تحضير فيلم رقيق من أصفر بروسيا بطريقة كيميائية بسيطة على ركازة ناقلة من I.T.O ودراسة خواصه

عبير بعيون[1] و حسن كلاوي[2]

تاريخ الإيداع 2014/05/20
قبل للنشر في 2014/09/23

الملخص

حضر فيلم من أصفر بروسيا $Fe^{(III)}Fe^{(III)}(CN)_6$ بترسيبه مباشرة على سطح ركازة من الزجاج الناقل I.T.O (الإنديوم وأكسيد القصدير) بمجرد غمس الركازة في محلول حمضي من المزيج المؤكسد الذي يحوي معقد بني بروسيا المكون من تركيزين متساويين من كل نترات الحديد $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ وفري سيانور البوتاسيوم $K_3Fe(CN)_6$، ودرس الفيلم الشفاف بتعيين طيفه الإلكتروني وتعيين طول الموجة الأعظمية لامتصاصه الضوئي عند (λ=438nm)، وكذلك رسم طيف IR له مع صورة AFM ومسح فولط موغرام للفيلم (CV) بين V(1.6 ↔ 0.5-) من أجل حساب ثخانة الفيلم والتعرف على بعض خواصه الكهركيميائية، ثم اختبر تحسس الفيلم لحمض الأسكوربك AA.

الكلمات المفتاحية: بني بروسيا، أصفر بروسيا، أزرق بروسيا، حمض الأسكوربك (AA)، ITO.

[1] طالبة ماجستير، [2] أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Simple chemical method to Prepare a thin film of yellow prussian on conductive ITO substrate and it's characterization

A. Baioun[(1)] and H. Kellawi[(2)]

Received 20/05/2014
Accepted 23/09/2014

Abstract

Prussian yellow $Fe^{(III)}Fe^{(III)}(CN)_6$ was prepared by epitaxation on a substrate surface of conductive glass (I.T.O) by simply immersing the substrate in an acid solution of the oxidizing mixture of equal concentration of iron nitrate $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ and potassium ferricyanide $K_3Fe(CN)_6$. The transparent film was characterized by spectroscopy and determining its λ_{max} together with its IR and AFM pictures. The film electrochemical properties, e.g CV, was also obtained by scanning the film in the potential range of (-0.5↔1.6V) in order to calculate it's thickness, then the film response towards Ascorbic acid (AA) was tested.

Key word: Prussian brown, Prussian yellow, Prussian blue, AFM, Ascorbic acid(AA), ITO.

[(1)]MCS., Student, [(2)] Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

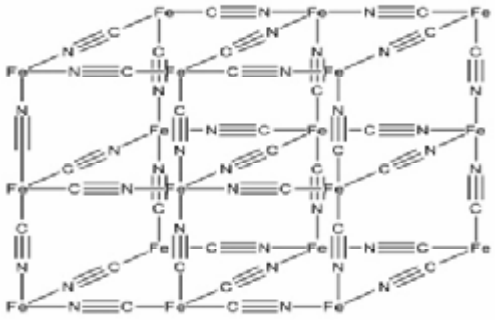
يعدُّ معقد بني بروسيا Prussian brown PBr أو أصفر بروسيا بشكله الصلب بصيغته العامة $Fe^{(III)}\ Fe^{(III)}\ (CN)_6$ الذي يتشكل في المحلول المائي ذي اللون الأحمر الغامق لمزيج من(أيون الحديد الثلاثي Fe^{+3} مع أيون فيري سيانيد البوتاسيوم $[Fe(CN)_6]^{3-}$ واحداً من سلسلة من المعقدات التي تنتمي إلى عائلة حديد سداسي سيانيد الحديد $Fe^{(III)}\ [Fe^{(II)}\ (CN)_6]_3.xH_2O$ التي تعرف تاريخياً باسم "ازرق بروسيا" وأقرانه ذات الصيغة العامة الآتية: $M_J^A[M^B(CN)_6]_k.\ mH_2O$

إذْ: M^A و M^B ايون معدن انتقالي هو في حالة بني بروسيا Fe^{3+}

j , k تغير حال أكسدة M^A و M^B

m نموذجياً تأخذ القيم من 8-14

يتردد ذكر معقد بني بروسيا في المنشورات التي تتعلق بتحضير أزرق بروسيا، ولاسيّما ما يخص منه تحضير أفلام صلبة من أزرق بروسيا (وأقرانه) على الالكترودات المعدلة التي تستخدم بشكل رئيسي في التطبيقات الكهربائية والتحليلية والمغناطيسية لهذه الأنواع من الأفلام التي تزخر بها المنشورات الحديثة[1]، أغلب الظن أن معقد بني بروسيا يكون المرحلة الأولى في تحضير أفلام أزرق بروسيا الرقيقة التي لا يمكن تجاوزها في أغلب طرائق تحضيره. لذلك فإن دراسة معقد بني بروسيا في الطور الصلب والسائل أمر بالغ الأهمية، وقد تبين بالتجربة أن هذا المعقد البني يتحول تلقائياً عند تعرضه للضوء بتفاعل بطيء إلى أزرق بروسيا مروراً بالمعقد المعروف باسم أخضر بروسيا، ويبدو هذا التحول سهل الحدوث نظراً إلى اتفاق القرينين في بنيتهما البلورية التي ينتميان إليها [2] وهي بنية بلورية مكعبة بدائية ممثلة بالشكل الآتي:



الشكل (1) البنية المكعبية لأزرق بروسيا وأقرانه [3]

الهدف من البحث:

هدف هذا العمل إلى ترسيب فيلم رقيق مستقر صلب من معقد بني بروسيا (أصفر بروسيا Prussian yellow) لتحضير الكترود معدل من الزجاج الناقل من ITO (الإنديوم وأكسيد القصدير)، ودراسة خواصه البنيوية والكهركيميائية، وذلك كمرحلة أولى يمكن منها الانطلاق إلى الحصول على فيلم أزرق بروسيا بالإفادة من الخواص الكيميائية الصلبة لهذه المعقدات.

