

تحضير فلم نانوي مركب من أكسيد الغرافين وأزرق بروسيا بطريقة طبقة فطبة والتحري عن خواصه السعوية

لجين رياض المؤذن¹ أيمن ناظم المصري² حسن جمعة كلاوي³

¹ طالب دكتوراه في قسم الكيمياء-كلية العلوم - جامعة دمشق

Lujain.moazeen@damascusuniversity.edu.sy

² استاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

Ayman.massri@damascusuniversity.edu.sy

³ استاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق. HKellawi@damascusuniversity.edu.sy

الملخص:

حُضر فلم نانوي متعدد الطبقات -ثمان طبقات - من تركيبة نانوية من أكسيد الغرافين وأزرق بروسيا بطريقة طبقة فطبة. جرى مراقبة نمو الطبقات بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، ودرست أصفرة الفلم بمطيافية الأشعة تحت الحمراء، وشُخص شكل الفلم سطحياً بمجهر القوة الذري. دُرست خواص الفلم الكهركيميائية والسعوية بالقياس الفولطاً أمبيرومتري الحلقي وبتقانة الشحن/التفريغ الغلفاني، كما دُرست مقاومة الفاصل الكترود/كهرليت الكهربيائية بتسجيل أطيايف المعاوقة الكهركيميائية. أظهر التحري امتلاك الفلم المحضر سلوكاً كهركيميائياً مختلطاً بين البطاريات والمكثفات الفائقة يدعى البطارية السعوية (كابتري Capattery). حيث بلغت سعة الفلم المحضر الكهربيائية النوعية 254.4F/g بتطبيق تيار كثافته 1A/g بثبات فائق بلغ 98.1% بعد تدويره (1000) دورة.

تاريخ الإيداع: 2024/05/29

تاريخ القبول: 2024/08/25



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

الكلمات المفتاحية: فلم متعدد الطبقات - أزرق بروسيا - أكسيد الغرافين- تركيبة نانوية - طبقة فطبة - بطارية سعوية (كابتري).

Preparation of nanocomposite film of graphene oxide and Prussian blue via layer-by-layer assembly and investigation of capacitive properties

Lujain Read Moazeen¹ Ayman Nazem.Massri² Hassan Jomaa.Killawi³

¹Ph.D. student at Department of Chemistry- Faculty of Science- Damascus university- lujain.moazeen@damascusuniversity.edu.sy

²Associate Prof, at Department of Chemistry- Faculty of Science- Damascus university- ayman.massri@damascusuniversity.edu.sy

³Prof, at Department of Chemistry- Faculty of Science- Damascus university- H.Kellawi@damascusuniversity.edu.sy

Abstract

A multilayer -up to eight- nanocomposite film of Graphene Oxide and Prussian Blue was prepared in a layer-by-layer assembly. The development of layers was monitored via UV-Vis spectrometry and the film's structure was studied with the Fourier-transform infrared spectroscopy and the morphology of the film was characterized by atomic force microscope.

The electrochemical performance and specific capacity of the film was studied in cyclic voltammetry, and Galvanic charging/discharge technics. The resistance of the electrode /electrolyte interface was studied by electrochemical impedance spectroscopy.

The electrochemical analysis confirmed that the multi-layer by layer film illustrated mixed behavior batteries and capacity called "CAPATTERY". And much-improved specific capacitance of 254.4 F/g at 1A/g current density and superior stability of 98.1% of its initial value after 1000 cycles.

Received: 29/05/2024

Accepted: 25/08/2024



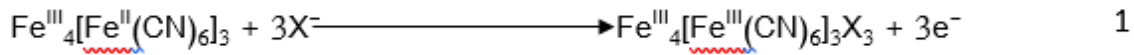
Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

Keywords: Multilayer, Prussian Blue, Graphene Oxide, nanocomposite, layer by layer, Capattery.

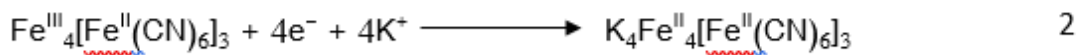
1-المقدمة:

تشمل أجهزة تخزين الطاقة الشائعة: المكثفات الفائقة والبطاريات. تتميز المكثفات الفائقة بكثافة طاقة مرتفعة وطول عمر مديد مما أهلها لتتال اهتمام الباحثين في لعب دور واعد في حل مشكلات الطاقة بدلاً عن الوقود الأحفوري وما يسببه من تغيرات مناخية[1].

تقسم آليات تخزين الطاقة في المكثفات الفائقة إلى نوعين: مكثفات الطبقة المزدوجة الكهروكيميائية (EDLCs)، التي تخزن الطاقة عن طريق امتزاز/انتزاز الأيونات فيزيائياً في الفواصل بتفاعلات غير فارادائية. حيث لا بد من تميزها بمواد مسامية ومساحة سطحية مرتفعة وناقلية كهربائية جيدة، ولعل أبرزها الغرافين (G) أحد أشهر المواد الشائعة المستخدمة في هذا النوع، يعرف الغرافين على أنه شبكة/طبقة مستوية من ذرات الكربون ذات التهجين SP^2 كخلايا النحل أو شبك الدجاج ثخانتها ثخانة الذرة[2]. يعتبر الغرافين المادة الأمثل لهذا الاستخدام لما له من مزايا فائقة كمساحة سطحية نوعية كبيرة، وناقلية كهربائية مرتفعة وحركة سهلة لحاملات الشحنة، وقوة ميكانيكية مرتفعة مع مرونة متأصلة[3]. أما المكثفات الكاذبة فهي تخزن الطاقة في تفاعلات فارادائية أكسدة-إرجاع لمراكز فعالة، فينبغي أن تتميز موادها بمراكز فعالة تدخل في تفاعلات أكسدة-إرجاع عكوسة وثبات كيميائي تحت وطأة الشحن والتفريغ المتكرر الذي يؤدي لانتقال الكتروني لأكسديتها وإرجاعها[4]. استخدمت في هذا النوع كثير من البوليميرات الناقلة والمعقدات الكيميائية كأزرق بروسيا (PB) الذي يعد مركب مختلط التكافؤ له الأصفرة $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ مكعب مركزي الوجوه مع طول حرف البلورة $10.2A^0$ ، حوافه عبارة عن جسوراً من $-C \equiv N-$ ، حيث Fe^{+3} في مرتبطة مع N في حالة السبين المرتفع بالتناوب مع Fe^{+2} المرتبطة مع C في حالة السبين المنخفض[5]. يتأكسد (PB) أزرق بروسيا إلى شكله أصفر بروسيا (PY) بخسارة ثلاث الكترونات حسب المعادلة 1. ويُرجع (PB) إلى ملح إيفريت عديم اللون المسمى أبيض بروسيا (PW) كما في المعادلة 2.



