

طريقة مبتكرة ومحكومة في ترسيب طبقات رقيقة من أزرق بروسيا على ركازة ناقلة من I.T.O: دراسة مبدئية

شذى الشعال و حسن كلاوي و أيمن المصري

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2010/03/04

قبل للنشر في 2010/08/09

الملخص

استخدمت طريقة مبتكرة بسيطة كيميائية وليست كهربائية في تحضير طبقات رقيقة (أفلام) من المعقد المختلط التكافؤ أزرق بروسيا (P.B)، بترسيبه كيميائياً بالاستعانة ببقعة ضئيلة من معدن الفضة على سطح الركازة المكونة من زجاج I.T.O (الإنديوم وأكسيد القصدير) الناقل، وذلك باستخدام مزيج مؤكسد متساوي التركيز مكون من كلوريد الحديد وفيري سيانور البوتاسيوم). إذ يلاحظ ترسب الطبقة المطلوبة بالعين المجردة بظهور اللون الأزرق المعروف من مركب أزرق بروسيا. وقد درست شروط تنامي الطبقة على الركازة في أثناء ترسيبها مع الزمن بالقياس الطيفي باستخدام مطياف بالغ السرعة. وأظهرت الطيوف المرسومة للطبقات المرسومة المتتالية بوضوح النجاح الكامل لهذه الطريقة اللاكهربائية في ترسيب طبقات رقيقة من أزرق بروسيا، وقد أجريت دراسة أولية للطبقات المرسومة بتقنية القياس الفولطي الحلقي. ويجدر القول أن أهمية هذه الطريقة تكمن في سهولتها وسرعتها في تحضير هذا النوع من الأفلام، مما يدعونا للقول بأنها يمكن أن تعدّ إسهاماً في تحضير مثل هذا النوع من المساري المعدلة التي تنوعت في الوقت الحالي تطبيقاتها وأغراضها واستخداماتها.

الكلمات المفتاحية: أزرق بروسيا، P.B، المصعد المضحي به، مسرى معدل، القياس الفولطي الحلقي.

A novel Controlled Non Electrical Method of P.B Thin Films Deposition on I.T.O Substrates: A preliminary Investigation

Sh. Shaal; H. Kellawi and A. Masri

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 04/03/2010

Accepted 09/08/2010

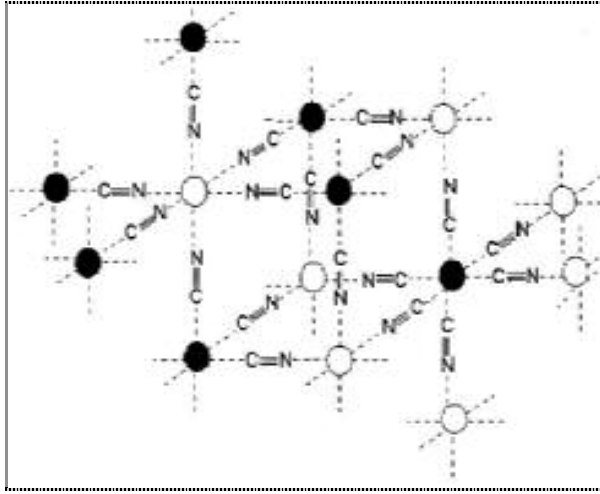
ABSTRACT

A novel simple nonelectrical but chemical method was used in this work for preparing modified electrodes of thin films of the mixed valence compound of Prussian blue (P.B) on a conducting transparent glass substrate of ITO (Indium Tin Oxide). The method utilized a tiny spot of silver applied on the substrate to initiate film deposition from an oxidizing mixture of equal concentration of ferric chloride and potassium ferricyanide. The conditions which affect film preparation were studied using an ultra fast spectrophotometer to measure the spectra of developing P.B films. We also studied such chemically prepared films using cyclovoltammetry. The merit of this preparation method is its simplicity, easiness and time saving, so it can be considered as an important contribution in preparing such modified electrodes with their vast fields of applications.

Key words: Prussian blue, P.B, Sacrificial anode, Modified Electrode, Cyclic Voltammetry.

المقدمة

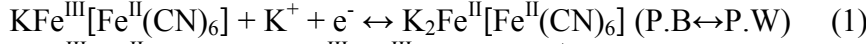
يرجع تحضير المساري المعدلة بطبقة رقيقة من أزرق بروسيا P.B إلى الثمانينيات من القرن الماضي [1,2,3]. وينتمي P.B إلى سلسلة من المركبات الصلبة المختلفة التكافؤ [4] التي يمكن تمثيلها بالصيغة المجملية العامة التالية $A_a M_b [Fe(CN)_6]_c \cdot dH_2O$ ، إذ أمثال إستيكمترية، أما A فيمكن أن يكون عنصراً قلويًا، و M عنصراً من بين العناصر الآتية: Cu, Ni, Co, Pd, V, Cr، حيث يرتبط بذرة النتروجين في مجموعة السيانو الموجودة في البنية. وتمثل M في P.B ذرة حديد. ويتصف P.B، مثله في ذلك مثل أقرانه بأنه ذو بنية (زبوليتية) منخلية، ترتبط فيها (Fe^{3+}) تساندياً بشكل مثنى الوجود بذرة النتروجين في لاقطة (ligand) السيانيد، أما (Fe^{2+}) فترتبط بذرة الكربون في مجموعة السيانيد، ويمثل الشكل التالي البنية الثلاثية الأبعاد لـ P.B [5].