مواد البحث وطرائقه

الأجهزة والمواد المستخدمة:

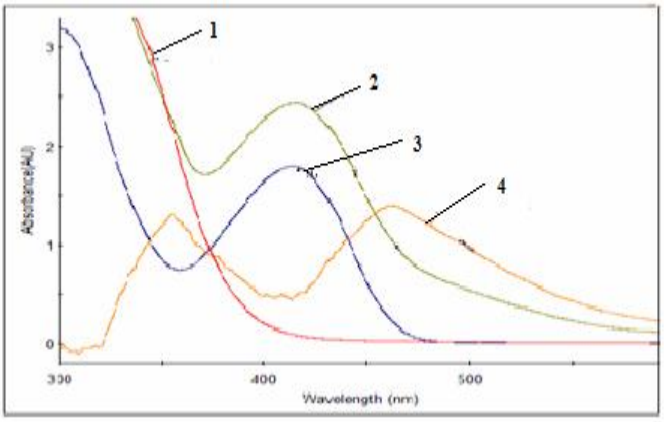
المواد المستخدمة جميعها من النوع المخبري التحليلي، $Fe(NO_3)_3.\ 9H_2O$ (Panreac) , $K_3Fe(CN)_6$ (Riedel-Dehaen)، حمض الآزوت الممدد HNO_3(Panreac)، ركازة من شرائح I.T.O ($0.3*2cm^2$) الناقل (الإنديوم وأكسيد القصدير). ميزان حساس Sartorius (0.0001g)، مقياس pH(Martin-Mi,180-Bencch)، جهاز AFM (Nansurf Easy Scan2)، جهاز المطيافية. SCINCO's. PDA UV-Vis المدعم بالبرمجية LabPro Plus. جهاز البوتانسيوستات potentiostat –model Anyl 7050 جهاز (IR(FT/IR-4200,fourier transform.

شروط العمل:

حضرت شرائح من الزجاج الناقل (ITO) بأبعاد (0.3*2 cm) بغسلها بمحلول تنظيف منزلي عادي ثم بالماء الوفير ثم بالكحول الاتيلي ثم بالماء ثنائي التقطير ثم بالأسيتون ثم بالماء ثنائي التقطير، جففت بعدئذ الركازة في الهواء، حضر وسط الترسيب ذو اللون البني الغامق من مزيج من محلولَي $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و$K_3Fe(CN)_6$ بتركيز 0.25M من كل منهما في الماء ثنائي التقطير(أو الماء المقطر) عند pH=1.65. غمست الركازة في المحلول السابق وتركت مدة تراوح بين (10-2) دقيقة. لوحظ ترسب فوري للفيلم بشكل طبقة بنية غسل الفيلم المتشكل بالماء المقطر مدة ثلاثين ثانية، ثم جفف في تيار من الهواء مدة نصف دقيقة (ذلك كلّه بمعزل عن الضوء)، تعدُّ هذه العملية غمسة واحدة. كررت غير مرة بحسب ثخانة الفيلم المطلوبة.

النتائج والمناقشة

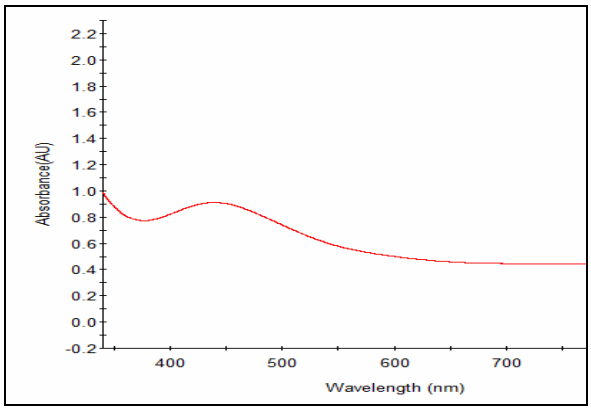
حضر العديد من الأفلام الصلبة من PY (أصفر بروسيا) بهذه الطريقة البسيطة في شروط مختلفة، وفيما يأتي نتائج دراسات العديد من الأفلام التي حضرت. كما يبيّن الشكل (2) طيوف امتصاص معقد بني بروسيا المحضر في الحالة السائلة.



الشكل (2) طيف محلول المعقد ومكوناته في الحالة السائلة باستخدام خلية ثخانتها 1 سم

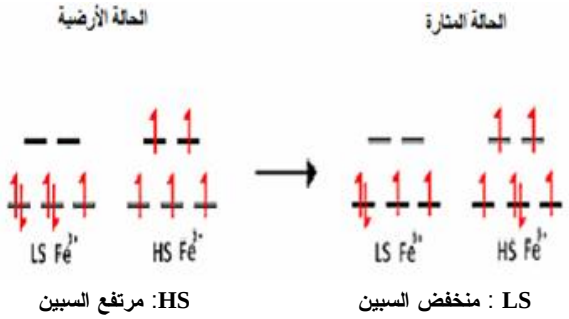
ويتضمن الشكل(2) الطيوف: رقم (1) لمحلول الحديد (0.007mol/l) باستخدام شاهد من الماء المقطر والطيف رقم (2) لمحلول المعقد في الماء باستخدام شاهد من الماء المقطر، والطيف رقم (3) لمحلول (0.007mol/L) فري سيانيد البوتاسيوم باستخدام شاهد من الماء المقطر، وطيف رقم (4) لمحلول المعقد باستخدام شاهد من فري سيانيد البوتاسيوم بالتركيز نفسه في محلول المعقد. درجة حرارة المحاليل المقيسة ضمن شروط المخبر ($27C^{o}$).

ويتضمن الشكل (3) طيف امتصاص الفيلم الصلب المحضر من المحلول السابق (محلول الطيف 2) بطريقة الغمس على ركازة من ITO



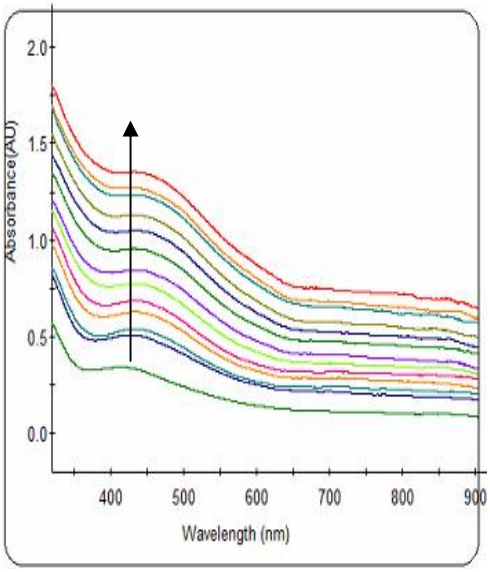
الشكل (3) طيف المعقد الصلب بعد عزله بالترسيب على ITO