أزرق بروسيا (PB) . أصفر بروسيا (PY).



أزرق بروسيا (PB) . أبيض بروسيا (PW).

ترافق أكسدة-إرجاع أزرق بروسيا انتقالاً للإلكترون الذي يرافقه إدخال/إخراج للأيونات المصاحبة من الكهليليت للحفاظ على تعادل الشحنة في الإلكترود[6].

تكاد تندر الأعمال المرجعية العلمية التي استطاعت تركيب المادتين (الغرافين وأزرق بروسيا) كإلكترودات تخزين الطاقة، يوضح الجدول التالي أمثلة عنها:

الشكل (1): خواص تركيبية الغرافين وأزرق بروسيا في الادبيات

المرجع	الخواص السعوية	الإلكترود	التركيبية
[7]	165 mAh g ⁻¹ at 20 mA g ⁻¹ 78.8% 10,000	مادة كئود	PB/GO
[8]	719 mA h g ⁻¹ at 1C 100	مادة كئود	PB/rGO
[9]	120 mA h g ⁻¹ at 173.7 mA g ⁻¹ 95.50%	مادة كئود تشحن ذاتياً	rGO/PB
[10]	428Fg ⁻¹	كمكثفة	G/PB
[11]	286 F g ⁻¹	كمكثفة	PB/rGO
[3]	251.6 F g ⁻¹ 92% 1000	كمكثفة	PB/rGO

استطعنا في هذا العمل تنفيذ التركيب النانوي الفعال بالاعتماد على أكسيد الغرافين وعلى أحد أشكال أزرق بروسيا المؤكسد بالكامل، أصفر بروسيا، بطريقة طبقة تلو الأخرى.

حيث قدمنا فلماً مزدوجاً متعدد الطبقات بغمس الكترود زجاج ITO في معلق GO ثم غمس في محلول أصفر بروسيا 30s في كل محلول. نحصل بذلك على فلم مزدوج رقيق سمي ITO/GO₁/PB₁. كررت العملية حتى الوصول للطبقة المزدوجة الثامنة ITO/GO₈/PB₈. كما في الترسمة الشكل (1).

2-القسم التجريبي:

المواد والكواشف الكيميائية:

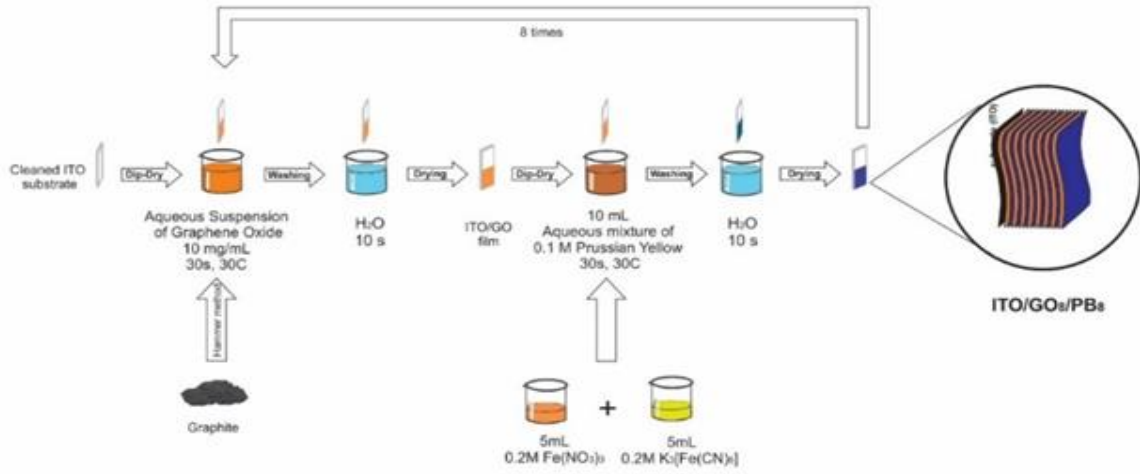
زجاج ITO من (zhang guo shujin) mm (40×6×1.1) وبمقاومة (40Ω/cm)، غرافيت (sigma<20micron)، حمض الكبريت (Merck)، برمنغنات البوتاسيوم (Avonchem)، نترات الصوديوم (Reidel)، ماء أكسجيني 33%، (Panreac)، هدر كسيد الأمونيوم (Merck) نترات الحديد الثلاثي (Avonchem)، فري سيانيد الحديد الثلاثي (Reidel)، أكسيد الألمنيوم (Panreac)، كلوريد البوتاسيوم (Merck)، إيثانول (Merck).

التوصيفات:

مُح طيف تحت الأحمر للفلم GO/PB في المجال cm^{-1} (400-4000) بمطياف (FTIR) صنع (Shimadzu IR Spirit) و مسح الطيف المرئي-فوق البنفسجي (200-800)nm بمطياف (SINCO-S3100) صورت الأفلام بمجهر القوة الذري (Nanosurf- Easyscan 2). نُفذت القياسات الكهركيميائية في خلية ثلاثية الإلكترودات: الإلكترود العامل ركازة ITO المعدل بالتركيبية الثنائية GO/PB. والإلكترود المساعد: سلك البلاتين، والإلكترود القياسي: الكترود الفضة/كلوريد الفضة المعياري. جُهِز الإلكترود العامل بحمولة (0.5-1) mg من المادة على شكل فلم وبمساحة cm^2 (0.8). اجريت القياسات الفولطاً أمبيرومتريّة الحلقية (CV) وقياسات الشحن والتفريغ الغلفاني (CDG) وقياسات المعاوقة الكهركيميائية (EIS) بمحطة (IVIUMSTAT. XR) في درجة حرارة المختبر في كهليلت مائي من 0.1 M KCl. اجريت القياسات الفولطاً أمبيرومتري الحلقية في المجال (0.75 -0.35) عند سرعات مسح مختلفة (5-200) mV/s وسجلت قياسات الشحن والتفريغ الغلفاني عند كثافات تيار (0.3-10) A/g واجريت قياسات المعاوقة الكهركيميائية في كهليلت (0.1 M KCl) عند ترددات (100 kHz-100 MHz) عند كمون الدارة المفتوحة بمطال (1mV).

