريك بالقياس الفولطامتري الحلقي في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$. كما يبين الشكل (28)





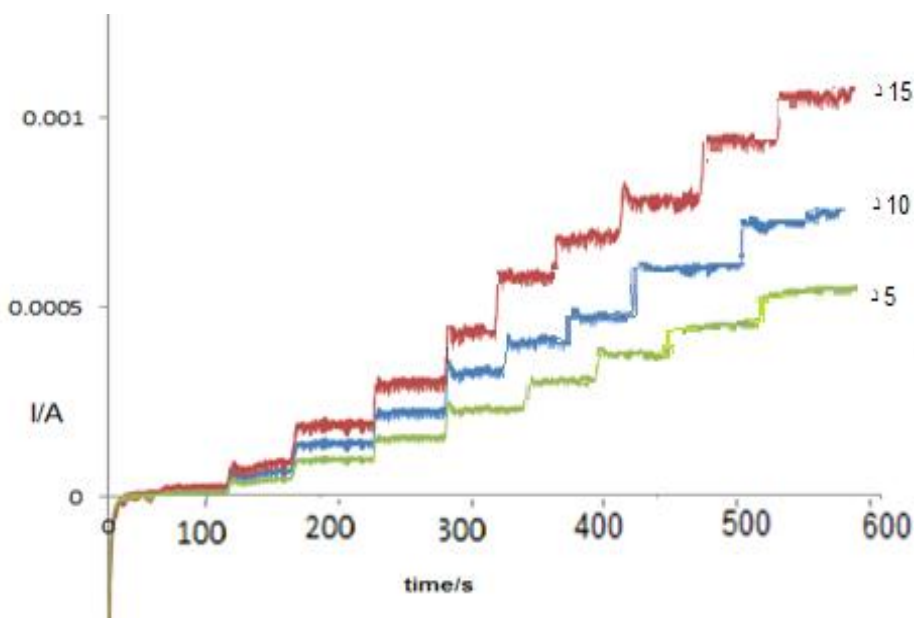
الشكل (28): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساسات الثلاثة GrPY15 و GrPY10 و GrPY5 مع تراكيز متزايدة من AA (35، 50.5، 64.9، 78.4، 90.0، 103، 114، 124، 209) ميكرومول/ل في 0.1MKCl و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s

يبين الجدول (8): التالي شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY15 و GrPY10 و GrPY5 المبينة في الشكل (28) مع تراكيز متزايدة من AA (35، 50.5، 64.9، 78.4، 90.9، 103، 114، 124، 209) ميكرومول/ل في كهروليت من 0.1MKCl و pH=(2.5).

GrPY10	GrPY10	GrPY5	
I 1/ μ A	I 1/ μ A	I 1/ μ A	[AA]/ μ M
490	818	421	35
528	879	432	50.5
585	955	512	64.9
626	976	550	78.4
720	1030	610	90.9
762	1160	667	103
878	1290	729	114
990	1340	816.7	124
1280	1740	1150	209

الجدول (8): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 المبينة في الشكل (28) مع التراكيز المتزايدة من AA.

جرى دراسة التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع حمض الأسكوربك بالقياس الأمبيرومترى كما يبين الشكل (29).



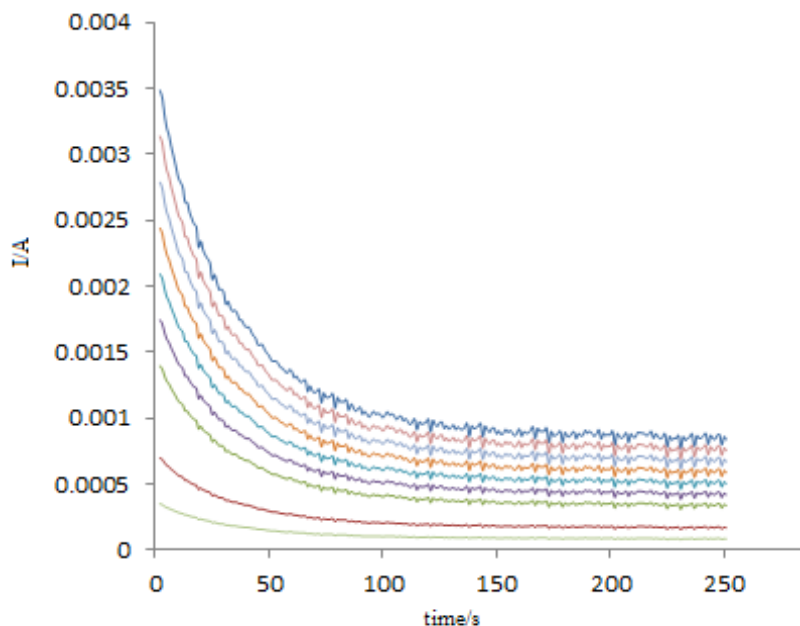
الشكل (29): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع التراكيز المتزايدة من AA في كهrlت من $\text{pH}=2.5$ و $\text{KCl}=0.1\text{M}$.

يبين الجدول (9): التالي شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل (29) مع التراكيز المتزايدة من AA في كهrlت من $\text{pH}=2.5$ و 0.1M KCl .

GrPY15	GrPY10	GrPY5	
I/ μA	I/ μA	I/ μA	[AA]/ μM
51	12	9	33.6
125	79	39	48.5
219	153	94	62.4
399	211	143	75.1
449	277	193	87
598	361	252	97.9
668	437	293	108
782	492	359	118
921	559	421	126
1012	699	482	141

الجدول (9): شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل (29) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من AA.

عين ثابت السرعة الحفزي k_{cat} للحساس GrPY10 بتفاعله مع سلسلة تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربك بالقياس الكرونوأمبيروميتري كما يبين الشكل (30).

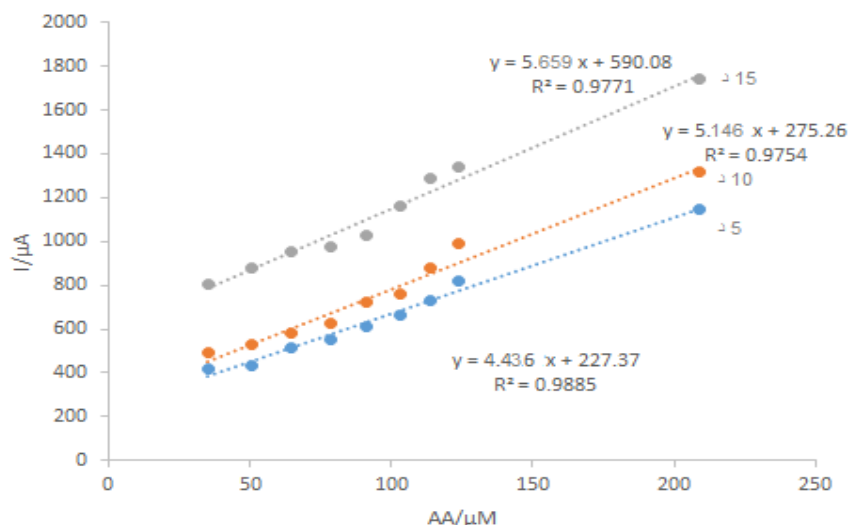


الشكل (30): كرونوأمبيروغرامات تفاعل الحساس GrPY10 مع سلسلة التراكيز المتزايدة من AA في $\text{pH}=2.5$ و $\text{KCl}=0.1\text{M}$.

المناقشة:

ثبتت الحساسات الهجينة الثلاثة لأصفر بروسيا مع الغرافين GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 بتدوير كل منها ثلاث دورات في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2\text{V}$ و 0.1MKCl و $\text{pH}=2.5$ الشكل (27).

يبين الشكل (28) فولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة الهجينة من GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع سلسلة تراكيز متزايدة من حمض الأسكوربك. بينت الفولتاموغرامات الحلقية الشكل (28) زيادة قيم شدة تيار الحساس وزيادة حساسيته بزيادة ثخانة PY وثبات ثخانة طبقة الغرافين في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2\text{V}$. يبين الشكل (31) التالي شدة تيار الفولتاموغرامات الحلقية في الشكل (28) للقيمة الأنودية (1) للحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 بدلالة تركيز AA بمعاملات ارتباط 0.98 لكل منها.



الشكل (31): المنحنيات المعيارية لشدة تيار الفولطاموغرامات في الشكل (28) بدلالة تركيز حمض الأسكوربك.

عينت كفاءة الحساسات الهجينة الثلاثة GrPY15 و GrPY10 و GrPY5 بتعيين النسب المئوية لاسترجاع حمض الأسكوربك في عينة صناعية معلومة التركيز منه لتساوي 104.8% و 96.7% و 96.7% على التوالي في مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow 0.4V$.

أما الحساسية والتي تعين من ميل البيانات في الشكل (31) فبلغت أعلى قيمة لها للحساس GrPY15 والتي تساوي $23.9 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ و تساوي $21.4 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY10 و تساوي $18.4 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY5.

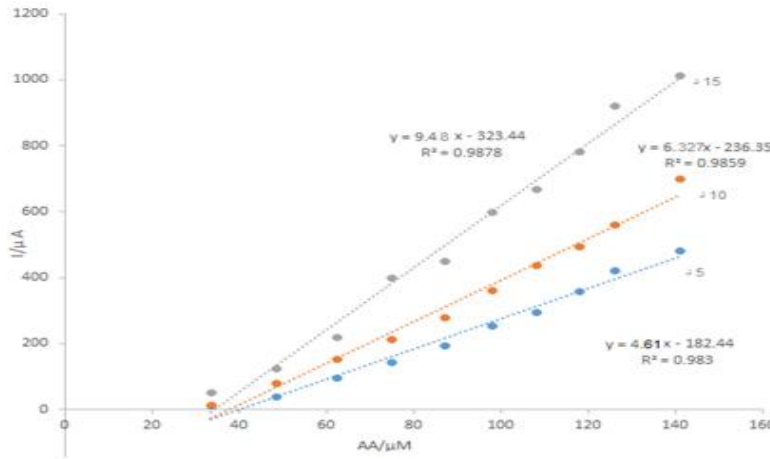
أما المجال الخطي لسلسلة التراكيز التي تستجيب لها الحساسات الثلاثة GrPY10 و GrPY5 و GrPY15 تقع في المجال $35 \leftrightarrow 209 \mu M$.

عين حد كشف الحساسات الثلاثة GrPY15 و GrPY10 و GrPY5 بتفاعلها مع حمض الأسكوربك، وهو أقل تركيز تستجيب له، من قاطع وميل البيانات في الشكل 28 ليساوي $7 \mu M$ للحساس GrPY5 ويساوي $4 \mu M$ للحساس GrPY10 و $4 \mu M$ للحساس GrPY15.

أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD فتساوي 0.13 للحساس GrPY5 و 0.07 للحساس GrPY10 و 0.1 للحساس GrPY15.

عزي السبب في زيادة حساسية الأفلام GrPY بالمقارنة مع حساسية PY إلى أن طبقة الغرافين تعزز نقل الإلكترون بين الحساس والمادة المحللة.

بين الشكل (29) أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 ممثلة بتغيرات شدة تيار كل منها مع الزمن أثناء تفاعلها مع سلسلة تراكيز متزايدة من AA. تظهر الاستجابة الأكبر للحساس ذي الثخانة الأكبر GrPY15 و تساوي $39.5 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ و $26.3 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ للحساس GrPY10 و $19.25 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ للحساس GrPY5. يبين الشكل (32) التالي المنحني المعياري لشدة تيار أمبيروغرامات الحساسات في الشكل (29) بدلالة التراكيز المتزايد من AA بمعاملات ارتباط 0.98 لكل منها بزمان استجابة يساوي 10 ثانية تقريباً وهو أكبر من زمن استجابة فلم أصفر بروسيا المرسب على إلكترود ITO مع حمض الأسكوريك وقد ارجع ذلك إلى قوة ارتباط PY وكميته المترسبة على بطانة الغرافين مقارنة مع سطح الركازة الشفافة.



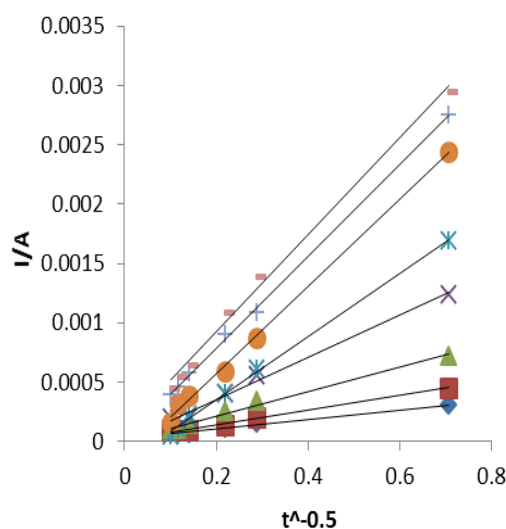
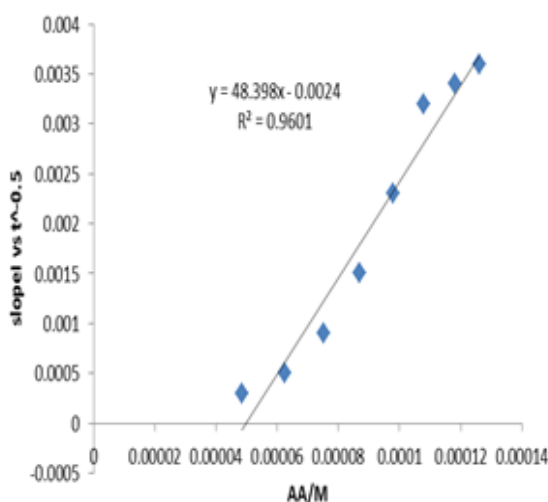
الشكل (32): المنحنيات المعيارية لشدة التيار في الشكل (29) بدلالة تركيز حمض الأسكوريك.

أما المجال الخطي لسلسلة التراكيز التي تستجيب لها الحساسات الثلاثة تقع بين 38 و 141 ميكرومول/ل. اختبرت مصدوقية الطريقة بتعيين النسب المئوية لاسترجاع حمض الأسكوريك في عينة صناعية معلومة التركيز منه لتساوي 100% و 99.6% و 98.8% على التوالي للحساسات GrPY5 و GrPY10 و GrPY15.

يساوي حد كشف الحساسات GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 بتفاعلها مع حمض الأسكوريك $6\mu\text{M}$ و $5\mu\text{M}$ و $2.2\mu\text{M}$ بدءاً من الحساس ذي الثخانة الأقل.

أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD للحساسات فتساوي 0.11 للحساس GrPY5 و 0.12 للحساس GrPY10 و 0.08 للحساس GrPY15.

عين معامل انتشار، D ، حمض الأسكوريك باتجاه سطح الحساس GrPY10 ، برسم شدة التيار من الشكل (30) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن من العلاقة (3) الشكل (33) ومن ثم عين D من رسم قيم ميل - المنحنيات المعيارية في الشكل 27 - بدلالة تراكيز حمض الأسكوريك لتساوي قيمته $D = 7.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ الشكل (31)

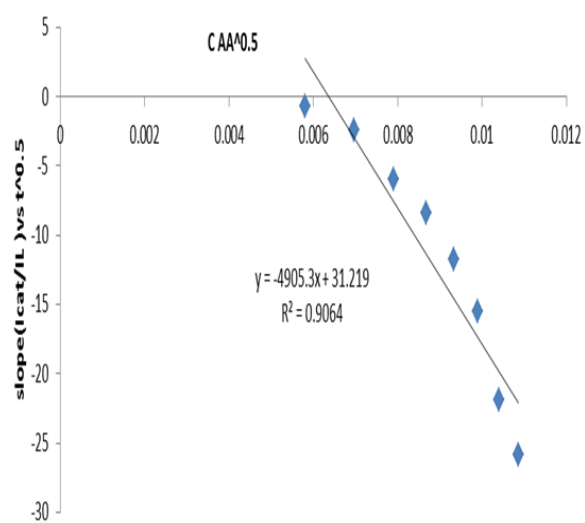


الشكل (34): ميل المنحنيات المعيارية في الشكل (31) بدلالة تركيز حمض الأسكوريك

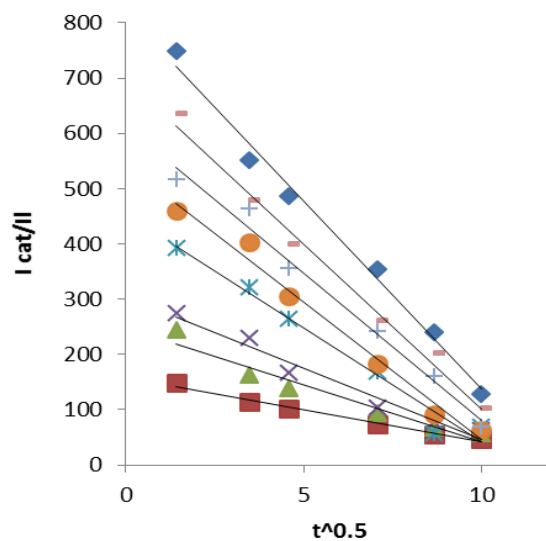
الشكل (33): شدة تيار كرونو أمبيرو غرامات الشكل (30) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن

تساوي قيمة ثابت السرعة الحفزي k_{cat} للحساس GrPY10 بتفاعله مع AA $46.4 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ والمحصوبة من ميل البياني في الشكل (36) والناتج عن رسم ميل البيانيات في الشكل 35 ، للمقدار $\frac{I_{cat}}{I}$ بدلالة الجذر التربيعي للزمن من العلاقة 4 ، بدلالة الجذر التربيعي لـ AA .

تشير قيمتا ثابت السرعة الحفزية للحساس الأصفر وأصفر بروسيا غرافين إلى أن الأخير يرجع AA بقوة أكبر منه في حال فلم أصفر بروسيا المرسب مباشرة على ITO ارجع سبب ذلك إلى خواص الغرافين السعوية ومساحة سطحه الكبيرة وناقليته الجيدة.



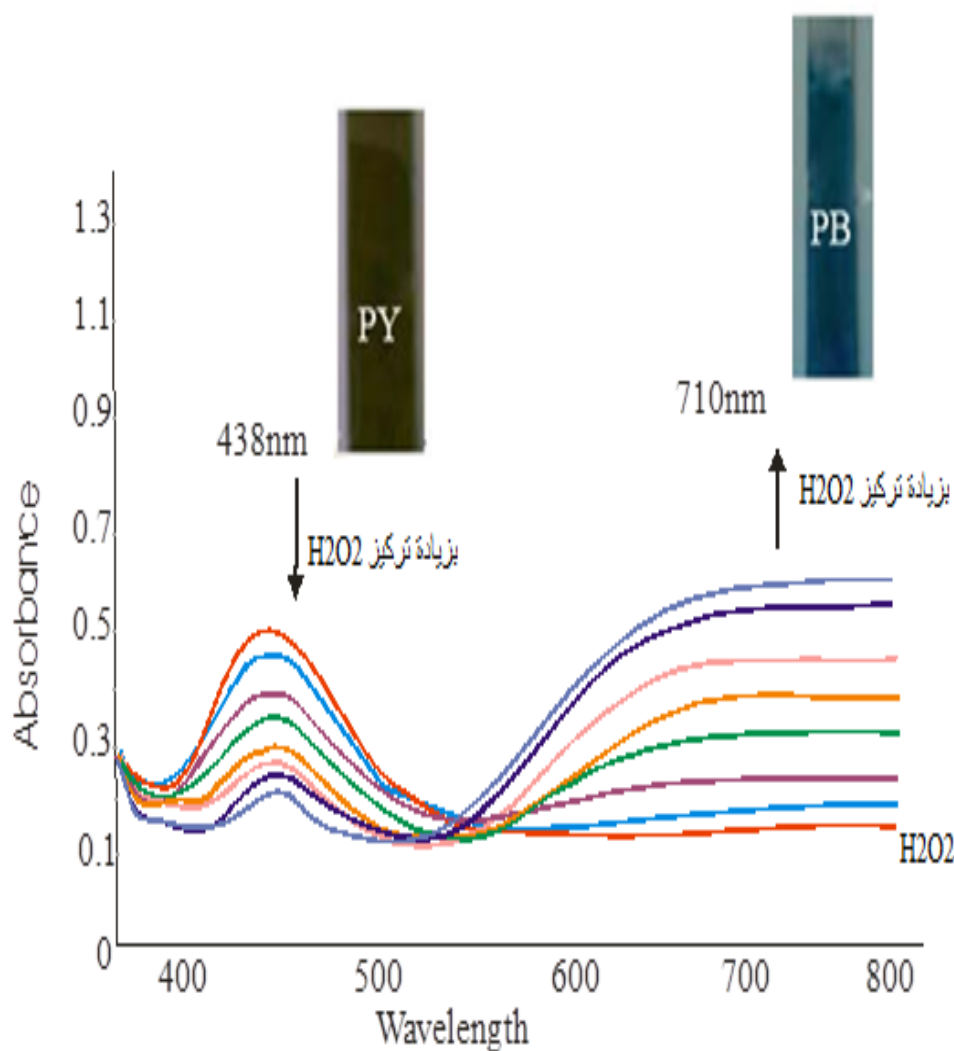
الشكل (36): ميل البيانات I_{cat}/I_l في الشكل 35 بدلالة الجذر التربيعي للتركيز



الشكل (35): I_{cat}/I_l بدلالة الجذر التربيعي للزمن للتيارات في الشكل 30

الخواص الحفزية لأفلام أصفر بروسيا: استخدامها حساسات للماء الأكسجيني

درست الخواص الحفزية لتفاعل الحساس PY10 تجاه الماء الأكسجيني بالقياس الطيفي وذلك برسم طيف امتصاصه الالكتروني قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعد تفاعله مع سلسلة تراكيز متزايدة من H_2O_2 كما يبين الشكل (37).



الشكل (37): طيوف امتصاص فلم PY10 بدلالة تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني 38، 72، 103، 132، 160، 180، 205 ميكرومول/ل.

يبين الجدول (10) التالي امتصاصية فلم PY 10 بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 عند طولي الموجة $\lambda=438nm$ و $\lambda=710nm$.

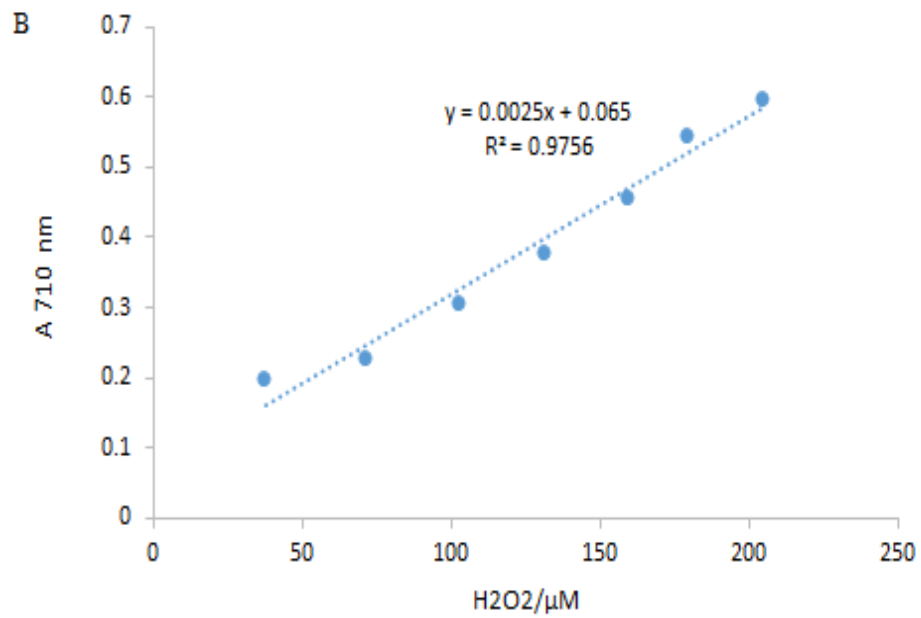
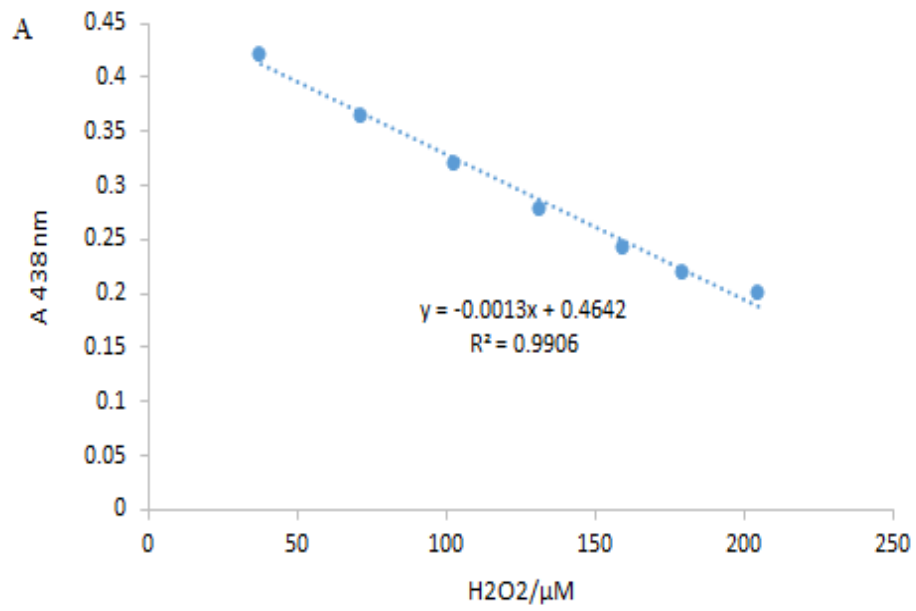
A 710 nm	A 438 nm	$[H_2O_2]/\mu M$
0.183	0.509	0
0.198	0.423	38
0.228	0.365	72
0.308	0.321	103
0.378	0.279	132
0.458	0.244	160
0.546	0.220	180
0.598	0.201	205

الجدول (10) امتصاصية فلم PY 10 بدلالة تركيز H_2O_2 عند طولي الموجة $\lambda=438nm$ و $\lambda=710nm$.

المناقشة: تغير، فوراً، لون الحساس PY10 من الأصفر الغامق إلى اللون الأزرق بمجرد غمسه في محلول H_2O_2 كما يبين الشكل (37) والصورة الفوتوغرافية للحساس قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعده، فسر هذا التغير اللوني للحساس بإرجاع ذرة الحديد (III) في PY الأصفر إلى الحديد (II) معطياً PB الأزرق بالتفاعل مع H_2O_2 .

بين الشكل (37) طيوف الامتصاص الإلكتروني للحساس PY10 قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعد تفاعله مع تراكيز متزايدة منه 38، 72، 103، 132، 160، 180، 205 ميكرومول/ل. كما بين الشكل (37) تناقص قمة امتصاص PY عند طول الموجة 438nm وزيادة قمة امتصاص PB عند طول الموجة 710nm بزيادة تركيز H_2O_2 .

دل بياني امتصاصية الحساس PY10 عند طولي الموجة 438nm و 710nm بدلالة تركيز H_2O_2 المتفاعل معه، على التناسب الطردي بين PY10 و H_2O_2 بمعامل ارتباط 0.99 عند القمة 438nm وبمعامل ارتباط 0.98 عند القمة 710nm (الشكل 38)

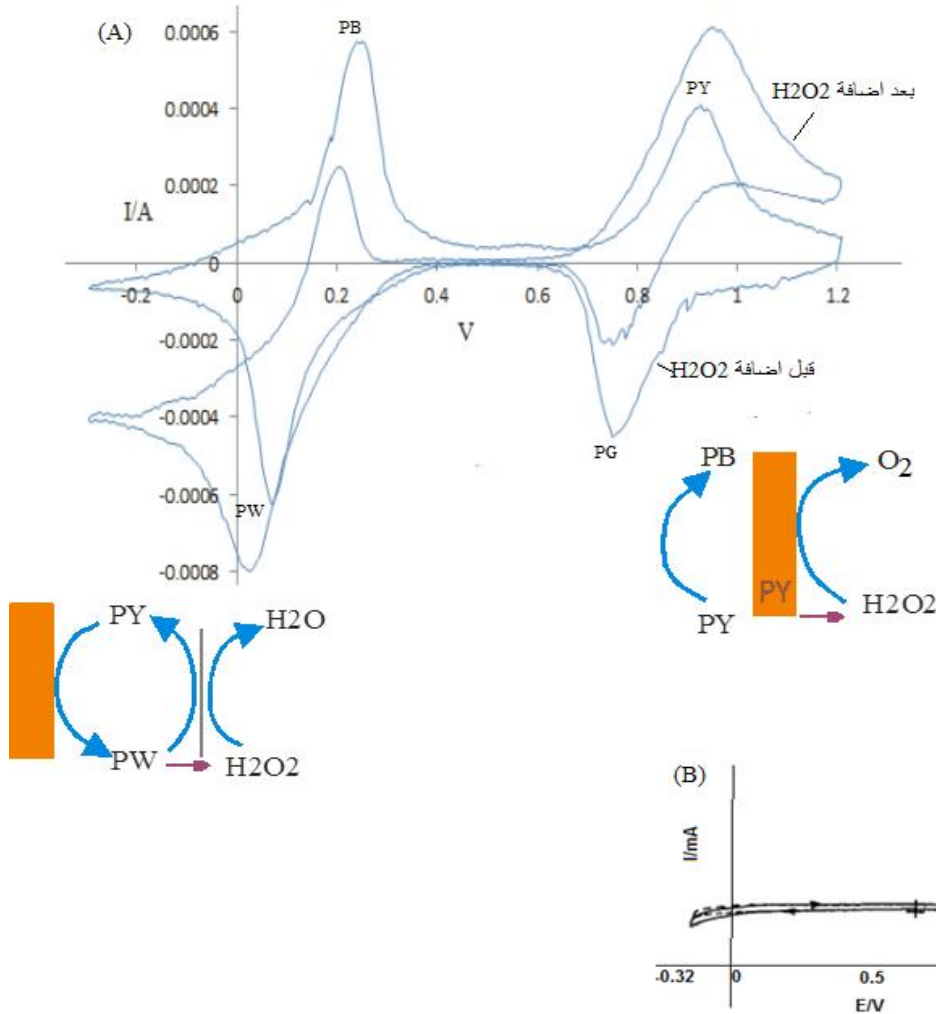


الشكل (38): المنحنيان المعياريان لامتصاصية PY10 عند طولي الموجة 438nm (A) و710nm (B) بدلالة تراكيز الماء الأكسجيني.

نتائج القياسات الكهربية:

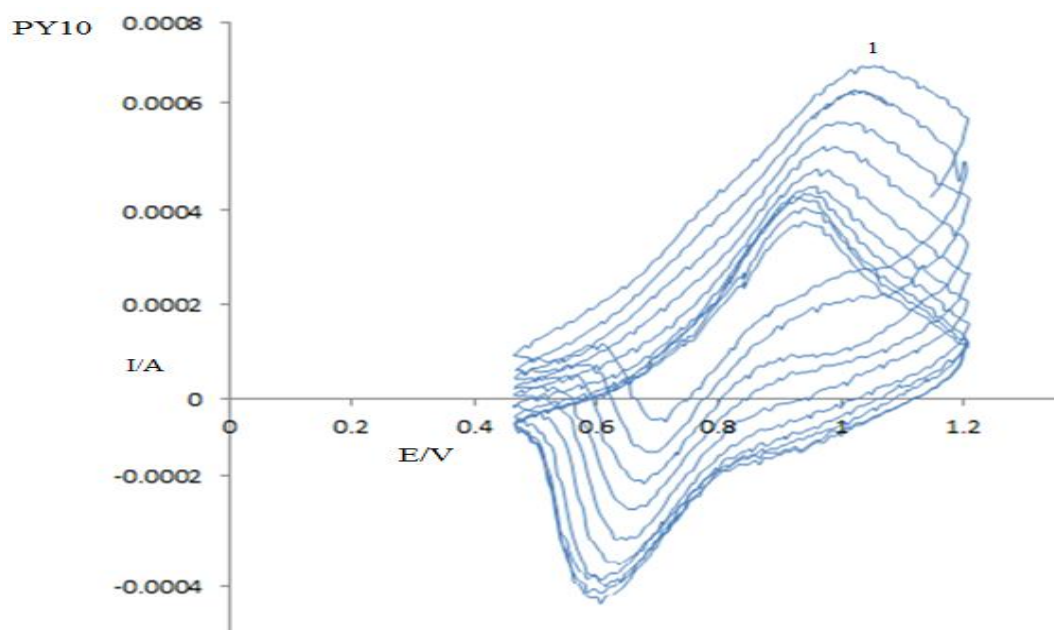
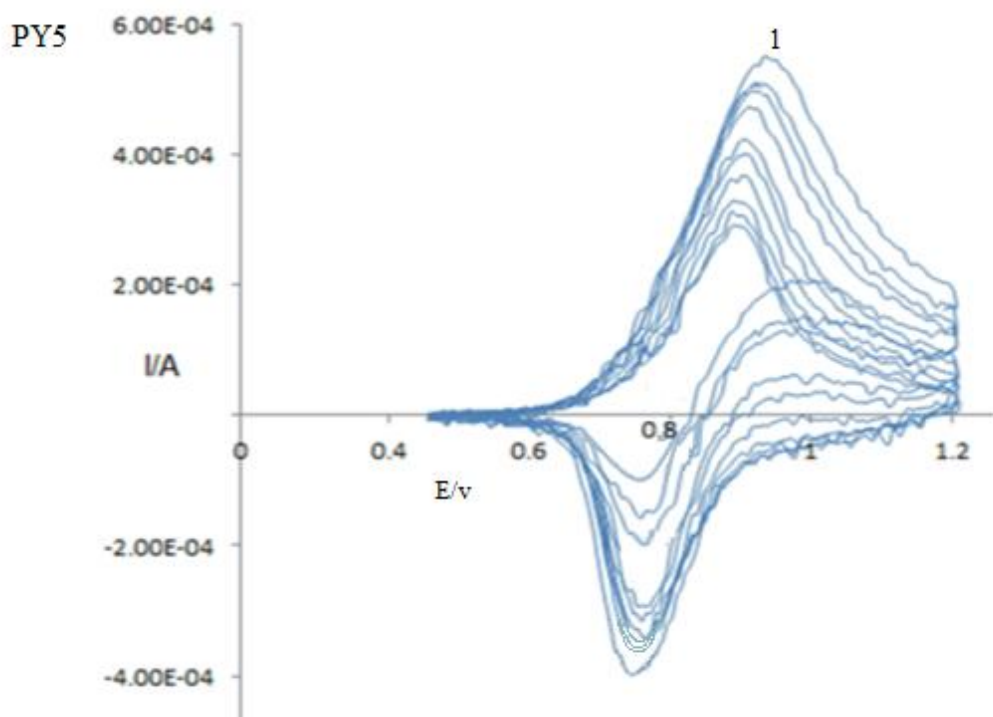
جرى تتبع التيار الناتج من تفاعل الماء الأكسجيني مؤكسد /مرجع مع الحساس PY مؤكسد بطرائق القياس الكهربي.

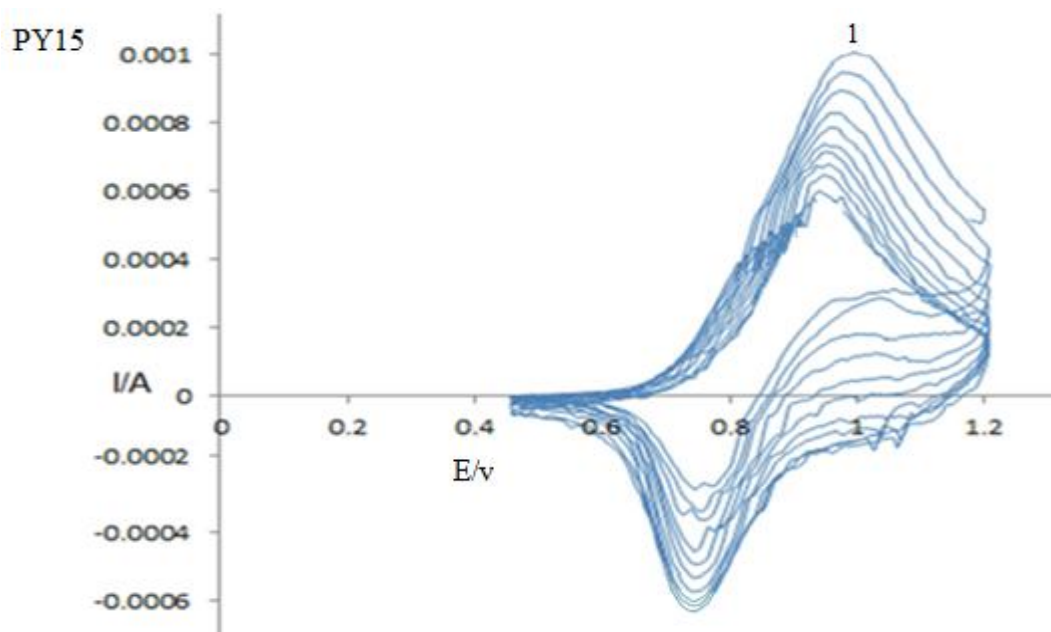
يبين الشكل (36): التأثير الحفزي للحساس PY10 مع الماء الأكسجيني في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.2V$



الشكل (39): فولتاموغرام الحساس PY10 قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعد تفاعله مع $264\mu M$ منه في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.2V$ في كهربييت من $0.1M$ KCl و $pH=2.5$ وسرعة المسح $30mV/s$. (A) فولتاموغرام ركازة ITO نظيفة قبل إضافة H_2O_2 وبعد إضافة $246\mu M$ منه. (B).

يبين الشكل (40) تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.2$ V.





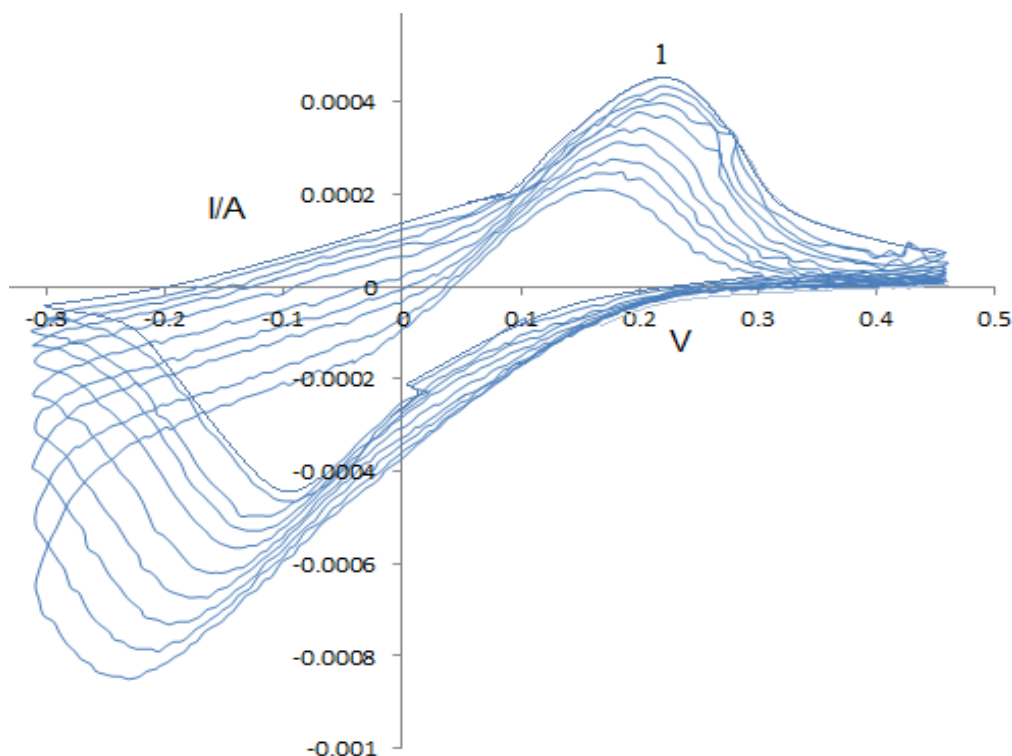
الشكل (40) الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 (71.9، 103، 132، 158، 183، 205، 226، 245، 264 ميكرومول /ليتر) في 0.1MKCl و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s

يبين الجدول (11): التالي شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (40) مع H_2O_2 في كهربيته من 0.1MKCl و pH=(2.5).

PY15	PY10	PY5	
I ₁ / μ A	I ₁ / μ A	I ₁ / μ A	[H ₂ O ₂] / μ M
579	380	288	71.9
617	410	313	103
648	446	383	132
686	459	390	158
720	500	405	183
807	560	460	205
823	590	498	226
880	619	514	245
960	690	541	264

الجدول (11): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المبينة في الشكل (40) مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 .

درس التأثير الحفزي للحساس PY10 بتفاعله مع سلسلة تراكيز متزايدة من H_2O_2 في مجال الكمون - $0.3 \leftrightarrow 0.45V$ كما يبين الشكل (41).



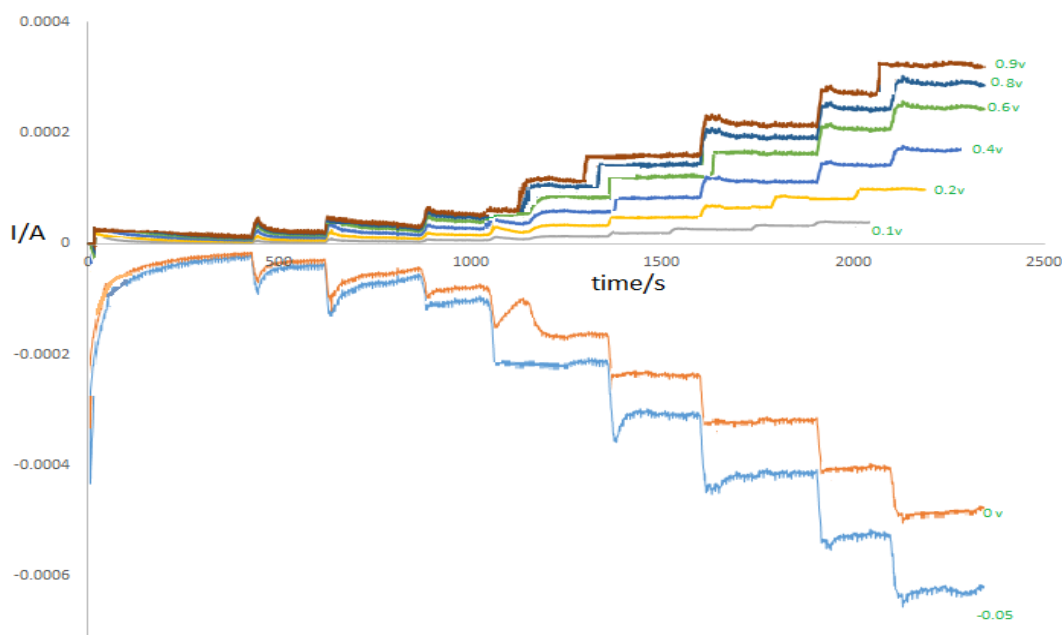
الشكل (41): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساس PY10 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 (264، 245، 226، 205، 183، 158، 132، 103، 71.9 ميكرومول/ليتر) في مجال الكمون $0.3 \leftrightarrow 0.45V$ و $0.1MKCl$ و $pH=(2.5)$ وسرعة مسح $30mV/s$.

يبيّن الجدول (12): التالي شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساس PY10 المبين في الشكل (41) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهروليت من $0.1MKCl$ و $pH=(2.5)$.

264	245	226	205	183	158	132	103	71.9	$H_2O_2/\mu M$
195	209	275	322	334	343	414	424	449	$I_1/\mu A$

الجدول (12): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساس PY10 المبين في الشكل (41) مع التراكيز المتزايدة من H_2O_2 .

درس التأثير الحفزي لتفاعل الحساس PY10 مع H_2O_2 بالقياس الأمبيرومترى عند ثمانية قيم كمون يبين الشكل (42) أمبيروغرامات الحساسات PY10 الثمانية عند قيم الكمونات المختلفة.



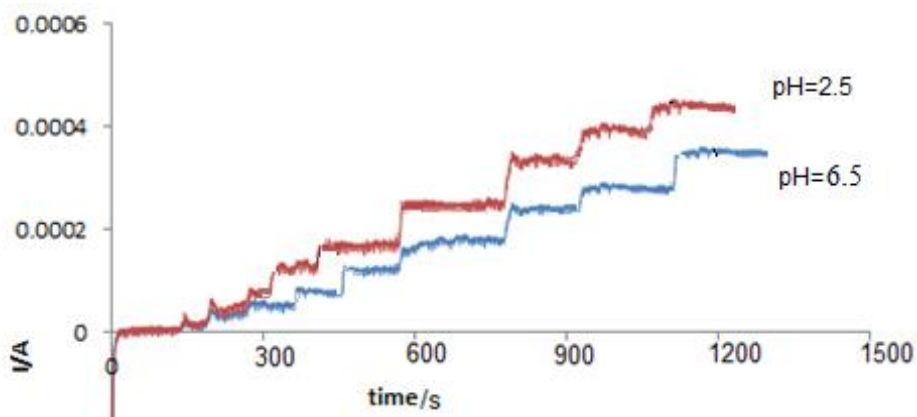
الشكل (42) أمبيروغرامات PY10 الثمانية بتفاعلها مع سلسلة تراكيز متزايدة من H_2O_2 في $pH=2.5$ و $0.1M KCl$ عند قيم الكمونات (0.9 و 0.8 و 0.6 و 0.4 و 0.2 و 0.1 و 0 و -0.05) فولط

يبين الجدول (13): التالي شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثمانية PY10 في الشكل (42) مع سلسلة التراكيز من H_2O_2 في كهـرليت من $pH=2.5$ و $0.1M KCl$.