ويعلل ظهور قمة امتصاص معقد بني بروسيا المرسب بشكل فيلم صلب عند λ=438nm بانتقال شحنة التكافؤ الداخلي(Inter Valence Charge Transfer) (I.V.C.T) بين ذرتي الحديد في Fe^{III}-CΞN-Fe^{III} [4] كما هو موضح في المخطط الآتي:



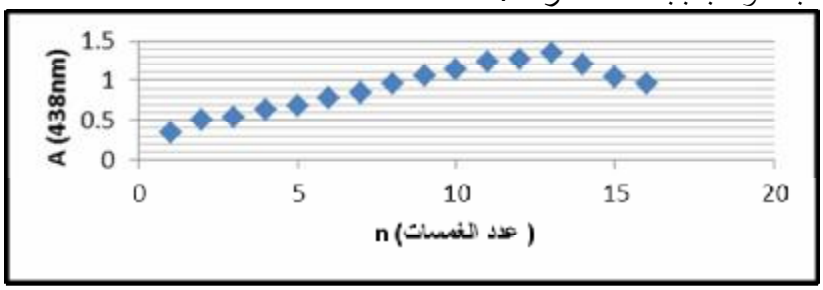
LS : **منخفض السبين** **HS**: **مرتفع السبين**

ويظهر الشكل (4) طيوف أفلام متتالية مرسبة على سطح الركازة نفسها بتكرار الغمس في وسط الترسيب الذي يحوي معقد أصفر بروسيا المنحل بالتركيز 0.25M، مع العلم أن زمن كل غمسة ثلاث دقائق.



الشكل (4) تنامي الطيوف المتتالية للطبقات المترسبة لفيلم من أصفر بروسيا بدلالة عدد الغمسات.

يظهر الشكل (5) بوضوح ترسب الفيلم على الركازة بانتظام بالمعدل نفسه والحفاظ على تنامٍ مستقر للفيلم من حيث البنية والثخانة حتى الإشباع (نحو 13 غمسة) يبدأ الفيلم بعدها بالسقوط بسبب الثخانة الزائدة.

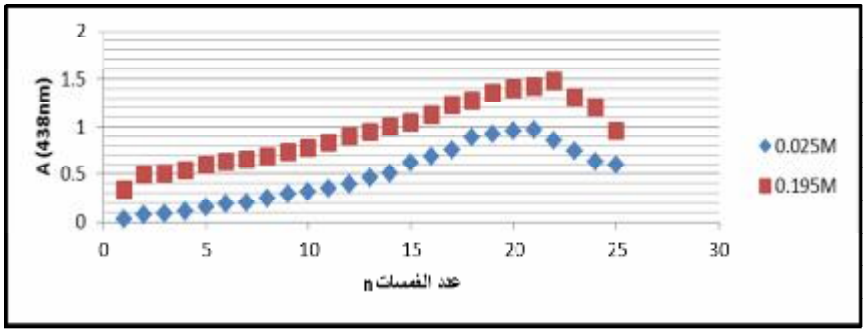


الشكل (5) امتصاص الفيلم بازدياد عدد الغمسات عند طول موجة 438nm

دراسة العوامل المؤثرة في ترسيب فيلم بني بروسيا:

1-تأثير تركيز كل من أيون الحديد الثلاثي وأيون فري سيانيد:

يعرض الشكل (6) امتصاص فيلمين من بني بروسيا مرسبين من وسطي ترسيب بتركيزين 0.025M و0.195M لكل من $Fe(NO_3)_3.9H2O$ و$K_3Fe(CN)_6$ عند pH=1.65 ودرجة حرارة $25C^0$، في الظلام زمن الغمس في وسط الترسيب خمس دقائق، ثم غسل مدة نصف دقيقة بالماء ثنائي التقطير بعد كل غمسة وجفف بالمروحة وأخذ طيفه.

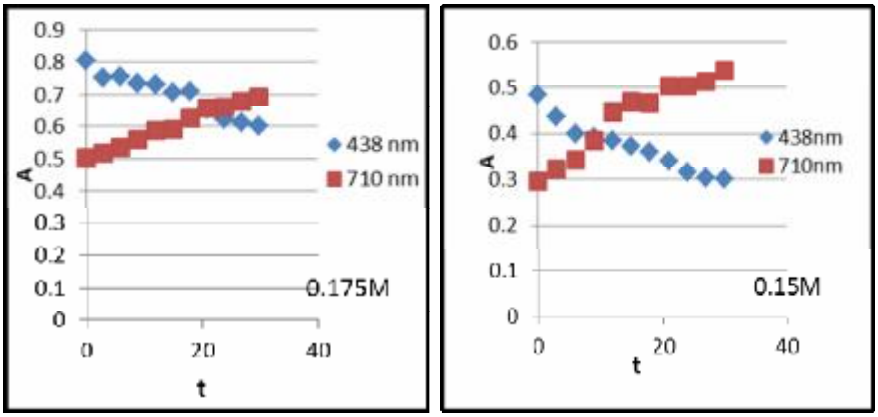


الشكل (6) تغيرات الامتصاصية عند طول الموجة 438 nm بدلالة عدد طبقات الترسيب المتتالية لفيلمين من معقد بني بروسيا من محلولي ترسيب تركيزهما 0.025M و0.195M.

يلاحظ ازدياد ثخانة الفيلم، بنمط قريب من الخطي بازدياد التركيز، ثم يبدأ الفيلم بالسقوط بعد الغمسة (20) للفيلم ذي التركيز 0.025، وبعد الغمسة (22) للفيلم ذي التركيز 0.195.

2-تأثير الضوء:

لوحظ في الأفلام المترسبة على سطح الالكترودات جميعها انقلاب تدريجي لها من اللون البني إلى اللون الأزرق عند طول الموجة (710nm) مروراً باللون الأخضر الذي يمكن ملاحظته بالعين المجردة؛ وذلك عندما يترك عرضة لضوء الغرفة العادي، لتحري ذلك حضر فيلمان من بني بروسيا مرسبان من محلولي ترسيب بتركيزين (0.15M,0.175M) لكل من $Fe(NO_3)_3.9H2O$ و $K_3Fe(CN)_6$ ودرس تحول كل منهما بتعريضه لضوء الشمس المباشر بأخذ طيف المسرى المدروس كل ثلاث دقائق، عند طولي الموجة (438nm-710nm) (الشكل 7).



الشكل (7) تغيرات الامتصاصية لفيلمي بني بروسيا عند طولي الموجة (438nm -710 nm)، في أثناء تعرضهما لضوء الشمس المباشر بدلالة زمن التعرض للضوء.