تحضير فلم نانوي مركب من ITO/ GO/PB:

حضر أكسيد الغرافين بطريقة همر المعدلة [12]. غُمس الكترود ITO المجفف والنظيف في معلق GO الطازج ذو التركيز 10mg/mL مدة 30s. يكسب الإلكترود طبقة رقيقة من أكسيد الغرافين ويسمى ITO/GO₁. ثم غمس الإلكترود 30s في محلول مائي طازج من أصفر بروسيا المحضر بمزج حجمين متساويين 5mL من 0.2M Fe(NO₃)₃ و 5mL من 0.2M K₃[Fe(CN)₆] المضبوط pH=2 بمحلول HNO₃ المدد، للحصول على فلم مركب من ITO/GO₁/PB₁. يُغسل الفلم بعد كل مرحلة غمس بغمسه في الماء المقطر لمدة 10 ثوانٍ. ثم يجفف في درجة حرارة المخبر. كررت العمليات بأكملها حتى ثمان دورات للحصول على طبقات متعددة من ثمان طبقات رقيقة ؛ ITO/GO₈/PB₈ كما هو موضح في الشكل (1):

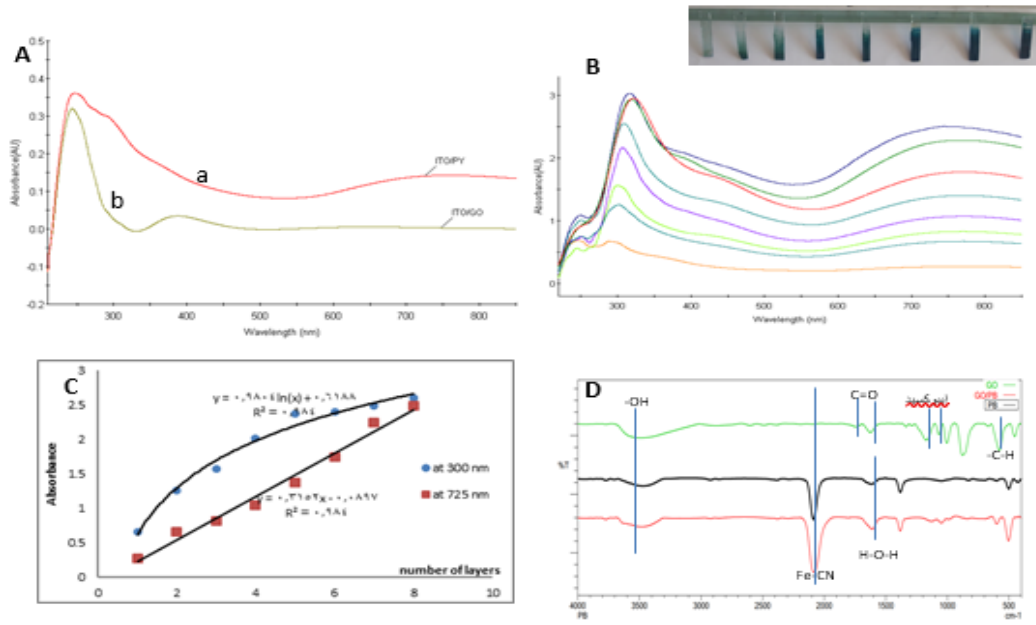


الشكل (1): ترسيمة توضح طريقة تحضير فلم متعدد الطبقات ITO/GO/PB.

3-النتائج والمناقشة:

1.2.3. دراسة بنية وشكل الفلم النانوي المركب ITO/GO/PB :