0.9 v	0.8v	0.6v	0.4v	0.2v	0.1v	0v	-0.05 v	الكمون المطبق
I/ μA	I/ μA	I/ μA	I/ μA	I/ μA	I/ μA	I/ μA	I/ μA	$[H_2O_2]/\mu M$
25	19	8	5	2.42	0.96	-12.1	-23.2	71.9
65	64	31	9	4.68	4	-43.4	-70.2	103
96.9	88	65	25	13	9	-112	-192	132
152	140	99	55	25.68	22	-182	-267	158
189	178	123	67.4	36.8	29.72	-274	-351	183
222	215	183	94.7	47.4	33.36	-342	-468	205
273	250	210	116	65.8	43.72	-414	-579	226
326	289	230	144	81.6	50.04	-433	-643	245

الجدول (13): شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثمانية PY10 في الشكل (42) مع التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهـرليت من $pH=2.5$ و $0.1M KCl$.

درس تأثير pH كهريليت القياس على عمل الحساس PY10 بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 بالقياس الأمبيرومترى عند قيمتي pH 2.5 و 6.5 الشكل (43)



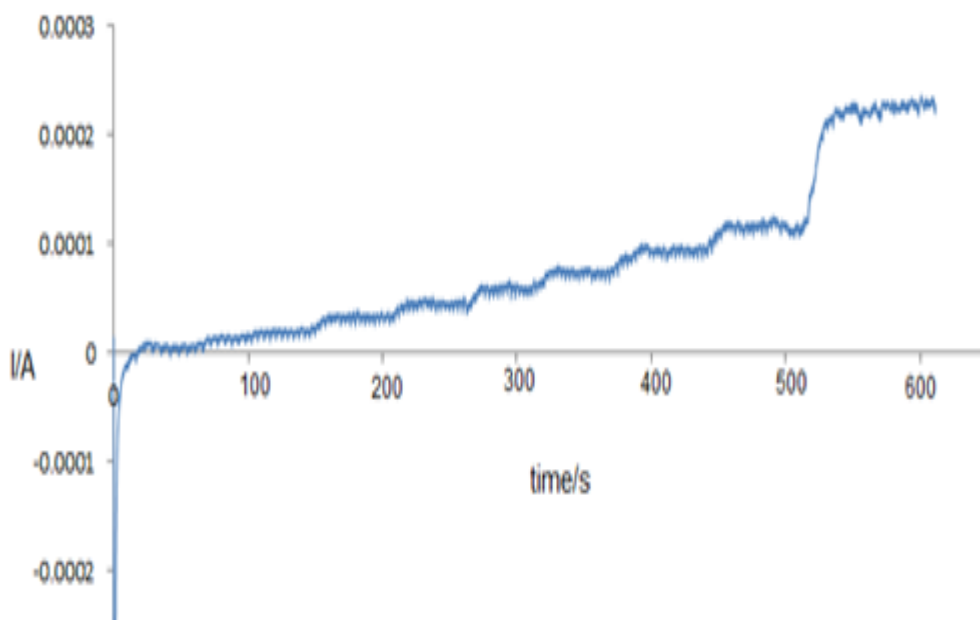
الشكل (43): أمبيروغرامان PY10 عند قيمتي pH 2.5 و 6.5 بتفاعلهما مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 عند قيمة الكمون 0.9V.

يبين الجدول (14): التالي شدة تيار أمبيروغرامين الحساسين PY10 في الشكل (43) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهريليت من 0.1M KCl.

pH=6.5	pH=2.5	
I/ μ A	I/ μ A	[H_2O_2]/ μ M
5.39	12.5	71.9
23.1	52.2	103
62	111.5	132
99.3	163	158
140	218	183
189	289	205
227	349	226
280	397	245
321	458	264

الجدول (14): شدة تيار أمبيروغرامى الحساسين PY10 في الشكل (43) بدلالة سلسلة تراكيز من H_2O_2 في كهريليت من 0.1M KCl عند pH=6.5 و pH=2.5.

عين حد كشف الحساس PY10 بدلالة H_2O_2 بالقياس الأمبيرومترى الشكل (44).



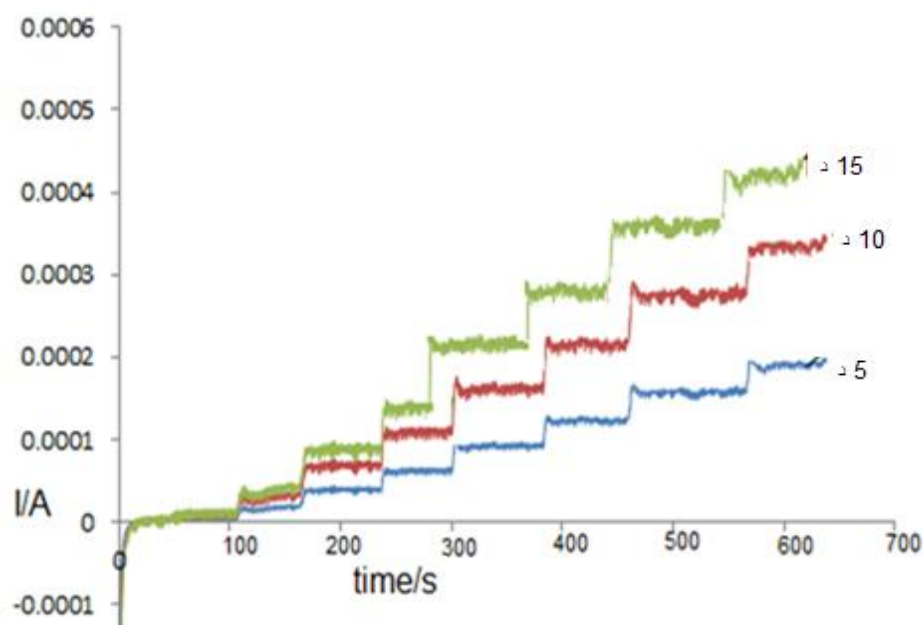
الشكل (44): أمبيروغرام تفاعل الحساس PY10 بدلالة تراكيز متزايدة من H_2O_2 في كهrlية من 0.1M KCl و pH=2.5 و كمون 0.9V.

يبين الجدول (15): التالي شدة تيار أمبيروغرام الحساس PY10 في الشكل (44) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlية من 0.1M KCl و pH=2.5.

I/ μ A	[H_2O_2] μ M
6.5	18.8
3.92	36
13.4	51.6
34.4	65.9
43.4	79.1
62	91.3
74.4	103
94	113
110	123
222	132

الجدول (15): شدة تيار أمبيروغرام الحساس PY10 في الشكل (44) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlية من 0.1M KCl و pH=2.5 و الكمون 0.9V.

درس التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بدلالة تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني بالقياس الأمبيرومترى عند قيمة الكمون 0.9V الشكل (45)



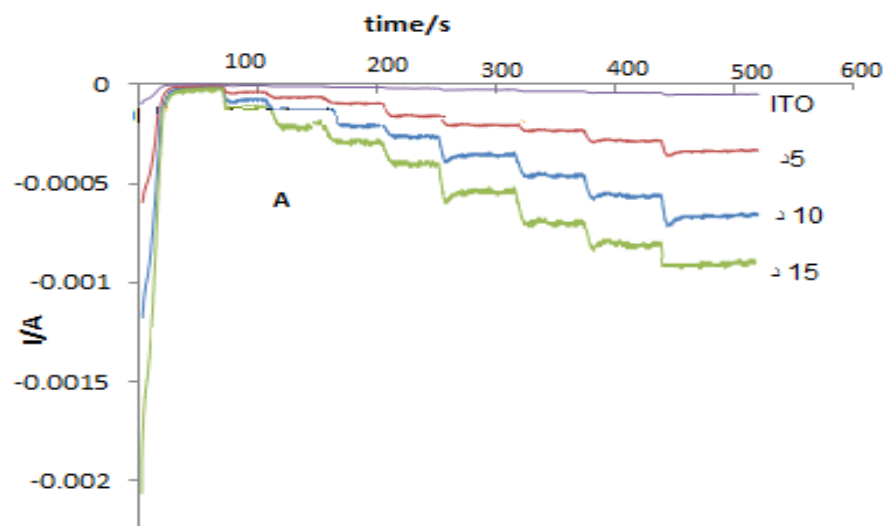
الشكل (45): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني في $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ و قيمة الكمون 0.9V.

يبين الجدول (16): التالي شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (45) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهربيته من KCl 0.1M و $pH=2.5$.

PY15	PY10	PY5	
I / μA	I / μA	I / μA	$[H_2O_2]/ \mu M$
2.16	0.112	0.104	71.9
18.2	0.896	5.04	103
59.6	51	16.9	132
103	88.3	45	158
167.7	136	64.4	183
219	166	92.8	205
270	210	122	226
349	262	157	245
412	316	183	264

الجدول (16): شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (45) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهربيته من KCl 0.1M و $pH=2.5$.

كما جرى تحري تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع الماء الأكسجيني عند قيمة الكمون $-0.05V$ - الشكل (46).



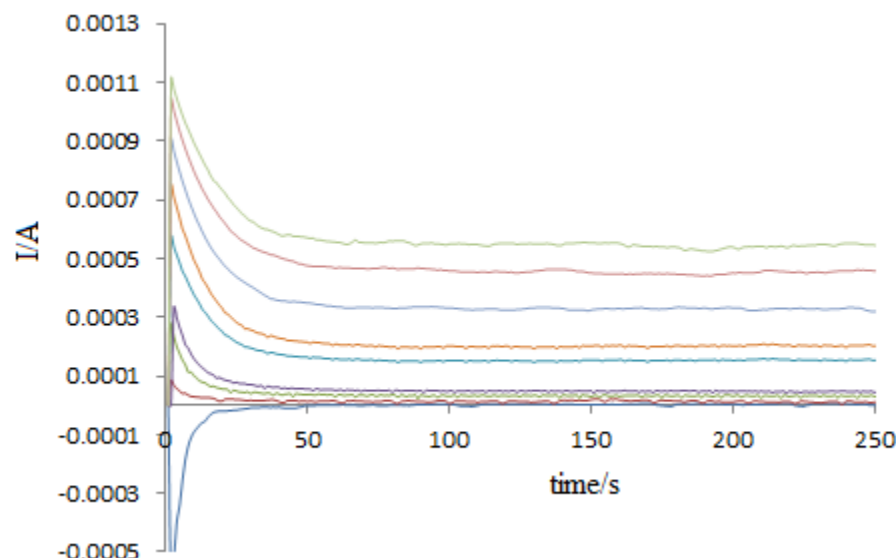
الشكل (46): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 مع تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني في $0.1M KCl$ و $pH=2.5$ عند قيمة الكمون $-0.05V$.

يبين الجدول (17): التالي شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (46) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهليلت من $0.1M KCl$ و $pH=2.5$.

PY15	PY10	PY5	ITO	
I / μA	I / μA	I / μA	I / μA	$[H_2O_2]/\mu M$
-24	-21	-14	-1.2	71.9
-130	-54	-32	-5.4	103
-240	-160	-64	-9.6	132
-385	-250	-100	-14.4	158
-495	-340	-136	-19.8	183
-660	-460	-176	-27.6	205
-755	-520	-236	-34.8	226
-850	-590	-288	-24.6	245
-920	-620	-310	-50.4	264

الجدول (17): شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في الشكل (46) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهليلت من $0.1M KCl$ و $pH=2.5$ وقيمة الكمون $0.9V$.

عين ثابت السرعة الحفزي k_{cat} لتفاعل الحساس PY10 مع الماء الأكسجيني بالقياس الكرونوأمبيرو-مصري كما يبين الشكل (47).

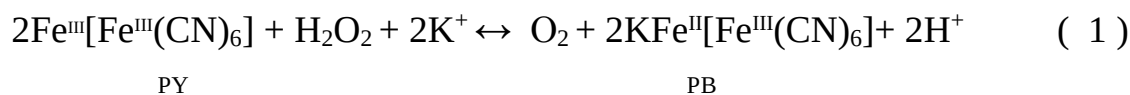


الشكل (47): كرونوأمبيروغرامات تفاعل PY10 مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في $KCl=0.1M$ و $pH=2.5$ وقيمة الكمون $0.9V$.

المناقشة:

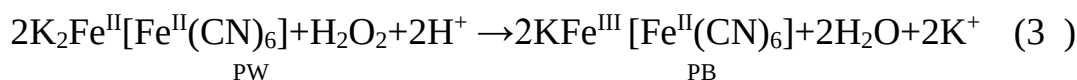
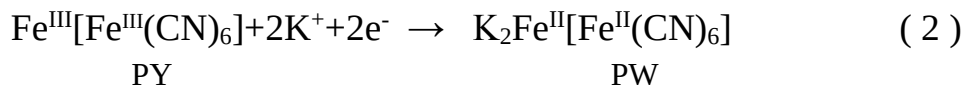
لم يعط القياس الفولطامتري الحلقي لإلكترود نظيف من ITO أي استجابة (فعالية كهركيميائية) مع الماء الأكسجيني في مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow -0.32V$ الشكل (39B)، لكن بين القياس الفولطامتري الحلقي الشكل (39A) التأثير الحفزي للحساس المحضر PY10 بتفاعله مع الماء الأكسجيني في مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow -0.32V$.

برز دور PY مؤكسداً تجاه H_2O_2 في مجال الكمون $1.2V \leftrightarrow 0.45V$ في زيادة واضحة في قيمة شدة تيار قمتي التيارين الأنودي والكاثودي بمقدار الضعف مقارنة مع قيمة شدة تيار القمتين بغياب الماء الأكسجيني [156-159] فسر التفاعل هنا بالمعادلة:



يتحول بذلك أصفر بروسيا إلى أزرقه بالإرجاع ويتحول الأزرق إلى الأصفر بالأكسدة.

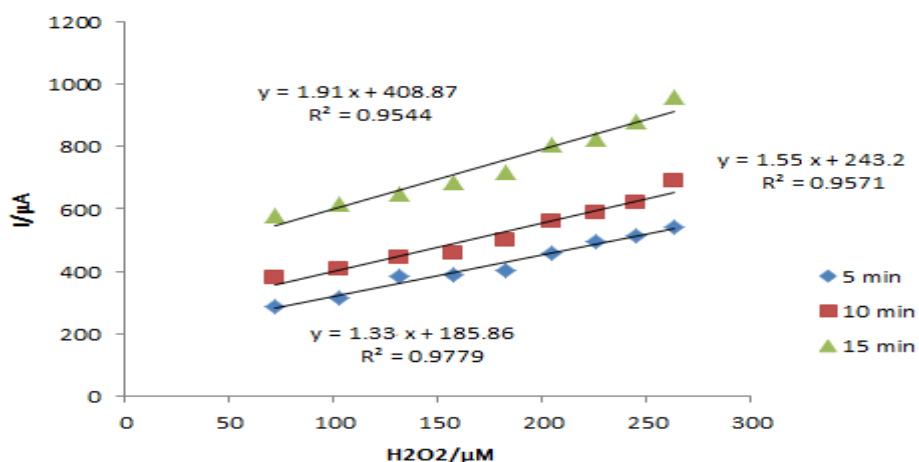
ظهر دور الفلم مرجعاً في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow -0.32$ بتناقص قيمة شدة تيار القمتين الأنودية والكاثودية (تيار ارجاع) بمقدار الضعف أيضاً مقارنة مع قيمة شدة تيار القمتين بغياب الماء الأكسجيني وفق التفاعلين التاليين [160,161].



حيث يتحول أزرق بروسيا إلى أبيضه ثم يتحول الأخير بالأكسدة إلى أزرق بروسيا.

يبين الشكل (40) فولتاموغرامات تفاعل ثلاثة حساسات PY5 و PY10 و PY15 مع سلسلة تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني. بين الشكل (40) زيادة شدة تيار الفولتاموغرامات وزيادة حساسيتها بزيادة ثخانتها في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2\text{V}$ وقد عزي سبب ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة لفلم أصفر بروسيا وبالتالي زيادة عدد مراكز الأكسدة والارجاع التي تتفاعل مع H_2O_2 .

يبين الشكل (48) التالي شدة تيار الفولتاموغرامات الحلقية للقيمة الأنودية (1) المبينة في الشكل (40) بدلالة تركيز H_2O_2 للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بمعاملات ارتباط 0.98 و 0.96 و 0.95 على التوالي.



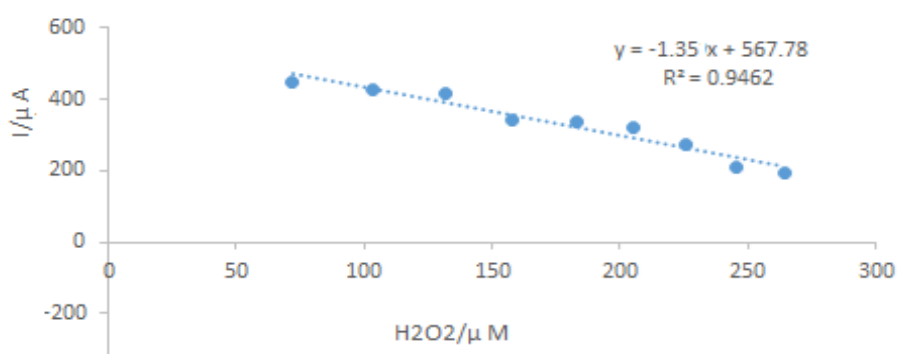
الشكل (48) شدة تيار القمة الأنودية 1 للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15. في الشكل 40 بدلالة تركيز H_2O_2 .

عينت مصدوقية الطريقة في تعيين عمل الحساس بتعيين النسب المئوية لاسترجاع الماء الأكسجيني في عينات صناعية معلومة التركيز منه لتساوي 91.1% و 88.6% و 92.4% على التوالي للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 في مجال الكمون $0.4 \leftrightarrow 1.2V$.

أما الحساسية والتي تعين من ميل البيانات في الشكل (48) فبلغت أعلى قيمة لها للحساس PY15 و تساوي $8.1 \mu A \text{ cm}^{-2} \mu M^{-1}$ و تساوي $6.45 \mu A \text{ cm}^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY10 و $5.54 \mu A \text{ cm}^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY5 ، ويساوي المجال الخطي تراكيز H_2O_2 التي تستجيب لها الحساسات الثلاثة $71.9 \leftrightarrow 267 \mu M$.

تساوي قيم حد كشف الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بتفاعلها مع الماء الأكسجيني 31 μM للحساس PY5 و 18 μM للحساس PY10 و 21 μM للحساس PY15 ، أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD فتساوي 0.08 للحساس PY5 و 0.05 للحساس PY10 و 0.07 للحساس PY15.

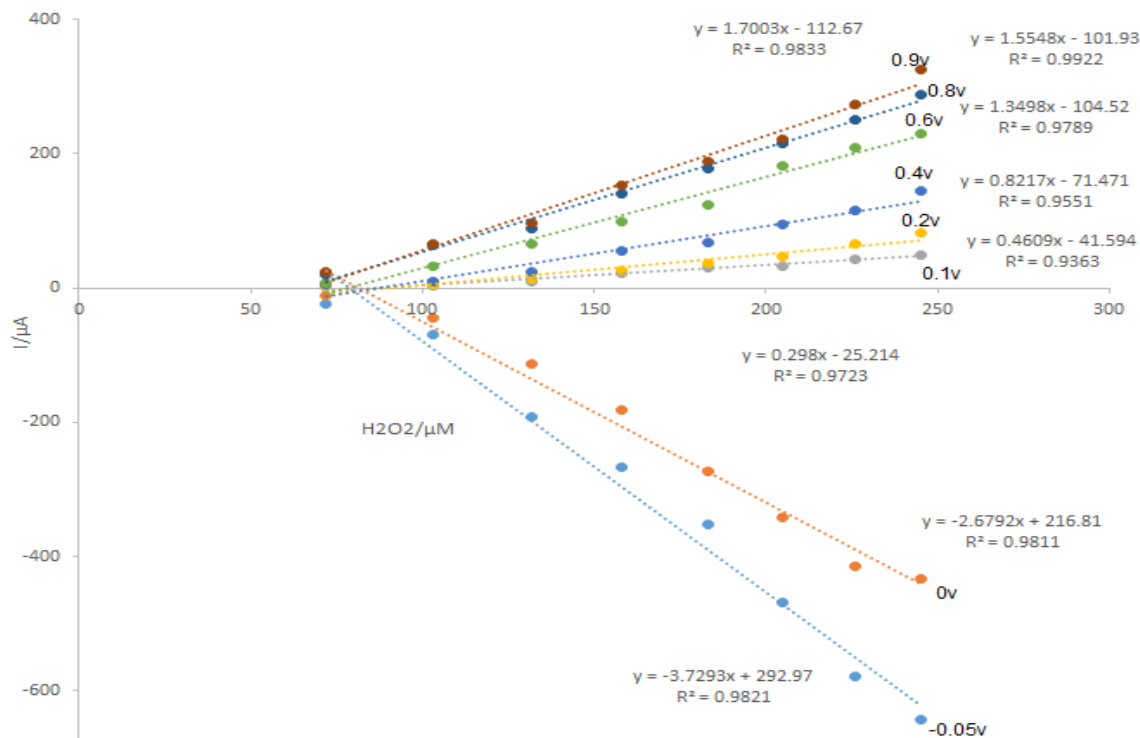
دلت فولتاموغرامات تفاعل الحساس PY10 الشكل (41) على زيادة تناقص شدة التيار الأنودي والكاثودي بزيادة تركيز الماء الأكسجيني المتفاعل معه في مجال الكمون $0.45V \leftrightarrow -0.32V$ ويدل عليه منحنى شدة تيار فولتاموغرامات الشكل (41) بدلالة تركيز H_2O_2 الشكل (49)



الشكل (49): شدة التيار الأنودي (القمة 1) في الشكل (41) بدلالة تراكيز الماء الأوكسجيني

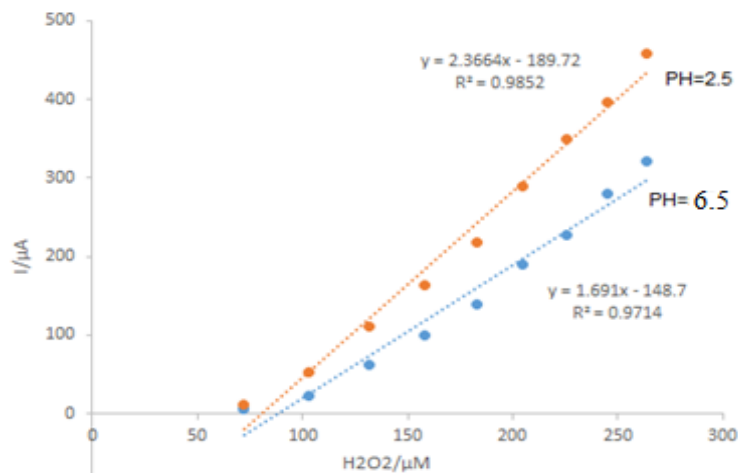
دلت أمبيروغرامات الحساسات الثمانية PY10 الشكل (42) على زيادة شدة تيار الحساس بزيادة كمونه بدءً من 0.1V ، أي زيادة حساسيته كمؤكسد. يبين الشكل (50) شدة تيار الأمبيروغرامات المبينة في الشكل 39 بدلالة تراكيز متزايدة من H_2O_2 عند قيم كمون مختلفة، كذلك يبين الشكل (50) زيادة

تناقص شدة تيار الأمبيروغرام (من الشكل 42) عند قيم كمون تساوي الصفر وقد ارجع سبب ذلك إلى تفاعل الحساس مرجعاً (بشكله PW) مع الماء الأكسجيني الذي يقوم بدور المؤكسد.



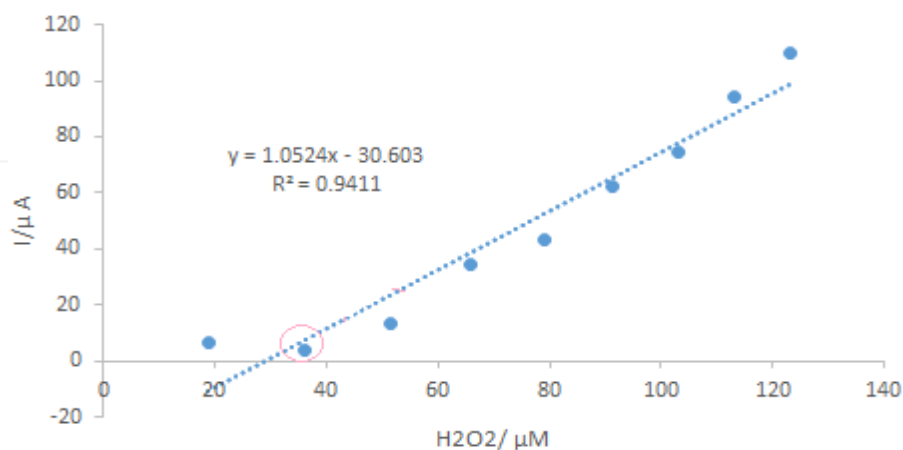
الشكل (50): شدة تيار الأمبيروغرامات في الشكل (42) بدلالة تركيز الماء الأكسجيني عند قيم الكمونات (0.9 و 0.8 و 0.6 و 0.4 و 0.2 و 0.1 و 0 و -0.05) فولط

درس تأثير pH كهروليت التدوير على تفاعل الحساس PY10 مع الماء الأكسجيني الشكل (43). تبين تناقص شدة تيار أمبيروغرام الحساس في أوساط قريبة من القلوي pH=6.5 مقارنة مع أمبيروغرام الحساس في pH=2.5 عزي سبب ذلك كما ذكر سابقاً إلى تدهور جزء من الفلم أثناء تثبيته في الأوساط القلوية الضعيفة القريبة من المعتدلة، وتشكل هيدروكسيد الحديد لذلك ضبط pH وسط عمل الحساس عند pH=2.5 أيضاً. ويبدو هذا بيانياً من المنحني المعياري لشدة تيار الأمبيروغرامان PY10 في الشكل (43) بدلالة تركيز H₂O₂ المتفاعل معه الشكل (51) وبمعاملي ارتباط 0.98 عند pH=2.5 و 0.97 عند pH=6.5 .



الشكل (51) شدة تيار أمبيروغرامي الحساسين PY10 (من الشكل 43) بدلالة تركيز الماء الأكسجيني عند قيمتي pH (2.5, 6.5)

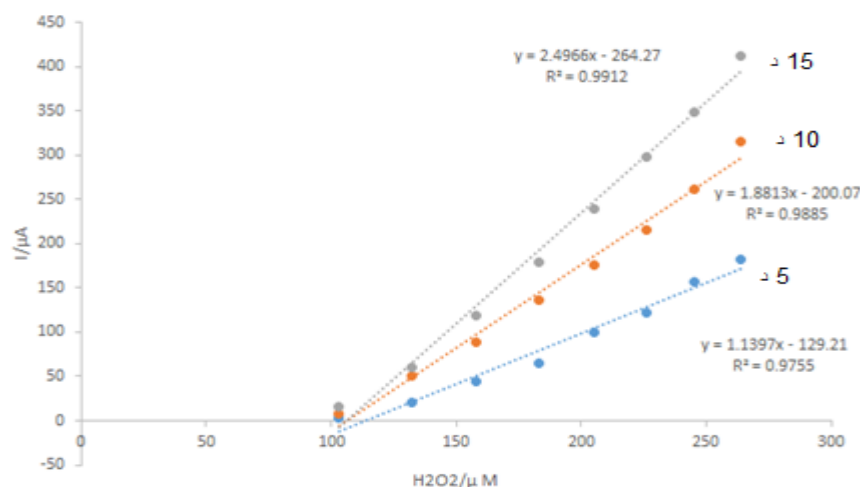
عين التركيز الأصغري للماء الأكسجيني الذي يتفاعل مع الحساس PY10 من أمبيروغرامه في الشكل (44)، ليساوي 36μM والمعين من الشكل (52) لشدة تيار الأمبيروغرام في الشكل (44) بدلالة تراكيز H₂O₂ المتزايدة.



الشكل (52): شدة تيار أمبيروغرام الحساس PY10 (الشكل 44) بدلالة تراكيز متزايدة من H₂O₂

يبين الشكل (45) زيادة شدة تيار الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بزيادة تركيز H₂O₂ المتفاعل معه بالقياس الأمبيرومترية عند قيمة الكمون 0.9V حيث يتفاعل PY كوسيط مؤكسد مع الماء

الأكسجيني المادة المرجعة. يبين الشكل (53) التالي شدة تيار الأمبيروغرامات في الشكل (45) للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بدلالة تركيز H_2O_2 بمعاملات ارتباط 0.98 و 0.98 و 0.99 على التوالي.



الشكل (53): شدة تيار الحساسات PY5 و PY10 و PY15 بدلالة تراكيز متزايدة من H_2O_2

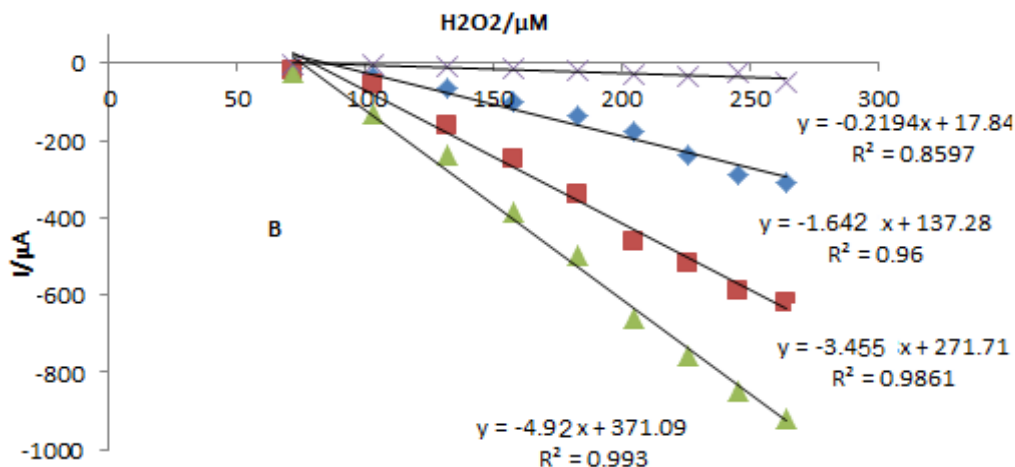
تساوي حساسية الأفلام الثلاثة $10.3 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY15 و $7.8 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY10 و تساوي $4.7 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY5.

عينت مصدوقية الطريقة للحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 بتعيين النسب المئوية لاسترجاع الماء الأكسجيني في عينة صناعية معلومة التركيز منه لتساوي 99.3% و 100.5% و 99.05% على التوالي ، أما المجال الخطي لسلسلة التراكيز التي تستجيب لها الحساسات الثلاثة وتقع في المجال $71.9 \leftrightarrow 264 \mu M$.

وتساوي قيم حد الكشف للحساسات الثلاثة $37.6 \mu M$ للحساس PY5 و $27.4 \mu M$ للحساس PY10 و $18.9 \mu M$ للحساس PY15 ، وتساوي قيم الانحراف المعياري النسبي RSD 0.07 للحساس PY5 و 0.09 للحساس PY10 و 0.08 للحساس PY15. بزم من استجابة يساوي 6 ثانية لكل منها.

يسلك الحساس PY دور مرجع بتفاعله مع الماء الأكسجيني الذي يقوم بدور المؤكسد عند قيمة الكمون -0.05V دل عليه أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة PY5 و PY10 و PY15 المتفاعلة مع سلسلة

تراكيز متزايدة من H_2O_2 الشكل (46). يبين الشكل (54) شدة تيار أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة في الشكل (46) بدلالة تراكيز الماء الأكسجيني عند قيمة الكمون $-0.05V$.



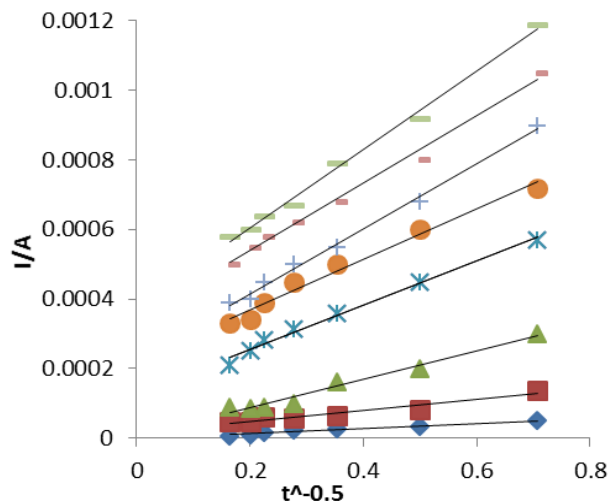
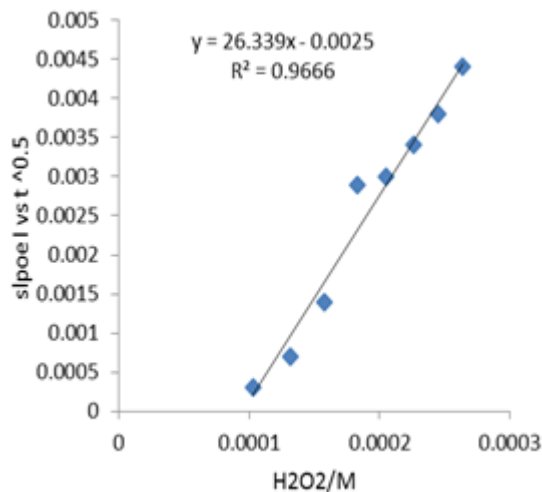
الشكل (54) شد تيار الأمبيروغرامات في الشكل (46) بدلالة تراكيز الماء الأكسجيني عند قيمة الكمون $-0.05V$.

تساوي حساسية الأفلام الثلاثة $20.45 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY15 وتساوي $14.3 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY10 وتساوي $6.8 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس PY5 مقارنة مع حساسية إلكترو نظيف من ITO والتي تساوي $0.219 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$.

عينت مصدوقية الطريقة للحساسات الثلاثة PY15 و PY10 و PY5 بتعيين نسبة استرجاع عينة صناعية معلومة التركيز من الماء الأكسجيني لتساوي 100.6% و 100.5% و 98.7% على التوالي

تساوي قيم حد الكشف $32 \mu M$ للحساس PY5 و $14 \mu M$ للحساس PY10 و $12 \mu M$ للحساس PY15، أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD فتساوي 0.09 للحساس PY5 و 0.08 للحساس PY10 و 0.11 للحساس PY15. بزمن استجابة يساوي 6 ثانية لكل منها.

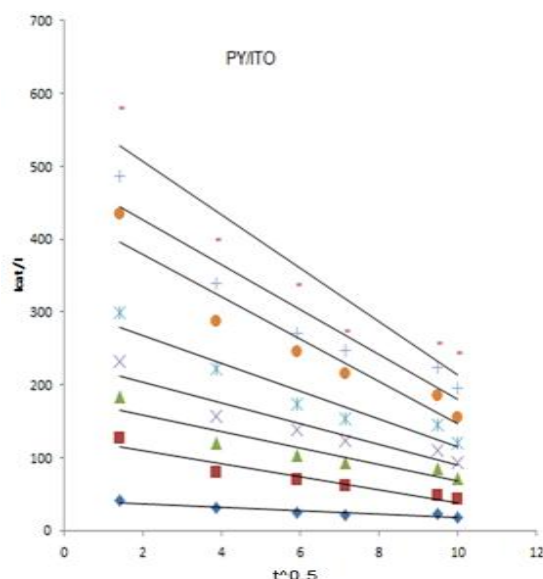
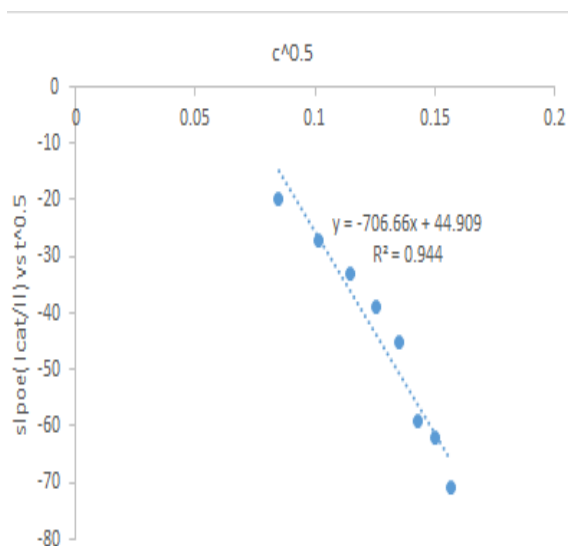
عين معامل الانتشار، D ، للماء الأكسجيني باتجاه سطح الحساس، برسم شدة التيار من الشكل (47) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن من العلاقة (3) الشكل (55) ومن ثم عين D من رسم قيم ميل - المنحنيات المعيارية في الشكل 55 - بدلالة تراكيز الماء الأكسجيني لتساوي قيمته $D = 0.9 \times 10^{-6} cm^2/s$ الشكل (56)



الشكل (56) التمثيل البياني لميل المنحنيات المعيارية – في الشكل (55) - بدلالة تركيز الماء الأكسجيني

الشكل (55): شدة تيار كرونوأمبيروغرامات الشكل (47) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن

تساوي قيمة ثابت السرعة الحفزي k_{cat} للحساس PY10 مع H_2O_2 $15.9 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ والمحسوبة من ميل البياني في الشكل (58) والناتج عن رسم قيم ميل البيانيات في الشكل 57 لتغيرات المقدار $\frac{I_{cat}}{I}$ بدلالة الجذر التربيعي للزمن من العلاقة 4 ، بدلالة الجذر التربيعي لتركيز H_2O_2 .



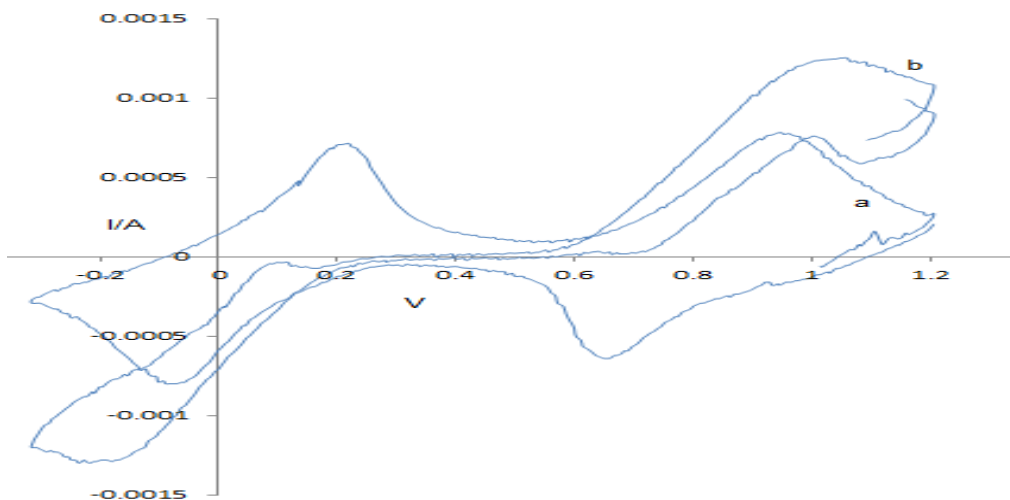
الشكل (57): تغيرات I_{cat}/I بدلالة الجذر التربيعي للزمن

الشكل (58): تغيرات قيم ميل البيانيات – في الشكل 57 - بدلالة الجذر التربيعي للتركيز $[H_2O_2]$

فسرت آلية التفاعل الحفزي للحساس PY مع الماء الأكسجيني بنفوذ جزيئاته قنوات أصفر بروسيا واحاطتها بمراكز الحديد الفعالة كيميائياً ، تقوم مراكز الحديد بمنح إلكترون يتفاعل مع الماء الأكسجيني و يرجعه عندما يقوم الفلم بدور مرجع أو تكسب مراكز الحديد إلكترونات من الماء الأكسجيني عندما يقوم الفلم بدور المؤكسد. [162-168] يتفاعل الماء الأكسجيني مرجعاً عندما يكون كمونه (0.65V) مع PY بدرجة الأكسدة التامة له Fe^{+3}/Fe^{+3} بقيمة كمون 0.99V و يتفاعل الماء الأكسجيني مؤكسداً عندما يكون كمونه (1.7V) مع مادة PB مرجعة ضعيفة عند قيمة الكمون (0.26V) و PW مرجع عند قيمة الكمون (0.1V)

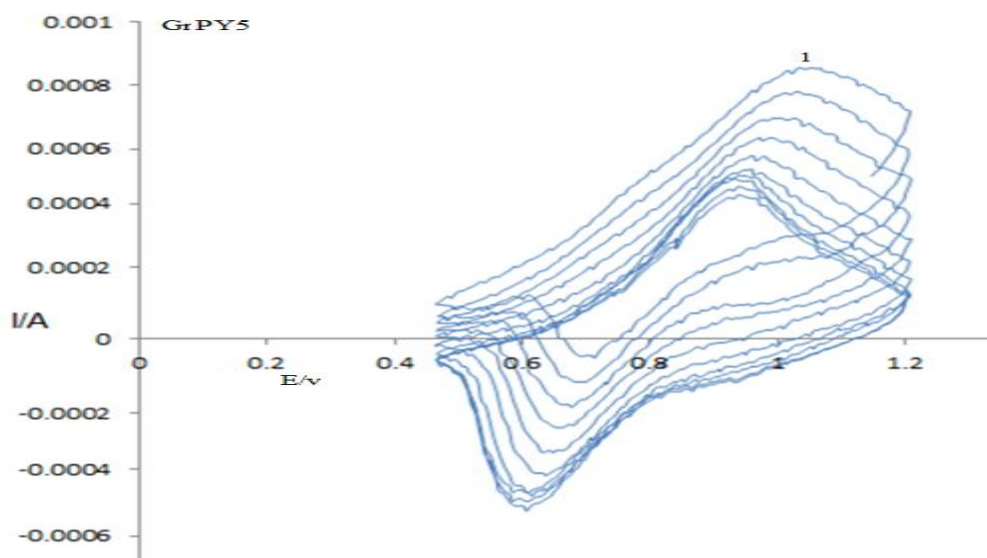
تحسس أفلام "تركيبة composite" أصفر بروسيا / غرافين أخضر بالماء الأكسجيني

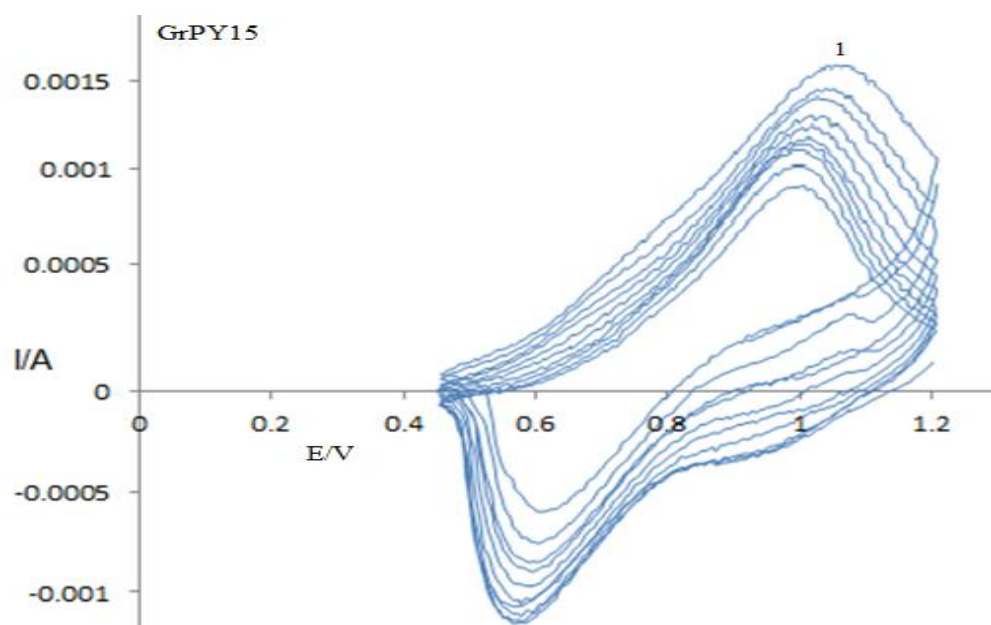
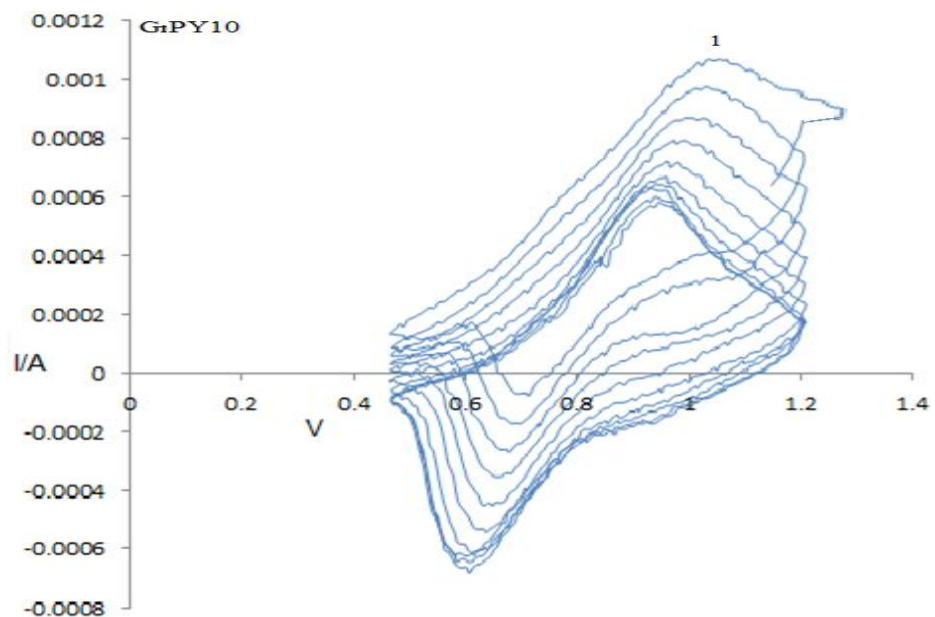
جرى اختبار تفاعل التركيبة المقترحة (أصفر بروسيا مع الغرافين) في تفاعلها مع الماء الأكسجيني. يبين الشكل التالي (59) فولتاموغرام الحساس GrPY10 قبل تفاعله مع H_2O_2 و بعده.