أُرجع السبب في التغيرات اللونية الطارئة على الفيلم المترسب إلى إثارة أيون فري سيانور عند تعرضه للضوء إذ يؤدي ذلك إلى انقسام رابطة من روابط السيان بذرة الحديد المركزية بفعل الضوء، وتقوم هذه القسيمة من السيان بدور مرجع وتتفاعل مع ايون الحديد الثلاثي فترجعه إلى الحديد الثنائي الذي يعطي بتفاعله مع $[Fe(CN)_6]^{3-}$ معقد أزرق بروسيا PB، كما هو موجز بالمعادلات الآتية [5]:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + h\upsilon \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-*}$$

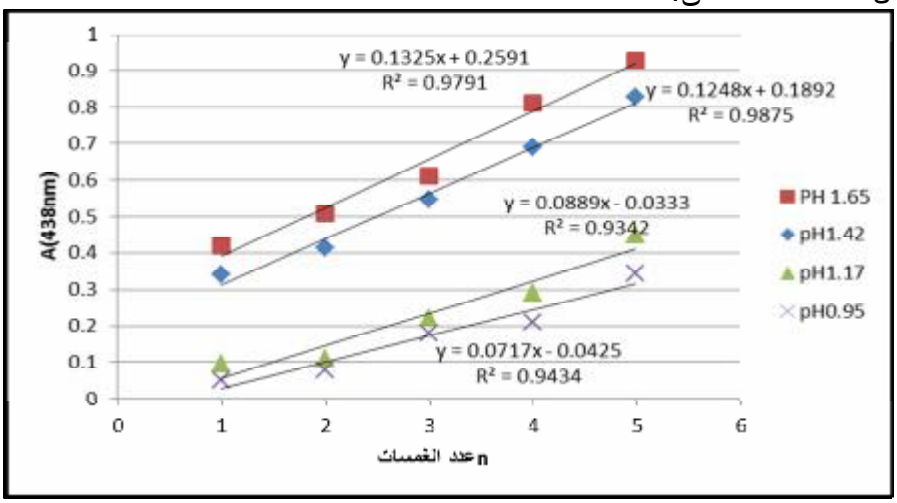
$$[Fe(CN)_6]^{3-*} \rightarrow [Fe(CN)_5]^{2-} + CN^{-*}$$

$$Fe^{3+} + CN^{-*} \rightarrow Fe^{2+} + 1/2(CN)_2$$

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

3-تأثير pH الوسط في ترسيب الفيلم الرقيق:

رسبت أربعة أفلام من معقد بني بروسيا على أربعة الكترودات من I.T.O من أربعة محاليل بالتركيز نفسه 0.25M، بقيم pH مختلفة لكل منها باستخدام حمض الآزوت، زمن كل غمسة ثلاث دقائق.

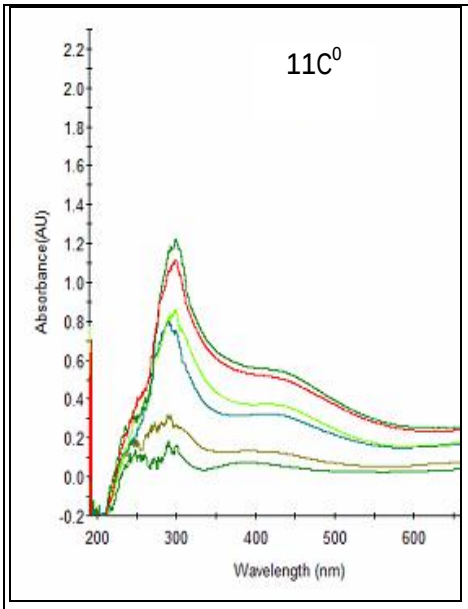


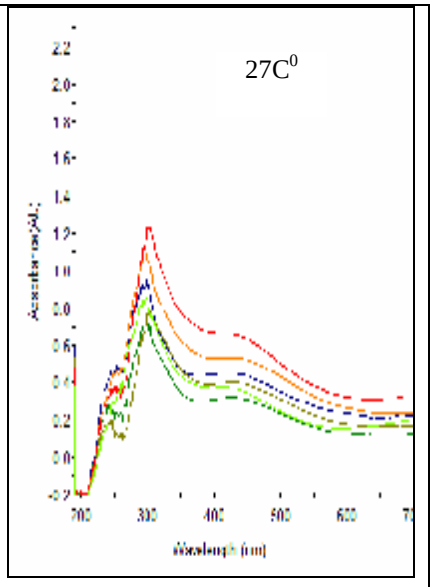
الشكل (8) تغيرات الامتصاصية بدلالة عدد طبقات الترسيب عند قيم مختلفة لـ pH محلول بني بروسيا؛ وذلك عند طول الموجة λ= 438nm.

يلاحظ أن قيمة pH الفُضلى للترسيب الناجح هي1.65، وقد اكتفي عملياً برفع قيمة لـ pH إلى القيمة 1.65 بسبب حساسية المعقد إلى قيم الـpH المرتفعة التي يبدأ عندها أيون الحديد بالحلمهة.

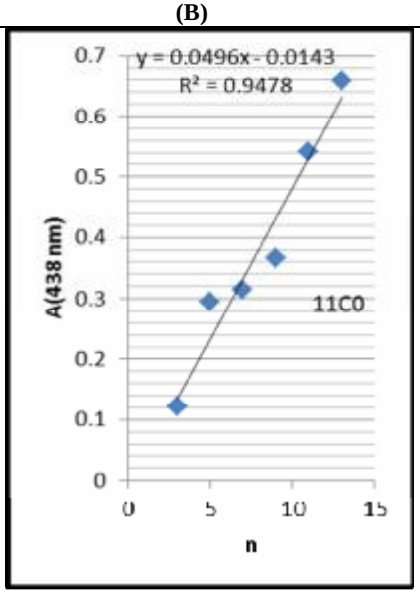
4-تأثير درجة الحرارة:

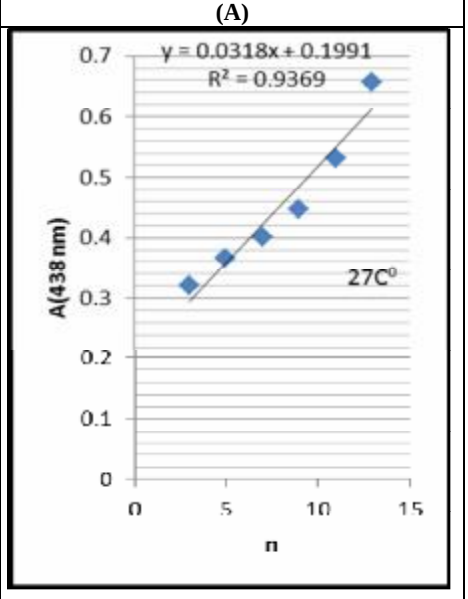
حضرت أربعة محاليل لوسط الترسيب لـ بني بروسيا بتركيز 0.25 M لكل من نترات الحديد وفري سيانور البوتاسيوم وpH=1.65 عند أربع درجات حرارة $11C^o$ و$27C^o$ و$32C^o$ و$42C^o$، وأخذ طيف كل الكترود بعد الغمس مدة دقيقتين في وسط الترسيب، ثم الغسل بالماء المقطر مدة ثلاثين ثانية، والتجفيف مدة نصف دقيقة:


11C0
Absorbance(AU)
Wavelength (nm)

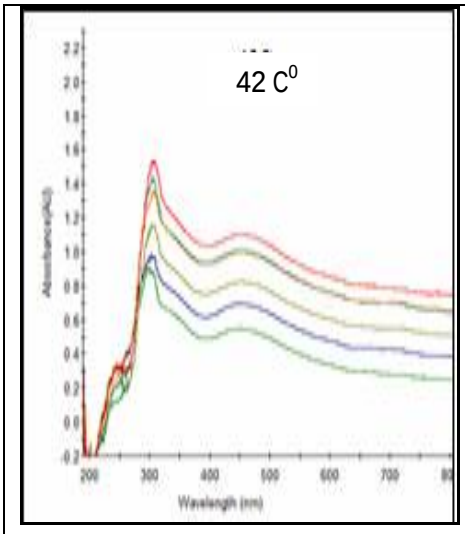

27C0

(B) **(A)**

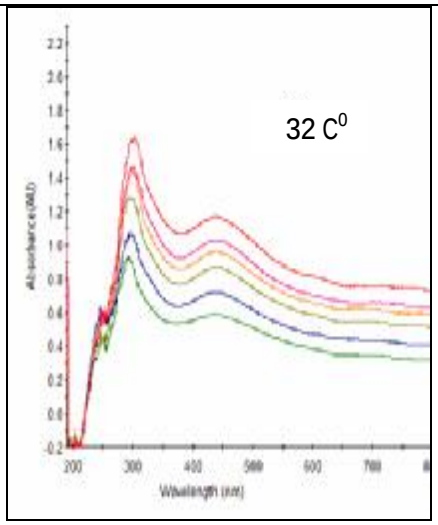

y = 0.0496x - 0.0143
R² = 0.9478
A(438 nm)
n
11C0


y = 0.0318x + 0.1991
R² = 0.9369
A(438 nm)
n
27C0

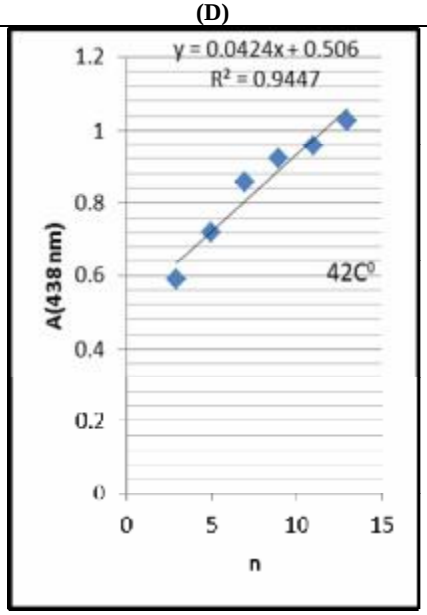
('B) **('A)**



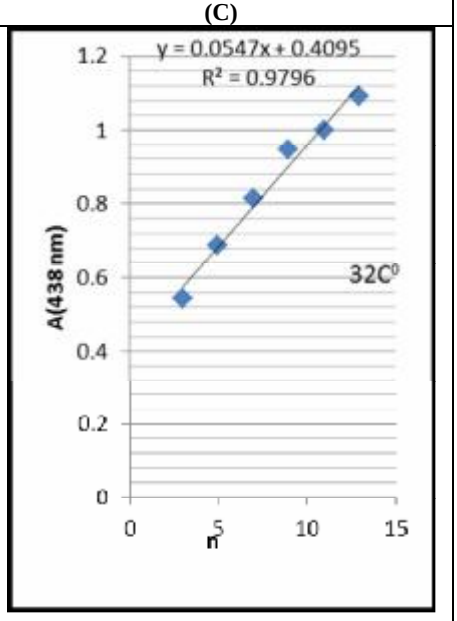
(D)



(C)



('D)



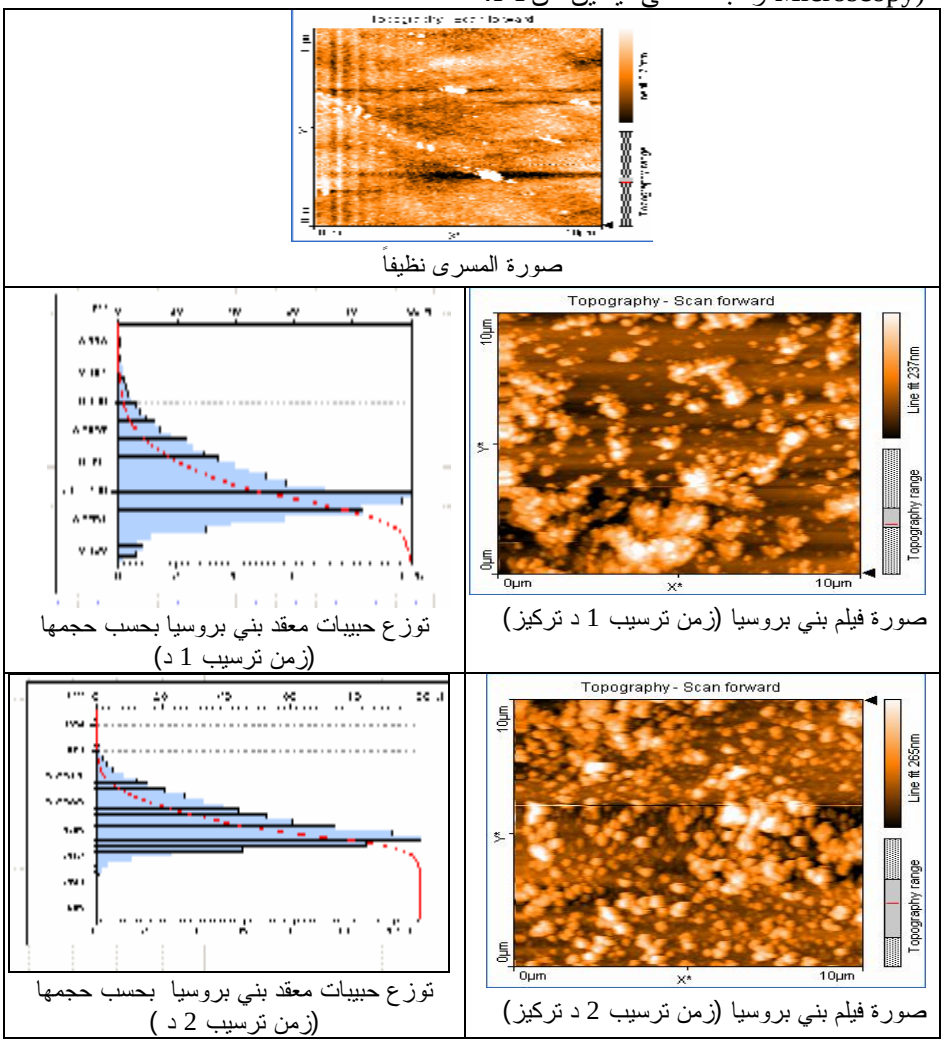
('C)