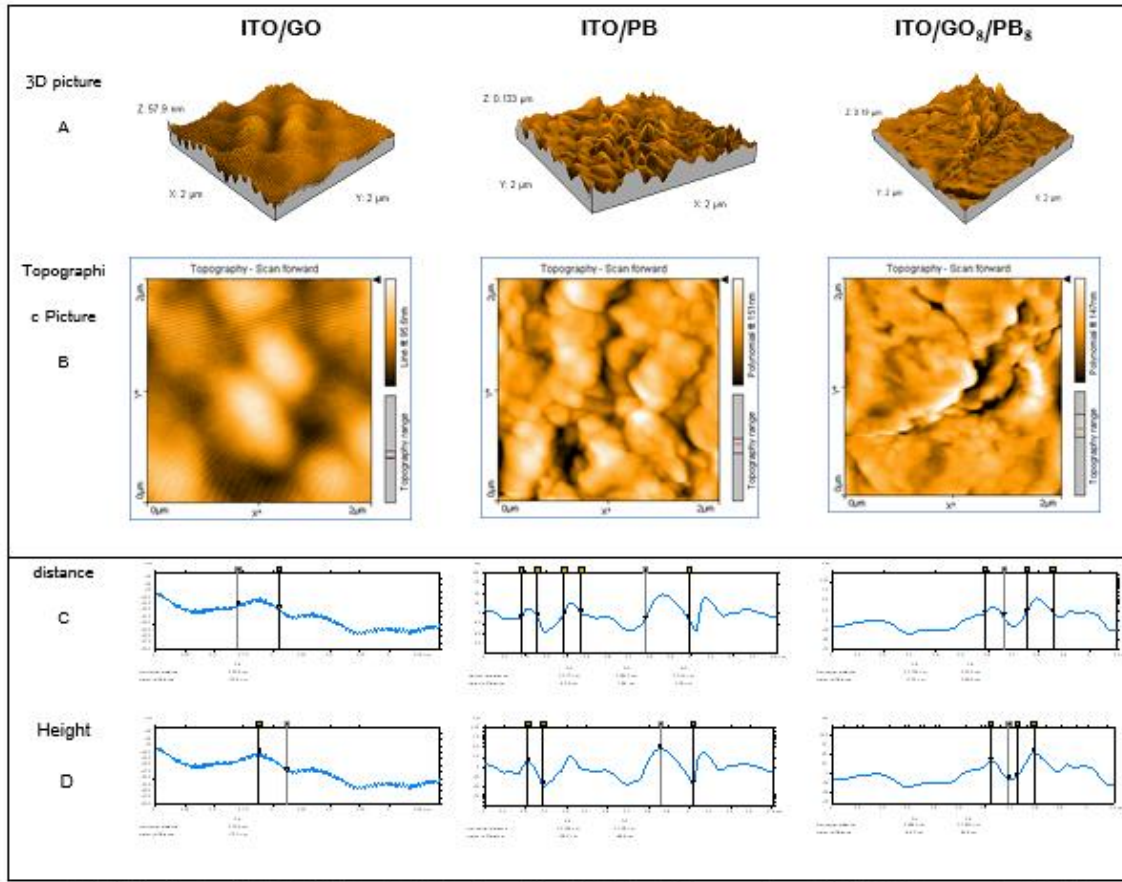
ضُبط عدد طبقات الفلم المرسب على ركازة ITO بالقياس الطيفي Uv-Vis في المجال (200-850)nm كما الشكل (A-2). تعود قمة الامتصاص العريضة عند 725 nm في طيف فيلم (a) ITO/PY إلى قمة انتقال شحنة حالة التكافؤ $Fe^{II}-CN-Fe^{III}$ [13]. وكتف الامتصاص عند 375 nm دليل على أن الفيلم المرسب كان أصفر بروسيا [14]. كما نلاحظ من الشكل (A-2) قمة امتصاص عن 240 nm وكتف عند 400nm التي تعود إلى GO النمطي مع انزياح نحو الأحمر بسبب القياس في الصلب في طيف ITO/GO (b). يوضح الشكل (2-B) نمو الأفلام الرقيقة ITO/GO₁₋₈/PB₁₋₈ على ITO يحتوي كل طيف فيلم على قمتين واضحتين لنمو الامتصاص عند (725-300) nm التي تعود بشكل أساسي لامتصاص أزرق بروسيا في التركيبة. يزداد تدريجياً امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لهاتين القمتين الشكل (B-2) مع عدد الطبقات، مما يوضح الترسيب الناجح للأفلام المتعددة طبقة فطبقة LBL (ITO/GO/PB). تشير العلاقة بين امتصاص الأفلام عند (300,725) nm بدلالة عدد طبقات ITO/GO/PB إلى اختلاف نمو الأفلام مع زيادة عدد الطبقات المركبة الشكل (2-C).



الشكل (2) : A - أطياف امتصاص UV-Vis لأفلام ITO/PY و ITO/GO. B- امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من ITO/GO₁₋₈/PB₁₋₈ لنمو الأفلام (من 1 إلى 8 أفلام) على ركائز ITO. C- أطياف امتصاص ITO/GO₁₋₈/PB₁₋₈ عند الطول الموجي 300 و 725 بدلالة عدد الطبقات. D- أطياف FT-IR لـ PB₈ و ITO/GO₈/PB₈

لتحري التركيب الكيميائي للفيلم ITO/GO₈/PB₈ سجلت أطياف FTIR للأفلام PB و GO و GO₈/PB₈ كما في الشكل (2-D). يمكن ملاحظة أن طيف PB الصرف (الطيف الأسود) يظهر عصابة شديدة عند 2090 cm^{-1} التي تُنسب إلى امتطاط زمرة CN في Fe-CN. والتي تلاحظ أيضاً في طيف GO₈/PB₈. بالإضافة إلى ذلك، تعزى عصابتي الامتصاص عند cm^{-1} 3415 و 1610 إلى التمدد O-H وثنائي H-O-H، على التوالي، مما يشير إلى وجود الماء المرتبط في العينات. كما يلاحظ من طيف GO في الشكل (2-D) (الطيف الأخضر) وجود امتصاص قوي وعريض عند 3370 cm^{-1} يعود لزمرة الهيدروكسيل الكحولية. كما تعزى عصابتي $1568-1710 \text{ cm}^{-1}$ لزمرة الكربونيل (C=O) وعصابة 1450 cm^{-1} تعود لزمرة (C-O) كما يلاحظ عصابتي امتصاص عند $1120-1068 \text{ cm}^{-1}$ تعودان للإيبوكسيد. وعصابات امتصاص عند $630-2840$ (2910 cm^{-1} التي توافق امتطاط زمرة (C-H) [15]).

لدراسة شكل سطح الفلم المحضر: أجريت دراسة مقارنة باستخدام مجهر القوة الذرية AFM للأفلام ITO/PB و ITO/GO والفلم المركب ITO/GO₈/PB₈. تفاوت حجم الحبوب الفعلي وتوزيعها بشكل ملحوظ كما أوضحت الصورة ثلاثية الأبعاد في الشكل (A-3). وبامتداد أفقي بلغ 124 nm و 385 nm و 88 nm و خشونة الأفلام قاربت 73.6 nm و 73 nm و 66 nm على الترتيب كما أظهر الشكل (C-D-3). أظهر الفلم متعددة الطبقات ITO/GO₈/PB₈ زيادة خشونة وتناقص قيم الامتداد الأفقي مقارنة مع الأفلام الفردية ITO/PB و ITO/GO



الشكل (3): A - صور AFM ثلاثية البعد. B- صور AFM طوبغرافية C- مقطع عرضي لامتداد المواد أفقياً. D- المقطع العرضي لشخانة المواد. للأفلام ITO/PB و ITO/GO و ITO/GO₈/PB₈.