الشكل (59): فولتاموغرام الحساس GrPY10 قبل تفاعله مع H_2O_2 وبعد تفاعله مع $264\mu M$ في مجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.2 V$ في كهربيته من $0.1 M KCl$ و $pH=2.5$ وسرعة المسح $30 mV/s$.

يبين الشكل (60) التأثير الحفزي للحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.2 V$.



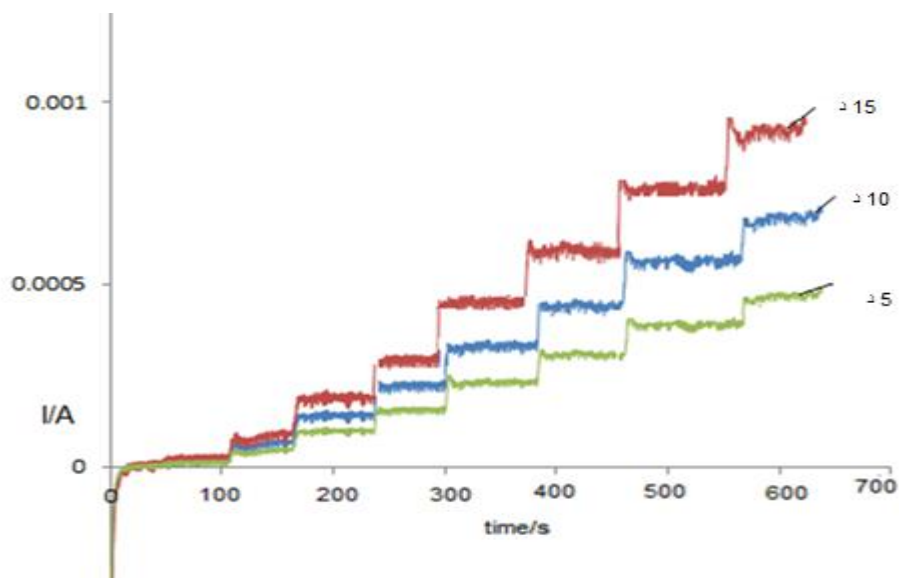


الشكل (60): الفولتاموغرامات الحلقية لتفاعل الحساسات الثلاثة GrPY10 و GrPY5 و GrPY15 مع تراكيز متزايدة من H_2O_2 (71.9، 103، 132، 158، 183، 205، 226، 245، 264 ميكرومول/لتر) في 0.1MKCl و pH=(2.5) وسرعة مسح 30mV/s .

يبين الجدول (18): التالي شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 المبينة في الشكل (60) مع التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهروكيميائية من 0.1MKCl و pH=(2.5).

PY15	GrPY15	GrPY10	GrPY5	
I 1 / μA	I / $\mu (A)$	I / $\mu(A)$	I / $\mu(A)$	$[H_2O_2] / \mu M$
579	980	543	409	71.9
617	1000	593	448	103
648	1100	625	474	132
686	1120	657	526	158
720	1210	717	590	183
807	1270	772	648	205
823	1330	846	667	226
880	1470	925	740	245
960	1610	1030	831	264

الجدول (18): شدة التيار الأنودية (القمة 1) لفولتاموغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 المبينة في الشكل (60) مع سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 جرى بعدها دراسة التأثير الحفزي للحساسات الهجينة الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع الماء الأكسجيني بالقياس الأمبيرومترية عند قيمة الكمون 0.9V كما يبين الشكل (61)



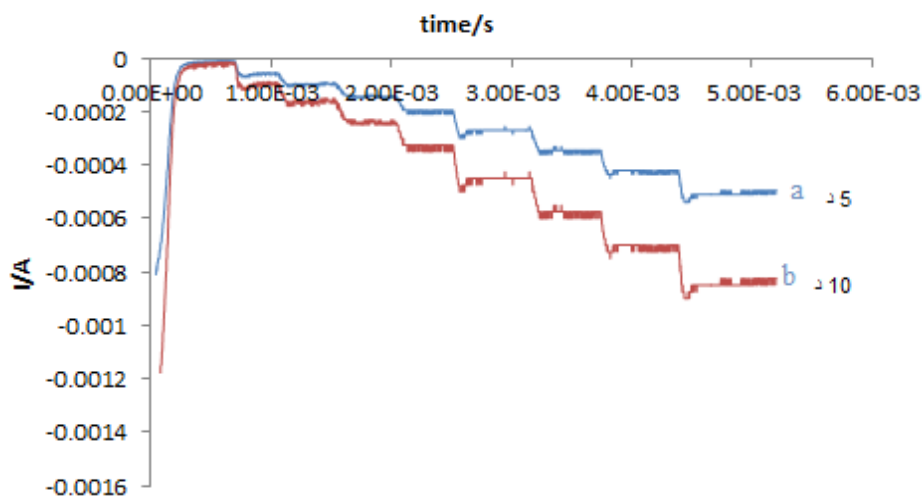
الشكل (61): أمبيروغرامات تفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني في KCl=0.1M و pH=2.5 والكمون 0.9V.

يبين الجدول (19): التالي شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل (61) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlت من 0.1M KCl و pH=2.5.

PY15	GrPY15	GrPY10	GrPY5	
I / μA	I / μA	I / μA	I / μA	$[H_2O_2] / \mu M$
2.16	11	9.9	8.9	71.9
18.2	63	18.9	13.2	103
59.6	180	88	39.9	132
103	306	175	93	158
167.7	376	243	158	183
219	502	341	233	205
270	596	439	307	226
349	750	562	358	245
412	901	644	428	264

الجدول (19): شدة تيار أمبيروغرامات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل (61) بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlت من 0.1M KCl و pH=2.5.

كما جرى دراسة التأثير الحفزي للحساسات الهجينة الثلاثة GrPY5 و GrPY10 مع الماء الأكسجيني بالقياس الأمبيرومترى عند قيمة الكمون -0.05V. كما يبين الشكل (62).



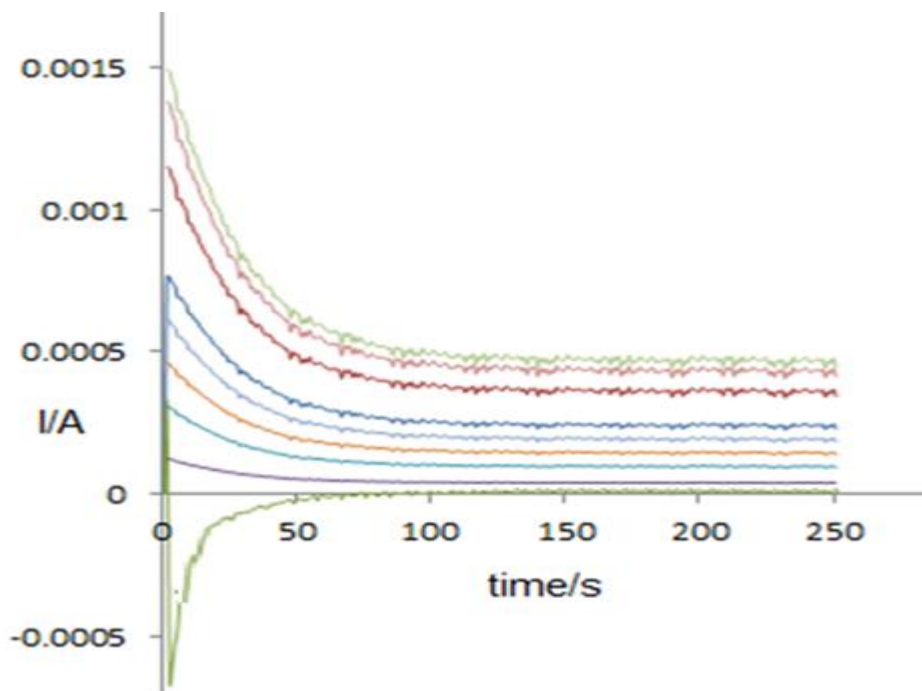
الشكل (62): أمبيروغرامامي الحساسين GrPY5 و GrPY10 مع تراكيز متزايدة من الماء الأكسجيني في pH=2.5 و KCl=0.1M الكمون -0.05V.

يبين الجدول (20): التالي شدة تيار أمبيروغرامي الحساسين GrPY5 و GrPY10 في الشكل (62) بدلالة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlت من 0.1M KCl و pH=2.5.

GrPY10	GrPY5	
I/ μ A	I/ μ A	[H_2O_2]/ μ M
-1.81	-1.05	71.9
-59	-18.1	103
-190	-102	132
-340	-144	158
-395	-225	183
-480	-295	205
-580	-375	226
-725	-435	245
-820	-510	264

الجدول (20): شدة تيار أمبيروغرامين الحساسين GrPY5 و GrPY10 في الشكل (62) بدلالة سلسلة التراكيز المتزايدة من H_2O_2 في كهrlت من 0.1M KCl و pH=2.5 والكمون -0.05V.

عين ثابت السرعة الحفزي k_{cat} لتفاعل الحساس GrPY10 مع الماء الأكسجيني بالقياس الكرونوأمبيروميري كما يبين الشكل (63).



الشكل (63): كرونوأمبيروغرامات الحساس GrPY10 بإضافة سلسلة حجوم 2 مل لكل إضافة من تراكيز متزايدة من H_2O_2 إلى 0.1M KCl و pH=2.5 بدلالة الزمن.

المناقشة:

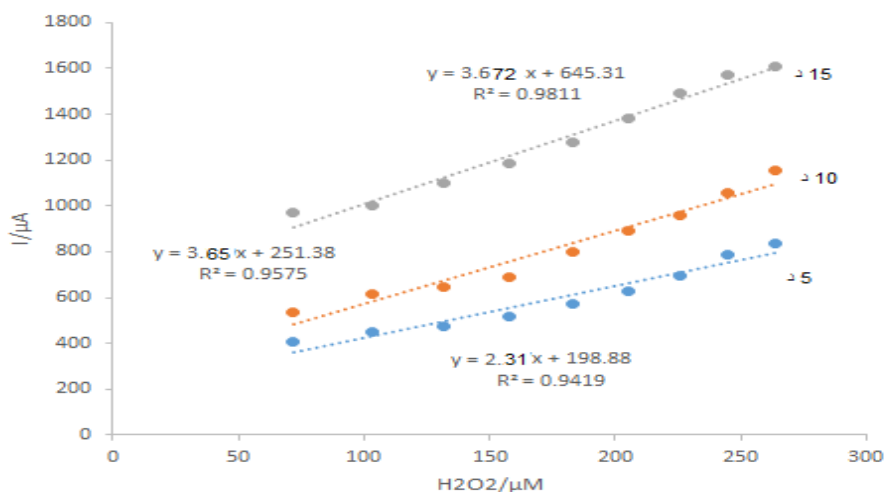
يعزى ظهور زوج القمم في الشكل 59 إلى تفاعلات الأكسدة/الإرجاع لأصفر بروسيا لأن فلم الغرافين لوحده يعطي فولتاموغرام حلقي مفلطح عديم القمم (فصل الغرافين). يلاحظ أن استبدال "التركيبية" المكونة من PY والغرافين بأصفر بروسيا لوحده يؤدي إلى تحسن واضح في عمل الحفاز المستخدم لكشف H_2O_2 ويتلخص هذا التحسين بترقي الخواص الحفزية للحساس "التركيبية" كالتالي:

GrPY15	PY15	
15	8.1	الحساسية $\mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$
$31.1 \times 10^{+5}$	$15.9 \times 10^{+4}$	ثابت السرعة الحفزي $cm^3/mol s$

يمكن تفسير دور الغرافين في تحسين الخواص الحفزية لفلم أصفر بروسيا بزيادة التأثير المتبادل بينهما وسهولة انتقال الإلكترون وعمله في خفض كمون الإلكترون من 0.25v إلى 0.05v مقارنة مع فلم أصفر بروسيا لوحده. يظهر الشكل 59 بغياب الماء الأكسجيني زيادة كمية أصفر بروسيا المترسبة على Gr بثخانة (495nm) مقارنة مع ثخانتها التي تبلغ (290nm) بغياب الغرافين وعند شروط الترسيب نفسها. برز دور الغرافين أيضاً في تحسين الخواص الحفزية لفلم PY لتزداد قيمة التيار الأنودي PY/PG الشكل 59 بمقدار 2.12 مرة للحساس GrPY10 بتفاعله مع الماء الأكسجيني بالتركيز $246 \mu M$ في مجال الكمون 0.45-1.2v

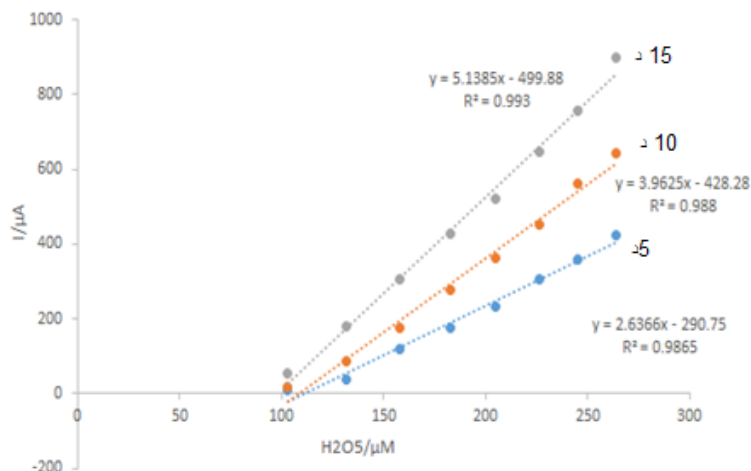
درس السلوك الحفزي لتفاعل الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع الماء الأكسجيني بالقياس الفولتامتري الحلقي في مجال الكمون 0.45-1.2V الشكل (60).

عينت حساسية الأفلام الثلاثة الهجينة من ميل المنحنيات المعيارية في الشكل (64) والنتيجة من تمثيل شدة تيار الفولتاموغرامات الحلقية في الشكل (63) بدلالة تركيز الماء الأكسجيني.



الشكل (64): شدة تيار القمة الأنودية 1 للحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 في الشكل 60 بدلالة تركيز H_2O_2 في مجال الكمون $0.45 \leftrightarrow 1.2V$.

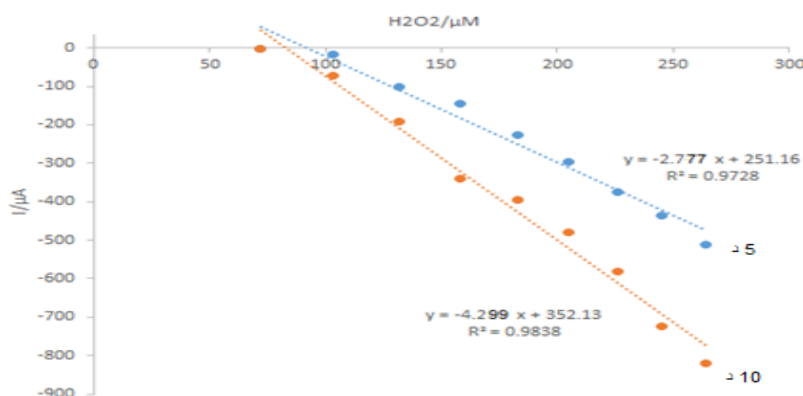
تساوي حساسية كل من الأفلام الثلاثة $15 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY15 وتساوي 13.5 $\mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY10 و تساوي $10.5 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY5. عينت كفاءة الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 بتعيين النسب المئوية لاسترجاع الماء الأكسجيني في عينة عشوائية معلومة التركيز منه لتساوي 98.5% و 97.5% و 99.7% على التوالي، وتساوي قيم حد الكشف للحساسات الثلاثة $20 \mu M$ للحساس GrPY5 و $19 \mu M$ للحساس GrPY10 و $7 \mu M$ للحساس GrPY15. أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD للحساسات الثلاثة فلم تتجاوز 0.09 للحساس GrPY5 و 0.11 للحساس GrPY10 و 0.05 للحساس GrPY15. يبين الشكل (61) أمبيروغرامات تفاعلات الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 مع سلسلة تراكيز متزايدة من H_2O_2 بالقياس الأمبيرومترى عند قيمة الكمون 0.9V حيث يتفاعل GrPY كعميل مؤكسد مع الماء الأكسجيني مادة مرجعة. يبين الشكل (65) التالي شدة تيار الأمبيروغرامات الشكل (61) للحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 بدلالة تركيز H_2O_2 بمعاملات ارتباط 0.98 و 0.98 و 0.99 على التوالي.



الشكل (65) شدة تيار أمبيروغرامات الشكل (61) بدلالة تركيز H_2O_2 للحساسات الثلاثة

تساوي حساسية كل من الأفلام الثلاثة $21.5 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY15 وتساوي $16.25 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY10 وتساوي $10.8 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY5. عينت مصدوقية الطريقة بتعيين نسبة استرجاع عينة صناعية معلومة التركيز من الماء الأكسجيني لتبلغ 98.1% و 101.2% و 99.3% مع قيم حد الكشف المقابل لكل من الحساسات الثلاثة GrPY5 و GrPY10 و GrPY15 13 و 13 و 20 ميكرومول /لتر. تساوي قيم الانحراف المعياري النسبي RSD للحساسات الثلاثة 0.11 للحساس GrPY5 و 0.18 للحساس GrPY10 و 0.16 للحساس GrPY15.

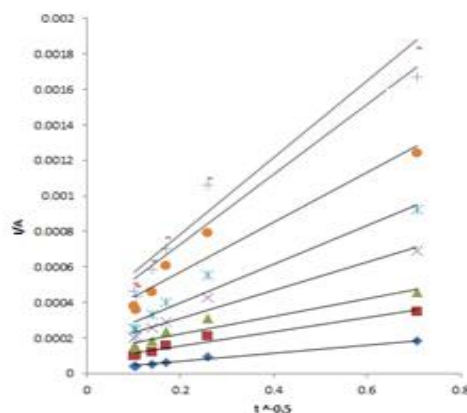
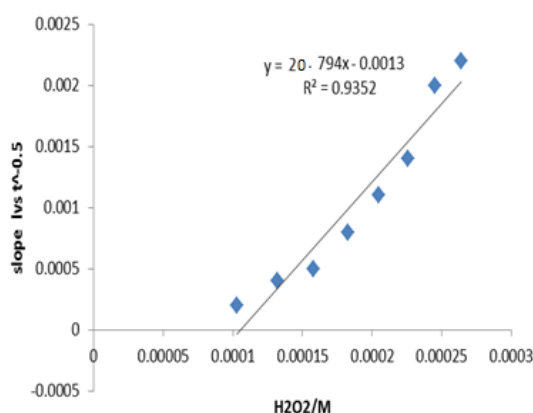
يبين الشكل (62) أمبيروغرامين تفاعل الحساسين GrPY10 و GrPY5 مع سلسلة تراكيز متزايدة من H_2O_2 بالقياس الأمبيرومترية عند قيمة الكمون -0.05V حيث يتفاعل GrPY كعميل مرجع مع الماء الأكسجيني مادة مؤكسدة. يبين الشكل (66) شدة تيار الأمبيروغرامين من الشكل (62) للحساسين GrPY5 و GrPY10 بدلالة تركيز H_2O_2 بمعاملي ارتباط 0.97 و 0.98 على التوالي.



الشكل (66) شدة تيار أمبيروغرامان الشكل (62) بدلالة تركيز H_2O_2

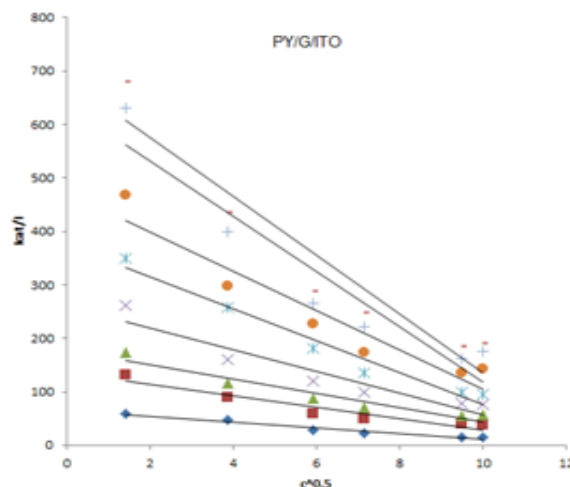
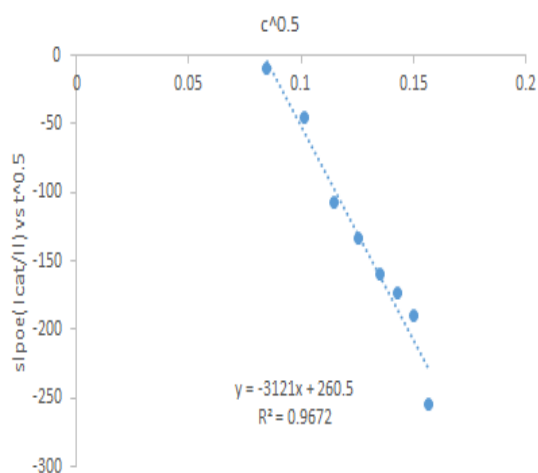
تساوي حساسية الفلمين $11.4 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY5 و $17.8 \mu A cm^{-2} \mu M^{-1}$ للحساس GrPY10 بزمان استجابة 9 ثانية. عينت مصدوقية الطريقة بتعيين نسبة استرجاع عينة عشوائية معلومة التركيز مسبقاً من الماء الأكسجيني لتبلغ 94.1% و 98.3% لكل من GrPY5 و GrPY10 ، وقيم حد الكشف المقابل لكل منها 35 و 27 ميكرومول /ليتر. أما قيم الانحراف المعياري النسبي RSD للحساسين فتساوي 0.08 للحساس GrPY5 و 0.04 للحساس GrPY10.

عين معامل انتشار، D ، الماء الأكسجيني باتجاه سطح الحساس GrPY10، برسم شدة التيار من الشكل (63) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن من العلاقة (3) الشكل (67) ومن ثم عين D من رسم قيم ميل -المنحنيات المعيارية في الشكل 67 - بدلالة تركيز الماء الأكسجيني لتساوي قيمته $D = 2.1 \times 10^{-6} cm^2/s$ الشكل (68)



الشكل (67): شدة تيار كرونو أمبيروغرامات الشكل (63) بدلالة مقلوب الجذر التربيعي للزمن
الشكل (68): التمثيل البياني لميل المنحنيات المعيارية - من الشكل (67) - بدلالة تركيز الماء الأكسجيني

تساوي قيمة ثابت السرعة الحفزي k_{cat} للحساس GrPY10 مع H_2O_2 $31.1 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ والمحسوبة من ميل البياني في الشكل (70) والناتج عن رسم قيم ميل البيانات في الشكل 69، لتغيرات المقدار $\frac{I_{cat}}{I}$ بدلالة الجذر التربيعي للزمن من العلاقة 4، بدلالة الجذر التربيعي لتركيز H_2O_2 .



الشكل (69) تغيرات I_{cat}/I بدلالة الجذر التربيعي للزمن (69) الشكل (70): قيم ميل – المنحنيات في الشكل (69) بدلالة الجذر التربيعي للتركيز

الاستنتاج:

تمكنا في هذا العمل من استخدام فلم أصفر بروسيا المحضر، ولأول مرة، بطريقة مباشرة لأكهربائية على ركازة ITO ناقلية وللمرة الأولى حساساً لتعيين تركيز كل من حمض الأسكوربك و الماء الأوكسجيني بطرائق القياس الطيفي والقياس الكهربائي الفولطامتري الحلقي والأمبيرومترى والكرونوأمبيرومترى. بينت النتائج أن عمليات الأكسدة المرافقة لعمل الحساس محكمة بالانتشار ثم عين ثابت السرعة الحفزي للحساس ليساوي $9.8 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ بتفاعله مع AA و $15.9 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ بتفاعله مع H_2O_2 . لتزداد قدرته الحفزية بترسيبه على بطانة من الغرافين بقيمة ثابت سرعة حفزية $46.4 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ مع AA و $31.7 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ بتفاعله مع H_2O_2 . بينت نتائج القياس الأمبيرومترى كفاءة الفلم وحساسيته في تعيين حمض الأسكوربك والماء الأوكسجيني بتراكيز من مرتبة ميكرومول وبنسب استرجاع مرضية لعينات صناعية معلومة التركيز من أي منهما، كما بينت الدراسة أن حساسية الفلم تزداد بزيادة ثخانة فلم PY المرسب وكذلك بتدعيمه بالغرافين. كل ذلك يرشح فلم أصفر بروسيا لمزيد من التطبيقات العملية في الكيمياء الكهربائية.

الفصل الخامس

تحضير خلية ثانوية قابلة للشحن من كاثود من فلم أصفر بروسيا
وأنود من الزنك وكهرليت من أيون البوتاسيوم في الماء

Nano Prussian Yellow Film Modified Electrode: A Cathode Material for
Aqueous Potassium Ion Secondary Battery with Zinc Anode

مقدمة: تعد موارد توليد الطاقة وتخزينها أحد أهم المواضيع دراسة وبحثاً في العالم نظراً لاستخداماتها الواسعة في جميع مجالات الحياة العملية المختلفة ،ومنها الأدوات الكهربائية ،والإلكترونية ،والإضاءة ،والمواصلات ،والإتصالات والطيران والأغراض الحربية وغيرها، وبالرغم من استخدام مصادر طاقة مختلفة منها الشمس والموارد المائية والرياح التي تعتمد على فترات زمنية معينة من السنة واليوم مرتبطة بالطقس كان من المهم البحث عن نظام خزن طاقة جديد، وبالرغم أيضاً من تعدد الأبحاث التي ترتبط بتطوير عمل البطاريات وتركيبها وأدائها إلا أن عدداً قليلاً منها مستخدماً تجارياً وعملياً بسبب خطورة موادها وغلاء ثمنها ومصادرهما المحدودة. تحتل بطاريات الليثيوم المرتبة الأولى في مجال الخلايا الثانوية إلا أن غلاء موادها الأولية ومصادرهما المحدودة المعرضة للنضوب وخطورة بعضها حد من مجالات استخدامها وفتح الطريق أمام البحث عن مخزونات طاقة جديدة تمتاز بقابلية شحنها المتعدد ورخص ثمنها وتوفر موادها وسهولة تحضيرها وكفاءتها وقوتها المحركة الكهربائية وسلامة استخدامها. تسمح هكساسيانوفرات المعادن الانتقالية ومن أشهرها أزرق بروسيا وأقرانه بدخول وخروج كاتيونات مختلفة في شبكاتها بسبب بناها البلورية ذات القنوات المفتوحة ووجود مراكز أكسدة وإرجاع عديدة فيها لذلك استخدمت إلكترونيات في خلايا ثانوية تسمح بدخول وخروج الكاتيونات أحادية التكافؤ (K^+ و Na^+ و Li^+) [169-173] والكاتيونات ثنائية التكافؤ مثل (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2}) المحضرة في مذيبات عضوية ولا عضوية [174-176].

تستخدم المحاليل المائية لأملح البوتاسيوم والصوديوم كهليلات في الخلايا الثانوية إذ يتمتع هذان العنصران برخص الثمن وزيادة الوفرة وسلامة الاستخدام فضلاً عن الناقلية الجيدة وسهولة الدخول والخروج من القنوات البلورية لأقران هكساسيانوفرات الحديد [177,178]. يعد معدن الزنك أحد الأقطاب المستخدمة في الخلايا الأيونية في المذيبات المائية والعضوية بسبب رخص ثمنه وتوفره وسلامة استخدامه وكمون إرجاعه الجيد $-0.76 V$.

أشارت بعض الدراسات العلمية المنشورة إلى أن إلكترونيات الزنك يعاني في المحاليل المائية من انطلاق غاز الهيدروجين في تفاعلاته وتشكل طبقة حراشف على سطحه من $Zn(OH)_2$ أو ZnO_2 تسبب انخفاض عمره وتمنع أكسدة وإرجاع كاتيون الزنك على سطحه في تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تجري في الخلية المستخدم فيها إلكترونيات الزنك، كما أن استخدام أنود من الزنك في كهليلات قلوية يؤدي إلى تشكل كربونات الزنك مسبباً بذلك عائق يثبط تفاعله. لكن بينت

دراسات أخرى غياب هذه الظاهرة وذلك باستخدام أقطاب من الزنك الخشن السطح في الأوساط المعتدلة pH=5.5-6 [79].

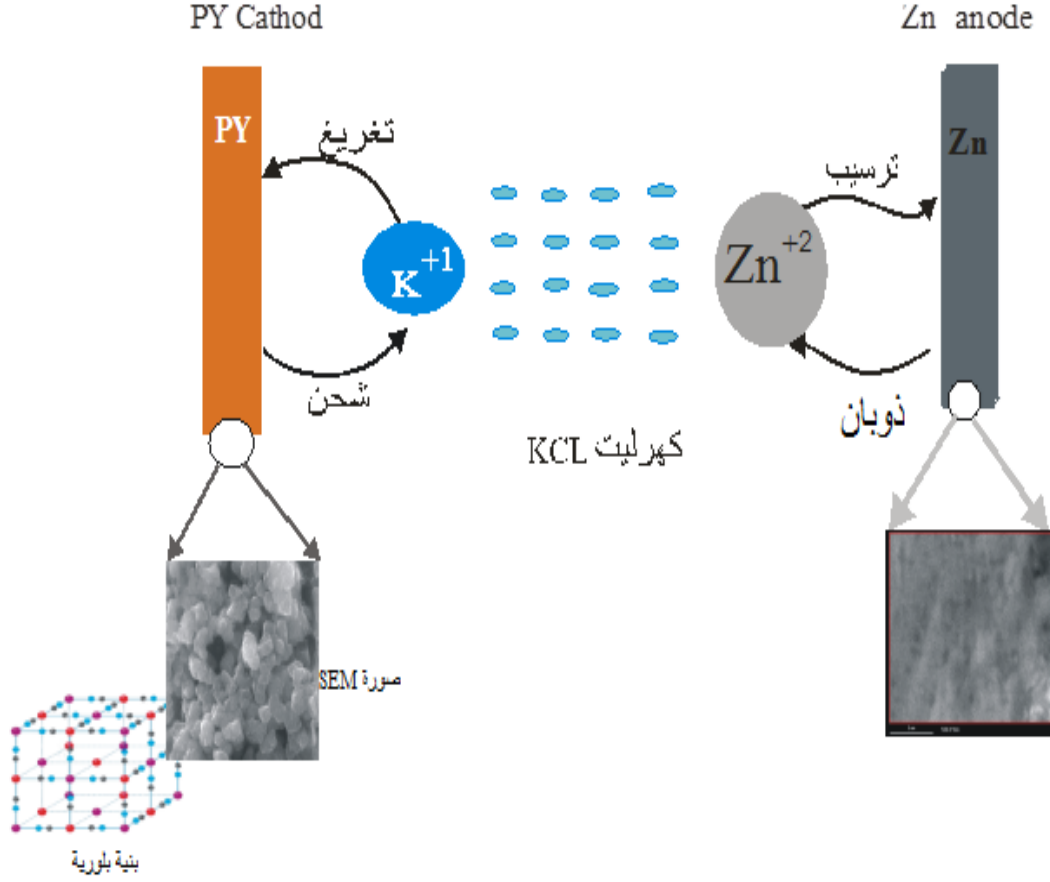
يهدف هذا الفصل إلى تحضير خلية ثانوية قابلة للشحن في وسط مائي الكهرليت يحوي K^+ والكاثود مكون من فلم رقيق من أصفر بروسيا المرسب لا كهربائياً على ركازة شفافة من ITO وأما الأنود فهو شريط من التوتياء المعتقة (Aged) والمصقول في الكهرليت المذكور، ثم اجراء دراسة مفصلة لخواصها الكهربائية والبنية.

طريقة العمل: نقدم فيما يلي وصفاً موجزاً لطريقة تحضير الخلية المقترحة والمثلة بالرمز $Zn/KCl(0.1M)/PY_{15}$ يتألف الإلكترود الأول (الكاثود) من فلم أصفر بروسيا النانوي المرسب على ركازة نظيفة من ITO بمساحة $(0.5 \times 3cm^2)$ ويتألف الإلكترود الثاني (الأنود) من شريحة زنك بوزن 3 غرام وبمساحة $2cm^2$ منظفة بورق زجاج لإزالة أي آثار من أكسيد الزنك من سطحها.

طريقة القياس: جرى اختبار عمل الخلية بشحنها وتفريغها بطريقة الربط الثنائي في طور الغلفانوستاتيك عند كثافات تيار مختلفة يذكر في حينه باستخدام جهاز البوتانسيوستات/الغلفانوستات (Ivium STAT Potentiostat Galvanostats هولندا)

أما القياسات البوتانسيوستاتيكية فقط أنجزت بطريقة الربط الثلاثي باستخدام جهاز البوتانسيوستات / الغلفانوستات نفسه بالتدوير في مجال الكمون $1.3V \leftrightarrow -0.32V$ في خلية تحليل كهركيميائية ثلاثية الإلكترودات يكون فيها PY الكتروداً عاملاً و الإلكترود المقابل شريحة من الزنك والإلكترود المرجعي $Ag/AgCl$.

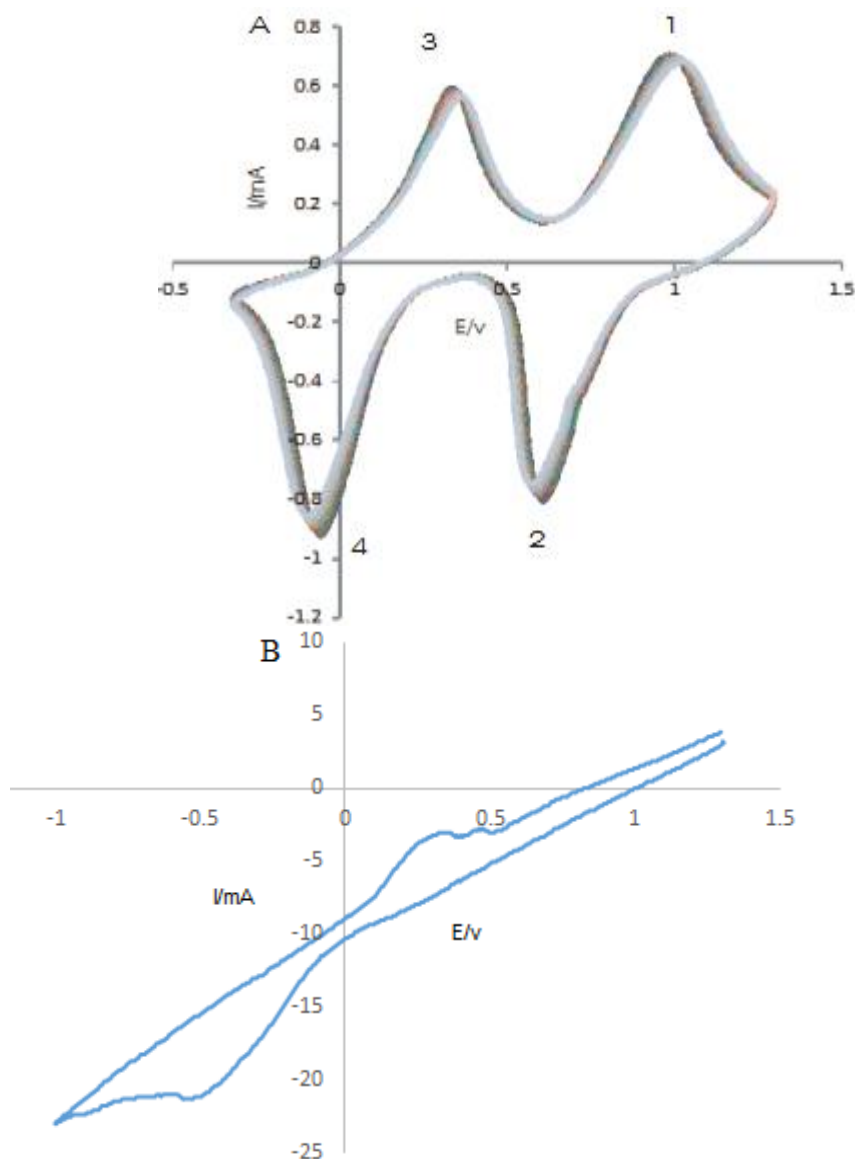
النتائج: يمثل الشكل (1) مخططاً ترسيماً لشحن الخلية $Zn / 0.1MKCl / PY$ 15 وتفريغها.



الشكل (1): مخطط ترسيماً للخلية الثانوية المدروسة فلم $Zn / 0.1M KCl / PY$ ، بدخول وخروج K^+ من بلورة PY أثناء شحنها وتفريغها وذوبان وترسب كاتيون الزنك على الأنود.

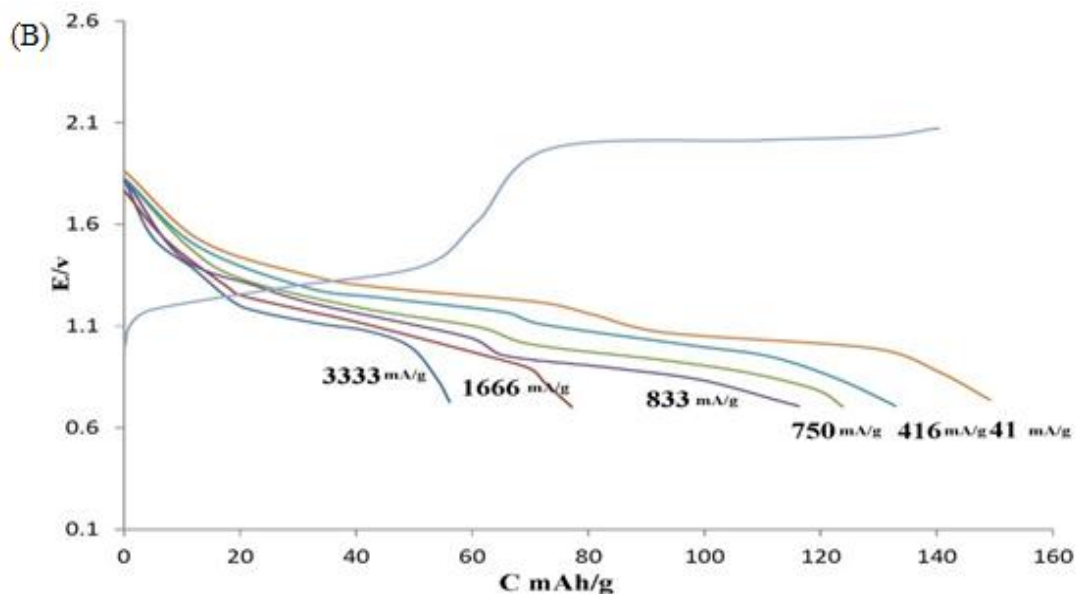
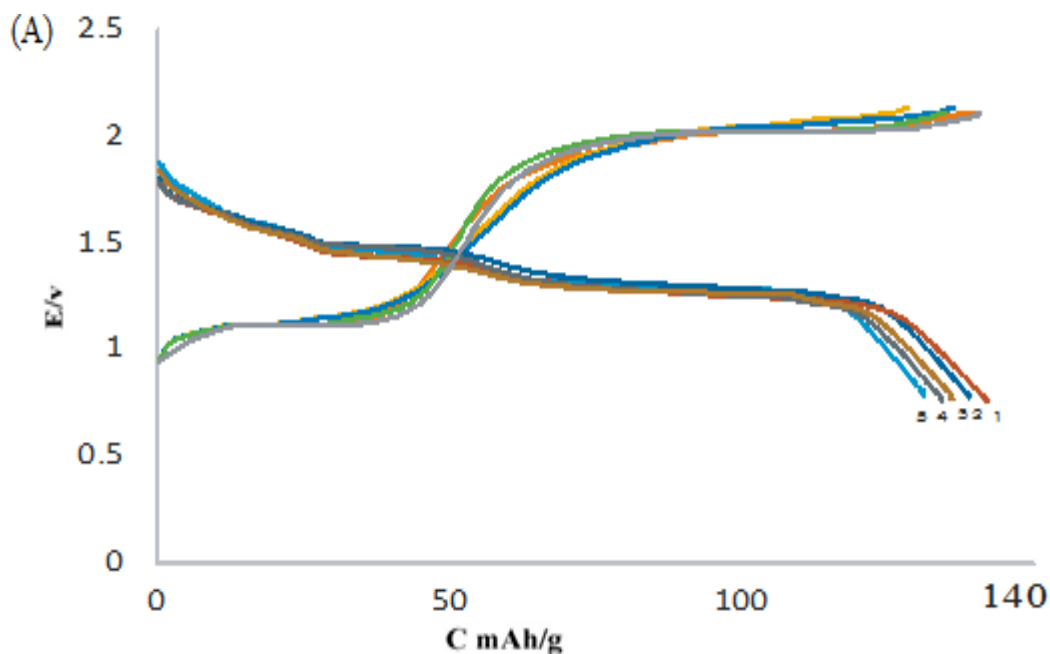
يلخص المخطط الترسيمي أعلاه تفاعلات الخلية فلم $Zn / 0.1MKCl / PY$ بدخول كاتيون المعدن القلوي K^+ ، وخروجه من قنوات البنية البلورية والمراكز الفراغية ومراكز الأكسدة والارجاع في الكاثود PY أثناء تفريغ الخلية وشحنها، أما تفاعل الأنود فيتلخص بترسب وذوبان كاتيون الزنك Zn^{+2} من وإلى المصعد أثناء عملية تفريغ الخلية وشحنها [175].

يعرض الشكل (2) الفولتاموغرامات الحلقية للخلية $Zn / KCl / PY_{15}$ بتدويرها 500 دورة في كهرليت 0.1MKCl ومجال الكمون $-0.32 \leftrightarrow 1.3V$ في خلية ثلاثية الإلكترودات فيها PY15 إلكترود عامل و Zn إلكترود مساعد و $Ag/AgCl$ إلكترود مرجعي A. فولتاموغرام الزنك في الخلية نفسها باستخدام Zn إلكترود عامل وفلم PY15 إلكترود مساعد و $Ag/AgCl$ إلكترود مرجعي B.