الشكل (9) طيوف A,B,C,D لأفلام أربعة من أصفر بروسيا مرسبة في درجات حرارة مختلفة مع بيانيات ('A,'B,'C,'D) تمثل تغيرات امتصاصية الفيلم بدلالة عدد الغمسات

تبيّن هذه الأشكال أن زيادة درجة حرارة وسط الترسيب تؤدي إلى ظهور واضـــح لقمـــة امتصاص المعقد، وأن سرعة ترسيب الفيلم تزداد كما هو متوقع عند درجات الحرارة الأعلى.

5- الدراسة الشكلية (الدراسة المورفولوجية):

لإجراء الدراسة المورفولوجية [6] استخدمت لذلك تقنيـــة (AFM) (Atomic Force Microscopy) وطبقت على فيلمين من PY.



صورة المسرى نظيفاً

صورة فيلم بني بروسيا (زمن ترسيب 1 د تركيز)

توزع حبيبات معقد بني بروسيا بحسب حجمها (زمن ترسيب 1 د)

صورة فيلم بني بروسيا (زمن ترسيب 2 د تركيز)

توزع حبيبات معقد بني بروسيا بحسب حجمها (زمن ترسيب 2 د)

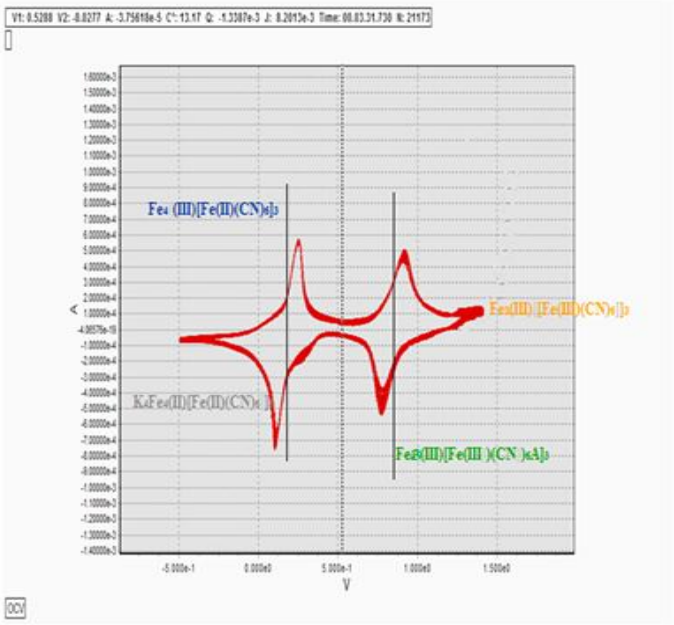
الشكل (10) صورة AFM للركازة قبل ترسيب الفيلم وبعده وتوزع حبيباته

تظهر الأشكال أعلاه توضع حبيبات بني بروسيا على سطح الالكترود في المراحل الأولى لنمو الفيلم.

ويمكن القول: إن مقدار الفيلم المترسب يزداد بزيادة عددِ الغمسات، وأن الفيلم المرسب مكون من كرياتٍ متفاوتة الحجم ويزداد حجمها تدريجياً بزيادة زمن الغمس، كما أن الفيلم يزداد تجانساً في شكله البنيوي الأمر الذي يؤدي إلى امتلاء الفراغات السطحية بمزيد من كريات الفيلم المترسب؛ وذلك كما يظهر من صورة الفيلم والتوزع الإحصائي لحجوم حبيباته.

6- الخواص الكهركيميائية لفيلم بني بروسيا PY:

حضر فيلم من أصفر بروسيا على سطح الكترود ودور في كهرليت KCL (1M) لرسم فولطاموغرام له، pH (5.8)، بسرعة مسح 5mv/s خمس عشرة دورة ضمن مجال الكمون من 1.5v إلى v 0.5- باستخدام خلية ثلاثية المساري، المسرى المعياري فيها الكترود مشبع من الكالوميل، والمسرى المساعد سلك من البلاتين تحول الفيلم بحسب الأزواج الأربعة التقليدية من الـ Redox التي تظهر في الفولطا موغرام الكلاسيكي لفيلم PB عند تدويره في KCL لمعرفة مدى عكوسية تفاعلات الإدخال والإخراج التي يخضع لها الفيلم عند كل من زوجي الأكسدة والإرجاع[7]



الشكل (11) تدوير فيلم بني بروسيا في محلول (1MKCL) بسرعة مسح 5 mv/s لخمس عشرة دورة.