2.2.3. دراسة الأداء الكهروكيميائي للفلم النانوي المركب ITO/GO/PB :

مُسحت المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية الحلقية في مجال الكمون ($-0.35 \leftrightarrow 1.35V$) لتقييم الأداء الكهروكيميائي للأفلام المركبة النانوية المحضرة في الخلية ثلاثية الإلكترودات: Ag/AgCl الكترودها القياسي وسلك البلاتين Pt الاكترود المساعد وITO/التركيبة، الإلكترود العامل. في كهرييت 0.1M KCl بسرعة مسح 50 mV/s.

تشير المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية في الشكل (4-A) - من الداخل للخارج - إلى الأفلام ITO/GO₂/PB₂ و ITO/GO₁/PB₁ و ITO/GO₃/PB₃ والشكل (4-B) المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية للأفلام ITO/GO₄/PB₄ و ITO/GO₅/PB₅ و ITO/GO₆/PB₆ و ITO/GO₇/PB₇ و ITO/GO₈/PB₈. حيث يلاحظ تحول الشكل الفولطاً أمبيرومتري من الشكل الفارادائي، سلوك البطارية في الشكل الاول (4-A) ذو القمم الحادة إلى الشكل الهجين الفارادائي وغير الفارادائي / سلوك البطارية السعوية في الشكل الثاني (4-B) ذو القمم العريضة.

تتضح السعة العظمى المنحني الفولطاً أمبيرومتري الحلقية لفلم ITO/GO₈/PB₈ من المساحة المغلقة في الشكل مقارنة مع الأفلام الأخرى إشارة إلى السعة الكهربائية الأكبر. يتميز شكل المنحني الفولطاً أمبيرومتري بزوجين من القمم عند حوالي $A_1/C_1 \approx 0.25/0.11 V$ و $A_2/C_2 \approx 0.95/0.80 V$ إشارة إلى عمليات أكسدة وإرجاع عكوسة معتبرة وفائقة لتحويلات أبيض بروسيا إلى أزرق بروسيا وأزرق بروسيا إلى أصفر بروسيا على الترتيب.

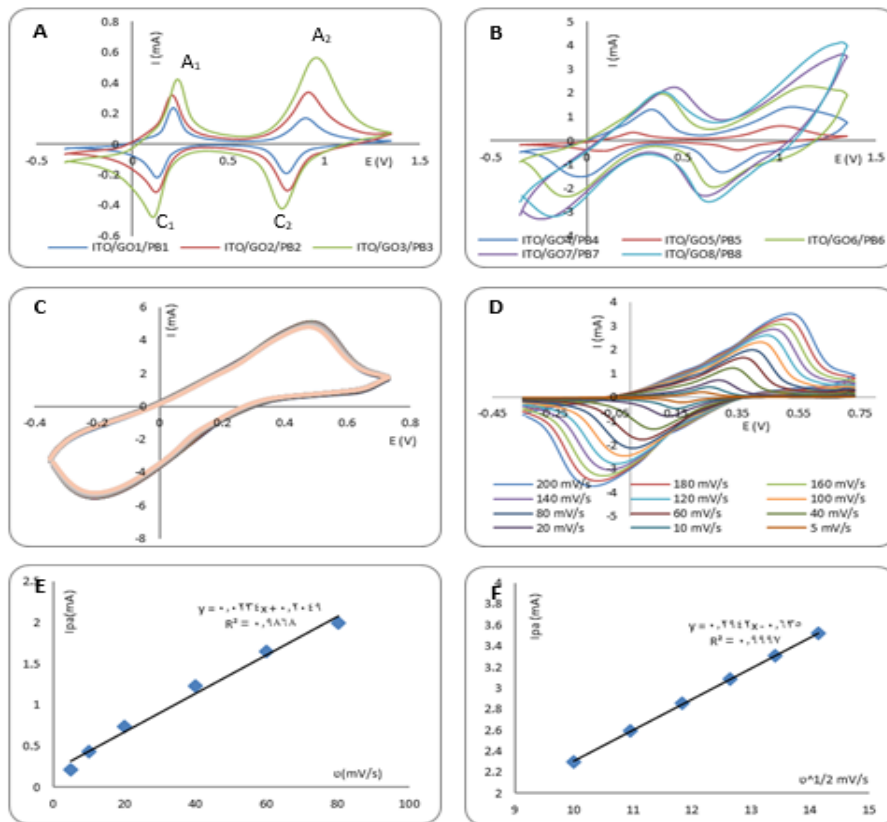
للتحقق من ثبات الفلم اقتصر التطبيق الفعال للفلم المركب ضمن النافذة الكمونية ($-0.35 \leftrightarrow 0.75V$) بسرعة مسح 50 mV/s ودرس ثبات الفلم تجاه التدوير المطول حتى 1000 دورة كما في الشكل (4-C)

أظهر الفلم متعدد الطبقات ITO/GO₈/PB₈ ثباتاً جيداً تجاه التدوير الفولطاً أمبيرومترية طويل الأمد مع احتفاظه بسعة 98.1% من سعته الأصلية بعد تدويره 1000 دورة. إذ يحمل أكسيد الغرافين بلورات أزرق بروسيا النانوية كهيكل يحفظ مراكز الأكسدة والإرجاع ميكانيكياً الذي يحول من ترددي مكونات الفلم وتساهم هذه المادة - أكسيد الغرافين - في نقل الشحنات وتزويد من تجوال الإلكترون.

حسبت السعة النوعية (C_{sp}) للفلم من الشكل (4-C) بالمعادلة: [16] $C_{sp} = \frac{Q}{m \cdot s \cdot \Delta V}$ حيث Q الشحنة الكهربائية في الفلم وهي المساحة المحصورة في المنحني الفولطاً أمبيرومترية واحدتها (AV). و s سرعة المسح الكموني وهي $0.05 V/s$. ΔV هي نافذة الكمون واحدتها (V). m كتلة المادة الفعالة واحدتها (g). فكانت القيمة المحسوبة تساوي $181.7 F/g$.