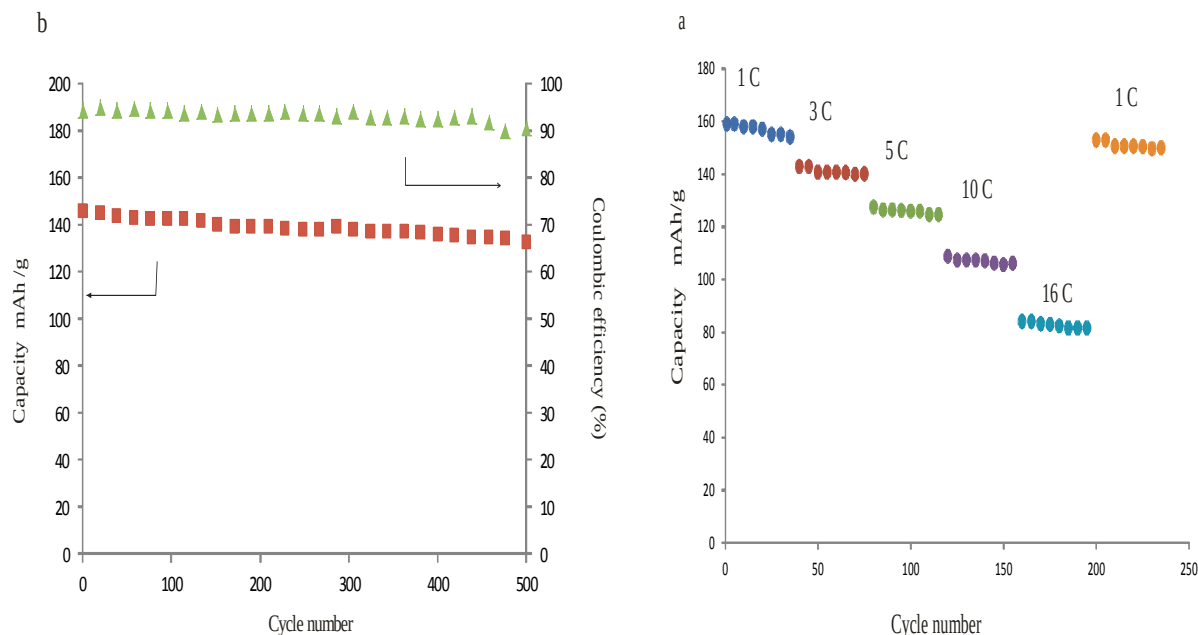
الشكل (2): فولتاموغرام فلم أصفر بروسيا كاثوداً في خلية ثلاثية الإلكترودات فيها PY15 إلكترود عامل و Zn إلكترود مساعد و $Ag / AgCl$ إلكترود مرجعي، بسرعة مسح 30mV/s و KCl=0.1M (A). فولتاموغرام الكترود من Zn في خلية ثلاثية الإلكترودات فيها PY15 إلكترود مساعد و Zn إلكترود عامل و $Ag / AgCl$ إلكترود مرجعي (B).

فرغت الخلية Zn/0.1M KCl /PY15 وشحنت عند كثافة تيار ثابتة (416mA/g) (ذكر تفصيل ذلك في الفصل الأول الصفحة 20) 100 دورة الشكل (3A)، ثم فرغت عند كثافات تيار مختلفة بعد شحنها عند كثافة التيار 416mA/g.



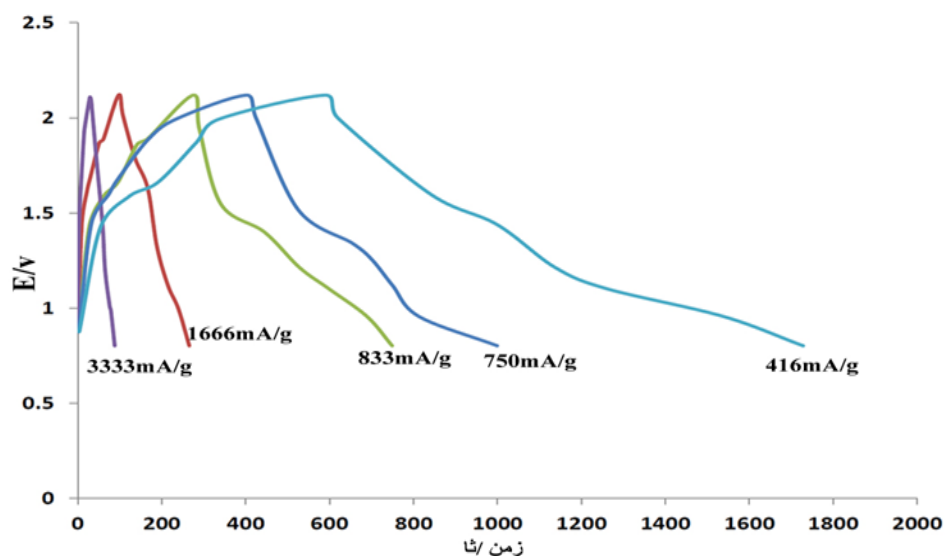
الشكل (3): منحنيات شحن الخلية وتفريغها مئة دورة بالسرعة 3C. منحني تفريغ الخلية بعد 1 دورة واحدة. 2: بعد 25 دورة. 3: بعد 50 دورة. 4: بعد 75 دورة. 5: بعد 100 دورة (A).
منحنيات تفريغ الخلية نفسها عند كثافات تيار مختلفة (B)

يبين الشكل (4) التالي تغيرات سعة الخلية PY/KCl/Zn (كما ذكر في الفصل السابق) مع عدد مرات تفريغها عند سرعات تفريغ مختلفة.



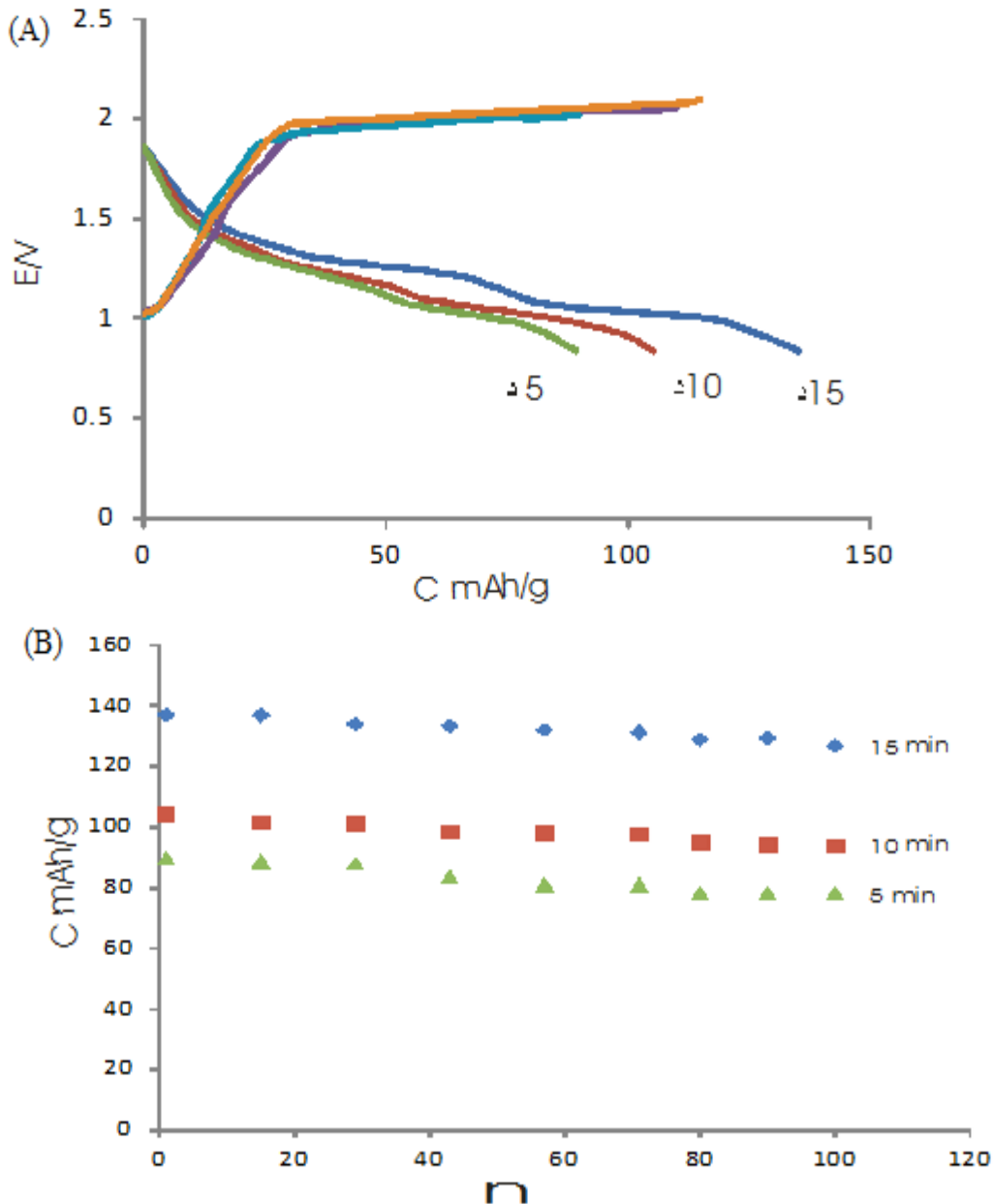
الشكل (4): تغيرات سعة الخلية Zn/0.1MKCl/PY15 مع عدد مرات تفريغها عند سرعات مختلفة .a. تغيرات السعة والكفاءة الكولونية للخلية بتدويرها 500 دورة في KCl .b

يبين الشكل (5) التالي تغيرات كمون الخلية مع زمن شحنها وتفريغها بالقياس الغلفانوستاتيكي عند كثافات تيار مختلفة.



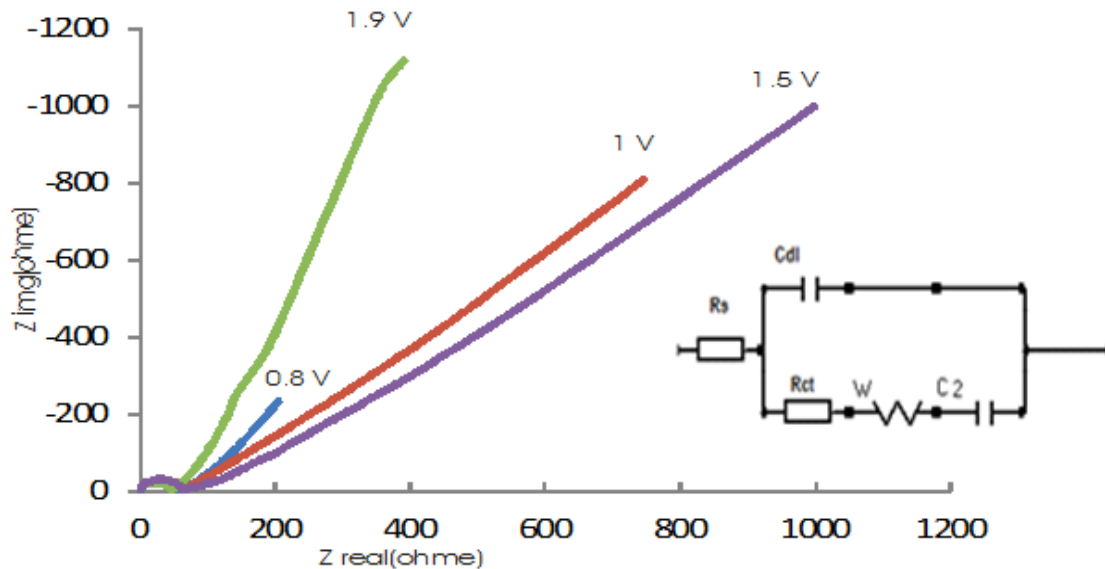
الشكل (5): منحنيات شحن وتفريغ الخلية Zn/KCl/ PY15 (غلفانوستاتيكي) عند كثافات تيار مختلفة

تلا ذلك تتبع تأثير تغيرات ثخانة الفلم PY في سعة الخلية المدروسة. يبين الشكل (6A) منحنيات شحن وتفريغ ثلاثة إلكترودات PY5 و PY10 و PY15. يبين الشكل (6B) تغيرات سعة الإلكترودات الثلاثة مع عدد مرات تفريغها 100 دورة.



الشكل (6) منحنيات شحن وتفريغ ثلاثة خلايا، الكاثود في كل منها فلم أصفر بروسيا PY5 أو PY10 أو PY15 وأنود كل منها شريحة من Zn عند كثافة التيار 416mA/g (A) تغيرات سعة الخلايا الثلاثة مع عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 416mA/g. (B).

جرى تتبع حركة كاتيون البوتاسيوم أثناء تفاعلات الخلية في شروط شحن متدرجة بتقنية EIS. حضرت الخلية من PY15 وشريحة من الزنك ثم فرغت إلى قيمة الكمون 0.8V بالربط الثاني تلا ذلك شحنها إلى قيم كمون متدرجة 1 و 1.5 و 1.9 فولت ثم جرى مسح طيف EIS لها عند قيم كمون الدارة المفتوحة لكل حال شحن كما يبين الشكل (7).



الشكل (7): طيوف Nquest لكاثود الخلية PY15 عند قيم كمون مختلفة مع خلية راندل المقترحة للدائرة النظرية.

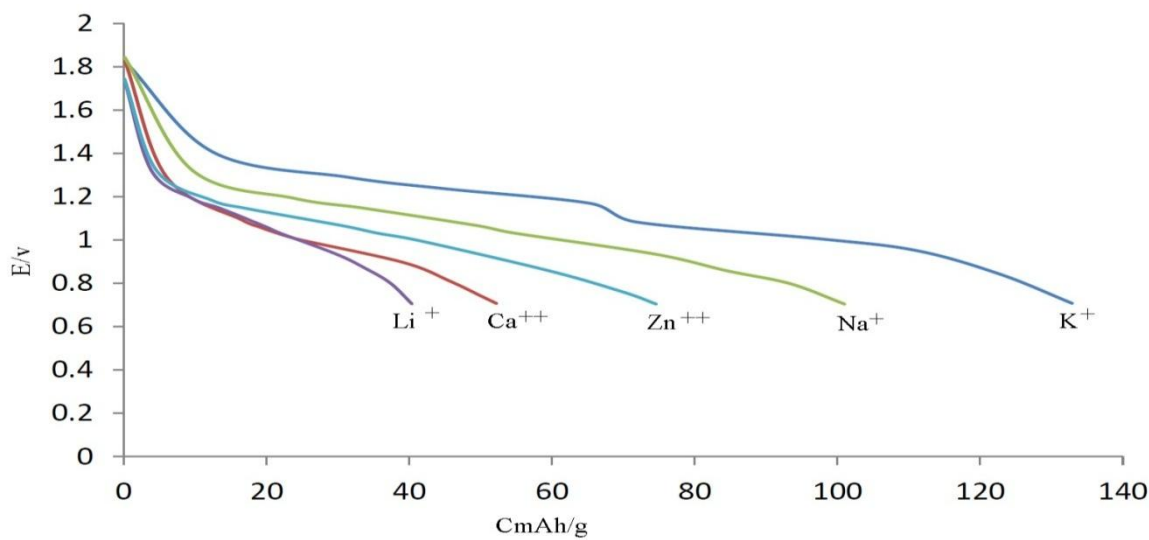
يبين الجدول (1) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (7) للخلية المدروسة في حالات الشحن المختلفة.

شحن متزايد	0.8	1	1.5	1.9
R_s/Ω	1.00E-04	1.00E-04	4.70E-01	1.00E-04
R_{ct}/Ω	6.12E+01	6.22E+01	1.00E-04	4.38E+02
$C_{dl} (F)$	7.47E-09	7.42E-09	1.26E-05	6.46E-09
$C_{ads}(F)$	1.79E-02	1.29E-02	1.28E-03	2.02E-05
$W(1/\Omega^2)$	6.20E-03	1.31E-03	3.50E-04	3.88E+01

الجدول (1): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة C_{dl} ومقاومة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة كمونات شحن الخلية.

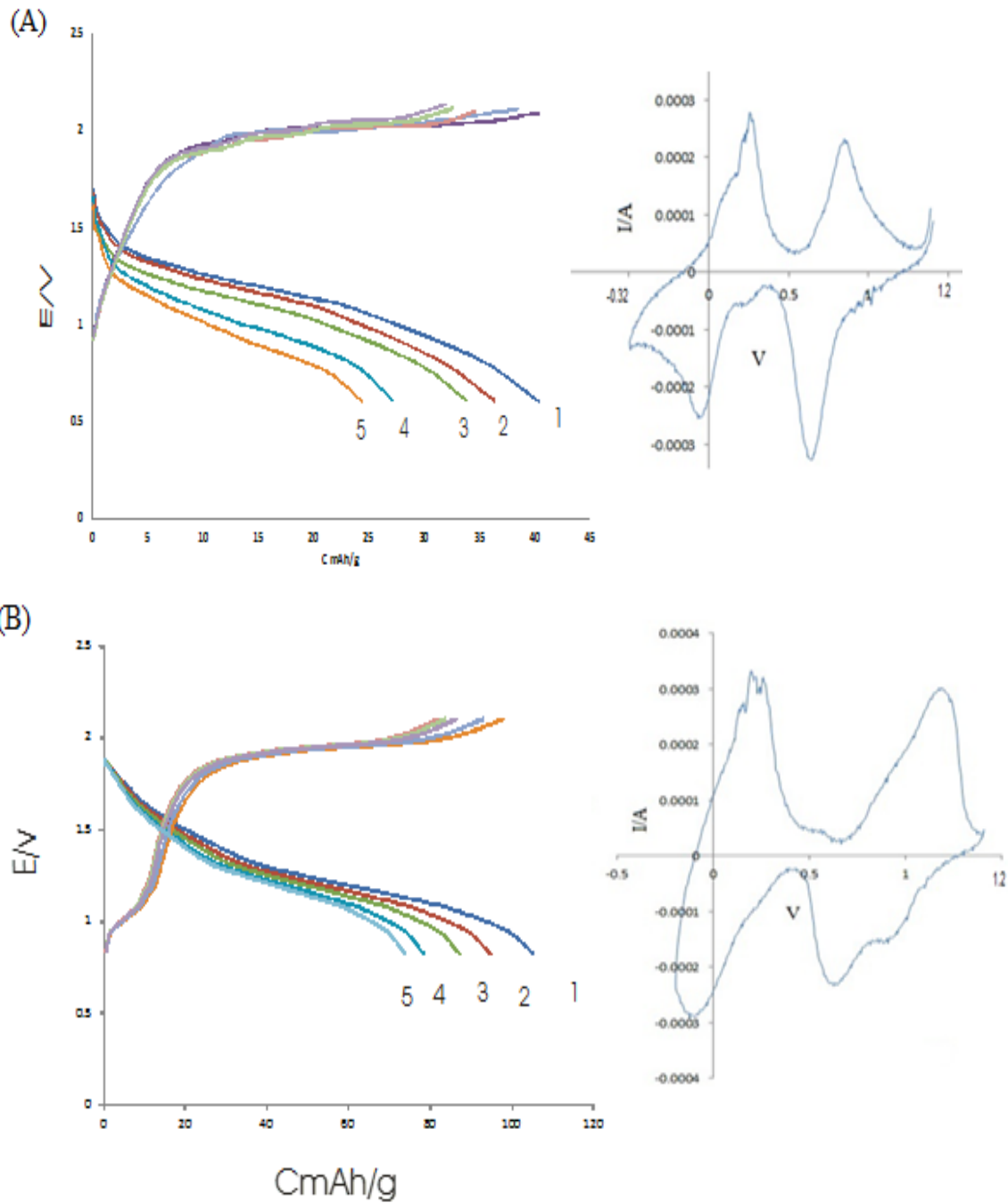
جرى بعد ذلك اختبار دخول وخروج كاتيونات مختلفة لكهرليئات مائية من وإلى بنية الكاثود من فلم أصفر بروسيا PY15. رسمت منحنيات تفريغ الخلية لخمسة إلكترودات PY15 باستخدام كهرليئات من LiCl ثم NaCl ثم KCl ثم CaCl_2 ثم ZnCl_2 بالتركيز 0.1M لكل منها كل على حدة.

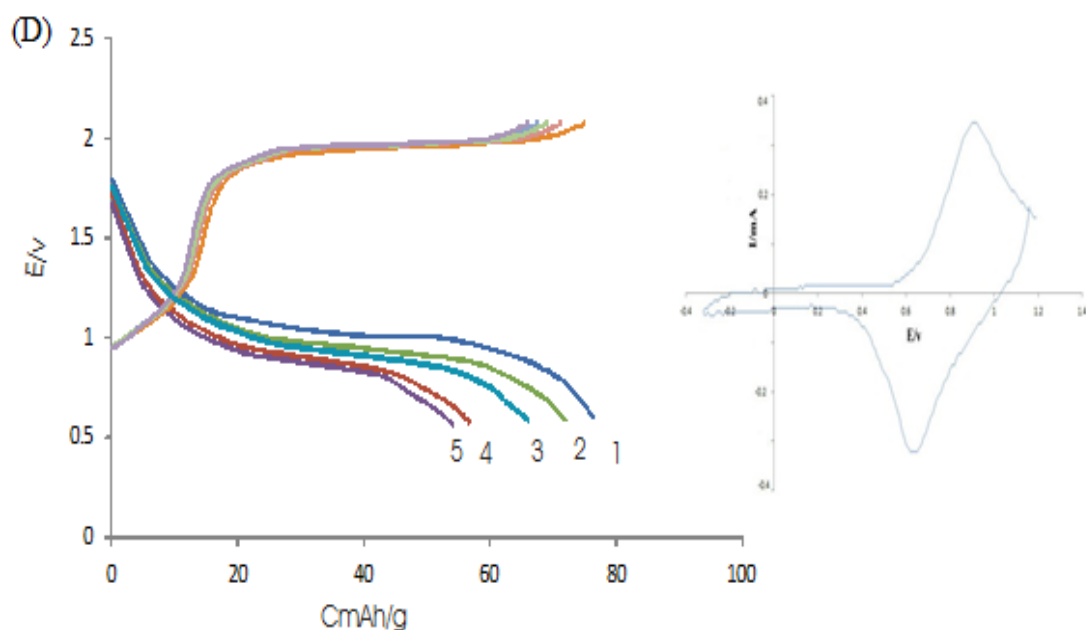
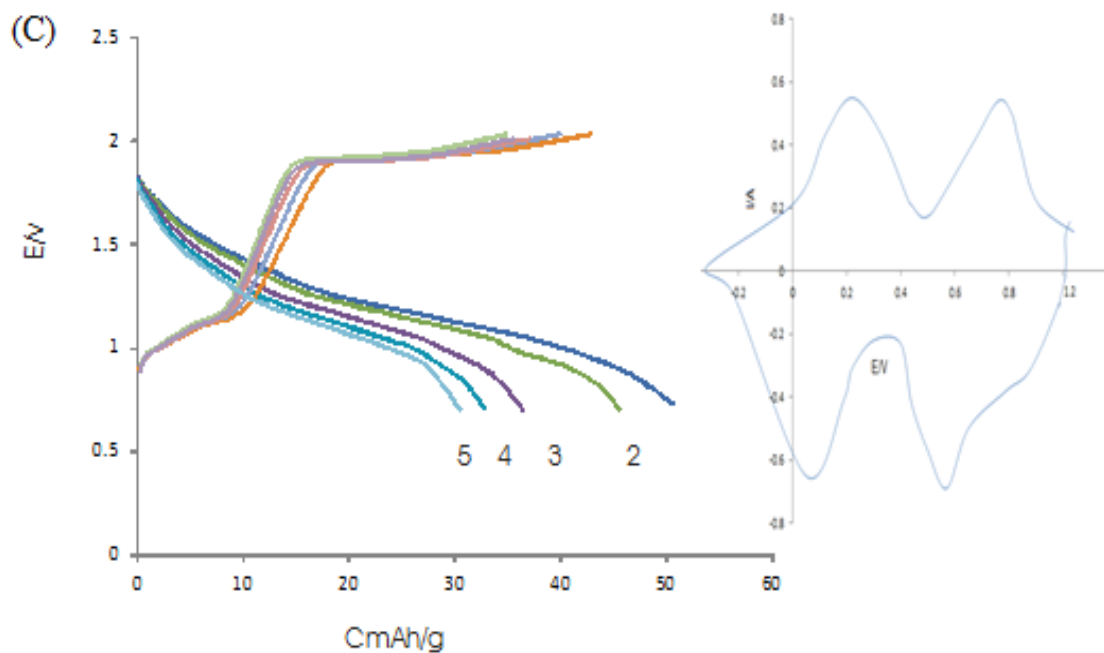
يبين الشكل (8): منحنيات تفريغ الخلية PY / كهرليت Zn باستخدام كاتيونات مختلفة عند كثافة تيار 416mA/g.



الشكل (8). منحنيات تفريغ الخلية PY / كهرليت Zn عند كثافة التيار 416mA/g باستخدام كاتيونات Li⁺ أو Na⁺ أو K⁺ أو Ca⁺⁺ أو Zn⁺⁺ كهرليئاً

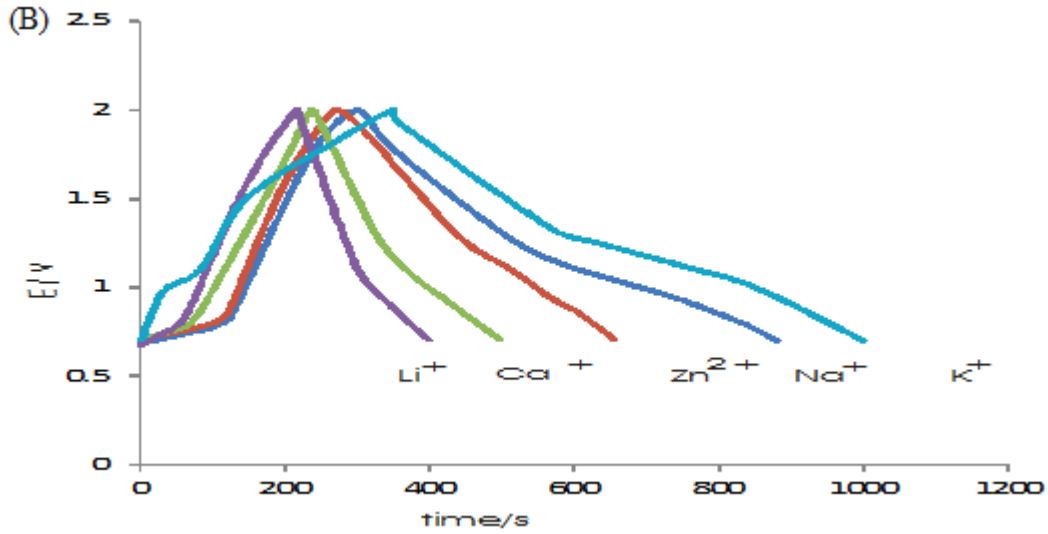
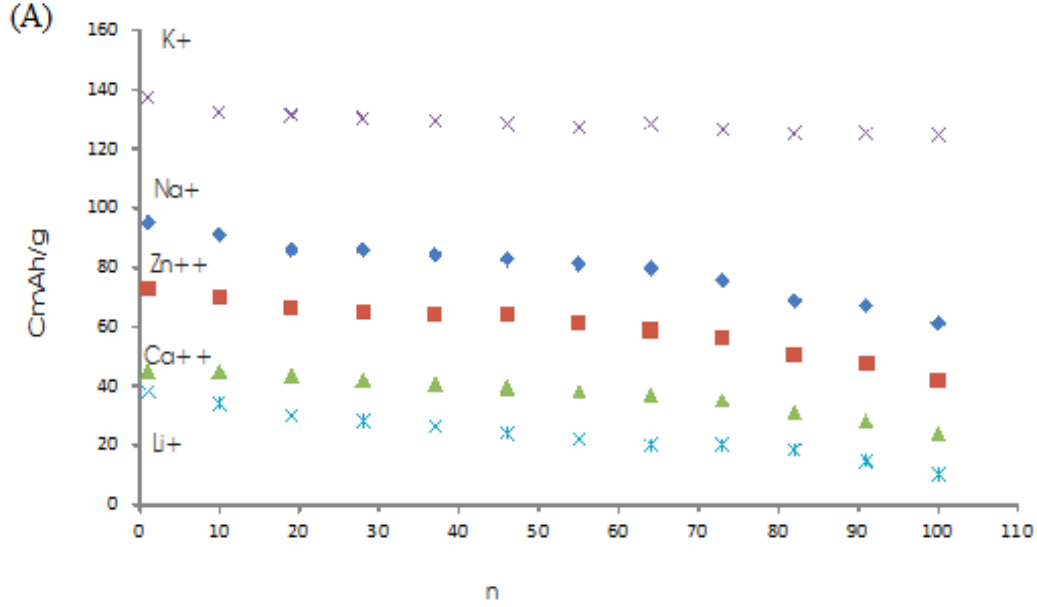
شحنات وفرغت الخلية PY/كهرليت/Zn باستخدام أيون الليثيوم ثم أيون الصوديوم ثم أيون الكالسيوم ثم أيون الزنك كهرليت بين إلكترودي الخلية عند كثافة تيار 416mA/g كما يبين الشكل (9).





الشكل (9): منحنيات شحن وتفريغ الخلية مئة دورة عند كثافة التيار 416 mA/g . المنحني أ: بعد دورة واحدة 2: بعد 25 دورة 3: بعد 50 دورة 4: بعد 75 دورة 5: بعد 100 دورة في كلوريد الليثيوم (A). كلوريد الصوديوم (B) كلوريد الكالسيوم (C). أيون الزنك (D) إضافة إلى فولتاموغرام الخلية Zn/كهرليت/PY في كل من هذه الكهرليات.

يبين الشكل (10A) تغيرات سعة الخلية مع عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 666mA/g باستخدام كهربيّات مختلفة. يبين الشكل (10B) التالي تغيرات كمون الخلية Zn/كهرليت/PY مع الزمن بالقياس الغلفانوستاتيكي باستخدام K^+ و Na^+ و Li^+ و Ca^{+2} .



الشكل (10): تغيرات سعة الخلية مع عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 666mA/g باستخدام كهربيّات مختلفة A. طيوف شحن وتفريغ الخلية Zn/كهرليت/PY (غلفانوستاتيكي) عند كثافة التيار 750mA/g في كهربيّات مائية مختلفة B.

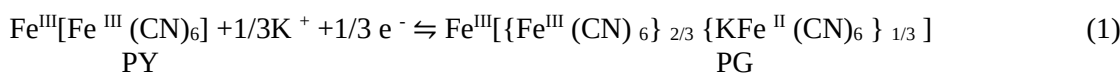
المناقشة: يشير ظهور زوجي القمم الحادة والبارزة في الفولتاموغرام الحلقي (الشكل 2A) لكاثود الخلية المدروسة Zn/0.1MKCl/PY15 إلى حدوث تفاعل الإرجاع على خطوتين في موقعي ارتباط مختلفين يستدل عليهما من القمتين (2,4) في البنية البلورية للكاثود PY، أي وجود الحديد بموقعي ارتباط $(Fe^1-C\equiv N-Fe^2)$ ، الحديد المنخفض السبين والمرتبطة بذرة الكربون $C-Fe^{III}/Fe^{II}$ عند قيم كمون مرتفعة والحديد المرتفع السبين المرتبطة بذرة الأزوت لجسر السيانييد $N-Fe^{III}/Fe^{II}$ عند قيم كمون منخفضة، وحدث تفاعل الأكسدة على خطوتين على موقعي الارتباط نفسها في الاتجاه المعاكس كما تبين القمتان (1,3). عزي سبب انزياح زوج القمم العائد إلى الحديد المنخفض السبين إلى قيم كمون مرتفعة إلى حدوث تدفق إلكتروني من الحديد Fe1 إلى ذرة الكربون مقارنة مع انزياح الحديد المرتفع السبين إلى قيم كمون منخفضة نتيجة جذب الإلكترون إلى ذرة الأزوت الأكثر كهروسلبية. بينت الدراسات أن الحديد المنخفض السبين والمرتبطة بذرة الأزوت أكثر فعالية من الحديد مرتفع السبين والمرتبطة بذرة الكربون [79]

يدل ظهور القمة 2 في الشكل (2A) على دخول كاتيون البوتاسيوم إلى بنية الشبكة البلورية للفيلم عند قيمة الكمون 0.75V وتشكل أخضر بروسيا بالإرجاع غير التام لأصفر بروسيا حسب المعادلة (1)، ويدل ظهور القمة (3) في الشكل (2A) عند قيمة الكمون 0.35V إلى تشكل أزرق بروسيا بالإرجاع الجزئي للحديد الثلاثي في PY إلى حديد ثنائي والممثل بالتفاعل (1a) ويدل ظهور القمة (4) في الشكل (2A) عند قيمة الكمون 0.15V إلى تشكل أبيض بروسيا بالإرجاع التام للحديد الثلاثي في PY إلى حديد ثنائي في أبيض بروسيا والممثل بالتفاعل (2)، ويحدث ذوبان كاتيون الزنك في الوقت نفسه نتيجة أكسدة إلكترونات الزنك، التفاعل (3).

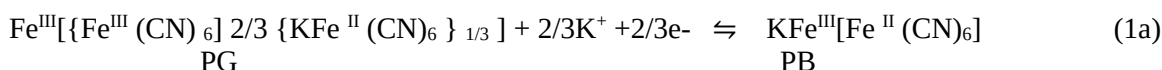
يمثل نصف تفاعلي الإلكترونات أثناء تفريغ الخلية بالمعادلات التالية:

يحدث تفاعل الإرجاع عند القطب الموجب (الكاثود) على خطوتين على النحو:

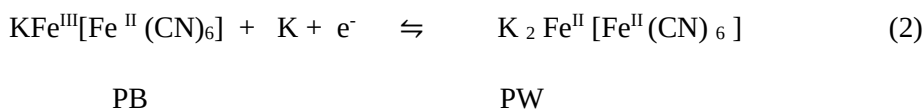
عند قيمة الكمون 0.75v.



عند قيمة الكمون 0.35V.



عند قيمة الكمون 0.15v.



يحدث في الوقت نفسه تفاعل الأكسدة عند القطب السالب (الأنود). [20]



ويكون التفاعل الأيوني الكلي لتفريغ الخلية هو.



يدل ظهور القمة 3 في الشكل (2A) إلى خروج كاتيون البوتاسيوم من بنية الشبكة البلورية للفلم عند قيمة الكمون 0.35V وتشكل أزرق بروسيا بالأكسدة غير التامة لأبيض بروسيا حسب المعادلة (5)، ويدل ظهور القمة (1) في الشكل (2A) عند قيمة الكمون 0.8V إلى تشكل أصفر بروسيا بالأكسدة التامة للحديد الثنائي في PB إلى حديد ثلاثي في أصفر بروسيا على حسب التفاعل (6)، ويحدث ترسيب كاتيون الزنك في الوقت نفسه نتيجة تفاعل الإرجاع على إلكترود الزنك (7).

يمثل نصف تفاعلي الإلكترودين أثناء شحن الخلية بالمعادلات التالية:

يحدث تفاعل الأكسدة عند الإلكترود الموجب (الكاثود) على خطوتين على النحو:

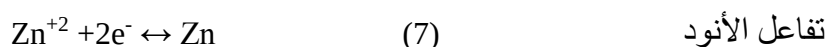
عند قيمة الكمون 0.35v.



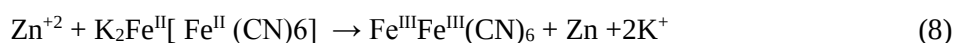
وعند قيمة الكمون 0.8v.



يحدث تفاعل الإرجاع في الوقت نفسه عند الإلكترود السالب (الأنود).



ويكون التفاعل الأيوني الكلي لشحن الخلية هو.



تساوي قيمة فرق كمون الزوج أصفر/أخضر (1,2) القيمة 0.05V وتساوي قيمة فرق كمون الزوج أزرق/أبيض (3,4) 0.2V.

يشير تقارب مساحة منطقتي الفولتاموغرام الحلقي الشكل 2A للخلية المدروسة إلى تساوي الشحنة المستهلكة أثناء تفاعلي الإرجاع (تفريغ) والأكسدة (شحن)، مما يشير إلى تساوي عدد مراكز الأكسدة والإرجاع (الحديد المرتفع والمنخفض السبين).

بين القياس الفولتاممري الحلقي المتتالي لكاثود الخلية فولتاموغرامات حلقيه بقمم ثابتة وبارزة ومستقرة كما في الشكل (2A). تبين من حساب سعة كاثود الخلية PY15 بعد 500 دورة خسارة تساوي 20% من سعته الأولية أي نسبة احتفاظ 80% مما يشير إلى دخول K^+ بنية الشبكة البلورية للكاثود PY بشكل عكوس وبالتالي يدل على عمر تدويري جيد.

تظهر منحنيات تفريغ الخلية Zn/0.1MKCl/PY15 منبسطين عند قيمتي الكمون 1.4v و 1.17 v الشكل (3A) نتيجة إرجاع أصفر بروسيا إلى أخضر بروسيا ثم إلى أبيض بروسيا وفق المعادلات (1,2,3) وتظهر منحنيات شحن الخلية منبسطين عند قيمتي الكمون 1.1v و 1.98 v الشكل (3A) نتيجة أكسدة أبيض بروسيا إلى أزرق بروسيا ثم إلى أصفر بروسيا على التوالي وفق المعادلات (5,6,7). ترجع هذه المنبسطات إلى عمليات الأكسدة والإرجاع نتيجة دخول وخروج أيون البوتاسيوم عند موقعي ارتباط فعالين في الكاثود ، الحديد المنخفض السبين والحديد المرتفع السبين كما ذكر للتو ، تحدث تفاعلات هذين الموقعين الفعالين مع تساوي الشحنة المستهلكة لكل منهما تقريباً نتيجة تساوي عدد مواقع الحديد المرتفع السبين والمنخفض السبين عند غياب أي تشوه في بنية الفلم البلورية واختلاف نسبتهم بنقيض ذلك، كما يلاحظ في بعض الحالات ظهور منبسط واحد في منحنى الشحن أو التفريغ عند الحديد المرتفع السبين (كمون منخفض) ، واختفاء المنبسط الذي يعود إلى الحديد المنخفض السبين أو ظهوره على شكل كتف قصيرة (كمون مرتفع). وقد ارجع سبب ذلك إلى عدم إمكانية وصول كاتيون المعدن القلوي إلى جميع مواقع الأكسدة والإرجاع أو إلى تشوه في بنية الفلم مما يسبب فقد بعض مواقع الحديد الفعالة أو إلى وجود ماء الارتباط في بنية المعقد والتي تكون عائقاً أمام كاتيون المعدن القلوي وتمنع إمكانية وصوله إلى جميع مراكز الأكسدة والإرجاع [180- 182]. شحنت الخلية أثناء اختبارها إلى قيمة الكمون 2.11 فولط وفرغت إلى قيمة كمون القطع 0.8V. تتمتع الخلية بثبات مرضٍ في سعتها بعد شحنها وتفريغها بطريقة غلفانوستاتيك مئة مرة، بنسبة احتفاظ 95.4% من سعتها الأولية والتي تساوي 139mAh/g عند تفريغها بالسرعة 3C (الشكل 3A).

يبين الشكل (3B) منحنيات تفريغ الخلية Zn/0.1KCl/PY15 عند كثافات تيار مختلفة، يلاحظ هبوط سريع في سعة الخلية عند تفريغها بكثافة تيار كبيرة، تساوي سعة الخلية 139mAh/g عند كثافة التيار 416mA/g وتساوي سعتها 56mA/g عند تفريغها بكثافة التيار 3333mA/g [172].

تعود السعة الكبيرة للخلية المدروسة إلى بنية PY البلورية ذات الإطارات القنيتات المنخفضة العيوب البلورية وناقليته الأيونية العالية في الكهرليئات المائية كل هذه العوامل تسهم في انتشار كاتيون المعدن القلوي بين الكاثود والكهرليت، كما أن أصفر بروسيا بحاجة إلى كاتيون بوتاسيوم ليرجع و يتأكسد بينه وبين أبيض بروسيا لكن أزرق بروسيا يحتاج إلى كاتيون واحد ليرجع و يتأكسد بينه وبين أبيض بروسيا. تساوي السعة النظرية لكاثود الخلية (والتي تعين بالعلاقة 24 الفصل الأول) المكون من فلم نانوي من أصفر بروسيا 179mAh/g مقارنة مع سعة أزرق بروسيا التي تساوي 87mAh/g. بينت الدراسات المنشورة أن السعة النوعية النظرية لخلايا هكساسيانوفرات الحديد تختلف باختلاف ماء الامتزاز والارتباط وباختلاف العيوب البلورية في بنيتها. [183,184]

بينت منحنيات شحن وتفريغ الخلية الشكل (3B) أن قيمة الكمون النهائي لشحنها تختلف عن قيمة كمونها بداية تفريغها. وقد ارجع سبب ذلك إلى استقطاب انتشار K^+ بداية عملية التفريغ و غياب ذلك في عملية الشحن وتسمى هذه الظاهرة "حالة الإبطاء" [185].

فسر wessells هذه الظاهرة بأنها تعود إلى بنية المادة ذات الأقتنية المفتوحة والانتشار الأيوني السريع فيها [186].

تساوي سعة الخلية العملية (المحسوبة من العلاقة 25 الفصل الأول) الشكل (4a) 156mAh/g عند السرعة 1C مقارنة مع سعتها النظرية والتي تساوي 179mAh/g أي أن 87% من مراكز الحديد الفعالة في أصفر بروسيا ترجع أثناء عمليات تفريغ الخلية نتيجة دخول أيون البوتاسيوم بنية الكاثود.

ارجع سبب خسارة الخلية جزءاً من سعتها إلى عوامل عدة منها ذوبان جزء من المادة المترسبة في الكهرليت المستخدم وإلى ارجاع أصفر بروسيا إلى أزرق بروسيا ذاتياً كما يمكن أن يعود إلى خسارة الخلية جزء من طاقتها على شكل نفاية حرارية بداية التفريغ وهبوط في المقاومة الأومية للكهرليت ويظهر هذا واضحاً من هبوط قيمة كمون بداية التفريغ مقارنة مع قيمة كمون الخلية نهاية عملية الشحن.

تساوي نسبة احتفاظ الخلية المدروسة 80% من سعتها الأولية مع كفاء كولونية تتراوح بين 93% و96% الشكل (4b) مما يشير إلى انخفاض نسبة التفاعلات الثانوية المرافقة لتفاعل الخلية كما ارجع

انخفاض كفاءة الخلية إلى تفكك ماء التبلور في بنية كاثود الخلية أثناء شحنها وتفريغها المتتالي. [187]

تبين منحنيات شحن وتفريغ الخلية Zn/كهرليت/PY بالقياس الغلفانوستاتيكي والممثلة برسم تغيرات الكمون بدلالة الزمن الشكل (5) منحنيات مثلثية شبه خطية شديدة الانبساط عند تيارات منخفضة ، يدل ذلك إلى إمكانية وصول كاتيون المعدن القلوي، البوتاسيوم هنا، والمشارك في تفاعلات الخلية إلى جميع مراكز الأكسدة والإرجاع كما أن اختبار الخلية عند تيارات منخفضة يوفر الوقت الكافي لتفاعلاتها. يزداد انحدار هذه المنحنيات بزيادة شدة التيار مسبباً تناقص زمن انجاز التفاعل، مما يشير إلى انخفاض في سرعة وصول كاتيون المعدن K^+ إلى جميع مراكز الأكسدة والإرجاع وبالتالي انخفاض في سعة الخلية وامتزاز سطحي للكاتيون على سطح الكاثود.

يبين الشكل 6A أن سعة الخلية تساوي 139mAh/g للفلم المحضر بزمن غمس خمس عشرة دقيقة PY15 وأنها 103mAh/g للفلم المحضر بزمن غمس عشر دقائق PY10 وأنها 89mAh/g للفلم المحضر بزمن غمس خمس دقائق PY5.

يبين الشكل 6B تغيرات سعة الخلية Zn/KCl/PY مع عدد مرات تفريغها من أجل ثلاثة الكترودات مرسب عليها ثلاثة أفلام بثخانات مختلفة PY5 و PY10 و PY15، تتناقص سعة الخلية من 139mAh/g للكاثود PY15 إلى 133mAh/g بعد 100 دورة أي تدهور في سعتها بنسبة 4.3% ، وتتناقص سعتها من 103mAh/g للكاثود PY10 إلى 94mAh/g بعد 100 دورة أي تتدهور سعتها بنسبة 8.7%، وتتناقص سعتها من 89mAh/g للفلم PY5 إلى 78mAh/g بعد 100 أي تدهور سعتها بنسبة 12%.

جرى تحري ثبات الخلية في حالتها المشحونة وتعرضها إلى تفريغ ذاتي من مراقبة كمون الدارة المفتوحة لها، لوحظ أن قيمة كمون الدارة المفتوحة للخلية بداية تحضيرها 1.98v تنخفض بعد ساعتين إلى 1.95v ثم إلى 1.81v بعد ثلاث ساعات ثم إلى 1.5v بعد ست ساعات ثم 0.8v بعد 24 ساعة ارجع سبب ذلك إلى تفريغها ذاتياً [46]

بينت طيوف المعاوقة الكهربائية الشكل (7) أن زيادة كمون شحن الخلية يغير كل من قيم مقاومة انتقال الشحنة ومقاومة ويربرغ وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة وطبقة الامتزاز. تبلغ قيمة معاوقة انتقال الشحنة قيمتها الأصغرية عند 1.5V وهي توافق ظهور منبسط شحن الخلية الذي يخرج عندها كاتيون البوتاسيوم من بنية الفلم. [188]

يبين الشكل 8 منحنيات تفريغ خمسة أفلام من أصفر بروسيا محضرة عند الشروط نفسها للخلية Zn/كهرليت/PY باستعمال كهrlتات مختلفة من Li^+ ثم Na^+ ثم K^+ ثم Ca^{+2} ثم Zn^{+2} .

تصل سعة الخلية أعلى قيمة لها باستخدام أيون البوتاسيوم كهrlتاً وتتناقص مع باقي الكاتيونات ،ارجع سبب ذلك إلى أنصاف أقطار تميها (ذكر تفسير ذلك مفصلاً في الفصل الثاني في توصيف PY) وبالتالي يمكن لكاتيون K^+ الوصول إلى غالبية مراكز الأكسدة/الارجاع في بلورة PY.