وفي المخطط يمثل الزوجان الأول والثاني تحـول PY↔PG بـين V(1.3↔0.6)، ويمثل الزوجان الثالث والرابع PW↔PB بين V(0.3↔ 0.5-)

الزوجان الأول والثاني $Fe_3^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_3 + 3A^- D\ Fe_3^{III}[Fe^{III}(CN)_6\ A]_3 + 3e^-$

PY PG **[7]**

الزوجان الثالث والرابع $K_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3\ D\ Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4K^+ + 4e^-$

PW PB

وقد بقي الفولطا موغرام ثابتاً مع التدوير (15دورة) دون تغير يذكر في قيم كمونـات كل من القمم الأربع أو قيم شدات تيار القمة للأكسدة والإرجاع للمراكز الفعالة في الفيلم؛ ممّا يشير إلى تكون فيلم منPB متجانس البنية وثابت وجيد الالتصاق بالركازة وبخواص كهركيميائية عكوسة، إن الحصول على فيلم PB من فيلم PY بهذه الطريقة الـسهلة دون حاجة للعمليات الكهركيميائية (الغلفانوستاتيكية أو البوتانسيوستاتيكية) التي تـستخدم فـي تحضير الالكترودات المعدلة بأفلام أزرق بروسيا مما يتيح مجالاً للبحث في المزيد مـن خواص الأفلام المحضرة بهذه الطريقة ومقارنة خواص الفيلم بتلك التي تستخدم الترسيب بالتيار الكهربائي، وتحري تأثير الضوء في عملية الترسيب وفـي بنيـة الفـيلم النـاتج وخواصه.

حسبت ثخانة الفيلم المحضر بهذه الطريقة[8] باستخدام المعادلة الآتية:

$$\ell\ (nm) = \frac{Q\ 677}{n\ F A}$$

إذْ: Q الشحنة الكلية المستهلكة في العملية الكهركيميائية مقـدرة بـالكولون، n عـدد الالكترونات وتساوي 1، A سطح الالكترود بـ cm^2، F ثابت فـارادي 96500 كولـون/مكافئ، V_m=677 cm^3/mole الحجم المولي لأزرق بروسيا.

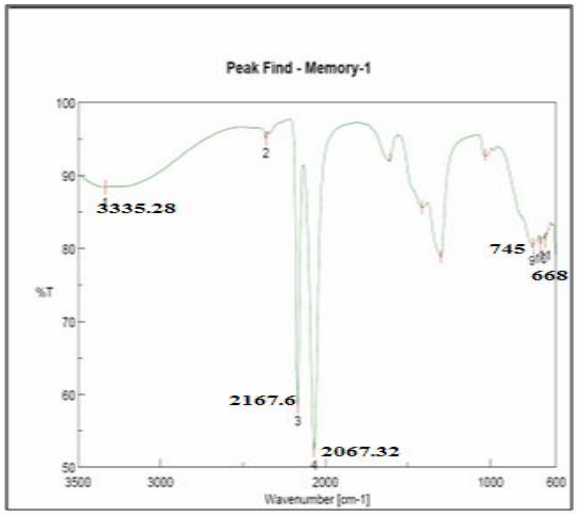
الجدول (1) يبيّن تغيرات ثخانة الفيلم بزيادة عدد الغمسات

عدد الغمساتn	ℓ (nm)
1	310.7
2	526.1
3	561.4
4	809.4
5	2606

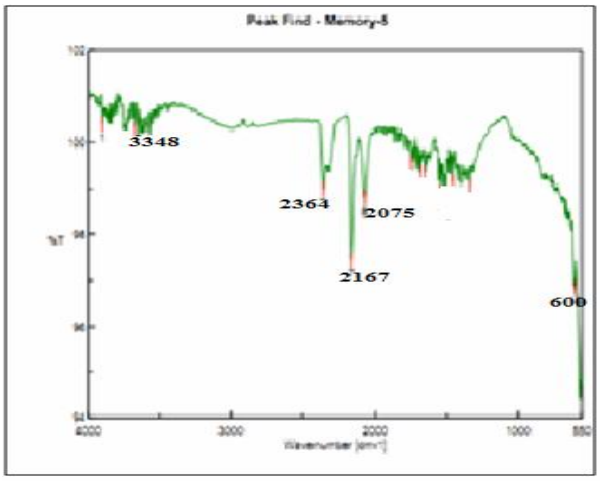
يبدو الازدياد المضطرد في ثخانة الفيلم مع زيادة زمن الغمس في محلول الترسـيب، الأمر الذي يعدُّ مؤشراً على تجانس الفيلم في تناميه بهذه الطريقة.

7- طيف الفيلم في تحت الأحمر:

رسم طيف فيلم PY بعد عزله بشكل صلب من محلوله بطريقتين الأولى: بالتثفيل والإبانة وغسله بالماء المقطر، ومن ثم تجفيفه عند درجة حرارة $60\ C^0$، والثانية: بترسيبه على (ITO) بالغمس المباشر في محلول الترسيب، ثم رسم طيف FT-IR لكلا النوعين من الفيلم.



(a) المعقد الصلب بعزله بالتثفيل



(b):المعقد الصلب بعزله على ركازة (ITO)

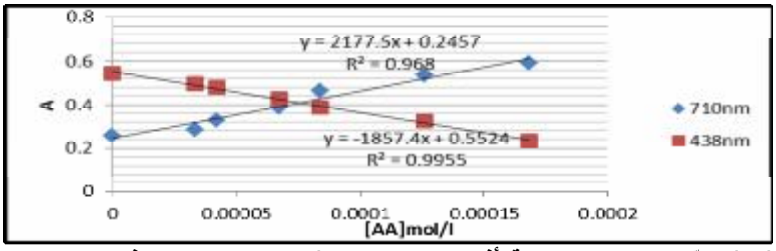
الشكل (12) طيف فيلم بني بروسيا

a: فيلم صلب محضر بالعزل من المحلول b: فيلم صلب محضر بالترسيب على ركازة منITO

تعزى قمة الامتصاص (2075) لـ (C≡ N-) لأزرق بروسيا، وتعزى القمة عند (2175) لـ (C≡ N-) في بني بروسيا بروسيا [2]، وتعزى القمة عند الامتصاصيات (745,668,600) لـ(Fe-C-)، وتعزى القمة عند الامتصاصيات (3335,3348) للماء [9].