يظهر الشكل (4-D) المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية للفلم المتعدد ITO/GO₈/PB₈ جراء تغيير سرعة المسح الكموني من 5 حتى $200 mV/s$. يلاحظ ثبات شكل المنحنيات العام في سرعات المسح الأقل من $100 mV/s$ إشارة إلى سلوك سعوي جيد ومعدل مقدر مرتفع وعكوسية ممتازة. يعود ذلك لانتشار كتيون الكهرليت K^+ في السطح الخارجي للفلم عند سرعات المسح المرتفعة ويتاح لها فرصة الاختراق عند سرعة المسح الأبطأ [17].

يفيد تمثيل قيم تيار القمة الانودية بدلالة سرعة المسح (mV/s) و بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح (mV/s)^{-1/2} في دراسة حركية عمليات الشحن والتفريغ كما في الشكلين (4-E) و (4-F). بمقارنة معامل التحديد r^2 في كلا التمثيلين يلاحظ أن ارتباطاً أكبر لتيار القمم الانودية مع جذر سرعة المسح التربيعي دليلاً على تحكم امتزاز الأيونات على سطح الفلم في العملية الكهركيميائية [18].

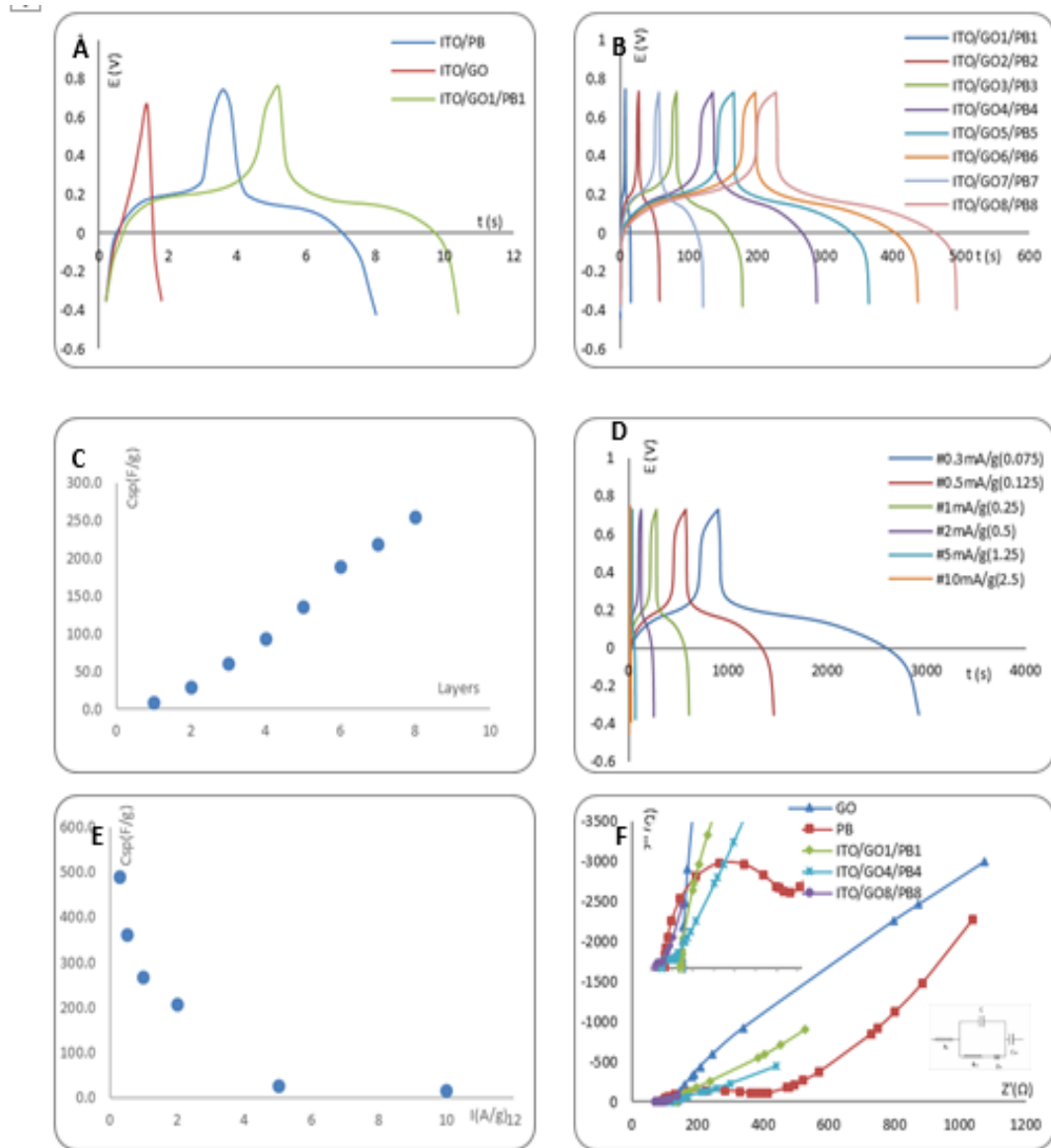


الشكل (4): A - المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية للأفلام ITO/GO₁₋₃/PB₁₋₃. B - المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية للأفلام ITO/GO₄₋₈/PB₄₋₈. C - المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية للفلم ITO/GO₈/PB₈ بتدويره 1000 دورة. D - المنحنيات الفولطاً أمبيرومترية للفلم ITO/GO₈/PB₈ عند سرعة مسح من $5 mV/s$ حتى $200 mV/s$. E - العلاقة بين كثافة التيار الانودية I_{pa} بدلالة سرعة المسح $v (mV/s)$. F - العلاقة بين كثافة التيار الانودية I_{pa} بدلالة جذر سرعة المسح $v^{1/2} (mV/s)$. اجريت جميع القياسات الكهركيميائية في كهرليت $0.1 M KCl$