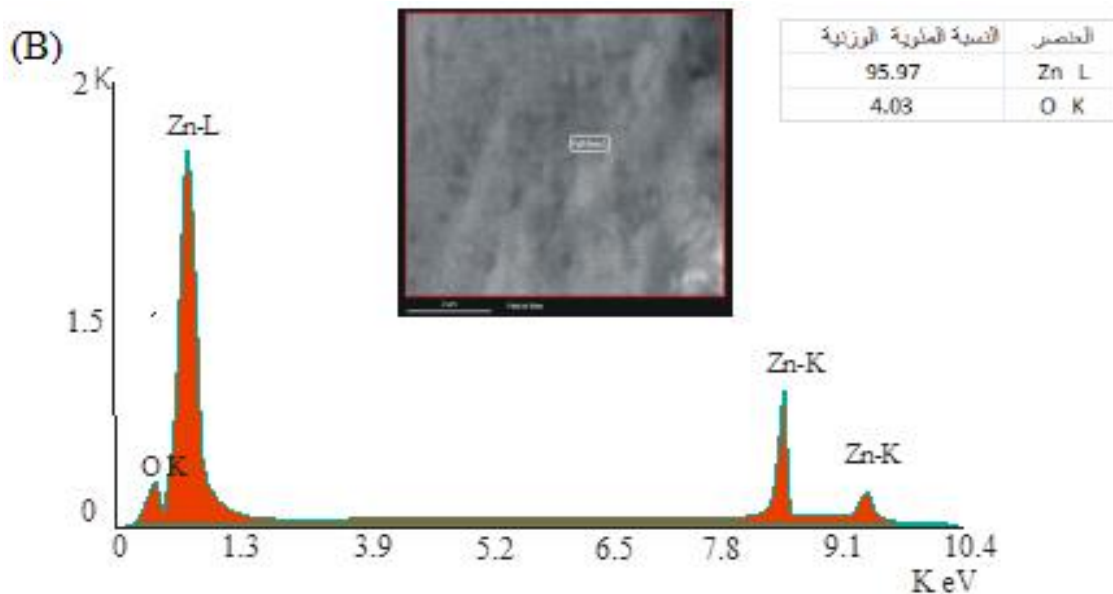
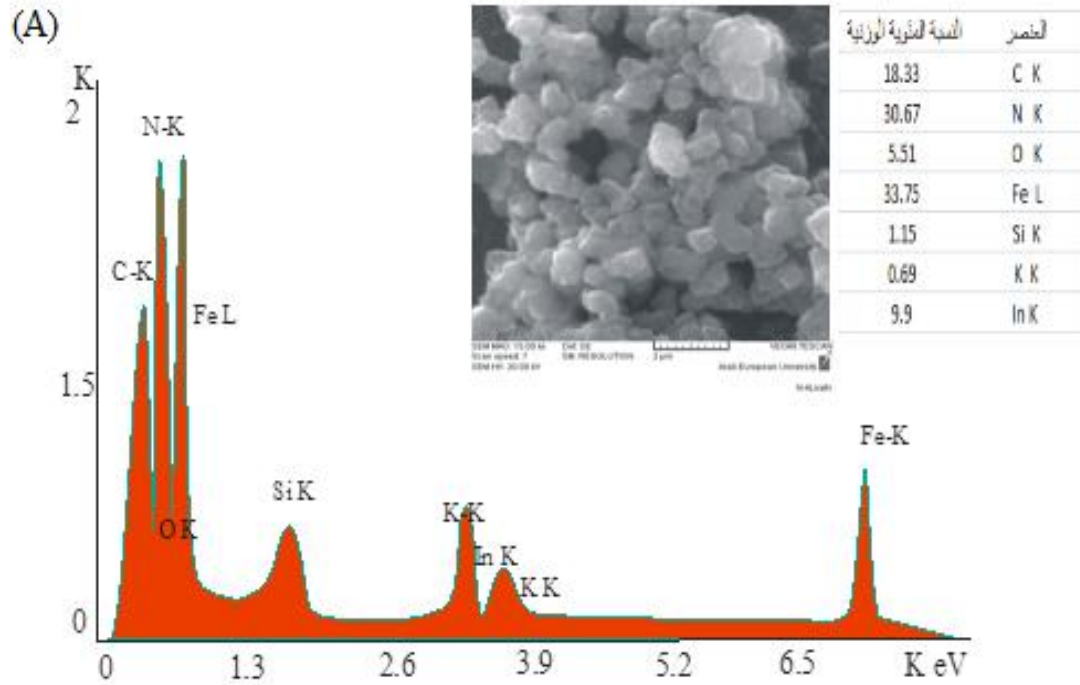
بينت منحنيات تفريغ الخلية فلم Zn/كهرليت/PY الشكل (9) في كهrlتات مائية لكاتيونات مختلفة أن سعة الخلية تختلف تبعاً لنوع الكهرليت الملحي المستخدم ، إذ لا تستطيع جميع كاتيونات المعادن القلوية النفاذ إلى بنية الفلم والتفاعل مع المواقع الفعالة فيه.

تظهر منحنيات شحن وتفريغ الخلية الشكل (9) اندحاراً بارزاً وبزمن قصير لكل منبسط باستخدام كاتيونات المعادن Li^+ و Na^+ و Zn^{+2} و Ca^{+2} ، يدل ذلك أيضاً على زيادة مقاومة انتشار هذه الكاتيون في بنية الشبكة البلورية للكاثود PY. يظهر منحنى شحن وتفريغ الخلية باستخدام كاتيون البوتاسيوم كهrlتاً منبسط مسطح أي مقاومة منخفضة لانتشاره في أفنية PY.

تتدهور سعة الخلية بسرعة كبيرة بتكرار شحنها وتفريغها عند استخدام كهrlت من الليثيوم أو الكالسيوم أو الزنك أو الصوديوم مقارنة مع كاتيون البوتاسيوم بعد 100 دورة. الشكل 10A.

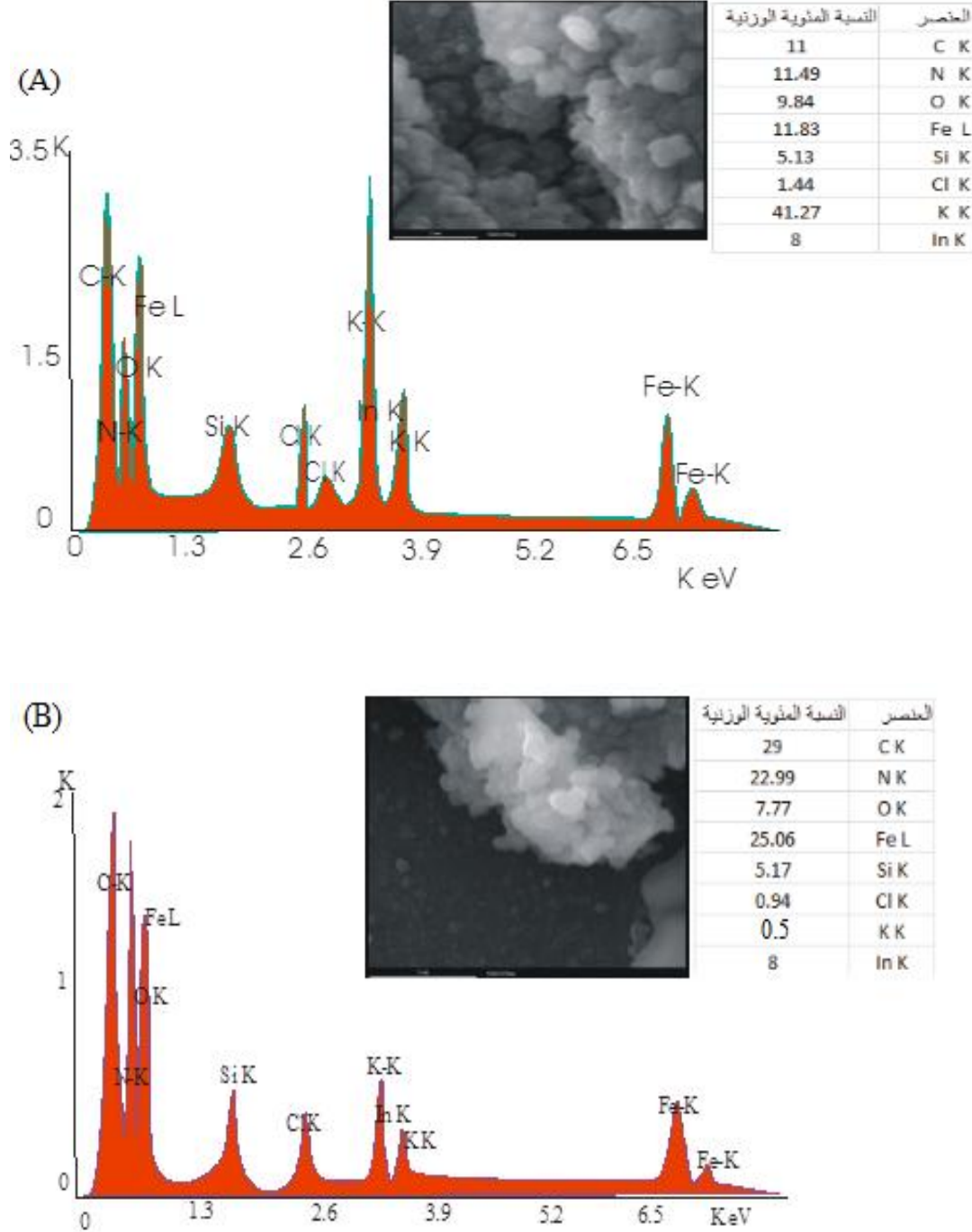
كما اختبر أداء الخلية المؤلف كاثودها من PY15 والكثود من الزنك عند شدة التيار 750mA/g بتتبع تغيرات كمونها مع الزمن غلفانوستاتيكيأ الشكل (10B). يبين الشكل (10B) منحنيات مثلثية شبه خطية ومنتظمة بميل واضح باستخدام كل من الليثيوم والكالسيوم والزنك ،مما يشير إلى الخواص السعوية للفلم أي امتزاز هذه الكاتيونات على سطح الكاثود دون انتشارها في بنيته وتفاعلها مع مراكز الحديد الفعالة. تستغرق الخلية زمن (999 ثانية) لإنجاز تفاعل شحنها وتفريغها باستخدام K^+ كهrlتاً مقارنة مع زمن يتراوح بين 400 حتى 800 ثانية لشحنها وتفريغها بالكاتيونات الأخرى.

جرى تحري التركيب العنصري والشكل الطبوغرافي لكاثود الخلية المدروسة PY وأنودها Zn بتقنيتي تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX و SEM. يبين الشكل (11) التالي صورة SEM وطيف EDX لإلكترودين حديثي التحضير من ZnPY قبل الشحن والتفريغ (التدوير).



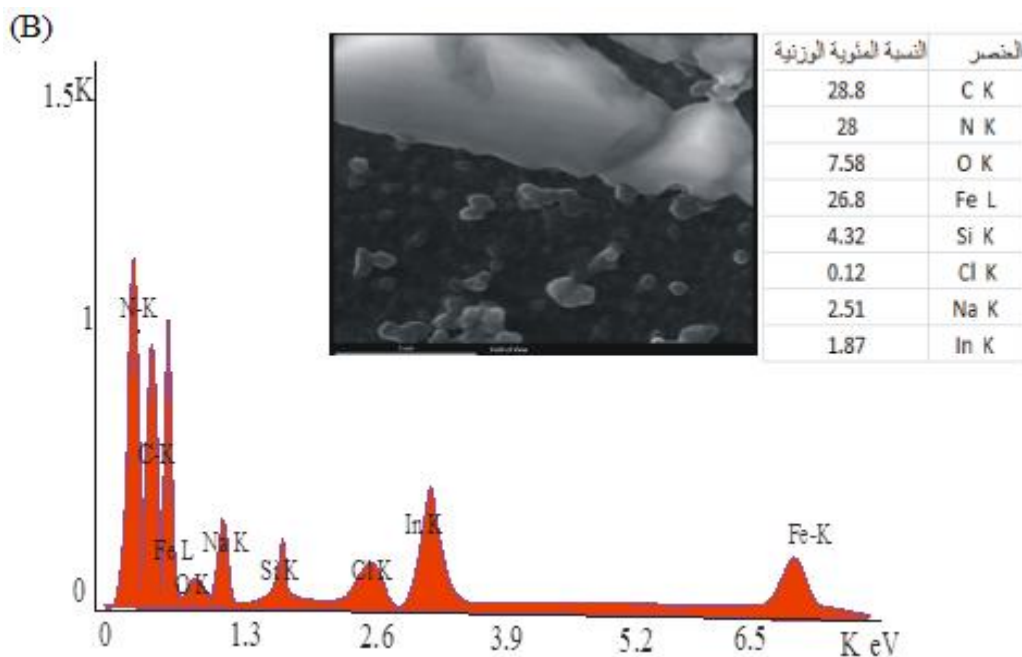
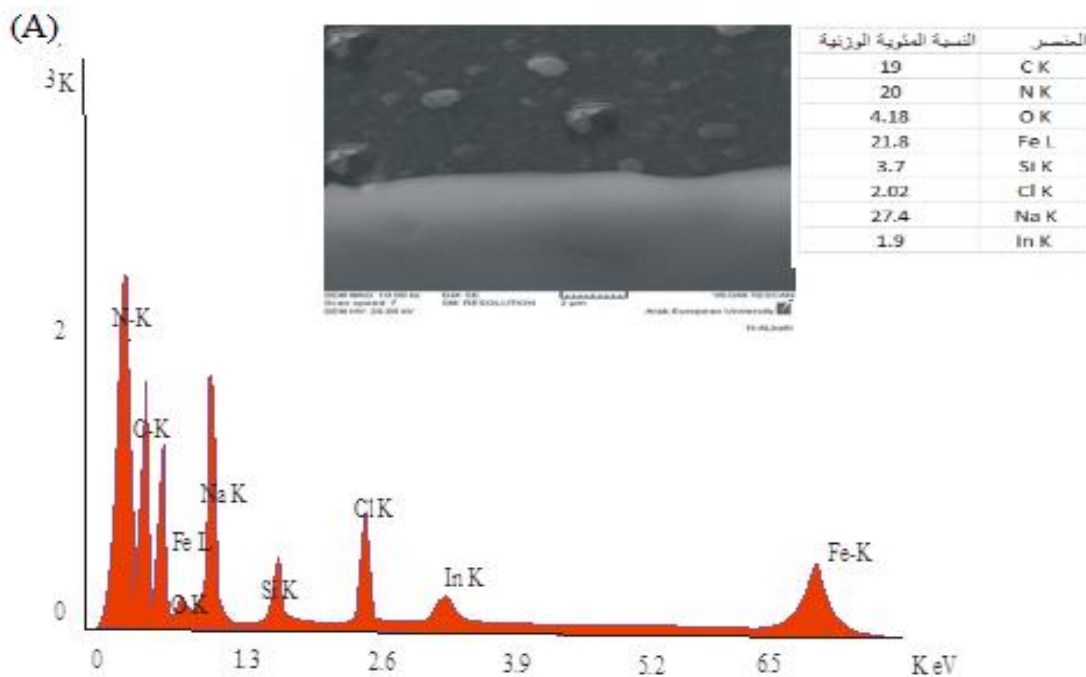
الشكل (11): صورة الـ SEM وطيف الـ EDX لفلم أصفر بروسيا PY15 المحضر عند 30°C. صورة SEM وطيف EDX لإلكترود من الزنك المستخدم أنود في الخلية المدروسة B.

ثم عين التركيب العنصري لكاثود الخلية المدروسة وطبوغرافيته بتقنيتي EDX و SEM بعد شحنها وتفريغها. يبين الشكل (12) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغها وشحنه بكاتيون البوتاسيوم.



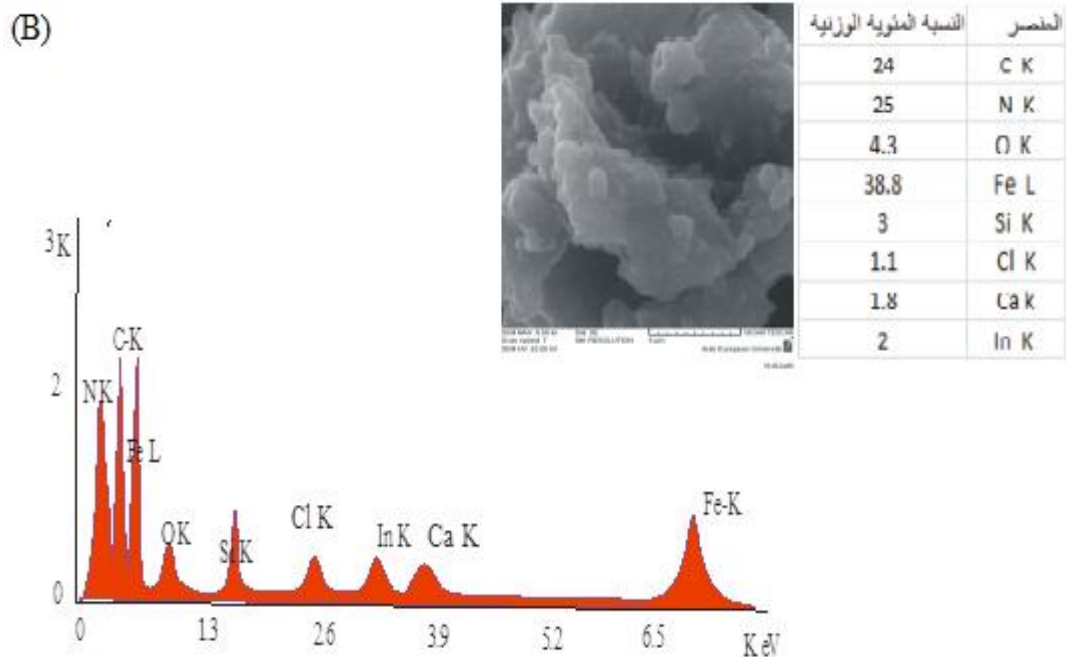
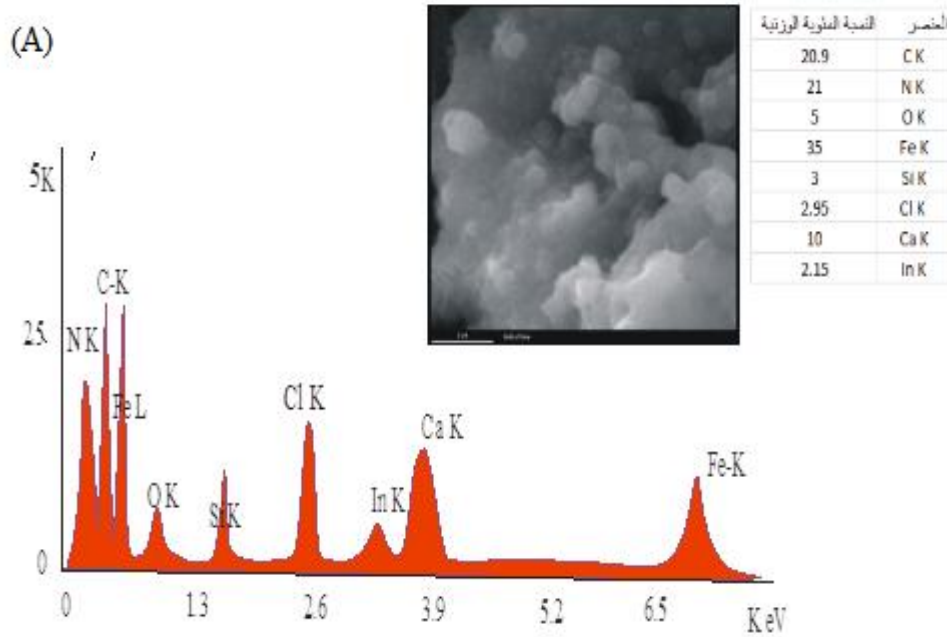
الشكل (12): صورة SEM وطيف EDX لفلم أصفر بروسيا كاثوداً في الخلية Zn/كهرليت/ PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون K^+

يبين الشكل (13) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغه وشحنه بكاتيون الصوديوم.



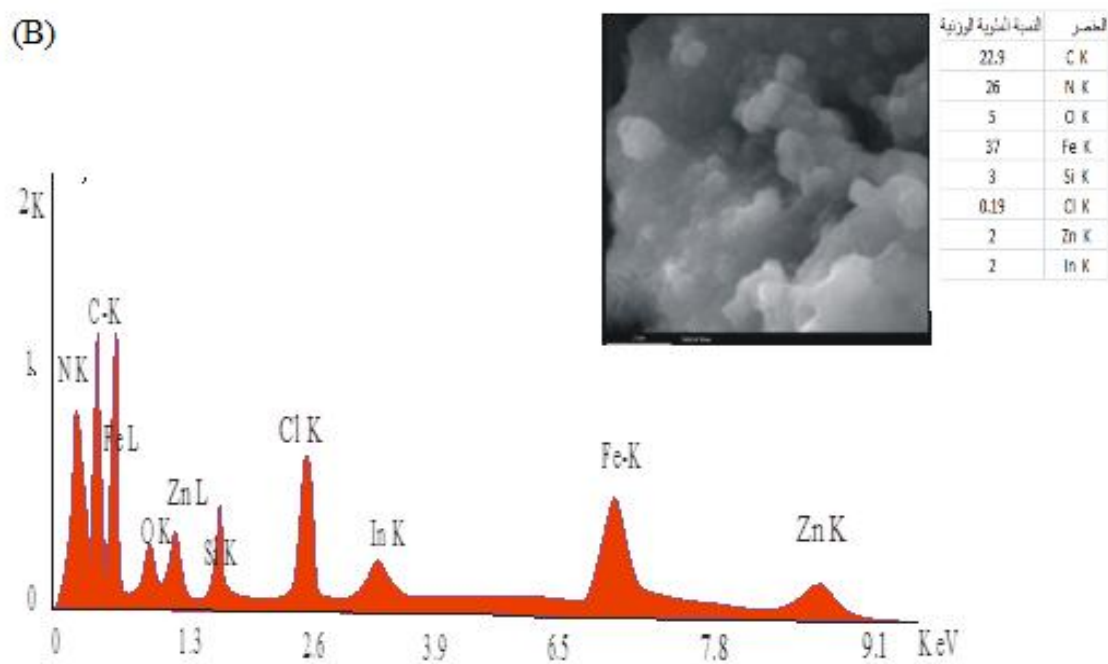
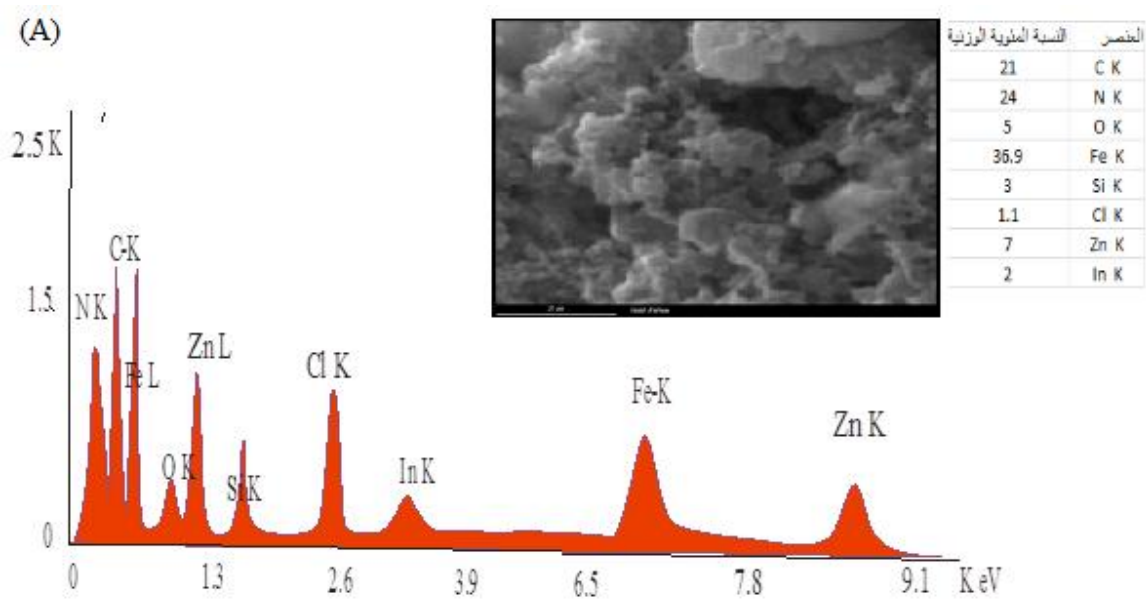
الشكل (13): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/كهرليت/PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Na^+

يبين الشكل (14) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغه وشحنه بكاتيون الكالسيوم.



الشكل (14): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/كهرليت/PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Ca^{+2}

يبين الشكل (15) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغه وشحنه بكاتيون الزنك.



الشكل (15): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/كهرليت/ PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Zn^{+2}

حلل كاثود الخلية المدروسة Zn/كهرليت/ PY والمؤلف من فلم نانوي من أصفر بروسيا PY15 بعد تحضيره وأنود الخلية أيضاً بتشتت الطاقة بالأشعة السينية مرفقاً بصورة SEM لكل منهما (11).

بينت صور SEM للفلم PY15 طوبوغرافية بلورية ببنى مسامية تسهم في سهولة حركة كاتيون المعدن القلوي في بنيته دخولاً وخروجاً [189,190]

يتألف الفلم PY15 الحديث التحضير من النسب المئوية الوزنية للعناصر التالية: C-K (18.33%) و N-K(30.67%) و O-K(5.51%) و Fe-K(33.75%) و K-K(0.69%) و In-K(9.9%) و Si-K(1.15%). ارجع وجود كل من الـ In و Si إلى تركيب الركازة المرسب عليها الفلم.

لم تبين صورة SEM لـ PY15 أي تغير جوهري في طوبوغرافية الفلم بعد تفريغ الخلية وشحنها بكاتيون K^+ . بينت صورة SEM بنية مصقولة للركازة بتركيب كيميائي تساوي فيه النسبة المئوية الوزنية لـ Zn-L (95.97%) والنسبة المئوية الوزنية لـ O-K (4.03%).

ثم حلل تركيب الكاثود PY15 بعد تفريغ وشحن الخلية بكل من Li^+ و Na^+ و K^+ و Ca^{+2} بطيف EDX مرفق كل منها بصورة SEM.

تساوي النسبة المئوية الوزنية للبوتاسيوم في كاثود الخلية بعد تفريغها 41.27% مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 0.5%. أي يحتجز ما يعادل 1.2% من أيونات البوتاسيوم في بنية الفلم بعد شحنه.

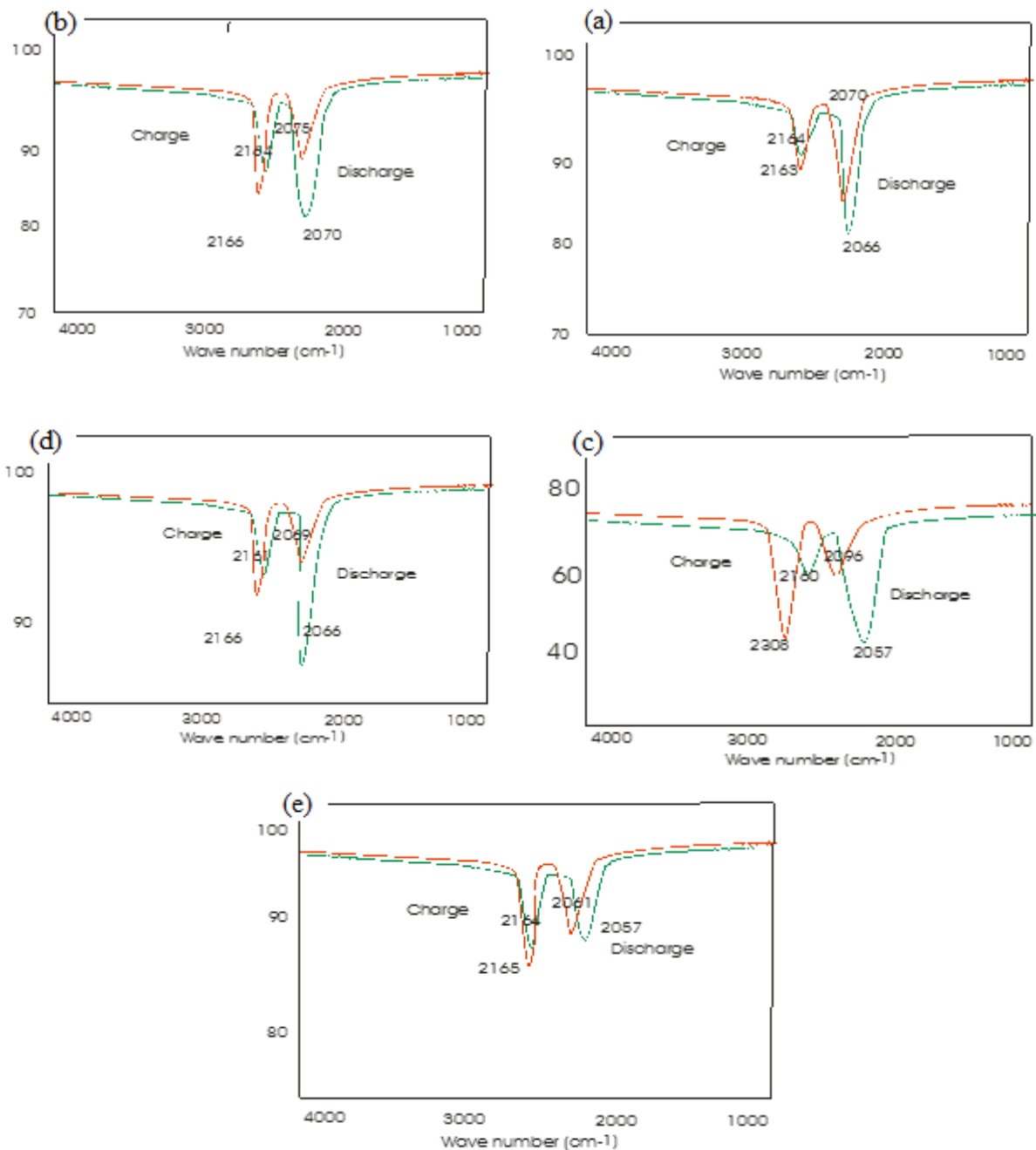
وتساوي النسبة المئوية الوزنية لأيون الصوديوم في كاثود الخلية بعد تفريغها 27.4% مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 2.51%. أي يحتجز ما يعادل 9.1% من كاتيون الصوديوم في بنية الكاثود بعد شحنه الشكل (13).

وتساوي النسبة المئوية الوزنية لأيون الكالسيوم في كاثود الخلية بعد تفريغها 10% مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 1.8%. أي يحتجز 18% من كاتيون الكالسيوم في بنية الفلم بعد شحنه، الشكل (14).

وتساوي النسبة المئوية الوزنية لأيون الزنك في كاثود الخلية بعد تفريغها 7% مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 2% أي يحتجز 28% من كاتيون الزنك في بنية الكاثود بعد شحنه الشكل (15). أي أن النسبة المئوية الوزنية الأعظمية بين الكاتيونات التي تبقى في عملية الشحن داخل بلورة PY هي لكاتيون K^+ . لم يدرج أي تركيب عنصري لكاتيون الليثيوم في كاثود الخلية بعد شحنها وتفريغها باستخدام كهرليت من أيون الليثيوم نتيجة نصف قطره الصغير (عجز الجهاز عن

اظهار نسبته). نستنتج مما سبق ذكره للتو أن كاتيون البوتاسيوم هو الأفضل في أداء عملية الشحن والتفريغ.

تلا ذلك تتبع التغيرات التي تطرأ على كاثود الخلية PY برسم طيوف ال IR له بعد تفريغه وشحنه باستخدام الكاتيونات المختلفة.



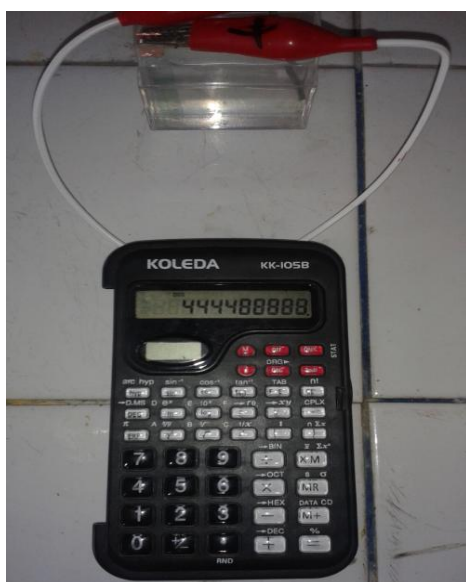
الشكل (16) طيوف IR لكاثود الخلية بعد شحنها وتفريغها باستخدام كهرليتات مختلفة.
a كلوريد الليثيوم b كلوريد الصوديوم c كلوريد البوتاسيوم d كلوريد الكالسيوم e كلوريد الزنك

بينت طيوف IR حدوث اختلاف في انزياح المجموعة الوظيفية CN باختلاف البيئة المحيطة بها كما يبين الجدول التالي:

الكاتيون	الرابطة المهتزة CN في $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{CN})_6]^{4-}$		الرابطة المهتزة CN في $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{3-}$	
	بعد تفريغ	بعد شحن	بعد تفريغ	بعد شحن
Li^+	2066 cm^{-1}	2070 cm^{-1}	2163 cm^{-1}	2164 cm^{-1}
Na^+	2070 cm^{-1}	2075 cm^{-1}	2164 cm^{-1}	2166 cm^{-1}
K^+	2057 cm^{-1}	2096 cm^{-1}	2160 cm^{-1}	2308 cm^{-1}
Ca^{+2}	2066 cm^{-1}	2069 cm^{-1}	2161 cm^{-1}	2166 cm^{-1}
Zn^{+2}	2057 cm^{-1}	2061 cm^{-1}	2164 cm^{-1}	2165 cm^{-1}

تتزاوح كلا القمتين نحو الأعداد الموجية الأقل بعد تفريغ الخلية نتيجة دخول كاتيون المعدن القلوي بنية الفلم وإرجاع أيون الحديد $\text{Fe}^{(\text{III})}$ إلى $\text{Fe}^{(\text{II})}$ وتتزاوح نحو الأعداد الموجية الأطول بخروج كاتيون البوتاسيوم بنية الفلم وأكسدة الحديد $\text{Fe}^{(\text{II})}$ إلى $\text{Fe}^{(\text{III})}$ (الشكل 16) .

استخدمت الخلية $\text{Zn}/0.1\text{MKCl}/\text{PY}$ في تجربة توضيحية لعملها وهي بقوة محرك كهربائية 1.9V وتيار دائرة مقصورة 4mA وسعة 138mAh/g في تشغيل آلة حاسبة علمية مدة 30 دقيقة كما تبين الصورة الفوتوغرافية التالية:



الشكل (17): صور فوتوغرافية لعمل آلة حاسبة باستخدام الخلية $\text{Zn}/0.1\text{MKCl}/\text{PY}$ 15.

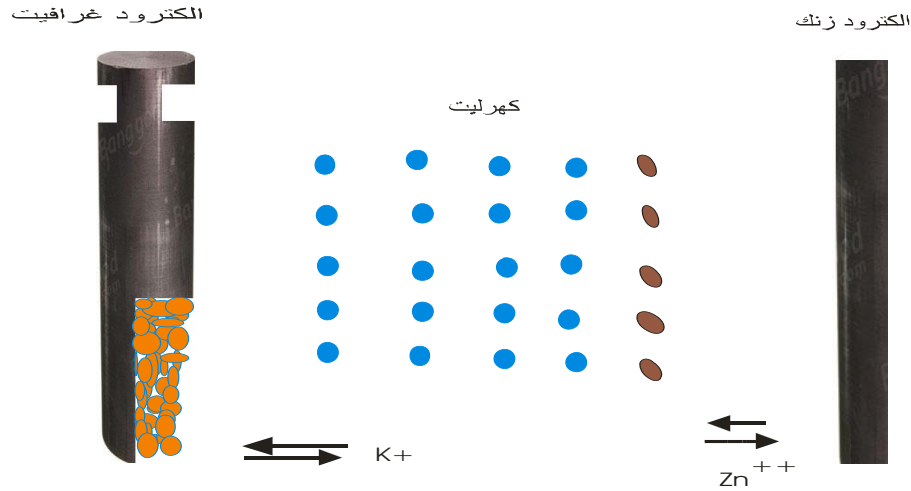
استمر عمل الآلة الحاسبة مع انخفاض في أدائها (لوحظ ذلك من انخفاض في شدة اضاءة أرقامها) مدة ساعتين متتاليتين بعد مضي 30 ساعة على عملها الجيد، أعيد استخدام الخلية في تشغيل الآلة الحاسبة مرة ثانية كرر شحن الخلية بإعادة ربطها بالغلفانوستات /البوتانسيوستات وتفريغها في تشغيل الآلة الحاسبة (تتمتع الآلة الحاسبة بمقاومة 100 كيلو أوم) عشرين مرة.

تلا ذلك تشغيل ضوء لد كموه 2v بجمع خليتين من $\text{Zn}/\text{KCl}/\text{PY}$ بوصلهما على التسلسل فزاد كموه البطارية المؤلفة إلى 3.8V. أنار لد لمدة ثواني ثم توقف. شحنت البطارية وفرغت بتشغيل ضوء لد خمس مرات. ارجع السبب في انخفاض أداء البطارية من حيث عمر عملها في تشغيل الآلة الحاسبة وضوء لد إلى انخفاض في سعتها والمحكومة بدورها بكمية فلم أصفر بروسيا النانوي.

تحضير كاثود من مسحوق أصفر بروسيا (سداسي سيانوفرات الحديد) و أنود من معدن الزنك.

نظراً لانخفاض سعة الخلية المدروسة سابقاً والمكونة من فلم نانوي من أصفر بروسيا مرسب على ركازة شفافة من ITO مقابل أنود من الزنك، وذلك نتيجة انخفاض كمية المادة الفعالة المرسبة على الكاثود، ونظراً لكفاءة الخلية Zn/KCl/PY وكمونها المرتفع الذي يساوي 1.98v وسعتها التي تساوي 139mAh/g عند كثافة التيار 416 mA/g، جرى تحسين خواصها السعوية بزيادة كمية المادة الفعالة المرسبة على الكاثود بتحضيره بطريقة تزداد فيها حمولته من المادة الفعالة حتى 10 mg.

يمثل الشكل (18) التالي مخططاً ترسيمياً لشحن الخلية عجيبة Zn /1MKCl/ PY وتقريغها باستخدام الكاثود من الغرافيت المحمل عليه المادة الفعالة كما هو موضح أدناه.



الشكل (18): مخطط ترسيمي للخلية الثانوية المدروسة عجيبة Zn /1MKCl/ PY، دخول وخروج K^+ من بلورة PY أثناء شحنها وتفريغها وذوبان وترسب كاتيون الزنك على الأنود.

طريقة العمل:

حضر مسحوق أصفر بروسيا بإضافة 50 مل من المحلول المائي من نترات الحديد المحضر بالتركيز 0.09M تدريجياً إلى 50 مل من المحلول المائي من فري سيانيد البوتاسيوم والمحضر بالتركيز 0.09M في حمام مائي درجة حرارته $80^{\circ}C$ ثم ترك المزيج عند هذه الدرجة حتى ترسب أصفر بروسيا على شكل مسحوق بلون بني غامق عزل الراسب بالإبانة وجفف عند درجة الحرارة $80^{\circ}C$.

تحضير كاثود الخلية الثانوية:

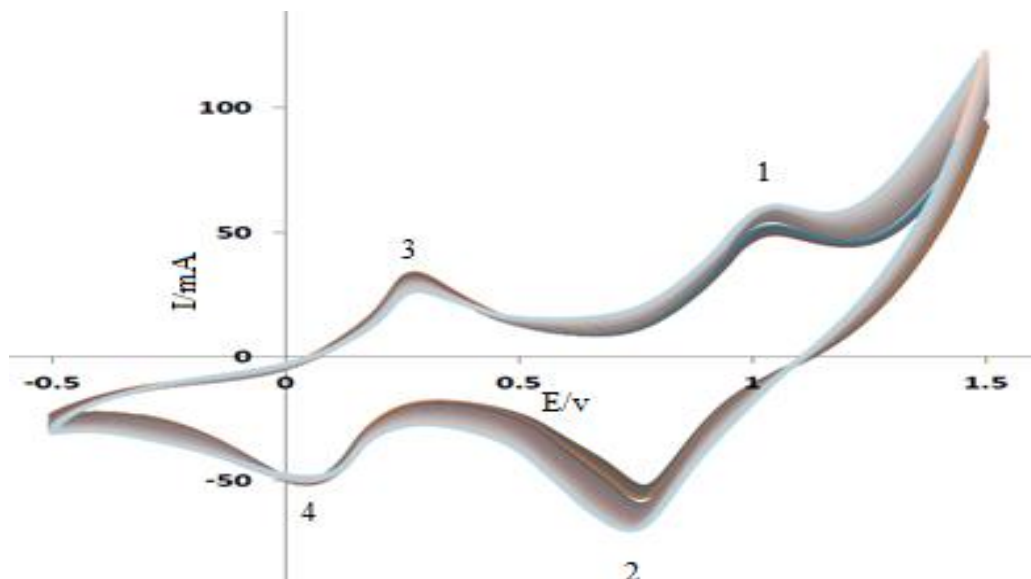
مزج 0.022g من مسحوق أصفر بروسيا المحضر أعلاه بنسبة 80% من كمية المادة الفعالة المحملة على الكاثود مع 0.004g بنسبة 14.5% من مسحوق الغرافيت و 0.0015g بنسبة 5.4% من اللاصق المؤلف من (بولي فينيليدين فلورايد Polyvinylidene fluoride) ثم أضيف قطرات متتالية من المذيب العضوي N-methylpyrrolidone مزجت المكونات جيدا في هاون بورسلان حتى الحصول على عجينة متماسكة ومتجانسة.

حمل مقدار 10mg من العجينة المحضرة الطازجة على سطح مشطوف لالكترود الغرافيت ومصقول من أحد أطرافه على شكل شريحة مسطحة بمساحة 1 سم² كحامل للمادة الفعالة ثم جفف في الفرن عند درجة الحرارة 50°C نصف ساعة.

تحضير الأنود: يتألف الأنود من شريحة من الزنك بأبعاد 0.5x6 cm² منظفة ومصقولة بورق زجاج. يتألف الكهرليت من محلول ملحي من كلوريد البوتاسيوم بالتركيز 1M.