8-حساسية فيلم PY نحو حمض الأسكوربك:

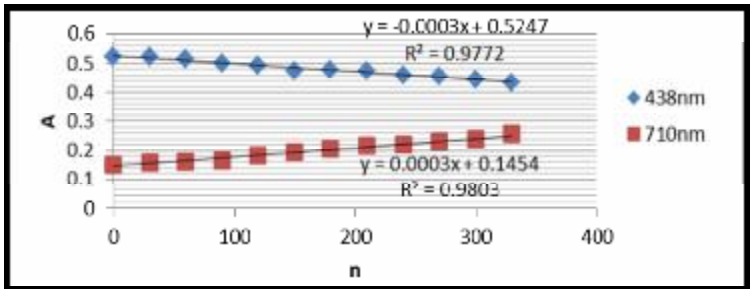
اختبر فيلم بني بروسيا المحضر كحساس في كشف حمض الأسكوربك، ودرس إرجاع الفيلم طيفياً بغمسه في سلسلة محاليل حمض الأسكوربك بتراكيز مختلفة مدة (30) ثانية لكل غمسة، ثم قيس امتصاص الفيلم عند طولي الموجة nm(710-435)



الشكل (13) تغيّر امتصاص سلسلة أفلام بني بروسيا (المحضرة بالغمس في محلول 0.25M من كل من أيون الحديد وفري سيانور مدة خمس دقائق) بعد الغمس في سلسلة تراكيز من AA مدة 30 ثانية عند (438nm,710nm).

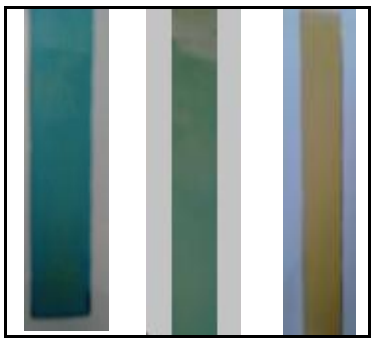
يلاحظ تناقص امتصاص الفيلم عند 438nm (قمة امتصاص أصفر بروسيا) مع ازدياد تراكيز محلول AA المغموس فيه، دليل تنامي المقدار المرجع من الفيلم، يؤكده ازدياد امتصاص الفيلم عند 710nm قمة امتصاص أزرق بروسيا نتيجة ازدياد مقدار PB الناتج بالإرجاع في الفيلم.

كذلك درس إرجاع فيلم آخر بتكرار غمسه بحمض الأسكوربك ($15.15*10^{-6}$mol/L) مدة 30 ثانية كل مرة.



الشكل (14) تغير امتصاص فيلم PY نفسه بالإرجاع بحمض الأسكوربك بدلالة عدد الغمسات عند طولي الموجة (438 nm,710nm).

يشاهد بالعين المجردة أن الفيلم يتغير لونه من البني إلى الأخضر بعد الغمسة الخامسة في محلول AA ($15.15*10^{-6}$ mol/l) (أي بعد تفاعل مدته 150 ثانية) ينتهي إلى اللون الأزرق الذي يحافظ عليه بعد ملامسته لمحلول AA مدة تزيد على عشر دقائق كما هو موضح في الصورة الآتية:

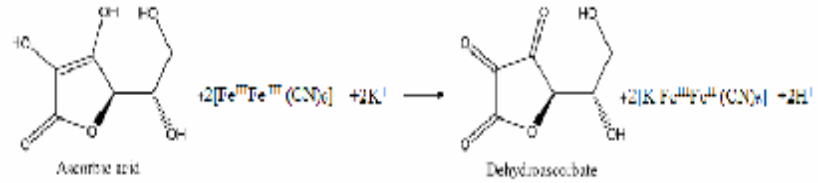


ويفسر ذلك بالمعادلة المجملة:

$$C_6H_8O_6 + 2[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6] + 2K^+ \rightarrow C_6H_6O_6 + 2[K\,Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6] + 2H^+$$

AA PY PB

أو المعادلة المفصلة:



[10]

الاستنتاجات

أمكن تحضير فيلم منتظم البنية متجانس من معقد بني بروسيا جيد الالتصاق على ركازة من ITO بطريقة بسيطة جداً دونما حاجة لاستخدام التيار الكهربائي أو الحفاز في الترسيب؛ وذلك بمجرد غمس الركازة في حمام الترسيب السائل بمعزل عن الضوء مدة لا تزيد على بضع دقائق، وحسبت ثخانة الفيلم ورسم طيف IR له، ودلت صورة AFM على بنيته الحبيبية. أمكن تحويله بتعريضه للضوء أو بالتدوير الكموني (CV) إلى فيلم PB (أزرق بروسيا) ودل الفولط موغرام المرسوم له في كهرليت داعم من KCL على مدى صمود الفيلم تجاه الإدخال والإخراج في أثناء التدوير، مما يؤهله ليكون بذلك طريقة في تحضير أفلام PB للاستخدام في مختلف تطبيقات مثل هذه الأفلام، وقد دلت التجارب الأولية على تحسس فيلم PY تجاه تراكيز AA (حمض الأسكوربك) الأمر الذي يحتاج إلى مزيد من الدراسة والتدقيق؛ وذلك قيد التنفيذ في مخبرنا.

References

1- **Crespilho, F., N., Zucolotto,V., Oliveira, O. N. Jr2., And Nart, F. C. 2006. Electrochemistry Of Layer-By-Layer Films, Int. J. Electrochem, Int. J. Electrochem. Sci., p194-214.**
2- **De Wet, J. F., And Roll, R. 1964. On The Existence And Autoreduction Of Iron(III)- Hexacyanoferrai (III). 336: 96-103.**
3- **Esther Jacoba Martha Vertelman, G., H. 2009. Electron transfer properties in the prussian blue analoguesrb RbxMn[Fe(CN)6]y·zH2Oat, Ph. D. thesis, the university Of Groningen, 161**
4- **Lawton, L. 2011. Structure property relationships in Prussian Blue analogues and hydrogen bond mediated metal complexes. PhD thesis, university of Glasgow, 333.**
5- **Ozeki, T., Matsumoto, K. and Hikime, S. 1984. Photoacoustic spectra of prussian blue and photochemical reaction of ferric ferricyanide, Anal. Chem., 56: 2819- 2822.**
6- **Demiri,. S, Najdoski, M., Velevka, J. 2011. Asimple Chemical method for of electrochromic Prussian blue thin films, Science Direct, 46:2484-2488.**
7- **Bustos, E., and Godínez, L. A. 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.**
8- **Hazen, R., Spaulding, R. M., and Kasem, K. K. 2003. Electrochemistry in Thin Solid Films of Prussian Blue, A Model Demonstration of Reversible Behavior 46904 USA, 2: 27-36.**
9- **Kulesza, P. J., 1996. In Situ FT-IR/ATR Spectroelectrochemistry of Prussian Blue in the Solid State, Department of Chemistry, Anal. Chem., 68(1):2442-2446.**
10- **Pauliukaite, R., Emilia, M., Christopher, G. 2005. Improved sensor for ascorbate determination at copper hexacyanoferrate modified carbon film electrodes M. A. Brett, 381: 972–978.**