سجلت منحنيات الشحن/التفريغ الغلفاني (GCD) عند كثافة تيار ثابتة (1 A/g) وعند كثافة تيار متدرجة (0.3 to 10 A/g) في كهربيـت 0.1M KCl في النافذة الكمونية ذاتها (+1.35V -0.35) للكشف عن الأداء الكهروكيميائي للفلم المحضر . يبين الشكل (5-A) منحنيات GCD للأفلام ITO/GO/PB₁ و ITO/PB و ITO/GO₁/PB₁ الذي أظهر أطول زمن تفريغ للفلم المركب عن أفلام المواد الصرفة مما يدل على نجاح عملية التركيب في زيادة السعة النوعية. أظهرت جميع منحنيات GCD في الشكل (5-B) أشكالاً منحنية بهضبة مميزة متماثلة تشير إلى أن السعة النوعية ناتجة عن سلوك البطارية . حسب السعة النوعية من منحني التفريغ باستخدام المعادلة: $C_{sp} = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta E}$ حيث I تيار التفريغ واحده (A) . t زمن التفريغ بالثانية. ΔE نافذة الكمون مقدره V . m كتلة المادة الفعالة مقدره g. ازدادت سعة الإلكترود النوعية كالتالي 8.8 و 28.4 و 60.2 و 92.4 و 134.8 و 188.6 و 218.6 و 254.4 F/g لكل من عدد طبقات الفلم المركب ITO/GO₁/PB₁ حتى ITO/GO₈/PB₈ على التوالي بتطبيق تيار كثافته 1 A/g كما في الشكل (5-C). يُظهر الشكل (5-D) منحنيات GCD لفلم ITO/GO₈/PB₈ النانوي عند كثافات تيار مختلفة (0.3-10) A/g والتي حافظت على نفس شكل الشكل (5-C). يمكن ملاحظة هبوط IR في كل الأشكال حتى في الكثافة التيار البالغة 10 A/g مما يدل على أن التأثير التآزري لمكوني المركب عزز السعة النوعية وحسن مقدره الشحن والتفريغ بكثافة تيار عالية. تم الكشف عن أن السعة النوعية لجميع الأفلام انخفضت مع زيادة كثافة تيار التفريغ كما في الشكل (5-E) الذي يوضح التناقص الحاد في السعة النوعية عند تطبيق تيار كثافته أكبر من 2 A/g فكانت السعة النوعية كالتالي: 14.7 و 25.5 و 207.3 و 266.7 و 359.9 و 489.9 عند تطبيق تيار كثافته 10 و 5 و 2 و 1 و 0.5 و 0.3 A/g على التوالي. حددت الخصائص الكهروكيميائية للأفلام ITO/GO و ITO/PB والأفلام المركبة النانوية ITO/GO₁/PB₁ و ITO/GO₄/PB₄ و ITO/GO₈/PB₈ و بشكل أكبر بواسطة تحليل طيف المعاوقة الكهروكيميائية (EIS) الشكل (5-F). لما تقدمه مطيافية EIS من معلومات مهمة لتحري معاوقة انتقال الشحنات الكهربية في الفاصل الكترود/كهربيـت. جُمعت أطياف EIS في مجال تردد 100 kHz إلى 100 mHz في كهربيـت 0.1M KCl . حللت النتائج باستخدام تمثيل Nyquist كما هو موضح في الشكل المدرج في داخل (5-F). عرضت جميع الأفلام منطقتين مميزتين، قوس نصف دائري في منطقة الترددات المرتفعة وخط عمودي مستقيم تقريباً يميل بزاوية 45° تقريباً في منطقة الترددات المنخفضة. لفهم السلوك بشكل أكبر، تلبق النتائج التجريبية مع نموذج دارة كهربية مكافئة (نمذجة) ، كما هو موضح في (داخل) الشكل (5-F). (5) يمثل التقاطع مع المحور الحقيقي في منطقة الترددات المرتفعة المقاومة المكافئة المتسلسلة (Rs) المرتبطة بمجموع المقاومة الأيونية للكهربيـت، والمقاومة الأساسية للمادة الفعالة ومقاومة الوصل.

الجدول (1): قيم عناصر الدارة المكافئة للأفلام المحضرة

	ITO/GO	ITO/PB	ITO/GO ₁ /PB ₁	ITO/GO ₄ /PB ₄	ITO/GO ₈ /PB ₈	
R _s	135	94.1	133	85.8	70.4	Ohm
R _{ct}	35.4	270	226	22.1	12.9	Ohm
C ₁	4.14×10 ⁻⁰⁶	1.44×10 ⁻⁰⁶	1.24×10 ⁻⁰⁴	3.77×10 ⁻⁰⁶	1.14×10 ⁻⁰⁴	F
C ₂	1.97×10 ⁻⁰⁵	3.31×10 ⁻⁰⁴	6.11×10 ⁻⁰⁴	1.38×10 ⁻⁰²	4.83×10 ⁻⁰²	F
W ₁	2.70×10 ⁻⁰⁵	7.52×10 ⁻⁰⁴	6.02×10 ⁻⁰⁴	2.67×10 ⁻⁰³	1.66×10 ⁻⁰²	1/(Ohm sqrt(Hz))



شكل (5): (A) - منحنيات CDG لأفلام ITO/PB و ITO/GO و ITO/GO₁/PB₁ عند كثافة تيار 0.1 A/g -B - منحنيات CDG لأفلام ITO/GO₁₋₈/PB₁₋₈ عند كثافة تيار مختلفة من الثمانية المتعاقبة عند كثافة تيار 0.1 A/g -C - تغير سعة الفلم النوعية بدلالة عدد طبقاته - D - منحنيات CDG لفلم ITO/GO₈/PB₈ عند كثافات تيار مختلفة من 0.3 A/g حتى 10 A/g -E - تغير سعة الفلم متعدد الطبقات بدلالة كثافة التيار المطبق -F - أطيف المعاوقة الكهركيميائية EIS للأفلام مع تكبير مقطعي للترددات المرتفعة و الدارة الكهربية المكافئة في الداخل. اجريت القياسات في الكهريت 0.1M KCl

تقاربت قيم المقاومة Rs مع بعضها البعض للأفلام الأربعة المدروسة، لكن كانت في حدودها الدنيا في فيلم ITO/GO₈/PB₈ بسبب التآزر بين PB و GO.