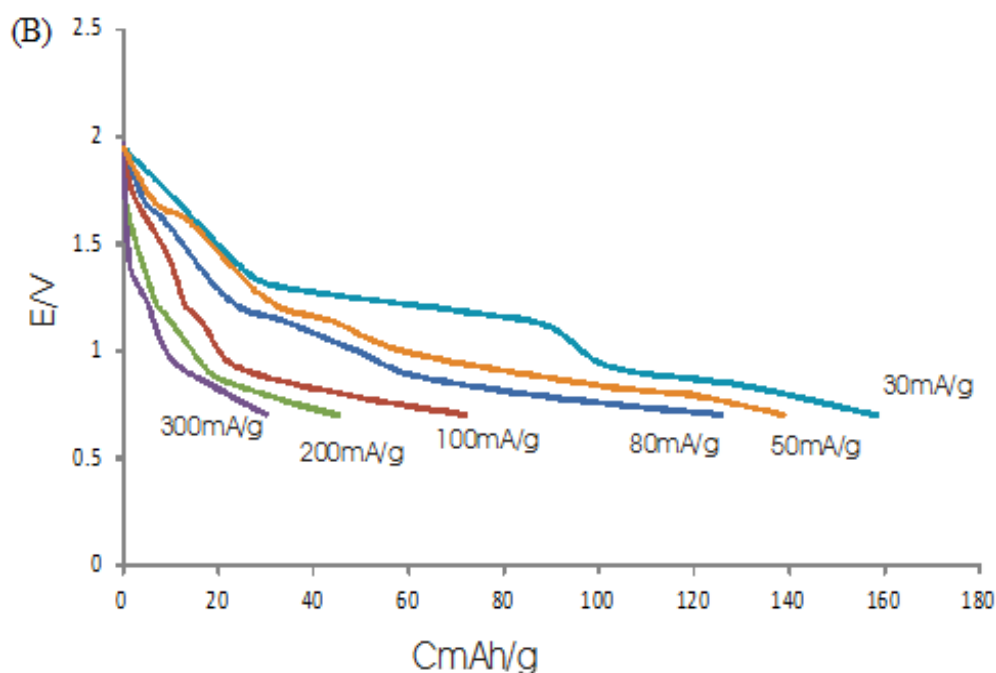
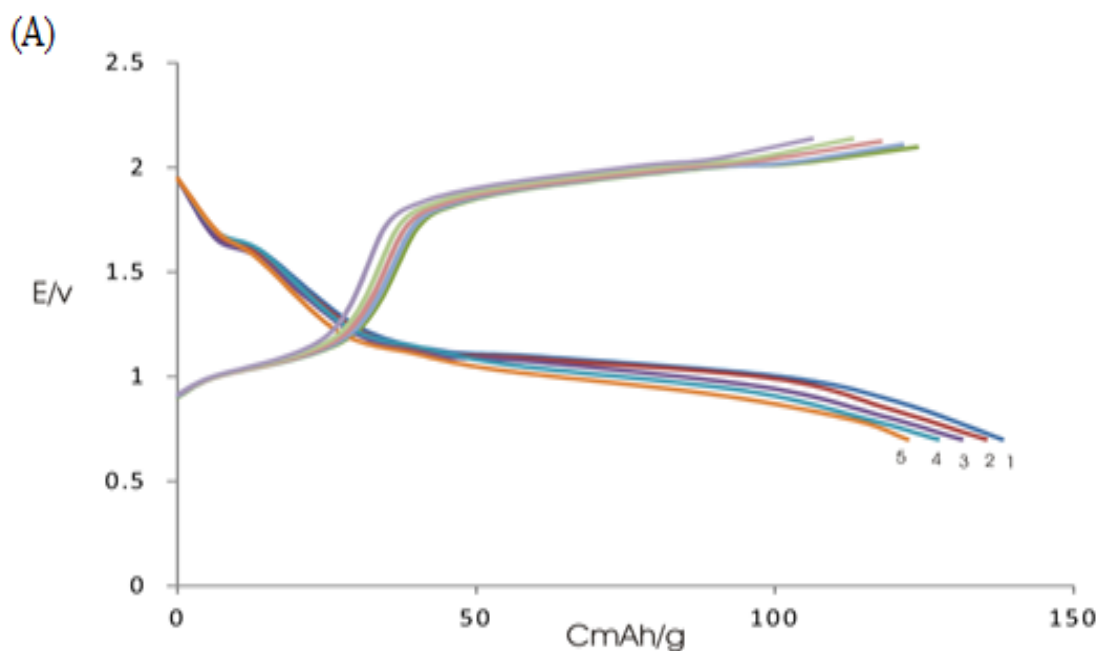
النتائج:

وصفت الخلية المؤلف كاثودها من عجينة أصفر بروسيا بوزن 10mg ومحملة على إلكترود من الغرافيت وأنود شريحة من الزنك بالقياس الفولطامتري الحلقي في خلية ثلاثية الإلكترودات فيها عجينة أصفر بروسيا الكترود عامل وشريحة الزنك إلكترود مساعد وإلكترود من الفضة/كلوريد الفضة إلكترود مرجع في كهرليت مائي من كلوريد البوتاسيوم بالتركيز 1M وسرعة مسح 100mV/s لـ 500 كما يبين الشكل (19)



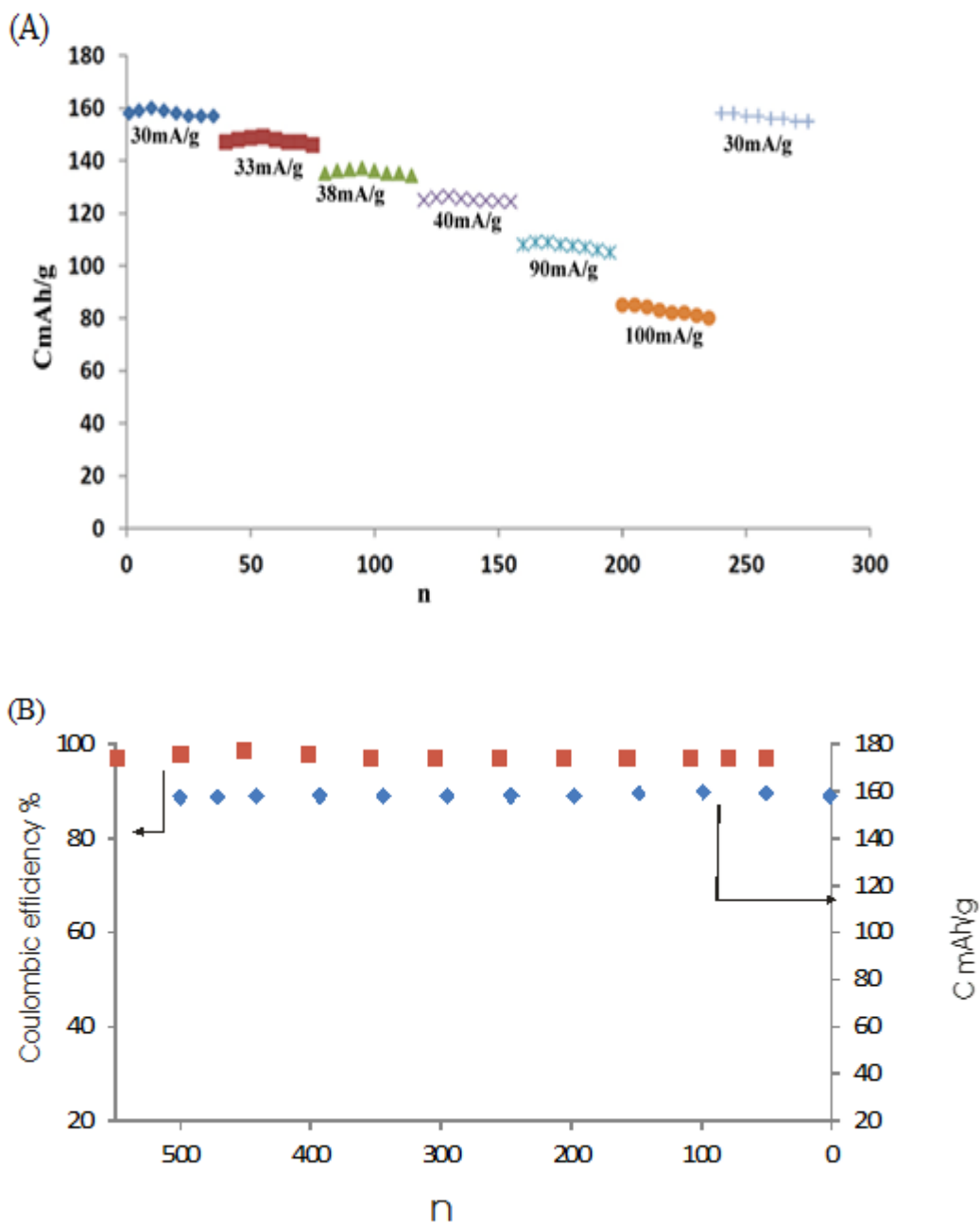
الشكل (19): فولطاموغرامات الخلية المكونة من عجينة أصفر بروسيا كاثود (إلكترود عامل) وشريحة Zn إلكترود مساعد و Ag /AgCl إلكترود مرجعي، سرعة مسح 100mV/s و 1MKCl "خمس مائة دورة".

شحنات وفرغت الخلية عجينة PY/كهرليت Zn/ غلفانوستاتيك باستخدام كهرليت مائي من 1MKCl عند شدة تيار ثابتة (50mA/g) 100 دورة الشكل (20A) ثم فرغت عند كثافات تيار مختلفة (20B).



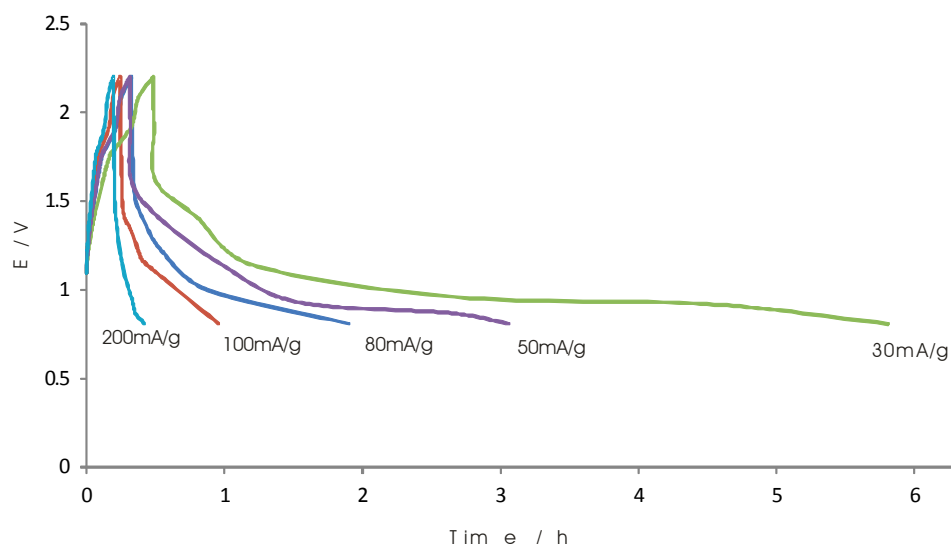
الشكل (20): منحنيات شحن وتفريغ الخلية مئة دورة عند كثافة التيار 50mA/g. منحنى 1: بعد دورة واحدة. 2: بعد 25 دورة. 3: بعد 50 دورة. 4: بعد 75 دورة. 5: بعد 100 دورة (A). منحنيات تفريغ الخلية عند كثافات تيار مختلفة (B)

يبين الشكل (21A) تغيرات سعة الخلية عجيبة Zn/1MKCl/PY بدلالة عدد مرات تفريغها عند سرعات تفريغ مختلفة. ويبين الشكل (21B) تغيرات سعة الخلية وكفاءتها الكولونية 500 مرة.



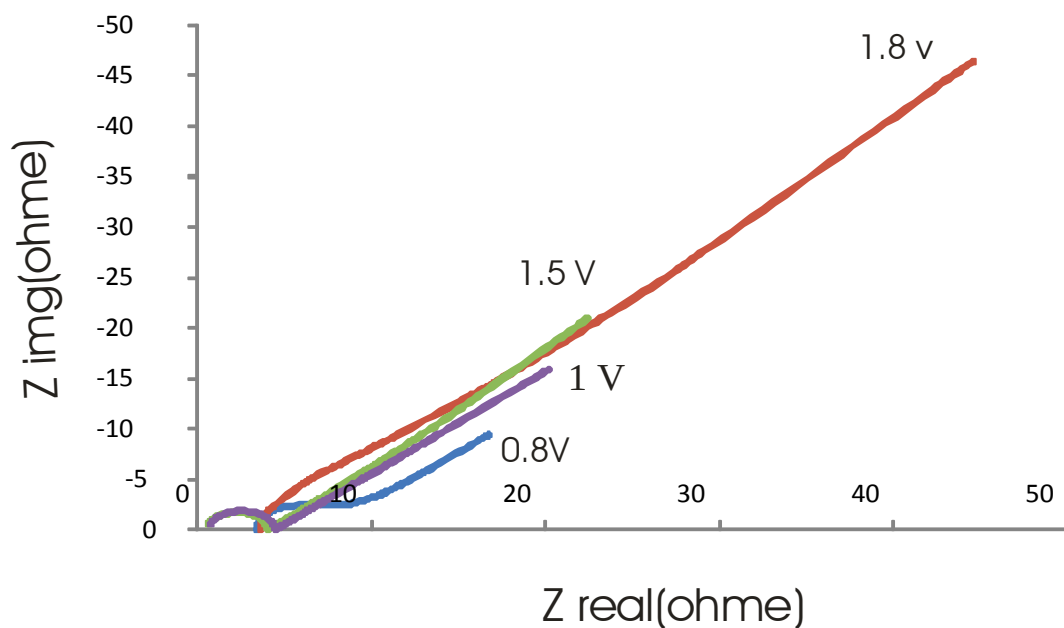
الشكل (21) تغيرات سعة الخلية عجيبة Zn/1MKCl/PY بدلالة عدد مرات تفريغها عند كثافات تيار مختلفة. A. تغيرات سعة الخلية وكفاءتها الكولونية بدلالة عدد مرات تفريغها عند كثافة التيار 30mA/g خمسة دورة. B.

يبين الشكل (22) التالي تغيرات كمون الخلية مع زمن شحنها وتفريغها بالقياس بالغلانوستاتيك عند كثافات تيار مختلفة.



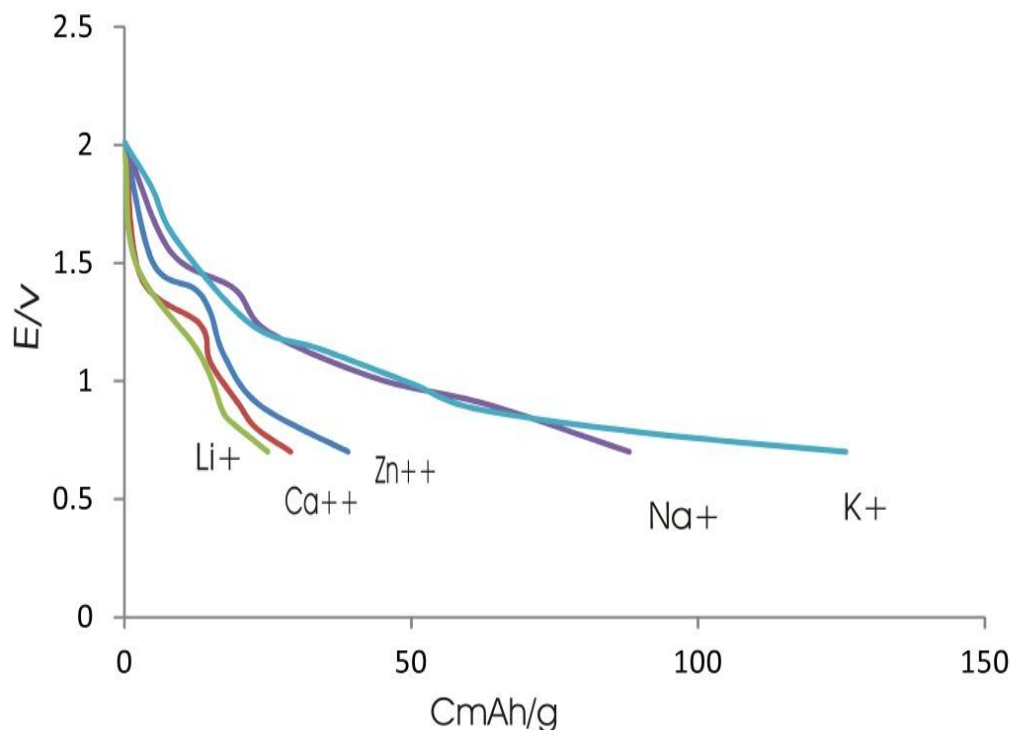
الشكل (22) منحنيات شحن وتفريغ الخلية عينة Zn/1MKCl/PY (غلانوستاتيك) عند كثافات تيار مختلفة .

يبين الشكل (23) طيوف المعاوقة الكهربائية EIS للخلية بعد شحنها إلى قيم كمون متزايدة 0.8 و 1 و 1.5 و 1.9 فولط كما يبين الشكل (23).



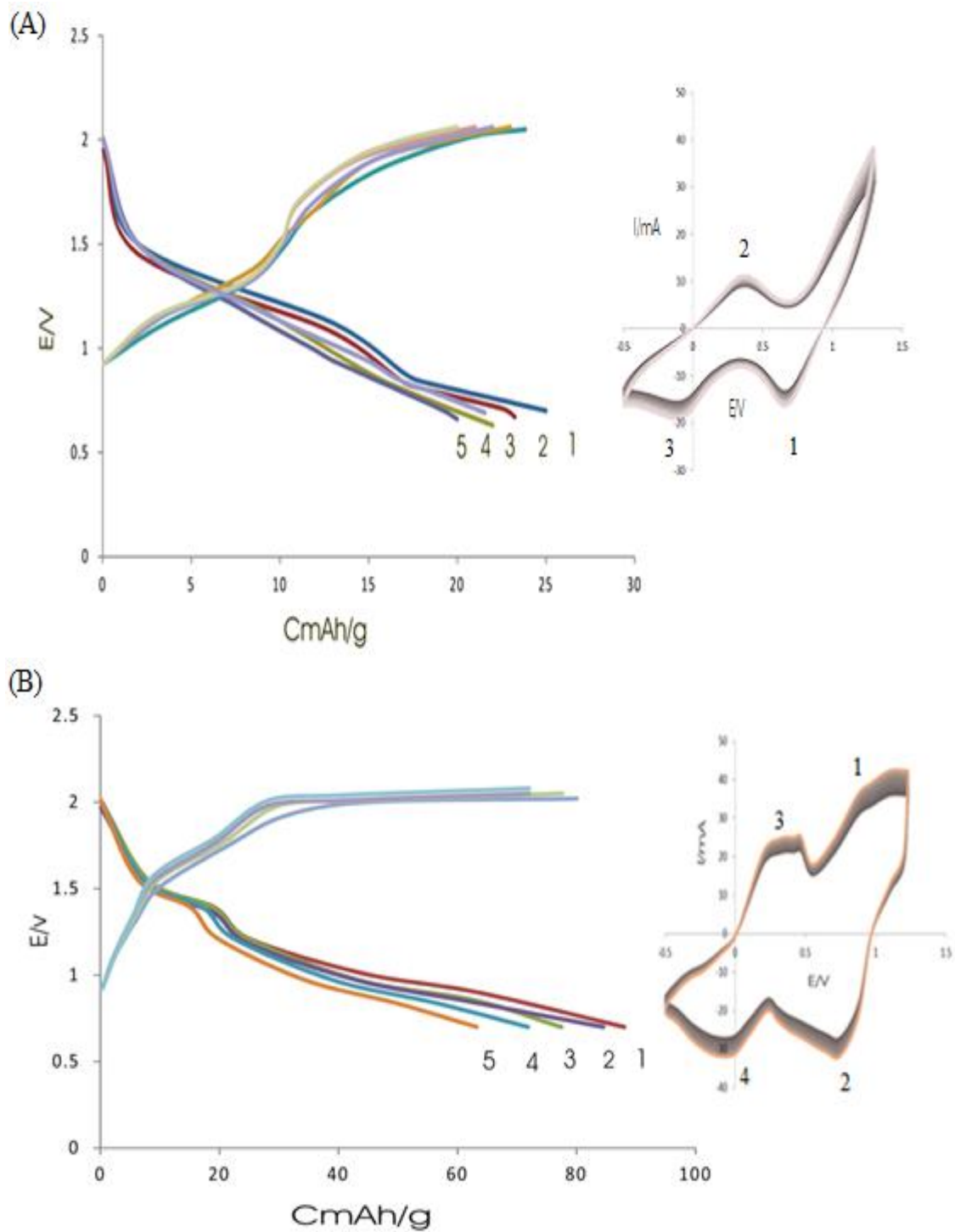
الشكل (23): طيوف Nquest لكاثود الخلية PY15 عند قيم كمون مختلفة

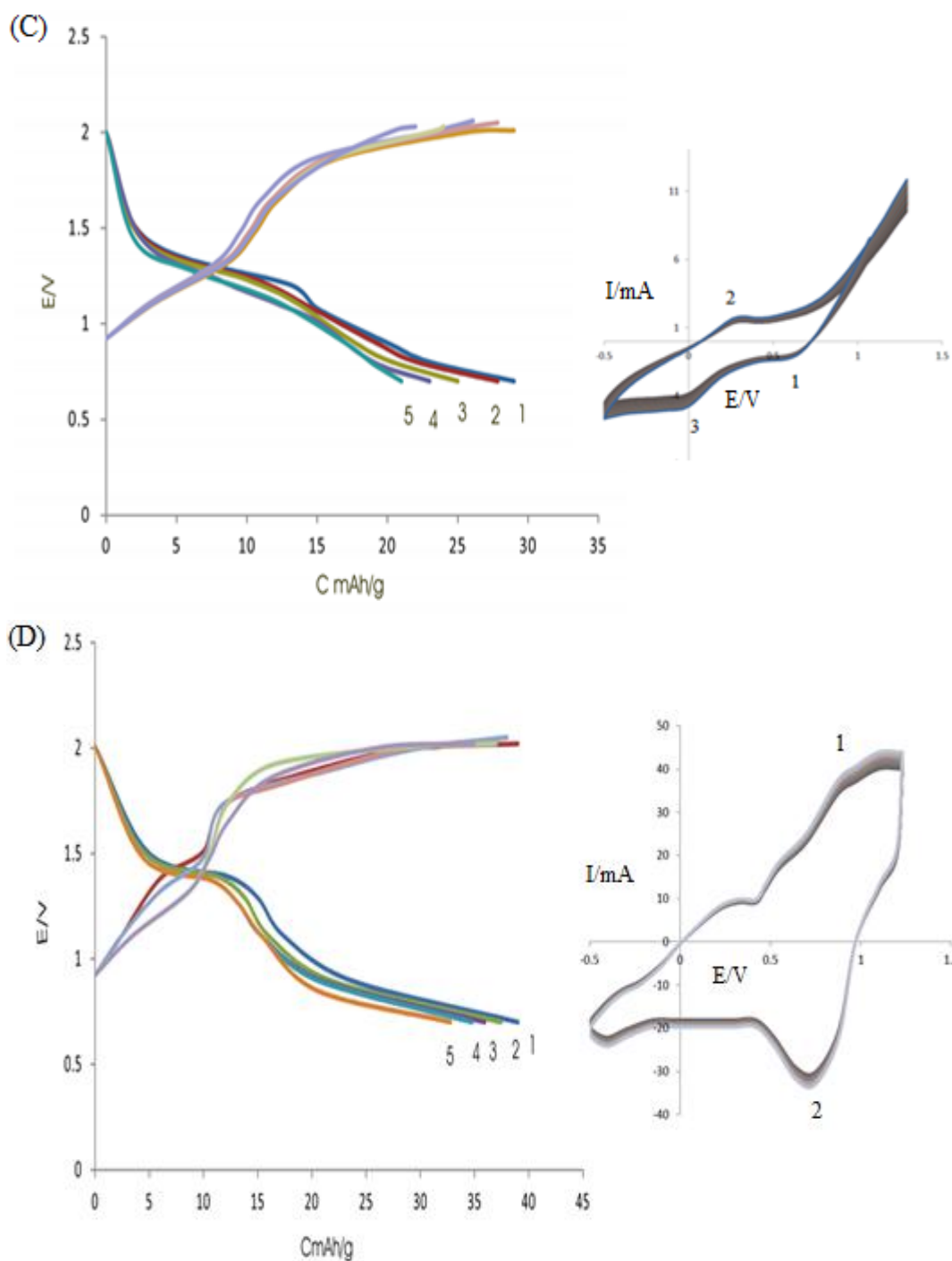
جرى بعد ذلك اختبار دخول وخروج كاتيونات مختلفة في كهريئات مائية من وإلى بنية الكاثود المؤلف من 10mg من عجينة أصفر بروسيا. رسمت منحنيات تفريغ الخلية لخمس إلكترونات باستخدام كهريئات من LiCl ثم NaCl ثم KCl ثم CaCl_2 ثم ZnCl_2 بالتركيز 1M لكل منها . يبين الشكل(24): منحنيات تفريغ الخلية عجينة PY / كهرييت Zn باستخدام كاتيونات مختلفة عند كثافة التيار 90mA/g .



الشكل(24) منحنيات تفريغ الخلية عجينة PY/كهرييت Zn عند كثافة التيار 90mA/g باستخدام كاتيونات Li^+ ثم Na^+ ثم K^+ ثم Ca^{+2} ثم Zn^{+2} كهرييتاً.

شحنات الخلية عجيبة PY/كهرليت/Zn وفرغت باستخدام أيون الليثيوم ثم أيون الصوديوم ثم أيون الكالسيوم ثم أيون الزنك كهرلياً عند كثافة التيار 90mA/g كما يبين الشكل (25).





الشكل (25): منحنيات شحن وتفريغ الخلية مائة دورة عند كثافة التيار 90mA/g. المنحني أ: بعد دورة واحدة 2: بعد 25 دورة 3: بعد 50 دورة 4: بعد 75 دورة 5: بعد 100 دورة في كلوريد الليثيوم (A). كلوريد الصوديوم (B) كلوريد الكالسيوم (C). كلوريد الزنك (D) إضافة إلى فولتاموغرام الخلية عينة Zn/Py/كهرليت في كل من هذه الكهرليات

المناقشة:

بين القياس الفولطامتري الحلقي للخلية عجيبة PY/كهرليت/Zn الشكل (19) استجابة تتألف من زوجين من القمم (1,2) و (3,4) يرجع كل منها إلى أكسدة وارجاع الحديد في عجيبة أصفر بروسيا مما يشير إلى وجود الحديد بموقعي ارتباط مختلفين ($\text{Fe1-C}\equiv\text{N-Fe2}$) (فسر ذلك في حينه في خلية فلم أصفر بروسيا)، كما يبين الشكل 19 فولطاموغرامات حلقة بقمم عريضة وشدة تيار كبيرة تصل إلى 50mA عند سرعة المسح 100mV/s ارجع ذلك إلى كمية أصفر بروسيا الكبيرة المرسبة على سطح الركازة، لوحظ تنامي شدة تيار الفلم أثناء القياس الفولطامتري الحلقي حتى الدورة 100، ارجع سبب ذلك إلى تفكك الماء المحتجز في البنية الفراغية للفلم أثناء تدوير الفولطامتري الحلقي كما بين آخرون [79] ، ثم بدأ تيار الفولطاموغرام الحلقي بالتناقص قليلاً (تناقص مهملاً) باستمرار التدوير حتى 500 دورة كما بين التدوير المتتالي للفلم ثبات موقع قمم الأكسدة والارجاع مما يدل على عدم تغير آلية التفاعل الكهركيميائي للكاثود.

تساوي قيمة فرق كمون القمتين (1و2) 0.3V وتساوي قيمة فرق كمون القمتين (3و4) 0.16V. ارجع السبب في الصفات الكهربائية شبه العكوسة للكاثود وانزياح قيمتي كمون القمتين عن القيمة 0.05V التي تعطيها معادلة نرنست إلى كمية أصفر بروسيا الكبيرة للكاثود وبالتالي تكس المادة على سطح الالكترود مما يتطلب زمن أكبر لأكسدة وارجاع جميع مراكز الحديد الفعالة فيه. [139]

تظهر منحنيات تفريغ الخلية الشكل (20A) منبسطين عند قيمتي الكمون 1.54V و 1.15 V نتيجة ارجاع أصفر بروسيا إلى أخضر بروسيا ثم إلى أبيض بروسيا وتظهر منحنيات شحن الخلية منبسطين عند قيمتي الكمون 1.12V و 1.98 V نتيجة أكسدة أبيض بروسيا إلى أزرق بروسيا ثم إلى أصفر بروسيا على التوالي، أي يدخل كاتيون البوتاسيوم بنية الكاثود عند موقعي ارتباط فعالين (ارجاع) ويخرج منه عند موقعي الارتباط ذاتهما في الاتجاه المعاكس (أكسدة). يختلف كمون منبسطات شحن وتفريغ الخلية وشدة انحدارهما والزمن المستغرق في كل منهما تبعاً لسرعة شحن وتفريغ الخلية.

تتناقص سعة الخلية بزيادة سرعة تفريغها مما يدل على تناقص الزمن المطلوب لإنجاز التفاعل وبالتالي حدوث تفاعل الأكسدة والارجاع في بعض المراكز الفعالة في الكاثود دون الأخرى يستدل على ذلك من حدوث انحدار بين في منحنيات تفريغ الخلية الشكل 20B. تتناقص سعة الخلية من 159mAh/g عند تفريغها بكثافة تيار 30mA/g إلى 25mAh/g عند تفريغها بكثافة 300mA/g الشكل 20B، أي

تعادل سعة الخلية العملية عند كثافة التيار 30mA/g 88% من قيمة سعتها النظرية والتي تساوي 179mAh/g.

يبين الشكل 21A ثباتاً مرضياً لتفريغ الخلية عند كثافات تيار مختلفة عدداً من المرات. ويبين الشكل 21B ثبات سعة الخلية وكفاءتها الكولونية بعد تدويرها 500 مرة بنسبة 96% من سعتها الأولية.

تظهر منحنيات شحن الخلية وتفريغها "غلغانوستاتيك" زيادة انحدارها (الشكل 22) بزيادة سرعة شحنها وتفريغها. يساوي زمن تفريغ الخلية ست ساعات عند تفريغها بكثافة 30mA/g ويساوي زمن تفريغها نصف ساعة عند تفريغها بكثافة تيار 200mA/g. الشكل 22.

تبلغ قيمة معاوقة انتقال الشحنة قيمتها الأصغرية عند 1.5V وهي توافق ظهور منبسط شحن الخلية التي يخرج عندها كاتيون البوتاسيوم من بنية الفلم. كما ذكر سابقاً الشكل (23) ويبدو واضحاً من قيم عناصر الدارة المكافئة المبينة في الشكل (23)

يبين الجدول (2) التالي قيم كل R_s و R_{ct} و C_{dl} و C_{ads} و Z_w في طيوف Nyquist الشكل (23)

1.8V	1.5V	1V	0.8V	
0.3309	0.707	0.5617	0.3659	R_s/Ω
5.263	2.869	3.491	5.375	R_{ct}/Ω
0.000491	2.68E-08	2.48E-08	0.001992	$C_{dl} (F)$
0.5849	10	0.6194	0.2584	$C_{ads}(F)$
0.1616	0.01673	0.02156	0.02897	$W(1/\Omega^2)$

الجدول (2): مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} ومقاومة المحلول الأومية R_s وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة C_{dl} ومعاوقة ويربرغ Z_w وسعة الامتزاز بدلالة كمونات شحن الخلية.

تبلغ سعة الخلية القيمة الأصغرية لها باستخدام أيون الليثيوم ثم يليه الكالسيوم ثم يليه الزنك و أخيراً الصوديوم ارجع سبب ذلك إلى نصف قطر إمالة هذه الكاتيونات مقارنة مع حجم قنوات البنية البلورية في الفلم مما يسبب نشوء قوى كهربائية ساكنة بينهما (ذكر سبب ذلك مفصلاً في الفصل الثاني).

بين الشكل (25A) باستخدام كهروكيميائية من كاتيون الليثيوم منحنيات تفريغ ذات انحدار واضح وسعة منخفضة تساوي 25mAh/g عند كثافة التيار 25mA/g أي يشارك 13% من مراكز الحديد الفعالة في الفلم في تفاعلاته أثناء التفريغ ويفسر ذلك بحدوث امتزاز كاتيون الليثيوم على سطح الفلم دون نفاذه إلى مراكز الأكسدة والإرجاع حيث تبلغ سعة الخلية 20mAh/g بعد 100 دورة.

لكن تساوي سعة الخلية 86mAh/g عند كثافة التيار 90mA/g أي يشارك 48% من مراكز الحديد الفعالة في الفلم بتفاعلات الخلية لتتخفض سعتها إلى 60mAh/g بعد 100 دورة باستخدام كهربيته من كاتيون الصوديوم ويبدو واضحاً من منحنيات تفريغ الخلية (25B) ذات الانحدار المنخفض سهولة دخول كاتيون الصوديوم بنية الفلم مقارنة مع الليثيوم.

يبين الشكل (25C) باستخدام كهربيته من كاتيون الكالسيوم منحنيات تفريغ بانحدار واضح وسعة تساوي 30mAh/g عند كثافة تيار 90mA/g أي يشارك ما يعادل 16% من مراكز الحديد الفعالة في الكاثود في تفاعلات الخلية لتتخفض سعتها إلى 20mAh/g بعد 100 دورة.

تساوي سعة الخلية 39mAh/g عند 90mA/g أي يشارك 21% من مراكز الحديد في الفلم في تفاعلات الخلية باستخدام كهربيته من كاتيون الزنك أثناء اختبار الشحن والتفريغ الشكل (25D).

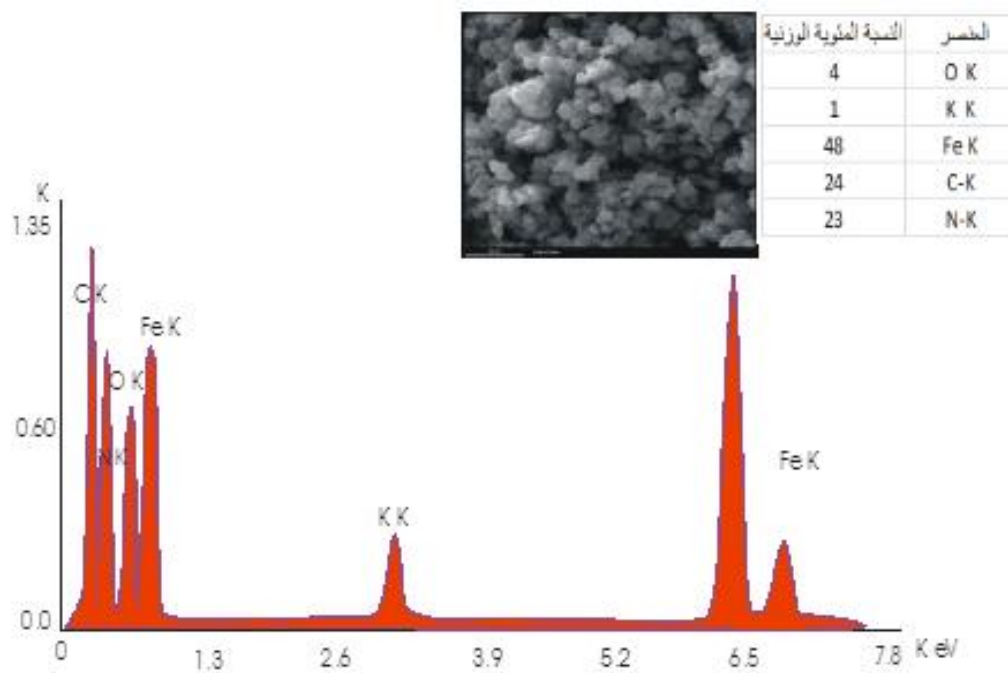
أعطى القياس الفولطامتري الحلقي الشكل (25A) باستخدام كهربيته من كاتيون الليثيوم استجابة تتألف من زوج من القمم (3,2) وبقيمة فرق كمون تساوي 0.45V مما يشير إلى الخواص الكهربائية شبه العكوسة لهذا الزوج وظهور قمة كاثودية (القمة 1 الشكل 25A) عند قيمة الكمون 0.65V مما يدل على الخواص الكهربائية غير العكوسة واحتجاز كاتيون الليثيوم في بنية الكاثود.

أعطى القياس الفولطامتري الحلقي الشكل (25B) باستخدام كاتيون الصوديوم فولطاموغرام بزوجي قمم عريضة الزوج الأول (1,2) عند قيمتي الكمون 0.8V و 0.99V والزوج الثاني (3,4) عند قيمتي الكمون 0.09V و 0.4V وظهور انشطار طفيف في قممه وقد ارجع ذلك إلى حدوث تنافر كهربائي بين كاتيون المعدن القلوي وبنية الكاثود [65].

وبين القياس الفولطامتري الحلقي الشكل 25C باستخدام كاتيون الكالسيوم فولطاموغرام مفلطح بزوج قمم (2,3) عند قيمتي الكمون عند -0.01V و 0.45V وظهور قمة كاثودية (القمة 1) عند قيمة الكمون 0.78V وغياب القمة الأنودية مما يشير إلى الخواص الكهربائية غير العكوسة واحتجاز كاتيون الكالسيوم في بنية الفلم.

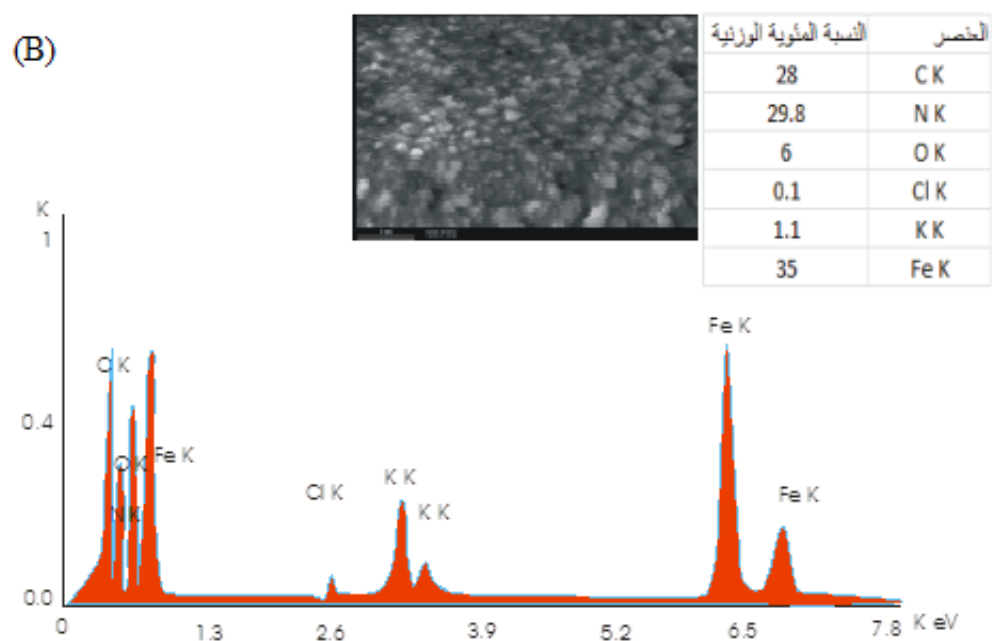
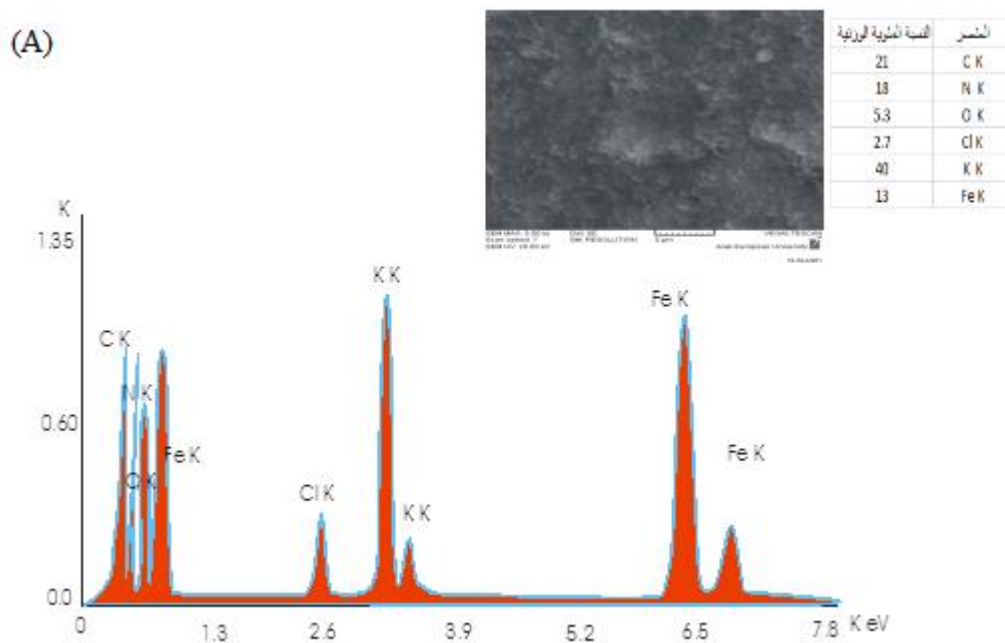
أعطى القياس الفولطامتري الحلقي الشكل (25D) باستخدام كاتيون الزنك كهربيته استجابة تتألف من زوج من القمم (3و2) عند قيمتي الكمون 0.73V و 0.98V مما يشير إلى الخواص الكهربائية شبه العكوسة لهذا الزوج وحدث عملية الأكسدة والارجاع في موقع واحد للحديد.

عين التركيب الكيميائي لمسحوق أصفر بروسيا المرسب من محلوله المائي بتقنية EDX وشكله الطبوغرافي برسم صورة SEM الشكل (26)



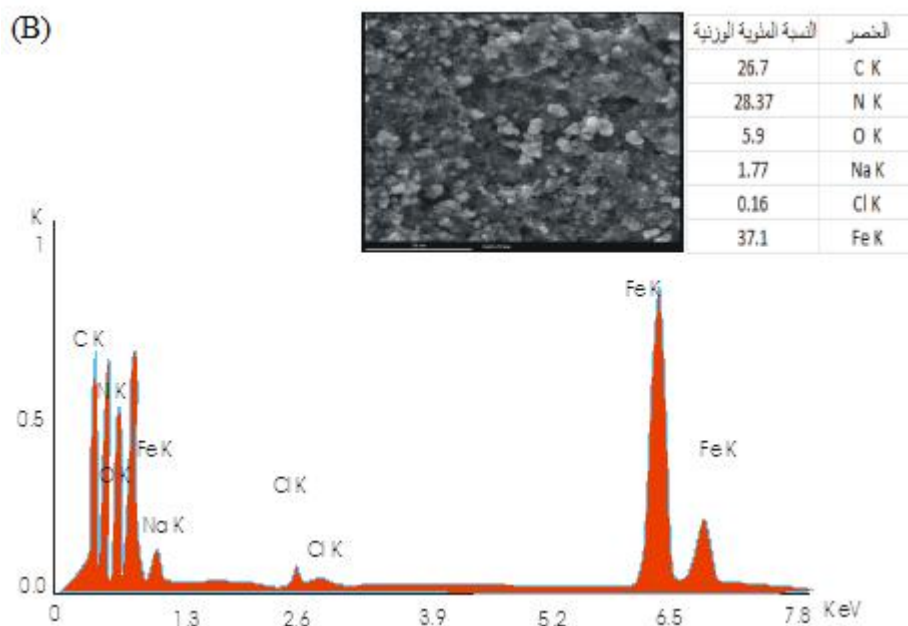
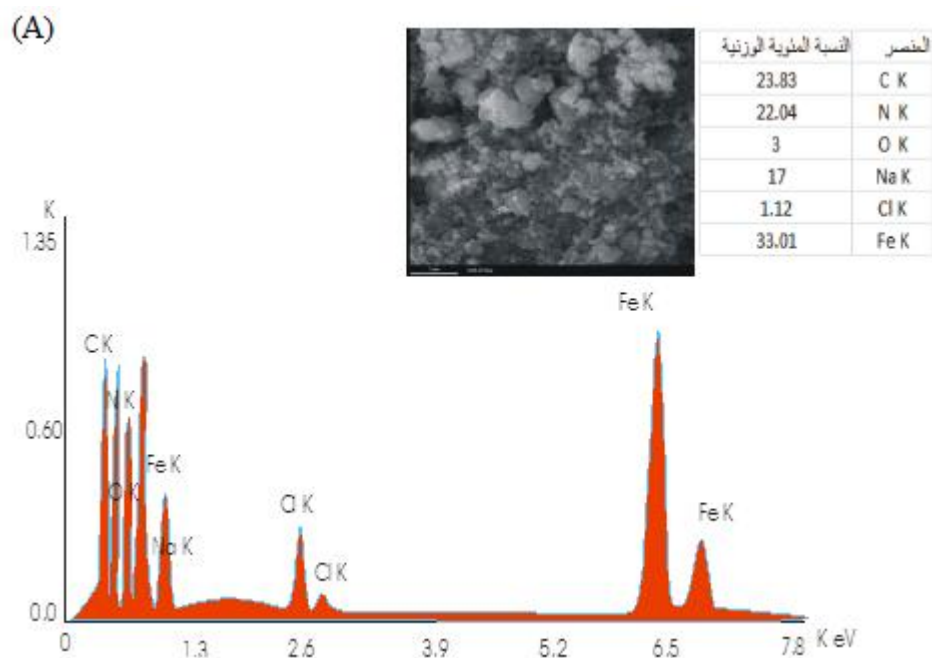
الشكل (26): صورة SEM و طيف الـ EDX لمسحوق أصفر بروسيا (الطازج)

ثم عين التركيب العنصري لكاثود الخلية المدروسة وطبوغرافيته بعد شحنها وتفريغها بـ EDX و SEM يبين الشكل (27) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغها وشحنه بكاتيون البوتاسيوم.