تتعلق مقاومة انتقال الشحنة (Rct) بالمقاومة الداخلية الناجمة عن التفاعلات الفاردايية التي نحصل عليها من نصف قطر أنصاف الدوائر في المنحنى المكبر في الشكل (F-5). يلاحظ انخفاض قيم (Rct) في الأفلام المركبة الجدول (1)، والدليل على التأثير التآزري للـ GO و PB الذي يؤدي لانتقال أسهل للشحنة، كما تجدر ملاحظة مقاومة انتقال الشحنة في الفلم متعدد الطبقات ITO/GO₈/PB₈ أصغر من الفيلم ITO/GO₄/PB₄.

تمثل الخطوط المستقيمة مقاومة انتشار الكهريت (Zw) في مادة الإلكترود في منطقة الترددات المنخفضة، كان فلم ITO/GO₈/PB₈ هو الخط الأكثر شاقولية من بين الأفلام المحضرة.

4. الاستنتاجات:

حضرت أفلام نانوية متعددة من أكسيد الغرافين وأزرق بروسيا على ركازة ITO (حتى ثمان) بطريقة طبقة طبقة بغمسها بحمامي GO بغمس الركازة في معلق 10mg/mL و $[Fe(NO_3)_3 + K_3Fe(CN)_6]$ 0.1M. جرى تتبع نمو الفلم المركب بالقياس الضوئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي ودرس تركيب الفلم بمطيافية تحت الأحمر. درست مرفولوجية الفلم بالتصوير بمجهر القوة الذري. وكذلك درست خواص الفلم الكهركيميائية بالقياس CV و GCD و EIS. أظهر فيلم ITO/GO₈/PB₈ متعدد الطبقات المتتالي الرقيق أداءً جيداً كإلكترود بطارية مكثفة فائقة (كابتري) (266.7 F/g عند كثافة تيار 1 A/g مع احتفاظ بنسبة 98.1% من سعته الأولية بتدويره 1000 دورة). وبمعاوقة انتقال الشحنة بلغت $R_{ct}=12.9\Omega$.

المراجع:

1. R. Kötzt, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–249 Switzerland
2. W. Choi, Jo-won Lee: Graphene: Synthesis and Applications, CRC Press, Taylor and Francis Group; Boca Raton London New York, Chapter–2, 2012, pp. 27–57
3. Min Luo , Yuanyun Dou , Hui Kang , Yonghua Ma , Xiaoyi Ding , Bin Liang , Baojun Ma , Li Li, A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes, *J Solid State Electrochem* (2015) 19:1621–1631
4. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 41, (2012) ,797-828.
5. Jianmin Gu et al ,Morphological evolution of Prussian yellow Fe[Fe(CN)6] colloidal nanospheres, *Journal of Solid State Chemistry Volume* 239, July 2016, Pages 64-68 China
6. Zitong Li, Yingming Zhao, Yingjun Xiao , Wenhai Sun , Mingjun Chen , Wenjie Li , Xiang Zhang a, Jiupeng Zhao, Yao Li ,A feasible strategy of Prussian blue reflective electrochromic devices capable of reversible switching between sand-yellow and leaf-green, *Materials Letters Volume* 307, 15 January 2022, 130969 China
7. Song Yeul Lee, Joo-Yeon Park, Hyun-Jae Kim, Yun-Sung Lee, Yong Park, Prussian blue-graphene oxide composite cathode for a sodium-ion capacitor with improved cyclic stability and energy density, *Journal of Alloys and Compounds, Volume* 898, 25 March 2022, 162952.
8. Minghua Chen, Zhanpeng Zhang, Xiaoxue Liu, Yu Li, Yuqing Wang, He Fan, Xinqi Liang , Qingguo Chena, Prussian blue coated with reduced graphene oxide as high-performance cathode for lithium–Sulfur batteries, *RSC Advances, Issue* 53, 2020
9. Pedro Henrique Trindade Soares and Edson Nossol, Self-Recharging Reduced Graphene Oxide-Prussian Blue Electrodes for Transparent Batteries, *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, 2, 4, 2241–2249
10. Minwei Zhang, Chengyi Hou, Arnab Halder, Jens Ulstrup, Qijin Chi, Interlocked graphene-Prussian blue hybrid composites enable multifunctional electrochemical applications, *Biosensors and Bioelectronics, Volume* 89, Part 1, 15 March 2017, Pages 570-577
11. Jian-Gan Wang, Lingbo Ren, Zhidong Hou, Minhua Shao, Flexible reduced graphene oxide/Prussian blue films for hybrid supercapacitors, *Chemical Engineering Journal, Volume* 397, 1 October 2020, 125521
12. Paulchamy, Arthi and Lignesh BD, A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial, *Nanomedicine & Nanotechnology, Journal of Nanomedicine & Nanotechnology, Vol*6, (1), Department of ECE, Hindusthan Institute of Technology, Coimbatore, India, (2015)
13. Manabu Ishizaki et al, Preparation of Yellow Core–Blue Shell Coordination Polymer Nanoparticles Using Active Surface Coordination Sites on a Prussian-blue Analog, *Chemistry Letters Vol.*38, No.11 (2009)

14. A.Baioun, H.Kellawi, A.Falah,I.Alghoraibi, A Novel Non Electrically Prepared Nano Prussian Yellow Film Modified Electrode: As a Sensor for Ascorbic Acid, Current Nanoscience, Volume 13, Issue 5, 2017, Page: [476 - 484]
 15. Choi. Nanjundan Ashok Kumar, Hyun-Jung, Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors, American Chemical Society VOL6 (2), (2012), PP1715 –1723, Interdisciplinary School of Green Energy/Institute of Advanced Materials & Devices, Ulsan, South Korea.
 16. J. Gomez, E.E. Kalu, High-performance binder-free Co–Mn composite oxide supercapacitor electrode, J. Power Sources 230 (2013) 218–224
 17. S.H. Mujawar, S.B. Ambade, T. Battumur, R.B. Ambade, S.-H. Lee, Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application, Electrochim. Acta 56 (2011) 4462–4466.
 18. N.Sattarahmady,H.Helid,.E.Moradie, Cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposite – Application for the electrocatalytic oxidation and amperometric determination of captopril ,Sensors and Actuators B: Chemical V177, 2013, Pages 1098-1106
-