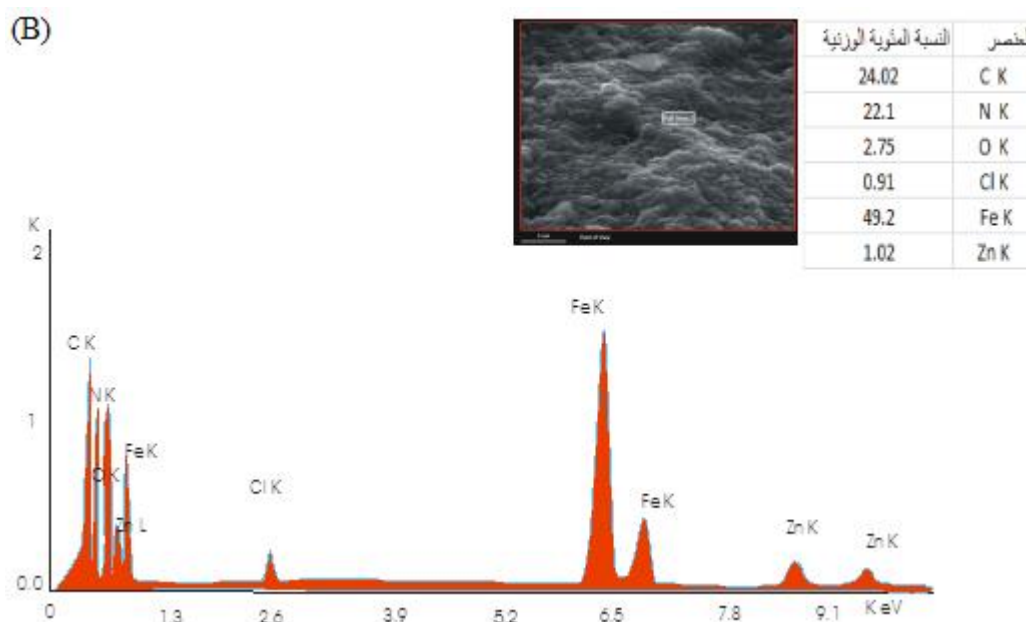
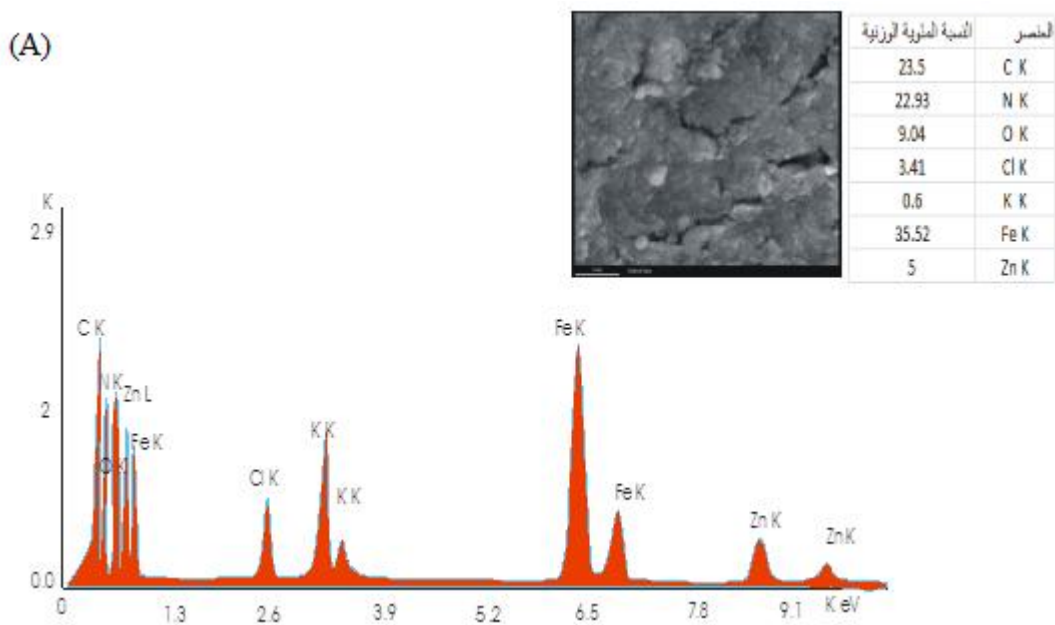
الشكل (27): صورة SEM وطيف EDX لكاثود الخلية المؤلف من أصفر بروسيا عينة Zn/1M KCl/PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون K^+

يبين الشكل (28) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغه وشحنه بكاتيون الصوديوم.



الشكل (28): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/1M NaCl/PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Na^+

يبين الشكل (29) تركيب كاثود الخلية PY15 بعد تفريغه وشحنه بكاتيون الزنك



الشكل (29): صورة SEM وطيف EDX لـ PY15 كاثوداً في الخلية Zn/1M ZnCl_2 /PY بعد تفريغها A. و بعد شحنها B بكاتيون Zn^{+2}

بينت صورة SEM لعينة مسحوق أصفر بروسيا المرسب في محلوله الشكل (26) بنية مسامية بأشكال هندسية منتظمة ارجع السبب في ترسب PY على شكل حبيبات نانوية ذات بنية منتظمة إلى ترسيبه بسرعة أدنى مقارنة مع قرينه المشهور أزرق بروسيا الذي يترسب بسرعة كبيرة مما يسبب تجمعه على شكل تكتلات بأحجام ميكروئية.

يعطى التركيب العنصري لمسحوق أصفر بروسيا من النسب المئوية الوزنية لعناصره التالية

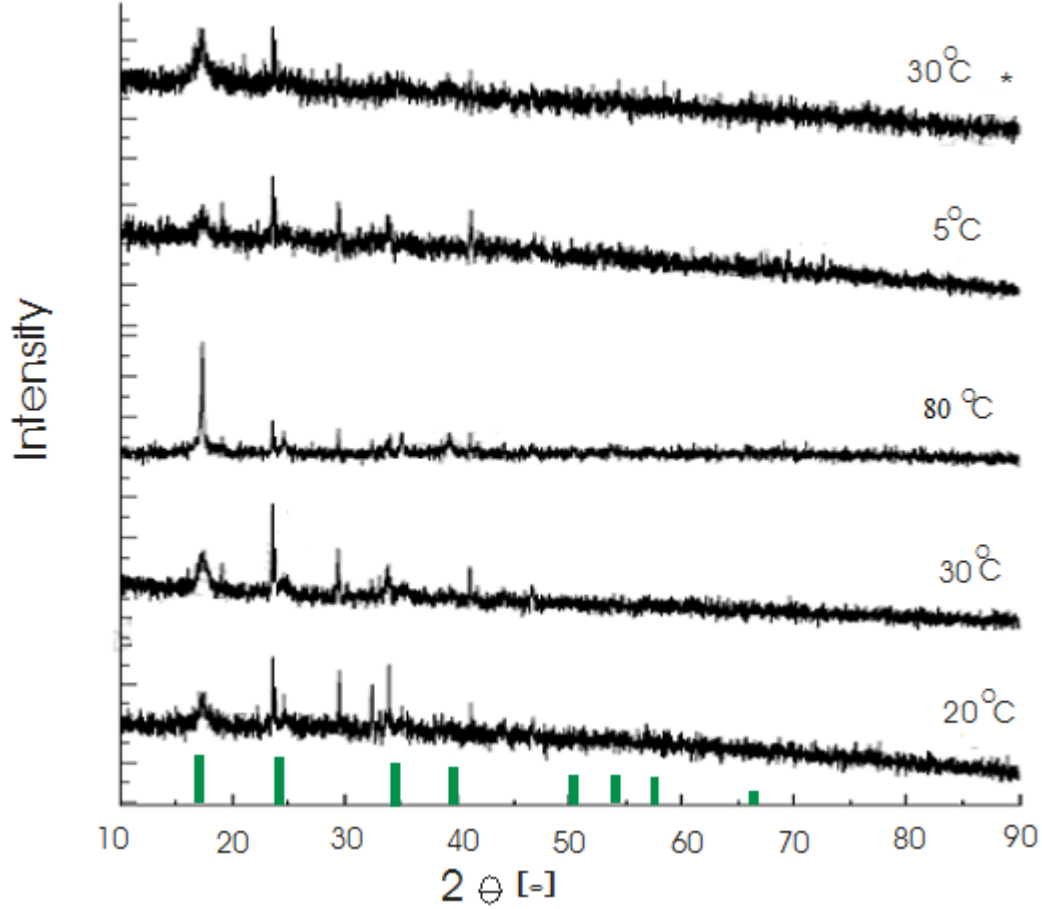
C-K (24%) و N-K(23%) و O-K(4%) و Fe-K(48%) و K-K(1%) .

تساوي النسبة المئوية الوزنية للبوتاسيوم في كاثود الخلية 40% بعد تفريغها مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 1.1 اي يحتجز ما يعادل 2.75% من أيونات البوتاسيوم في بنية الكاثود بعد شحن الخلية الشكل (27). وتدل النسبة الكبيرة للبوتاسيوم في بلورة PY بعد التفريغ على سهولة دخول كاتيون البوتاسيوم K^+ في أقنية البلورة مع ارجاع ذرة الحديد (III) المرافق لذلك في البلورة المحضرة بشكل تسهل بنيتها المنتظمة عملية الشحن والتفريغ ومايرافق ذلك من تفاعلات الأكسدة والارجاع.

تساوي النسبة المئوية الوزنية لأيون الصوديوم في كاثود الخلية 17% بعد تفريغها مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 1.17%، أي يحتجز ما يعادل 6.8% من كاتيون الصوديوم في بنية الكاثود بعد شحنه الشكل (28).

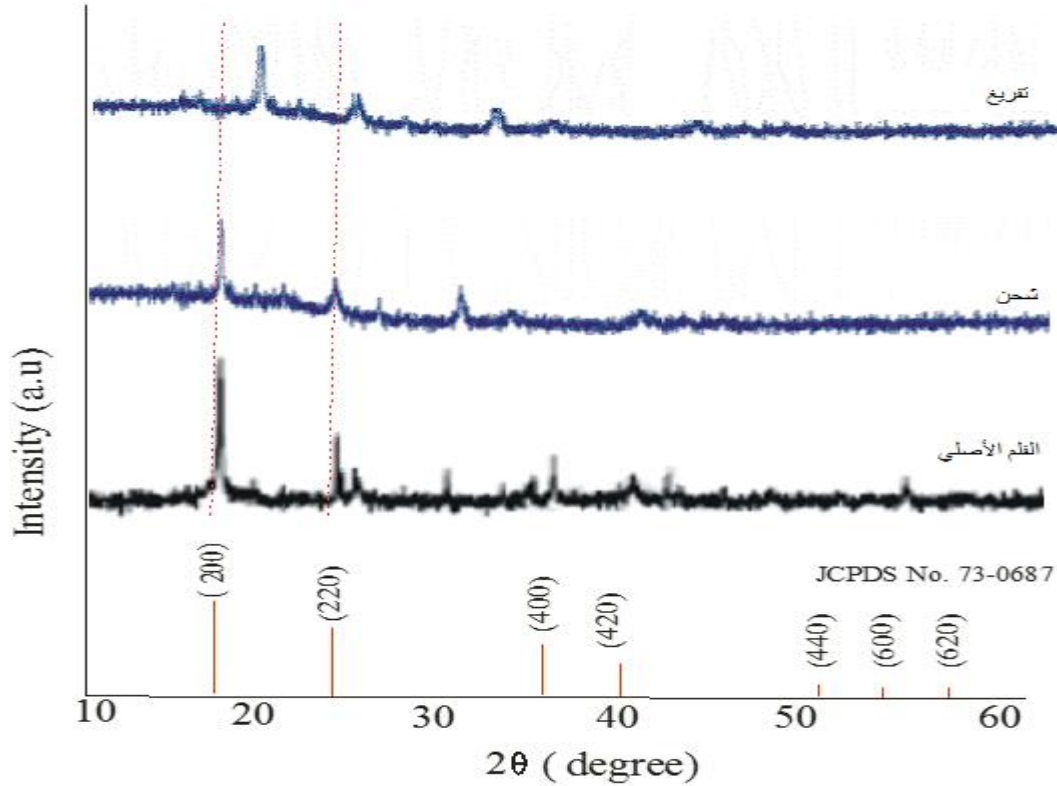
وتساوي النسبة المئوية الوزنية لأيون الزنك في كاثود الخلية 5% بعد تفريغها مقارنة مع النسبة المئوية الوزنية له بعد شحنها والتي تساوي 1.02% أي يحتجز 20.4% من كاتيون الزنك في بنية الكاثود بعد شحنه الشكل (29).

درست البنية البلورية لمسحوق أصفر بروسيا برسم خطوط انعراج الـ XRD لعينات منه محضرة وقد استخدمت تقنية XRD في هذه الدراسة لتحري تأثير درجة حرارة تحضير المعقد PY في البنية البلورية وكذلك تعرف التغيرات البنيوية المرافقة لعملية الشحن والتفريغ للكاثود PY باستخدام كهربيته من K^+ الشكل (30) و (31).



الشكل (30): خطوط انعراج الـ XRD لمسحوق أصفر بروسيا عند درجات حرارة مختلفة لحمام ترسيبه

*: ترسيب مسحوق أصفر بروسيا عند درجة الحرارة 30°C بالتركيز 1M لكل من نترات الحديد وفري سيانيد البوتاسيوم. عند طول الموجة $\lambda[Cu\ Ka1]=0.154060\ nm$



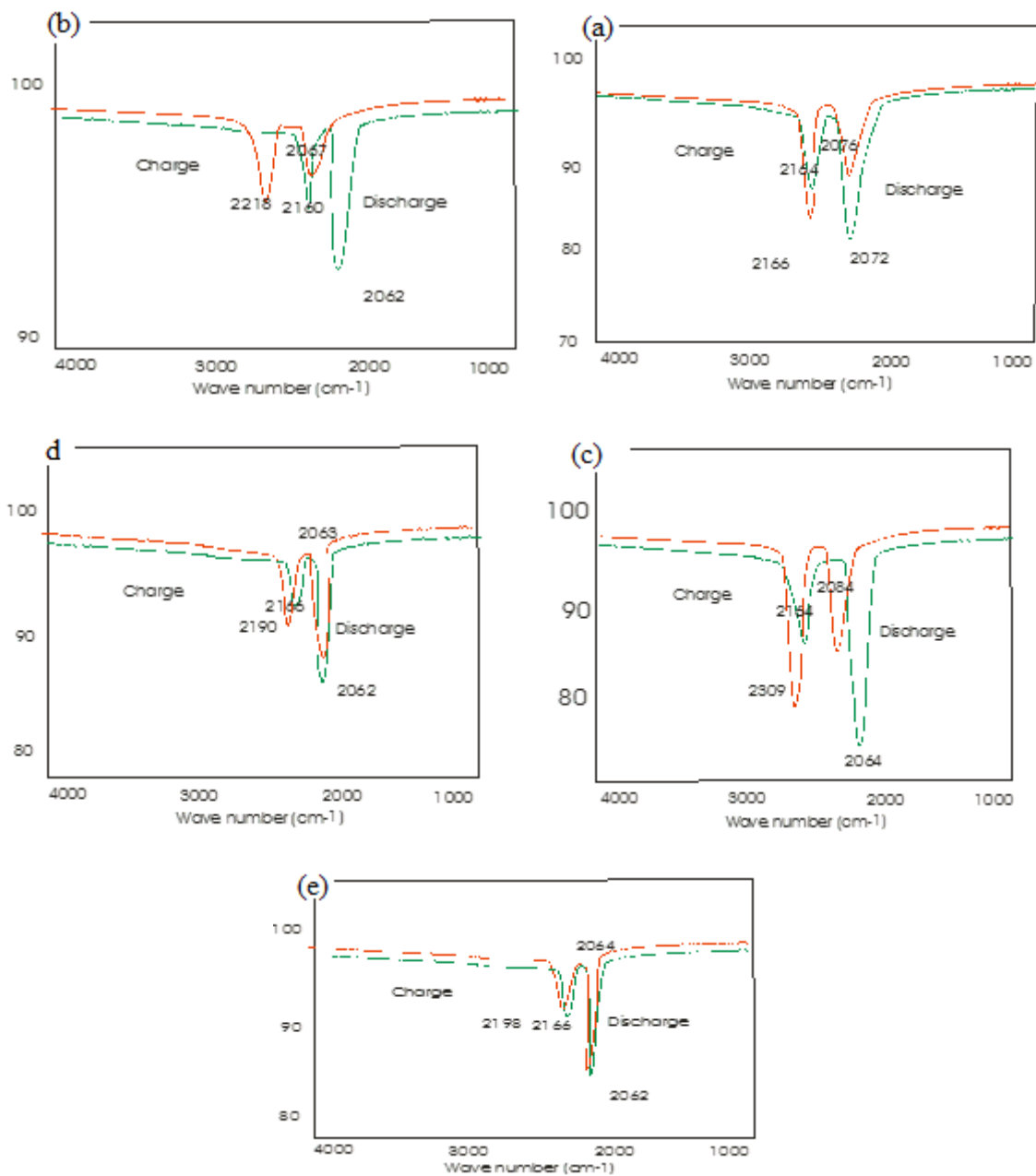
الشكل (31) خطوط انعراج XRD لكاثود الخلية المؤلف من مسحوق أصفر بروسيا بعد شحنها وتفريغها باستخدام كلوريد البوتاسيوم كهربائياً درجة حرارة 25°C

جرى تتبع تأثير درجة حرارة محلول حمام الترسيب في تحسين الخواص البلورية للمادة المحضرة بينت طيوف الـ XRD أن أصفر بروسيا ترسب بالشكل البلوري الأفضل عند درجة الحرارة 80°C ، أما تغير تركيز المواد الأولية لتحضير أصفر بروسيا لا يؤثر كثيراً في تبلوره كما يستدل من الطيف (30*).

تتوافق جميع قمم انعراج الأشعة السينية في طيف الـ XRD لمسحوق أصفر بروسيا مع البنية البلورية المكعبية لبنيتها المرجعية [175,180,191]

ساعدت طيوف XRD بتتبع التغيرات الحاصلة على الكاثود بعد شحن الخلية وتفريغها، لوحظ انحراف في موقع قمم تفريق الأشعة السينية نحو زوايا أعلى بدخول كاتيون البوتاسيوم بنية الكاثود (تناقص في أبعاد الشبكة) (تفريغ الخلية) وعودتها إلى موقعها الأولي تقريباً بشحن الخلية وخروج كاتيون البوتاسيوم منه (شحن الخلية) الشكل (31).

تلا ذلك تتبع ما يحصل في الكاثود PY15 برسم طيوف ال IR له بعد تفريغه وشحنه باستخدام كاتيونات مختلفة.

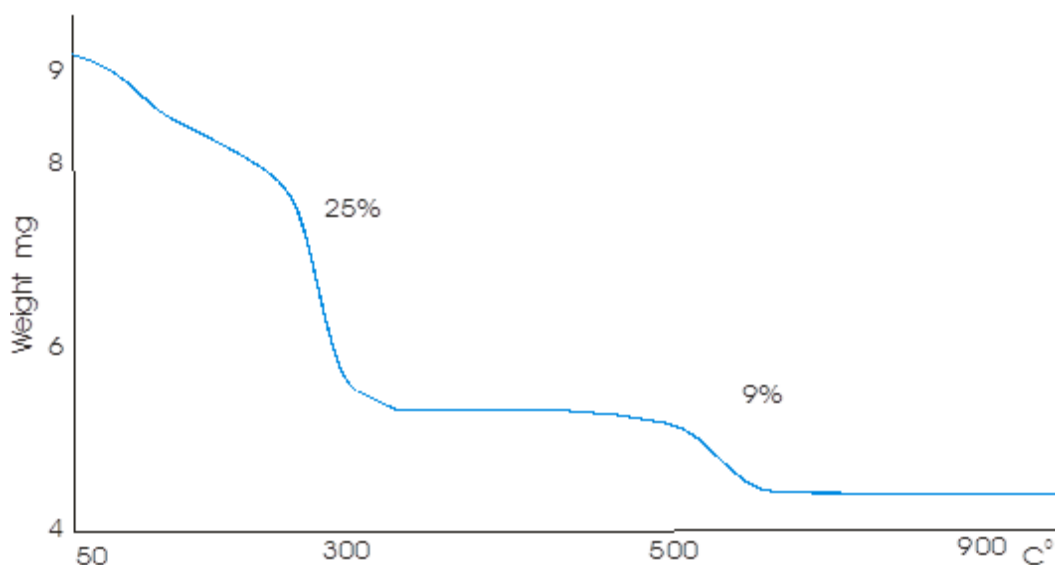


الشكل (32) طيوف IR لشحن وتفريغ الخلية PY / كهليلت / Zn باستخدام كهليلتات مختلفة
a كلوريد الليثيوم b كلوريد الصوديوم c كلوريد البوتاسيوم d كلوريد الكالسيوم e كلوريد الزنك

بينت طيوف IR حدوث اختلاف في انزياح المجموعة الوظيفية CN باختلاف البيئة المحيطة بها كما يبين الجدول التالي:

الكاتيون	الرابطة المهتزة CN في $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{4-}$		الرابطة المهتزة CN في $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	
	بعد تفريغ	بعد شحن	بعد تفريغ	بعد شحن
Li^+	2072cm^{-1}	2076cm^{-1}	2164cm^{-1}	2166cm^{-1}
Na^+	2064cm^{-1}	2067cm^{-1}	2160cm^{-1}	2218cm^{-1}
K^+	2064cm^{-1}	2084cm^{-1}	2164cm^{-1}	2309cm^{-1}
Ca^{+2}	2062cm^{-1}	2063cm^{-1}	2166cm^{-1}	2190cm^{-1}
Zn^{+2}	2062cm^{-1}	2064cm^{-1}	2166cm^{-1}	2198cm^{-1}

حللت عينة من مسحوق أصفر بروسيا حراريا لمعرفة نسبة الماء فيه



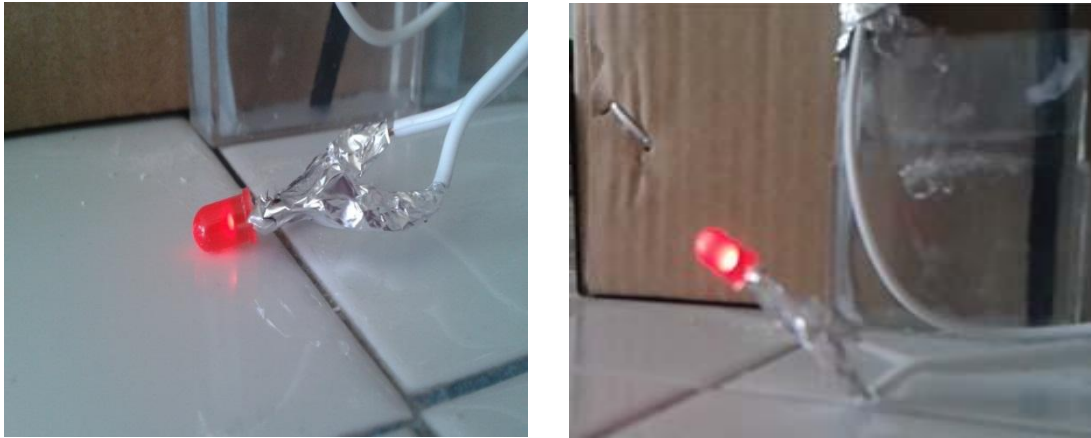
الشكل (33): منحنى التحليل الحراري الثقالي TGA لعينة من مسحوق أصفر بروسيا (A).

أظهر طيف TGA أن نسبة تفكك المادة 25% في مجال درجات الحرارة من 50°C حتى 300°C درجة ارجع ذلك إلى تحرر ماء الامتزاز وماء الارتباط من بنية أصفر بروسيا والتي تعطي نسبة 3.7 مول من الماء في العينة المحضرة بينما تعود نسبة تفكك المادة 9% بعد درجة الحرارة 300°C إلى تفكك أصفر بروسيا. الشكل (33) [170,180]

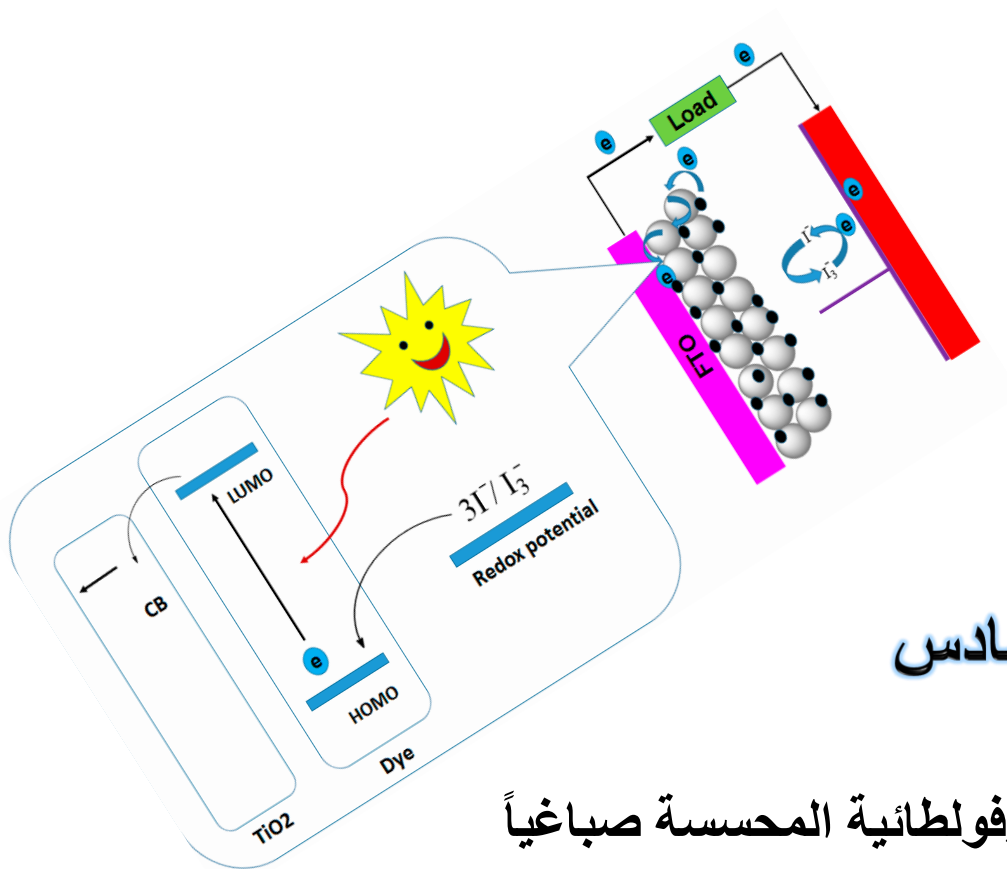
التطبيقات العملية للخلية.

استخدمت الخلية عجينة Zn/0.1MKCl/PY المؤلفة من مسحوق أصفر بروسيا كاثود وشريحة زنك أنود بقوة محركه كهربائية 1.98V وتيار دائرة مقصورة 20 mA في تشغيل آلة حاسبة علمية مدة 80 ساعة متواصلة وبأداء جيد، أعيد شحنها وتفريغها مرتين.

استخدمت الخلية المذكورة في تشغيل مصباح كمونه 2V لمدة عشر دقائق ثم تناقص في شدته اضاءته لمدة ساعتين كررت العملية عشر مرات.



الشكل (34) صورة فوتوغرافية لتشغيل مصباح كمونه 2V



الفصل السادس

الخلايا الفوتوفولطائية المحسنة صباغياً

Dye sensitized photovoltaic cells

تعد الشمس من أهم مصادر الطاقة المتجددة والنظيفة والبديلة لمصادر الطاقة التقليدية المهددة بالانحسار مع ما تخلفه من آثار قاتلة في البيئة ومالها من تكلفة.

تعد الخلايا الشمسية المحسنة صباغياً أحد أنواع الخلايا التي تحول ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية باستخدام مواد صباغية تنتج الطاقة الكهربائية بمساعدة أنصاف النواقل من TiO_2 و ZnO . يعد معقد الروثينيوم Ru الذي يتميز بامتصاصه المكثف للضوء في المجال المرئي وكفاءته العالية من أبرز هذه الأصبغة إلا أن تكلفته العالية أدت إلى البحث عن مواد صباغية أقل تكلفة وأكثر وفرة وأسهل تحضيراً ومثالها الأصبغة المستخلصة من المنتجات الطبيعية.

يهدف هذا الفصل إلى تحضير خلية محسنة صباغياً باستخدام فلم أصفر بروسيا إلكتروداً مضاداً مقابل إلكترود ضوئي مكون من TiO_2 مرسباً على ركازة من ITO وباستخدام نوعين من الأصبغة الطبيعية المستخلصة من نبات الخبيزة ومن زهرة الختمية. ثم تعيين أهم معاملات الخلية الضوئية الناتجة مع موجز لآلية عمل هذا النوع من الخلايا الفوتوفولطائية.

طريقة العمل:

تحضير الإلكترود الضوئي TiO_2 :

حضر أكسيد التيتانيوم بمزج واحد غرام من مسحوقه النانوي مع 1mL من الإيثانول و 0.5mL من حمض الخل بالتدريج، حركت العجينة جيداً لمدة عشر دقائق للحصول على عجينة متماسكة ومتجانسة. فرد أكسيد التيتانيوم على شريحة زجاج ناقله نظيفة ومغسولة بلطف بحيث تترك أطرافها الأربع نظيفة للسماح بوصل أقطابها بأسلاك خارجية، بمساحة $(0.3 \times 1.7 \text{ cm}^2)$ ثم عولجت حرارياً ببرنامج حراري عند 50°C لمدة ساعة ثم 100°C لمدة ساعة ثم 290°C لمدة ثلاث ساعات ثم بردت بالتدريج إلى درجة حرارة المخبر. ليصبح بذلك الإلكترود الضوئي جاهزاً للاستخدام، ويحفظ للاستخدام اللاحق.

تحضير الصباغ الطبيعي:

استخلص صباغ السيانيين من بعض النباتات الطبيعية (الخبيزة والختمية...) وفق الخطوات التالية:

غسلت أوراق الخبيزة وجففت في الظلام ثم طحن 50 غرام منها إلى كسارات صغيرة ثم نقعت في 50 مل من محلول الأسيتون مدة 24 ساعة فحصلنا على محلول بلون أخضر داكن رشح وفلتر ثم حفظ في زجاجة بمعزل عن الضوء وعند درجة الحرارة 10°C لحين الاستخدام. [192]

حضر صباغ الختمية وفق التالي: نزع أوراق الزهرة وجففت في الظلام ثم طحن 10 غرام منها إلى كسارات صغيرة ثم نقعت في 25 مل من محلول (24 مل ميثانول / 1 مل حمض الخل المركز) مدة 24 ساعة فحصلنا على محلول بلون زهري رشح وفلتر ثم حفظ في زجاجة بمعزل عن الضوء وعند درجة الحرارة 10°C لحين الاستخدام. [193]

ترسيب المادة الصباغية على طبقة TiO_2 : يسخن الإلكترود الضوئي قبل غمسه في محلول الصباغ إلى درجة الحرارة 70°C مدة خمس دقائق ثم يبرد ويغمس مباشرة في محلول الصباغ النباتي لمدة 3 أيام لضمان امتزاز السيانيين والمادة الصباغية على طبقة أكسيد التيتانيوم ثم ينزع الإلكترود ويغسل في الإيثانول للتخلص من الجزيئات غير الممتزة. يبين الشكل (1) صورة الإلكترود الضوئي بعد ترسيب مادة الصباغ عليه. [194]

تحضير الإلكترود المقابل: استخدم أصفر بروسيا المرسب على ITO (PY15) إلكتروداً مقابلًا

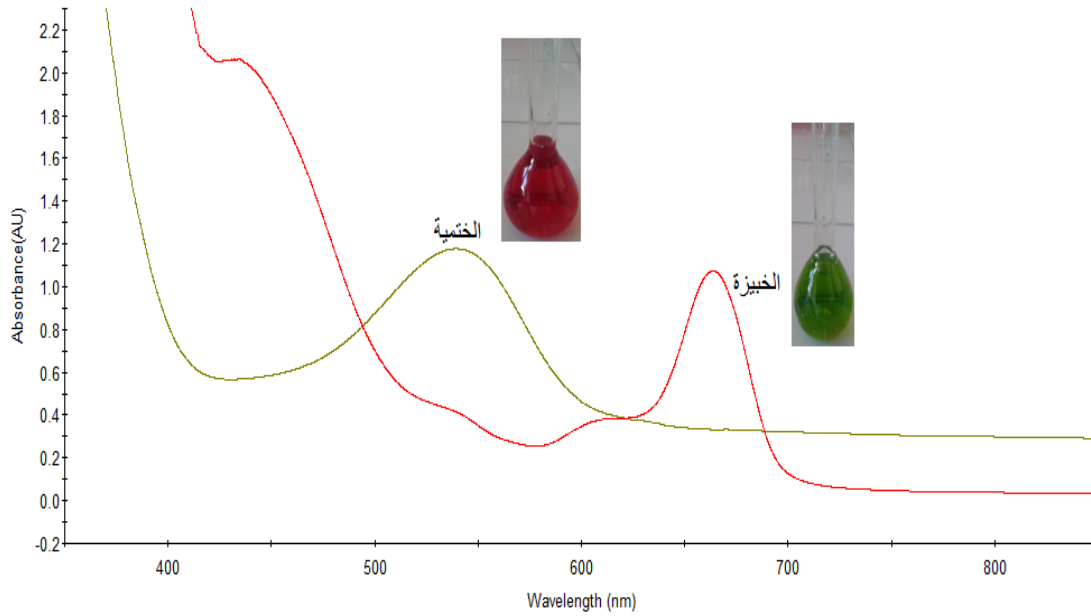
تحضير محلول الكهرليت: حضر محلول الكهرليت بإضافة 3.5 غرام من يود الليثيوم إلى 50 مل من الأسيتونتريل مذيب وحرك جيدا حتى تمام الذوبان ثم أضيف 0.65 غرام من اليود الحر لنحصل على محلول غني بـ $(\text{I}^-/\text{I}_3^-)$ وهو يمثل زوج (أكسدة-ارجاع) الذي تعتمد عليه الخلية في عملها. [195]

تجميع الخلية: ITO / أصفر بروسيا/كهرليت/ صباغ نباتي / TiO_2 / ITO وتعيين خواصها:

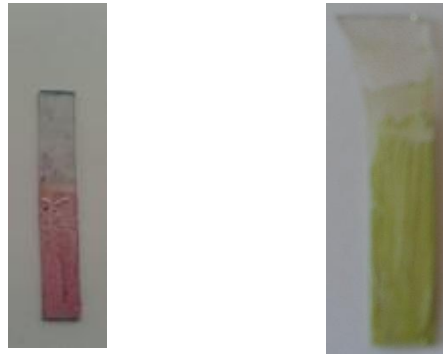
يوضع الإلكترودان بشكل متقابل بحيث يغطي الإلكترود المقابل كامل مساحة TiO_2 من الإلكترود الضوئي، وتترك مسافة حرة من كلا الإلكترودين للتمكن من توصيل أسلاك TiO_2 .

النتائج:

أظهرت قياسات الامتصاص الضوئي وجود قمة امتصاص مميزة لكل من الصباغين. يشير صباغ الخبيزة إلى وجود قمة امتصاص عند الطول الموجي 666nm بينما يشير صباغ الختمية إلى وجود قمة امتصاص عند الطول الموجي 550nm.



الشكل (1): طيف الامتصاص الالكتروني لصباغ الخبيزة وصباغ الختمية



الشكل (2) الإلكتروود الضوئي المرسب عليه صباغ الخبيزة
الشكل (3) الإلكتروود الضوئي المرسب عليه صباغ الختمية

دراسة أداء الخلية المحضرة:

جرى اختبار أداء الخلية بجهاز بوتانسيوستات / غلفانوستات في خلية ثنائية الوصل بوصل الإلكترود (الضوئي) إلى المربط CE/RE والإلكترود (أصفر بروسيا) إلى WE/S.

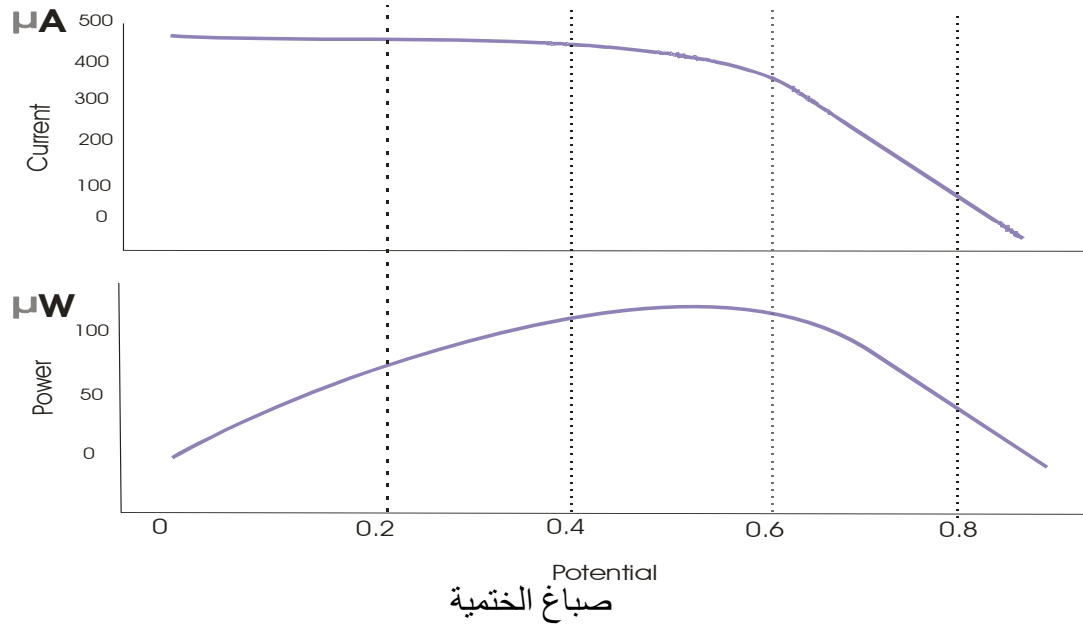
فمن أجل الإلكترود الضوئي المحضر صبغته من ورق الخبيزة استخدم منبع ضوئي عند طول الموجة 660nm وبقيمة كمون 1V.

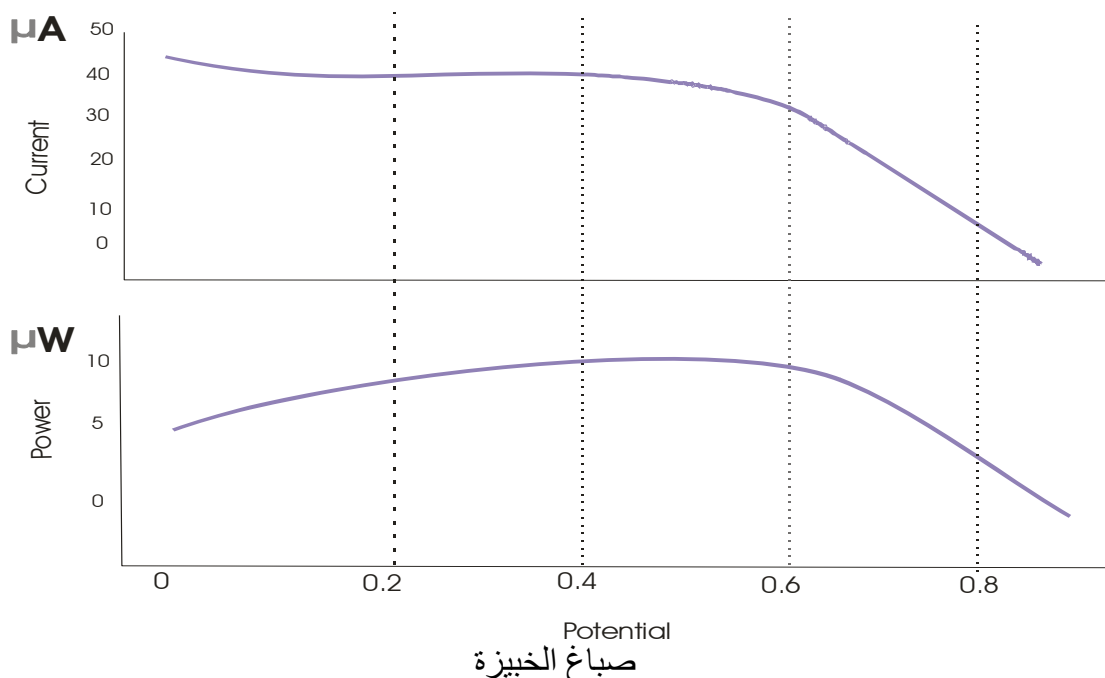
ومن أجل الإلكترود الضوئي المحضر صبغته من أزهار الختمية استخدم منبع ضوئي عند طول الموجة 523nm وبقيمة كمون 1V.

ثم رسمت منحنيات (كمون-تيار) وعينت أهم معاملات الخلية:

تيار دائرة القصر ISC وقيمة كمون الدارة المفتوحة VOC وحساب معامل الامتلاء FF

وكفاءة التحويل الشمسية الناتجة η وكمون الدارة الاعظمي E_{max} واستطاعتها الاعظمية P_{max} .





الشكل (4): تيار-كمون للخلية الشمسية باستخدام إلكترودين من صبغ الخبيزة والختمية

نتائج القياس لصبغ الختمية

$I_{sc} = 0.4834 \text{ mA}$
 $E_{oc} = 0.8779 \text{ V}$
 $E(P_{max}) = 0.4885 \text{ V}$
 $P_{max} = 1.723 \text{ E-}04 \text{ W}$
 $I_{max} = 0.000271 \text{ A}$
 $FF\% = 31.1\%$
 $CE\% = 0.066$

نتائج القياس لصبغ الخبيزة

$I_{sc} = 0.032 \text{ m A}$
 $E_{oc} = 0.9100 \text{ V}$
 $E(P_{max}) = 0.4860 \text{ V}$
 $P_{max} = 9.929 \text{ E-}06 \text{ W}$
 $FF\% = 27.91\%$
 $CE\% = 0.014$

المناقشة.

تثار الإلكترونات في الصبغ النباتي المرسب على الإلكترود الضوئي ITO/TiO₂ بتأثير فوتونات الضوء عند شدة معينة فتتحقق هذه الإلكترونات في عصابة التوصيل لـ TiO₂ ثم تنتقل عبر الدائرة الخارجية للخلية إلى القطب المضاد PY ، ويدخل ، في الوقت نفسه، كاتيون Li⁺ من المحلول إلى بنية PY للحفاظ على توازن الشحنة ويتغير لون الفلم من الأصفر إلى الأبيض وفق التفاعل التالي:



ترجع جزيئات الصبغ المثارة، في الوقت نفسه، بأيونات اليود I⁻ الموجودة في المحلول وفق المعادلة (33) (الفصل الأول)

يتوقف عمل الخلية عندما تتحول جميع ايونات اليود I^- إلى I_3^- أو عندما تتساوى القوة المحركة الكهربائية للإلكترود المضاد (أبيض بروسيا) مع كمون الإلكترود الضوئي.

شحنت الخلية بعد ذلك، أي أعيد أكسدة الإلكترود المضاد، بتطبيق كمون موجب 0.9V فتأكسد إلى PY وخرجت أيونات الليثيوم من بنيته وارجعت في الوقت نفسه أيونات I_3^- عند الإلكترود الضوئي بالإلكترونات مزودة من مصدر خارجي وفق المعادلة (32). كما يمكن شحن الخلية بحجب مصدر الضوء عنها لكن ذلك يحتاج إلى زمن طويل.

النتيجة: ظهر في هذا العمل إمكانية استخدام فلم أصفر بروسيا إلكتروداً مقابلاً في خلية شمسية محسنة صباغياً باستخدام صباغين طبيعيين من الخبيزة والختمية. بكفاءة تحول الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية 0.066% لصباغ الختمية مقارنة مع قيمة كفاءة تحول الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية 0.014% لصباغ الخبيزة.

خلاصة العمل

-تحضير أفلام معقد $\text{PY (Fe(III)Fe(III)(CN)}_6$ على ITO لأول مرة -بثخانة نانوية من مرتبة 12nm-شفافة - بطريقة لا كهربائية - سهلة - من مواد . رخيصة - ذات بنيه بلورية مكعبية مركزية الوجه بأبعاد تصل 600nm بقنيات تسمح بدخول وخروج الأيونات (+,-) أنصاف أقطارها من مرتبة انغستروم صامدة في التدوير حتى 100 دورة لا يسقط الفلم . دخول وخروج Li^+ و Na^+ و K^+ و Ca^{+2} للحفاظ على التعادل الكهربائي أثناء الأكسدة والارجاع .

-شحن /تفريغ عكوس . حركية سريعة استجابة من مرتبة 5 ثانية.

-مقدرة تخزين طاقة عالية تصل إلى 140mAh/g . وكفاء كولولونية تصل إلى 93% .

-أخضعت الأفلام المعدلة للتوصيف بطرائق شتى طيفية UV-ViS وIR وبنوية XRD ومورفولوجية AFM,SEM وكهربائية CV وEIS.

تبين مقدراتها العالية على تخزين الطاقة وتحريرها (حركية عالية) وزيادة عدد المراكز الفعالة فيها من مركز واحد إلى مركزين.

وبسبب المواصفات الكهركيميائية المميزة لهذا النوع من الأفلام استخدمت بنجاح في.

1 - حساسات كهركيميائية للكشف عن AA و H_2O_2

2- نباتات تخزين الطاقة الكهربائية .اي استخدامها كاثودات في الخلايا الثانوية المائية كهليليت رخيص K^+ مع مقابل أنود من الزنك

3- إلكترونيات في الخلايا الفوتوفولطائية .تحويل الطاقة الضوئية إلى كهربائية مقابل إلكتروود من TiO_2

تحضير مادة الغرافين: بطريقة سريعة مبتكرة باستخدام مرجعات طبيعية مأخوذة من الأشجار بدلاً من الهيدرازين والليثيوم بور هديد الصوديوم يتميز بما يلي :

معلق لأكثر من أسبوع - قابل للترسيب على ركازات من الزجاج العادي - تعديل الإلكتروودات بطريقة LbL - تعديل الإلكتروودات بالتركيبية Gr مع أصفر بروسيا

التوصيات

-المتابعة في تحضير إلكترونيات معدلة نانوية مبتكرة حديثة ويفضل استخدام المنتجات الطبيعية الصديقة للبيئة في عمليات التعديل واستخدام مختلف الكيمائيات الفعالة في التعديل واختبار خواص الإلكترونيات المعدلة الناتجة

-اختبار تحضير الإلكترونيات بطريقة طبقة فطبة وتحري خواصها بعد ادخال مواد تركيبة (composite) بين الطبقات المستخدمة في التعديل وملاحظة الفروق الكهركيميائية الناتجة.

-التعمق والاستمرار في تحري وتوصيف الإلكترونيات المبتكرة باللجوء إلى تقنية EIS المتوفرة لأول مرة في جامعة دمشق-قسم الكيمياء.

-الاستمرار في دراسة الخواص والتفاعلات الفوتوفولطائية لمستخلصات نباتية من البيئة المحلية وتحري عوامل تحويل الطاقة الضوئية فيها إلى طاقة كهربائية والتعمق في آلية عمل مثل هذا النوع من الخلايا.

-تحضير حساسات من الغرافين في المجال البيولوجي للكشف من DNA.

-اختبار تأثير الغرافين في تحسين كفاءة عامل التحويل في الخلايا الفوتوفولطائية باستخدام أنواع جديدة من المستخلصات النباتية.

-تحضير إلكترونيات كهربائية من مواد رخيصة كالغرافيت ونفايات نباتية واختبار الحساس في الكشف عن ملوثات في الماء والغذاء ولا سيما ملوثات المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم أو من المبيدات الحشرية لا سيما من مركبات الفسفور

المراجع

- [1] R. A. Durst.2009. Chemically modified electrodes: Recomm-ended terminology and definitions (IUPAC Recommendations 1997). J. Pure and Applied Chemistry, 69, 6, 1317-1323.
- [2] Royce W. Murray.1980. Chemically modified electrodes. J. Acc. Chem. Res. 13 ,5, 135–141.
- [3] Habib Razmiand Arezoo Taghvimi .2010.Tin Hexacyanoferrate Nanoparticles Based Electrochemical Sensor for Selective and High Sensitive Determination of H₂O₂ in Acidic Media. Int. J. Electrochem. Sci., 5. 751 – 762.
- [4] Jyh-Myng Zen, Annamalai Senthil Kumar, Dong-Mung Tsai. 2003. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry. J. Electroana-lysis.15.13.1073–1087.
- [5] Douglas A. Skoog; Donald M. West; F. James Holler; Stanley R. Crouch . 2004. Fundamentals of Analytical chemistry, 8th ed, Australia. ISBN 13: 9780030355233
- [6] Adam Johan Bergren.2006. Electron transfer reactivity patterns at chemically modified electrodes: fundamentals and application to the optimization of redox recycling amplification systems. PHD thesis. Iowa State University.
- [7] Andrzej Lasia, 2014. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Universite´ de Sherbrooke Sherbrooke, Que´bec Canada .ISBN 978-1-4614-8932-0.
- [8] Byoung-Yong Chang and Su-Moon Park.2010. Electrochemical Impedance Spectroscopy Department of Chemistry. J. Annu. Rev. Anal. Chem.. 3:207–229
- [9] Evgenij Barsoukov J. Ross Macdonald.2005. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second Edition. Evgenij Barsoukov. J. Ross Macdonald. ISBN: 0-471-64749-7 .John Wiley & Sons, Inc
- [10]Changlong Zou.2015.Implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy on the Mobile Phone. M.S.C thesis. University of Washington.
- [11]Periyapperuma Achchige, Mary Kalani Erangi. 2014. Development of A New Cell Design for Battery Research and an Investigation of Electrode Materials and Electrolyte Systems For Mg Batteries. M.SC thesis. Dalhousie University. Halifax, Nova Scotia.
- [12] Daniel Matthew Pajerowski.2010.Photoinduced Magnetism in Nanostructures of Prussian blue Analogues. PHD thesis. University Of Florida.
- [13] Carlos Samuel Ruiz-Vargas.2013.Synthesis, morphology and properties of polycrystalline graphene membranes. PHD thesis. May Cornell University
- [14] Shravan Singh Thakur .2011. Introduction To Pharmaceutical Thermal Analysis: MSC thesis Cleveland State University.
- [15] Evgueni Kleimenov.2005.High-pressure X-ray photoelectron spectroscopy applied to vanadium phosphorus oxide catalysts under reaction conditions. MSC thesis. Technischen Universität Berlin.
- [16]Laina a.l.2013. Voltammetric Sensors For The Determination Of Pharmaceuticals. PHD thesis Department Of Applied Chemistry Cochin University Of Science And Technology Kochi.
- [17] Aoife Morrin B.Sc.2004 Developments in modified electrodes for sensing applications. PHD thesis .Dublin City University.
- [18] Md Abu Abrar.2016. Flexible Amperometric Biosensor for Sweat Lactate Detection. M.Sc Thesis. Simon Fraser University. Applied Sciences: School Of Mechatronic Systems Engineering.
- [19] Noora Tujunen. 2013. Amperometric measurement of glutamate. M.SC thesis. Aalto University School of Electrical Engineering.
- [20] Valentina Massaccesi.2016. Electrode materials for Na-ion batteries: a new route for low-cost energy storage. MSC thesis. Tecnico Lisboa University. Janeiro de
- [21] Handbook of batteries, David Linden Thomas B. Reddy. 2 nd 1995. ISBN 0-07-135978-8.
- [22] Weijie Li.2015. Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion Batteries. PHD thesis. University of Wollongong.

- [23] Ronald Baroody.2009. Evaluation of rapid electric battery charging techniques. MSC thesis. University of Nevada, Las Vegas December.
- [24] Mohd Azlishah Othman, Badrul Hisham Ahmad, and Noor Faridah Amat.2013. An Overview Of Nanonet Based Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) In Solar Cloth. J. of semiconduc tortechnology and science, 13, 6.635
- [25] K halil E BrahiM J aSiM.2012. Natural Dye-Sensitized Solar Cell Based on Nanocrystalline TiO₂. J. Sains Malaysiana 41(8) 1011–1016
- [26] Md Imran Khan .2013. A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells.M.SC thesis .University of South Florida.
- [27] Janne Halme .2002. Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: Technical review and preliminary tests. MSc thesis. Helsinki University of technology.
- [28] Changsheng Shan , Lingnan Wang , Dongxue Han Fenghua Li, Qixian Zhang, Xindong Zhang, Li Niu. 2013. Polyethyleneimine-functionalized graphene and its layer-by-layer assembly with Prussian blue. J. Thin Solid Films 534. 572–576
- [29]Liu, Hao.2014. Modified thermal reduction of graphene oxide. PhD thesis, University of Nottingham.
- [30] William S. Hummers Jr., Richard E. Offeman.1958. Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc., 80,6, 1339–1339.
- [31] leila shahriary, anjali a. athawale.2014. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering, 02, 58-63
- [32] Yang Qiu, Fei Guo, Robert Hurt, Indrek, Külaots.2014. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications. .J. Carbon 72,215-223.
- [33] Yutaka Harima, Sunao Setodoi, Ichiro Imae, Kenji Komaguchi, Yousuke Ooyama, Joji Ohshita, Haruo Mizota, Jun Yano.2011. Electrochemical reduction of grapheme oxide in organic solvents.J. Electrochimica Acta 56.5363–5368
- [34]Ming Yang, Ying Houd, Nicholas A. Kotov.2012 Graphene-based multilayers: Critical evaluation of materials assembly techniques. J. Nano Today 7, 430-447.
- [35] Pablo A. Denis and Federico Iribarne.2013.Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene. J. Phys. Chem. 117 (37), 19048–19055.
- [36] Yasuhiro Yamada, Kazumasa Murota, Ryo Fujita, Jungpil Kim, Ayuko Watanabe, Masashi Nakamura, Satoshi Sato, Kenji Hata, Peter Erciu, Jim Ciston, Cheng Yu Song, Kwanpyo Kim, William Regan, Will Gannett, and Alex Zett. 2014.Subnanometer Vacancy Defects Introduced on Graphene by Oxygen Gas. J. Am. Chem. Soc, 136 (6), 2232–2235.
- [37] Cristina Go, mez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, Marko Burghard, and Klaus Kern.2007 .Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. J. Nano Letters. 7. 11.3499-3503
- [38] Qizhen Liang, 2011.preparation and properties of thermally/electrically conductive material architectures based on graphene and other nanomaterials, a. PHD Thesis, Georgia Institute of Technology.
- [39] Jianchang Li, Xiangqiong Zeng, Tianhui Ren and Emile van der Heide.2014. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems.J. Lubricants, 2, 137-161.
- [40]Tapan K.Das1 and Smita Prusty.2013. Recent advances in applications of graphene, Odisha. India, International .J. of Chemical Sciences and Applications, 4, 1, 39-55
- [41] Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissen-schaften .2013. Graphene as a sensor material , PHD thesis , der Fakultät Chemie und Pharmazie. der Universität Regensburg
- [42] Ales Dostal, Giinther Kauschka, S. Jayarama Reddy, Fritz Scholz.1996. Lattice contractions and expansions accompanying the electrochemical conversions of Prussian blue and the reversible and irreversible insertion of rubidium and thallium ions. J. of Electro analytical Chemistry. 406.155-163.
- [43] Lindsay Egan.2009. Tuning the Magnetic Properties of Prussian Blue Analogues: Size Control and the Effects of External Stimuli. Thesis PHD. University of Edinburgh

- [44] Rūta Araminaitė, Rasa Garjonytė, Albertas Malinauskas.2009. Rotating disk electrode study of electrocatalytic oxidation of a scorbate at Prussian blue modified electrode. *Cent. Eur. J. Chem.* 7. 739-744.
- [45]Tanushree Ghosh, Hyun-Joong Chung, and Jana Rieger.2017. All-Solid-State Sodium-Selective Electrode with a Solid Contact of Chitosan/Prussian Blue Nanocomposite. *J. Sensors* 17. 2536.
- [46] M. Jayalakshmi, 2002. F. Scholz. Charge–discharge characteristics of a solid-state Prussian blue secondary cell. *J. Power Sources* 87.212–217
- [47] Ali Eftekhari.2003. A high-voltage solid-state secondary cell based on chromium hexacyanometallates. *J. of Power Sources.* 117.249–254
- [48] Yanli Yao, Xiaoyun Bai and Kwok-Keung Shiu.2012. Spontaneous Deposition of Prussian blue on Multi-Walled Carbon Nanotubes and the Application in an Ampero-metric Biosensor. *J. Nanomaterials.* 2 .428-444.
- [49] Kellawi, H. and Rosseinsky,1982 D.R. *J. Electroanal. Chem.*, 131.373-6
- [50] M.H. Pournaghi-Azar , H. Dastangoo. 2002.Electrochemical characteristics of an aluminum electrode modified by a palladium hexacyanoferrate film, synthesized by a simple electroless procedure. *J. of Electroanalytical Chemistry* 523.26–33.
- [51] Neff, V.D.1978. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. *J. Electrochem. Soc.* 125.886–887.
- [52]Mortimer, R. J. Rosseinsky, D.R.1984. Iron hexacyanoferrate films: spectroelectrochemical distinction and electrodeposition sequence of “soluble” (K⁺-containing) and “insoluble” (K⁺-free) Prussian blue, and composition changes in polyelectrochromic switching. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*2059–2062.
- [53] Lorreta Lawton.2010. Structure Property Relationships in Prussian Blue Analogues and Hydrogen Bond Mediated Metal Complexes Thesis PHD University of Glasgow.
- [54]Juožas Kulys and Robert.2008. Stupak Glucose. Biosensor Based on Chitosan-Gold and Prussian Blue-Gold Nanoparticles. *J. Nanoscience*, 2.34-38.
- [55] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky,1995. *Electrochromism, Fundamental and Applications*, VCH, Weinheim. ISBN 3-527-29063-X.
- [56] P.J. Kulesza, M.A. Malik, M. Berrettoni, M. Giorgetti, S. Zamponi, R. Schmidt, R. Marassi.1998. Electrochemical charging, countercation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate . *J. Phys. Chem. B* 102.1870-1876
- [57] P.J. Kulesza, M.A. Malik, J. Skorek, K. Miecznikowski, S. Zamponi, M. Berrettoni, M. Giorgetti, R. Marassi,1999. Hybrid metal cyanometallates electro-chemical charging and spectrochemical identity of heteronuclear nickel/cobalt hexacyanoferrate. *J. Electrochem. Soc.* 146 . 3757-3761
- [58] F. Ricci, G. Pallesch.2005.Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes .*J. Biosensors and Bioelectronics* 21.389–407
- [59] Serena Margadonna, Kosmas Prassides, and Andrew N. Fitch.2004. Zero thermal expansion in a Prussian Blue analogue. *J. Am. Chem. Soc.* 126 , 15390–15391.
- [60]. Pingheng Zhou, Desheng Xue, Haiqing Luo, and Xingguo Chen.2002. Fabrication, structure, and magnetic properties of highly ordered Prussian blue nanowire arrays.*J. Nano Letters*, 2. 845-847.
- [61] J. Agrisuelas. J.J. García- JareñoC.Moreno- Guerrero A. Roigb F.2013. Vicente. Identification of electroactive sites in Prussian Yellow films. *J. Electrochimica Acta*, 113, 825-833
- [62]Pawel J. Kulesza.1996. In Situ FT-IR/ATR Spectroelectrochemistry of Prussian Blue in the Solid State .*J. Anal. Chem.*68, 2442-2446.
- [63] Erika Bustos and Luis A. Godínez.2011. Modified Surfaces with Nano-Structured Composites of Prussian blue and Dendrimers. *New Materials for Advanced Electrochemical Applications Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 .1 -36
- [64]Andrzej Ernst, Oktawian Makowski, Barbara Kowalewska, Krzysztof Miecznikowski, Pawel J. Kulesza.2007.Hybrid bioelectrocatalyst for hydrogen peroxide reduction: Immobilization of enzyme within organic–inorganic film of structured Prussian Blue and PEDOT. *J. Bioelectrochemistry* 71. 23–28

- [65]Prasanna Padigi , Joseph Thiebes , Mitchell Swan b,1, Gary Goncher , David Evans , Raj Solanki.2015. Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries. *J. Electrochimica Acta* 166.32–39
- [66] J. J. Garcia-Jarefio, J. Navarro-Laboulais and F. Vicente. 1997. A numerical approach to the voltammograms of the reduction of Prussian Blue films on IT0 electrodes .*J. Electrochimica Acta*. 42.1473-1480.
- [67]Ryan Hazen, Rose M. Spaulding, and Kasem K. Kasem.2003. Electrochemistry in Thin Solid Films of Prussian blue: A Model Demonstration of Reversible Behavior. *American J. of Undergraduate Research*.V2. N1.
- [68]Yingju Liu and Li Xu.2007. Electrochemical Sensor for Tryptophan Determination Based on Copper-cobalt Hexacyanoferrate Film Modified Graphite Electrode .*J. Sensors* 7, 2446-2457.
- [69]Wendell M. Costa, William S. Cardoso, Edmar P. Marques, Cicero W. B. Bezerra, Antonio Ap. P. Ferreira Chaojie Song, JiuJun Zhang and Aldaléa L. B. Marques,2013. Electrochemical Behavior of Ruthenium-Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode and Catalytic Activity towards Ethanol Electrooxidation. *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 651-656.
- [70] A. Jaiswal, J. Colins, B. Agricole, P. Delhaes, and S. Ravaine.2003. Layer-by-layer self-assembly of Prussian blue colloids .*J. of Colloid and Interface Science* 261.330–335.
- [71]Yannan Zhang, Yu Liu, Zhenyu Chu, Lei Shi, Wanqin Jin. 2013. Amperometric glucose biosensor based on direct assembly of Prussian blue film with ionic liquid-chitosan matrix assisted enzyme immobilization. *J. Sensors and Actuators B* .176 .978– 984.
- [72] Edson Nossol 1, Victor H.R. Souza, Aldo J.G. Zarbin.2016. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery. *J. of Colloid and Interface Science* 478.107–116.
- [73]Gabriela Lo'pez de Lara Gonza'lez, Heike Kahlert ., Fritz Scholz. 2007. Catalytic reduction of hydrogen peroxide at metal hexacyanoferrate composite electrodes and applications in enzymatic analysis .*J. Electrochimica Acta* 52.1968–1974.
- [74] D. E. Stilwell. K. H. Park. M. H. Miles.1992. Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. *J. of Applied Electrochemistry*.22,325–331.
- [75]Feldman BJ, Melroy OR .1987. Ion flux during electrochemical charging of Prussian Blue films .*J. Electroanal Chem* 234: 213-227
- [76] J. Bácskai, K. Martinusz, E. Czirók, G. Inzelt, M.A. Malik. 1995.Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. *J. Electroanal Chem* 385: 241-248.
- [77]Sudhaprasanna Kumar Padigi. 2015 Multivalent Rechargeable Batteries. PHD thesis. Portland State University7-21
- [78] A.A. Hathoot, D. Sherif, and M. Abdel-Azzem,2010. Composite Films of Metal Hexacyanoferrate and Poly(1,8-diaminonaphthalene) Derivatives Electrosynthesis and Properties. *J. Croatica. Chemica. Acta* 83.143–149.
- [79] Dr. Rafael Trócoli ,Fabio La Mantia.2014.An Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Copper Hexacyanoferrate . *J. ChemSus Chem* 8, Issue 3,481–485.
- [80] S.J. Richard Prabakar, S. Sriman Narayanan.2008. Amperometric determination of hydrazine using a surface modified nickel hexacyanoferrate graphite electrode fabricated following a new approach. *J. of Electroanalytical Chemistry* 617 111–120.
- [81] Ali Eftekhari.2002.Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of a zinc hexacyanoferrate film directly modified electrode. *J. of Electroanalytical Chemistry* 537 59-66
- [82] Chenglin Zhang, Yang Xu, Min Zhou, Liying Liang, Huishuang Dong, Minghong Wu, Yi Yang, and Yong Lei 2017.Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *J. Adv. Funct. Mater.* 27, 1604307.
- [83] Shen-Ming Chen, Chia-Ming Chan.2003. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes. *J. of Electroanalytical Chemistry* 543.161-173.

- [84] Reza E. Sabzi, Ali Hasanzadeh, Khosrow Ghasemlu And Parvaneh Heravi. 2007. Preparation And Characterization Of Carbon Paste Electrode Modified With Tin And Hexacyanoferrate Ions. *J. Serb. Chem. Soc.* 72.993–1002
- [85] Y.Q.Jia.1991. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. 95, 1, 184-187
- [86] B.E. Conway., *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, J. Amsterdam ; New York : Elsevier Scientific Pub. Co.: distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/ North-Holland, 1981. ISBN- 0444419470: fl 270
- [87] Yizhak Marcus.1991. Thermodynamics of Solvation of Ions. Free Energy of Hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87*(18), 2995-2999.
- [88] S.J. Richard Prabakar, S. Sriman Narayanan.2007. Amperometric determination of paracetamol by a surface modified cobalt hexacyanoferrate graphite wax composite electrode. *J. Talanta* 72.1818–1827.
- [89] Chen-Xin Cai , Huang-Xian Ju, Hong-Yuan Chen.1995. Cobalt hexacyanoferrate modified microband gold electrode and its electrocatalytic activity for oxidation of NADH. *J. of Electroanalytical Chemistry* 397.185-190.
- [90] Iwona A. Rutkowska, Jadwiga Stroka, Zbigniew Galus 2008. Electrochemical properties of modified copper–thallium hexacyanoferrate electrode in the presence of different univalent cations. *J. Electrochimica Acta* 53.3870–3878
- [91] M.H. Pournaghi-Azar, H. Dastango Palladized.2004. aluminum as a novel substrate for the non-electrolytic preparation of a Prussian Blue film modified electrode. *J. of Electroanalytical Chemistry* 573.355–364.
- [92] Sedigheh Hashemnia, Shima Khayatzaheh, Ali Akbar Moosavi-Movahedi, Hedayatollah Ghourchian Direct.2011. Electrochemistry of Catalase in Multiwall Carbon Nanotube/dodecyl Trimethylammonium Bromide Film Covered With a Layer of Nafion on a Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6.581–595.
- [93] E. Laviron L. Roullier.1980. General expression of the linear potential sweep voltammogram for a surface redox reaction with interactions between the adsorbed molecules: Applications to modified electrodes. *J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*.115, 65-74.
- [94] H.R. Zare , N. Nasirizadeh, M. Mazloum Ardakani.2005. Electrochemical properties of a tetrabromo -p-benzoquinone-modified carbon paste electrode. Application to the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *J. of Electroanalytical Chemistry* 577.25–33
- [95] Jahan Bakhsh Raoof, Fereshteh Chekinb, Reza Ojani , Saeideh Barari.2013. Carbon paste electrode incorporating multi-walled carbon nanotube/ferrocene as a sensor for the electroanalytical determination of N-acetyl-L-cysteine in the presence of tryptophan. *J. Chem. Sci.* 125, 283–289.
- [96] Fabiana Arduini, Alessio Cassisi , Aziz Amine c, Francesco Ricci , Danila Moscone , Giuseppe Palleschi.2009. Electrocatalytic oxidation of thiocholine at chemically modified cobalt hexacyanoferrate screen-printed electrodes. *J. of Electro-analytical* 626, 66-7.
- [97] M.H. Pournaghi-Azar , R. Sabzi.2003. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. *J. of Electroanalytical Chemistry* 543.115-125
- [98] G Oran Peskir. On the Diffusion Coefficient: 2003. The Einstein Relation and Beyond. *J. Stoch. Models*, 19, 383-405.
- [99] Barton, Ray T. Kellawi, Hassan. Marken, Frank .Mortimer, Roger J. Rosseinsky, David R. 2012. Simplest Prussian-blue deposition from ferric ferricyanide solution by a reducing Ag spot put on to an ITO substrate. Loughborough University Leicestershire, UK.16.3723-3724
- [100] Michael Hermes a, Milivoj Lovric´ b, Monika Hartl c, Utz Retter d, Fritz Scholz.2001. On the electrochemically driven formation of bilayered systems of solid Prussian-blue-type metal hexacyanoferrates: a model for Prussian blue _ cadmium hexacyanoferrate supported by finite difference simulations. *J. of Electroanalytical Chemistry* 501. 193–204.
- [101] Li Wang, Jishi Zhao, Xiangming He, Jian Gao, Jianjun Li, Chunrong Wan, Changyin Jiang.2012. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7.345 – 353.

- [102] J. J. Garcia-Jarero, J. Navarro-Laboulais And F. Vicente. 1996. Charge Transport In Prussian Blue Films Deposited On ITO Electrodes. *J. Electrochimica Acta*. 41, 835-841
- [103] P. Salazar¹, M. Martín¹, R.D. O'Neill², R. Roche¹ and J.L. González-Mora¹. 2012. Biosensors Based On Prussian Blue Modified Carbon Fibers Electrodes for Monitoring Lactate in The Extracellular Space of Brain Tissue. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7. 5910 – 5926
- [104] Fang-qin XUE Hong-tao ZHANG Chun-xu WU Tao NING Xuan XU. 2009. Performance and mechanism of Prussian blue (PB) modified carbon felt electrode. *J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Volume 19, 594-599
- [105] Rasa Pauliukaite Monica Florescu. 2005. Characterization of cobalt- and copper hexacyanoferrate-modified carbon film electrodes for redox-mediated biosensor. *J. Solid State Electrochem* 9: 354–362
- [106] S. Adekunle^{1,2}, Omotayo A. Arotiba¹ and Bhekile B. Mamba. 2012. Electro-chemical Studies and Sensing of Iodate, Periodate and Sulphite Ions at Carbon Nanotubes/ Prussian Blue Films Modified Platinum Electrode Abolanle. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 8503 – 8521.
- [107] T. Pereg-Barnea, G. Refael, 2012. Inducing topological order in a honeycomb lattice, *J. Physical Review B* 85 075127
- [108] K.I. Bolotin, et al., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *J. Solid State Communications* 146. 351–355.
- [109] M.D. Stoller, et al., 2008. Graphene-based ultracapacitors, *J. Nano Letters* 8. 3498–3502.
- [110] C. Lee, et al., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *J. Science* 321. 385–388.
- [111] X.L. Li, et al., 2008. Chemically derived: ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors, *J. Science* 319. 1229–1232.
- [112] O.S. Kwon, et al., 2013. Fabrication of graphene sheets intercalated with manganese oxide/carbon nanofibers: toward high-capacity energy storage, *J. Small* 9 .2. 248–254.
- [113] D. Marquardt, et al., 2011. The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported transition metal nanoparticles in ionic liquids, *J. Carbon* 49 (4). 1326–1332.
- [114] A.B. Dongil, et al., 2011. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: a comparison of the immobilization of Ru–phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces. *J. of Catalysis* 282 .2. 299–309.
- [115] S.J. Wang, et al., 2010. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films, *J. Carbon* 48 .6. 1815–1823.
- [116] K.H. Yu, et al., 2013. Hierarchical vertically oriented graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *J. of Materials Chemistry A* 1.2. 188–193.
- [117] K.S. Novoselov, et al., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films, *J. Science* .306 (5696) 666–669.
- [118] D.A. Dinh, K.S. Hui, K.N. Hui, Y.R. Cho, Wei Zhou, Xiaoting Hong, Ho-Hwan Chun. 2014. Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films. *J. Applied Surface Science* 298. 62–67.
- [119] Na Li, Fei Chen, Qiang Shen, Chuanbin Wang, Lianmeng Zhang. 2013. Fabrication of ATO/Graphene Multi-layered Transparent Conducting Thin Films. *J. of Physics: Conference Series* 419 .012032.
- [120] Yan Wang, Zixing Shi, Jie Yin. 2011. Facile Synthesis of Soluble Graphene via a Green Reduction of Graphene Oxide in Tea Solution and Its Biocomposites. *J. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1127–1133
- [121] Prem C Pandey, Arvind Prakash, Ashish K Pandey and Digvijay Pandey. 2014. 3-Aminopropyltrimethoxysilane and 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane Mediated Synthesis of Graphene and its Nanocomposite: Potential Bioanalytical Applications. *J. Anal. Bioanal. Tech.* 2155-9872
- [122] Siti Nur Akmar Mohd Yazid, Ilyas Md Isa, Suriani Abu Bakar, Norhayati Hashim. 2015. Facile, Cost Effective and Green Synthesis of Graphene in Alkaline Aqueous Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 .7977 - 7984
- [123] Kai-Chih Hsu and Dong-Hwang Chen. 2014. Green synthesis and synergistic catalytic effect of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite. *J. Nanoscale Research Letters*, 9:484.

- [124] Ramendra Sundar Dey, Saumen Hajra, Ranjan K. Sahu, C. Retna Raj and M. K. Panigrahi. 2012. A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide. *Cite this: J. Chem. Commun.*, 48, 1787–178.
- [125] Kostas Kiritsakis M. G. Kontominas C. Kontogiorgis D. Hadjipavlou-Litina A. Moustakas A. Kiritsakis. 2010. Composition and Antioxidant Activity of Olive Leaf Extracts from Greek Olive Cultivars. *J. of the American Oil Chemists' Society*, 87, 369–376.
- [126] Yuyan Shao, Jun Wang, Mark Engelhard, Chongmin Wang and Yuehe Lin. 2010. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J. Mater. Chem.*, 20, 743–748.
- [127] Zheng Bo, Xiaorui Shuai, Shun Mao, Huachao Yang, Jiajing Qian, Junhong Chen, Jianhua Yan Kefa Cen. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *J. Scientific Reports*. 4. 4684
- [128] Dimitrios Konios, Minas M. Stylianakis, Emmanuel Stratakis, Emmanuel Kymakis. 2014. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. of Colloid and Interface Science* 430. 108–112.
- [129] Won-Chun Oh, Ming-Liang Chen, Kan Zhang and Feng-Jun Zhang. 2010. The Effect of Thermal and Ultrasonic Treatment on the Formation of Graphene-oxide Nanosheets. *J. of the Korean Physical Society*, 56. 4, 1097–1102
- [130] Hossein Heliand Naghmeh Sattarahmady, 2015. Amperometric Determination of Ascorbic Acid in Pharmaceutical Formulations by a Reduced Graphene Oxide-cobalt Hexacyanoferrate Nanocomposite. *J. Iranian Journal of Pharmaceutical Research* 14 (2): 453-463
- [131] Chunyan Wang, Fucheng Ye, Hongfu Wu, Yong Qian. 2013. Depositing Au Nanoparticles onto Graphene Sheets for Simultaneous Electrochemical Detection Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8. 2440 – 2448
- [132] Goki Eda and Manish Chhowalla. 2010. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *J. Adv. Mater.* 22, 2392–2415
- [133] Wenwen Liu, Congxiang Lu, Xingli Wang, Roland Yingjie Tay, and Beng Kang Tay. 2015. High-Performance Microsupercapacitors Based on Two-Dimensional Graphene/Manganese Dioxide/Silver Nanowire Ternary Hybrid Film. *J. ACS Nano*, 9. 1528–1542
- [134] Chengzhou Zhu, Shaojun Guo, Youxing Fang, and Shaojun Dong. 2010. Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets. *J. ACS NANO* 4. 2429–2437.
- [135] Shu Jun Wang, Yan Geng, Qingbin Zheng, Jang-Kyo Kim. 2010. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *J. Carbon* 48. 1815 – 1823.
- [136] By Goki Eda and Manish Chhowalla. 2010. Chemically Derived Graphene Oxide towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *J. Adv. Mater.* 22, 2392–2415.
- [137] Ming Zhang, Rishi R. Parajuli, Daniel Mastrogiorganni, Boya Dai, Phil Lo, William Cheung, Roman Brukh, Pui Lam Chiu, Tao Zhou, Zhongfan Liu, Eric Garfunkel, and Huixin He. 2010. Production of Graphene Sheets by Direct Dispersion with Aromatic Healing Agents. *J. Small*. 6. 1100-1107.
- [138] D.A. Dinh, K.S. Hui, K.N. Hui, Y.R. Cho, Wei Zhou, Xiaoting Hong, Ho-Hwan Chun. 2014. Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films. *J. Applied Surface Science* 298. 62–67
- [139] Ageliki B. Florou, Mamas I. Prodromidis, Stella M. Tzouwara-Karayanni, Miltiades I. Karayannis. 2000. Fabrication and voltammetric study of lanthanum 2,6-dichlorophenolindophenol chemically modified screen printed electrodes. Application for the determination of ascorbic acid. *J. Analytica Chimica Acta* 423. 107–114.
- [140] Tsung-Hsuan Tsai, Tse-Wei Chen, Shen-Ming Chen. 2010. Selective Electroanalysis of Ascorbic Acid Using a Nickel Hexacyanoferrate and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Hybrid Film Modified Electrode. *J. Electro-analysis*, 22, 14, 1655 – 166 .
- [141] A. Puganova, A.A. Karyakin. 2005. New materials based on nanostructured Prussian blue for development of hydrogen peroxide sensors. *E. J. Sensors and Actuators B* 109. 167–170.

- [142] Dilek Kul a,b, M.Emilia Ghica, Rasa Pauliukaite, Christopher M. A. Brett. 2013. A novel amperometric sensor for ascorbic acid based on poly (Nileblue A) and functionalized multi-walled carbon nano tube modified electrodes. *J. Talanta* 111.76–84
- [143] Hamed Akbari Khorami, Juan F. Botero-Cadavid, Peter Wild, Ned Djilali. 2014. Spectroscopic detection of Hydrogen peroxide with an optical fiber probe using chemically deposited Prussian blue. *J. Electrochimica Acta* 115.416–424
- [144] -G.M. Brown G. A. Hope. 1995. In-situ spectroscopic evidence for the adsorption of SO_2-4 ions at a copper electrode in sulfuric acid solution. *J. of Electroanalytical Chemistry*. 382, 179-182
- [145] -C. Matsubara, N. Kawamoto, K. Takamura., 1992, Oxo[5, 10, 15, 20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato]titanium(IV): an ultra-high sensitivity spectro photometric reagent for hydrogen peroxide. *J. Analyst* 117-1781–1784.
- [146] -E.C. Hurdis, H. Romeyn Jr., Romeyn. 1954, Accuracy of Determination of Hydrogen Peroxide by Cerate Oxidimetry. *J. Anal. Chem.*, 26 (2), 320–325
- [147] J.A. Cox, R.K. Jaworski, 1989. Voltammetric reduction and determination of hydrogen peroxide at an electrode modified with a film containing palladium and iridium, *J. Anal. Chem.* 61. 2176–2178.
- [148] Z. Taha, J. Wang, 1991. Electroanalysis and flow detection at a glassy carbon electrode modified with a thin film of oxymanganese species. *J. Electroanalysis* 3.215.
- [149] S.B. Khoo, M.G.S. Yap, Y.L. Huang, S. Guo, 1997. Electrocatalytic oxidation of H_2O_2 at an oxycobalt film modified glassy carbon electrode for fermentation monitoring, *J. Anal. Chim. Acta* 351.133–142
- [150] Kuei-Sheng Tseng, Lin-Chi Chen, Kuo-Chuan Ho. 2005. Amperometric detection of hydrogen peroxide at a Prussian Blue-modified FTO electrode. *J. Sensors and Actuators B*. 108.738–745.
- [151] Rasa Pauliukaite Mariana Emilia Ghica Christopher M. A. Brett. 2005. A new, improved sensor for ascorbate determination at copper hexacyanoferrate modified carbon film electrodes. *J. Anal Bioanal Chem.* 381: 972–978.
- [152] Ageliki B. Florou, Mamas I. Prodromidis, Miltiades I. Karayannis, Stella M. Tzouwara-Karayanni. 2000. Flow electrochemical determination of ascorbic acid in real samples using a glassy carbon electrode modified with a cellulose acetate film bearing 2,6-dichlorophenolindophenol. *J. Analytica Chimica Acta* 409.113–121.
- [153] Codruța Cofan, and Ciprian Radovan. 2008. Simultaneous Chronoamperometric Sensing of Ascorbic Acid and Acetaminophen at a Boron-Doped Diamond Electrode. *J. Sensors* .8, 3952-3969.
- [154] I.L. Mattos, F. Padilla, J. H. Zagal, E.H.L. Falcao And R. Segura. 2011. Screen-Printed Electrode Modified With Silver Hexacyanoferrate-Nafion® For Ascorbic Acid Determination. *J. Chil. Chem.* 56. 803-807
- [155] Mohammad Mazloum- Ardakani, Rezvan Arazi, Hossein Naeimi. 2010. Preparation of TiO_2 Nanoparticles/2,2'-(1,3-propanediylbis(nitrilo-ethylidene))bis-Hydro-quinone Carbon Paste Electrode and Its Application for Simultaneous Sensing of Trace Amounts of Ascorbic acid, Uric acid and Folic acid *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 1773 – 1785.
- [156] Qijin Chi, Shaojun Dong. 1995. Amperometric biosensors based on the immobilization of oxidases in a Prussian blue film by electrochemical codeposition. *J. Analytica Chimica Acta* 310.429-436.
- [157] Juozas Kulys and Robert Stupak. 2008. Glucose Biosensor Based on Chitosan-Gold and Prussian Blue-Gold Nanoparticles. *J. The Open Nanoscience* 2, 34-38
- [158] Constantinos G. Tsiafoulis a, Pantelis N. Trikalitis b, Mamas I. Prodromidis. 2005. Synthesis, characterization and performance of vanadium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H_2O_2 . *J. Electrochemistry Communications* 7.1398–140
- [159] Lidia Varvari And Ionel Cătălin Popescu. 2010. New Method For Antioxidant Activity Evaluation Using A H_2O_2 Amperometric Sensor. *J. Rev. Roum. Chim* 55, 851-857.
- [160] P. Prabhu & R. Suresh Babu & S. Sriman Narayanan. 2014. Synergetic effect of Prussian blue film with gold nanoparticle graphite-wax composite electrode for the enzyme-free ultrasensitive hydrogen peroxide sensor. *J Solid State Electrochem* .18:883–891.

- [161] F. Ricci a, A. Amine b, G. Palleschi a, D. Moscone.2003. Prussian Blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability, *J. Biosensors and Bioelectronics* 18 .165- 174.
- [162] O'Halloran MP1, Pravda M, Guilbault GG.2001. Prussian Blue bulk modified screen-printed electrodes for H₂O₂ detection and for biosensors. *J. Talanta*. 13; 55(3):605-11.
- [163] D. Moscone, D. D'Ottavi, D. Compagnone, and G. Palleschi.2001.Construction and Analytical Characterization of Prussian Blue-Based Carbon Paste Electrodes and Their Assembly as Oxidase Enzyme Sensors. *J. Anal. Chem.*73, 2529-2535
- [164] By Jian Li, Jian-Ding Qiu, Jing-Juan Xu, Hong-Yuan Chen, and Xing-Hua Xia .2007.The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/ Poly(4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing. *J. Adv. Funct. Mater.*17, 1574–1580.
- [165] Y. Xiao, H.-X. Ju, H.-Y. Chen.1999. A reagentless hydrogen peroxide sensor based on incorporation of horseradish peroxidase in poly (thionine) lm on a monolayer modified electrode.*J. Analytica Chimica Acta* 391. 299-306
- [166] Andrzej Ernst, Oktawian Makowski, Barbara Kowalewska, Krzysztof Miecznikowski, Pawel J. Kulesza.2007. Hybrid bioelectrocatalyst for hydrogen peroxide reduction: Immobilization of enzyme within organic–inorganic film of structured Prussian blue and PEDOT. *J. Bioelectro-chemistry* 71.23–28.
- [167] Stefano Cinti, Fabiana Arduini, Danila Moscone, Giuseppe Palleschi and Anthony.2014. Development of a Hydrogen Peroxide Sensor Based on Screen-Printed Electrodes Modified with Inkjet-Printed Prussian Blue Nano-particles. *J. Killard. Sensors*.14, 14222-14234
- [168] Yi Xiao, Huang-Xian Ju, Hong-Yuan Chen.1999. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase-labeled Au colloids immobilized on gold electrode surface by cysteamine monolayer.*J. Analytica Chimica Acta* 391.73-82
- [169]Lee, H.; Kim, Y.-I.; Park, J.-K.; Choi, J. W.2012. Sodium Zinc Hexacyano-ferrate With a Well-Defined Open Framework as a Positive Electrode for Sodium Ion Batteries.*J. Chem Commun.*48, 8416– 8418.
- [170] Pasta, M.; Wessells, C. D.; Liu, N.; Nelson, J.; Mcdowell, M. T.; Huggins, R. A.; Toney, M. F.; Cui, Y.2014. Full Open-Framework Batteries For Stationary Energy Storage. *J. Nat. Commun.* 5, 3007.
- [171] Lee, H.-W.; Wang, R. Y.; Pasta, M.; Woo Lee, S.; Liu, N.; Cui, Y. 2014. Manganese Hexacyano manganate Open Framework as a High- Capacity Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries. *J. Nat. Commun.* 5, 5280.
- [172] You, Y.; Yu, X.; Yin, Y.; Nam, K.-W.; Guo, Y.-G.2015. Sodium Iron Hexacyano ferrate With High Na Content As A Na-Rich Cathode Material For Na-Ion Batteries. *J.Nano Res.* 8, 117–128.
- [172] Nie, P.; Shen, L.; Luo, H.; Ding, B.; Xu, G.; Wang, J.;2014. Zhang, X. Prussian Blue Analogues: A New Class Of Anode Materials For Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2, 5852–5857.
- [173] C.D. Wessells, S. V. Peddada, M. T. Mcdowell, R. A. Huggins, Y. Cui.2012. The Effect Of Insertion Species On Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.* 159. 98-103.
- [174] Jia, Z.; Wang, B.; Wang, Y.2015. Copper Hexacyanoferrate With A Well-Defined Open Framework As A Positive Electrode For Aqueous Zinc Ion Batteries. *Mater.J. Chem. Phys.* 149.150, 601.606.
- [175] Zhang, L.; Chen, L.; Zhou, X.; Liu, Z. 2015. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System.*J. Adv. Energy Mater.*5, 1400930
- [176] Liu, S.; Pan, G. L.; Li, G. R.; Gao, X. P. 2015. Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles As Cathode Material For Aqueous Al-Ion Batteries. *J. Mater Chem.* 3, 959-962.
- [177] Wang, R. Y.; Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y. 2013. Highly Reversible Open Framework Nanoscale Electrodes For Divalent Ion Batteries.*J. Nano Lett.* 13, 5748.5752.
- [178] Neal Kuperman, Prasanna Padigi, Gary Goncher, David Evans, Joseph Thiebes, Raj Solanki.2017. High Performance Prussian Blue Cathode For Nonaqueous Ca-Ionintercalation Battery .*J. Of Power Sources* 342.414-418.

- [179] Xianyong Wu, Chenghao Wu, Congxiao Wei, Ling Hu, Jiangfeng Qian, Yuliang Cao, Xinping Ai, Jiulin Wang, And Hanxi Yang. 2016. Highly Crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ With Suppressed Lattice Defects As Superior Cathode Material For Sodium-Ion Batteries. *J. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (8), pp 5393–5399
- [180] Zhen Liu, Giridhar Pulletikurthi, And Frank Endres. 2016. A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery With A Bio-Ionic Liquid–Water Mixture As Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 12158–12164
- [181] Xianyong Wu, Yang Luo, Mengying Sun, Jiangfeng Qian, Yuliang Cao, Xinping Ai, Hanxi Yang. 2015. Low Defect Prussian Blue Nanocubes As High Capacity And long life cathodes for aqueous Na-Ion Batteries. *J. Nano Energy*. 117–123.
- [182] Zulpiya Shadike, Ding-Ren Shia, Tian-Wanga, Ming-Hui Cao, Shi-Feng Yang, Jian Chen, Zheng-Wen Fu. 2017. Long Life And High-Rate Berlin Green $\text{Fe}(\text{CN})_6$ Cathode Material For Non-Aqueous Potassium-Ion Battery. *J. Journal of Materials Chemistry A*, 5, 6393–6398
- [183] Tanya Gupta, Andrew Kim, Satyajit Phadke, Shaurjo Biswas, Thao Luong, Benjamin J. Hertzberg, Mylad Chamoun, Kenneth Evans-Lutterodt, Daniel A. Steingart. 2016. Improving The Cycle Life Of A High-Rate, High-Potential Aqueous Dualion Battery Using Hyper-Dendritic Zinc And Copper Hexacyanoferrate. *J. Of Power Sources* 305. 22–29
- [184] Xianyong Wu, Mengying Sun, Simin Guo, Jiangfeng Qian, Yong Liu, Yuliang Cao, Xinping Ai And Hanxi Yang. 2015. Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals With High Capacity And Superior Cyclability For Aqueous Sodium Ion Batteries. *J. Chem Nano Mat* 1. 188–193.
- [185] M. Jayalakshmi, F. Scholz. 2000. Performance Characteristics Of Zinc Hexacyanoferrate/Prussian Blue And Copper Hexacyanoferrate/Prussian Blue Solid State Secondary Cells. *J. of Power Sources* 91. 217–223.
- [186] Colin D. Wessells, Sandeep V. Peddada, Robert A. Huggins, And Yi Cui. 2011. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium And Potassium Ion Batteries. *J. Nano Lett.* 11, 5421–5425.
- [187] Ya You, Xing-Long Wu, Ya-Xia Yin And Yu-Guo Guo. 2014. High-Quality Prussian Blue Crystals As Superior Cathode Materials For Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *J. Energy Environ. Sci.*, 7, 1643.
- [188] Yueying Peng, Bing Li, Yunhui Wang, Xinyi He, Jianxing Huang, And Jinbao Zhao. 2017. Prussian Blue: A Potential Material To Improve The Electrochemical Performance Of Lithium–Sulfur Batteries. *J. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (5), 4397–4403.
- [189] Tomohiro Tojo, Yosuke Sugiura, Ryoji Inada, Yoji Sakurai. 2016. Reversible Calcium Ion Batteries Using A Dehydrated Prussian Blue Analogue Cathode. *J. Electrochimica Acta* 207. 22–27
- [190] Neal Kuperman, Prasanna Padigi, Gary Goncher, David Evans, Joseph Thiebes, Raj Solanki. 2017. High Performance Prussian Blue Cathode For Nonaqueous Ca-Ion Intercalation Battery. *J. Of Power Sources* 342 414–418.
- [191] Albert L. Lipson, Sang-Don Han, Soojeong Kim, Baofei Pan, Niya Sa, Chen Liao, Timothy T. Fister, Anthony K. Burrell, John T. Vaughey, Brian J. Ingram. 2016. Nickel hexacyanoferrate, a versatile intercalation host for divalent ions from Nonaqueous electrolytes. *J. of Power Sources* 325 646–652
- [192] Nerine J. Cherepy, Greg P. Smestad, Michael Grätzel, Jin Z. Zhang. 1997 "Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO_2 Nanocrystalline Electrode" *J. Phys. Chem. B*, 101, 9342–9351.
- [193] Zhihui Jiao, Jun Ling Song, Xiao Wei Sun, Xue Wei Liu, Jin Min Wang, Lin Ke, Hilmi Volkan Demir. 2012. A fast-switching light-writable and electric-erasable negative photoelectrochromic cell based on Prussian blue films. *J. Solar Energy Materials and Solar Cells*. 98, 154–160
- [194] LI Bin, WANG Liduo, ZHANG Deqiang & QIU Yong, 2004. Preparation and characterization of compact TiO_2 film used in Grätzel solar cells, *J. Chinese Science Bulletin* 49. 2 123–127.

[195] Moon-Sung Kang, Jong Hak Kim, Jongok Won,§ and Yong Soo Kang,2007. Oligomer Approaches for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Employing Polymer. Electrolytes, J. Phys. Chem. C .111, 5222-5228