الشكل (1) بلورة أزرق بروسيا وفق نموذج لودي حيث Fe^{2+} : ●، Fe^{3+} : ○

وليس ثمة ما يدعو للعجب أو يثير الاستغراب في تجدد الاهتمام بكيمياء هذا المركب العتيق، فهو يعدُّ واحداً من أقدم المركبات التساندية المعروفة (بل لعله أكثرها قدماً)، وذلك بسبب خواصه الكهروكيميائية [6] والكهرحفية التي قامت ويقوم عليها العديد من التطبيقات العملية المهمة بما فيها: الحساسات [7,8,9,10,11,12,13] ومساري المدخرات [14,15] والمساري الانتقائية الكاتيونات [16] ونبائط العرض الكهروكيميائية [6,17] ونبائط التحكم في إعطاء المرضى الجرعات الدوائية آلياً [18] وتطبيقات شتى أخرى. ومن وجهة النظر الكهركيميائية، يبدي P.B، على شكل طبقة رقيقة مرسبة على

ركازة ناقلية، سلوكاً نادراً يتمثل في امتلاكه مركزي أكسدة إرجاع يظهران على شكل موجتين شبه عكستين في المخطط الفولتاموغراممي للمركب [19]، تعزى الموجة الأولى التي تقع لدى الكمونات الأكثر سلبية إلى استجابة الأكسدة/ الإرجاع للحديد (Fe^{3+})، وتعود الموجة الأخرى إلى استجابة الحديد الآخر (Fe^{2+}) [20]. تترافق هذه الفعالية الكهركيميائية لطبقة P.B، التي يوضحها حدوث كل من عمليتي الأكسدة / الإرجاع، بتبادل كاتيونات المعادن الانتقالية بين طور P.B الصلب وبين محلول الكهرليت. إن عملية استبدال الكاتيون هذه في أثناء الأكسدة/ الإرجاع ضرورة يستلزمها الحفاظ على التعادل الكهربائي للطور الصلب أي طبقة P.B. يمكن تمثيل عمليتي دخول الكاتيون وخروجه بالمعادلتين 1 و 2 وذلك عند إجراء المسح الفولطي في محلول مائي يحتوي أيونات البوتاسيوم [21].



توضح المعادلة (1) تحول P.B الأزرق اللون إلى P.W أبيض بروسيا العديم اللون في عملية الإرجاع، كما توضح المعادلة (2) تحول P.B الأزرق إلى P.G أخضر بروسيا ذي اللون الأخضر في عملية الأكسدة.

لا بد قبل الدخول في تفصيلات الطريقة المتبعة في تحضير الطبقات الرقيقة من أزرق بروسيا هنا من الإشارة إلى أن الطرائق المتبعة حالياً لتحضير مثل هذه الطبقات، تقوم على استخدام الكمون الكهربائي كقوة دافعة لتحقيق الترسيب باستخدام جهاز مثبت للتيار أو للكمون فائق الدقة (غلفانوستات - بوتانسوستات)، إذ يلاحظ دائماً أن مواصفات الطبقة المرسبة كهربائياً خاضعة لتأثير العديد من العوامل أهمها تركيز الأيونات في المحلول و pH المحلول ومقدار الكمون المطبق على المسرى وزمن تطبيقه وطبيعة سطح الركازة التي يجري عليها الترسيب.

نعرض في هذا البحث نتائج طريقة بديلة في تحضير هذا النوع من المساري المعدلة بطبقات P.B الرقيقة المرسبة بطريقة لاهربائية ودون الاستعانة بمنبع تيار خارجي، ثم تحري خواص هذا النوع من المساري المحضرة وفق هذه الطريقة المبتكرة طيفياً وكهربائياً بالمقارنة بالطرائق الأخرى التقليدية الكهركيميائية.

مواد البحث وطرائقه

كل المواد الكيميائية من النوع المخبري التحليلي، حيث استخدم من شركة MERCK و $K_3Fe(CN)_6$ من شركة RIEDEL-DE HAEN. وكل من $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ وحمض كلور الماء من شركة MERCK. استخدم الماء الثنائي التقطير في المراحل جميعها، والزلجاج الناقل الشفاف من I.T.O (الإنديوم وأكسيد القصدير) بمقاومة (15 ohm/cm^2)

المستخدم مصنع من قبل شركة solaronix. واستخدم مطياف SCINCO PDA UV-VIS المحكوم بالبرمجية Lapro plus في تحري ترسيب طبقة P.B على الركازة الشفافة طيفياً، واستخدم جهاز بوتانسيوستات/غلفانوستات من النموذج AMEL 7050، وذلك باستخدام خلية ثلاثية المساري: المسرى المرجع هو مسرى Ag/AgCl/ KCl، والمسرى المساعد سلك من البلاتين بطول 2 cm وقطر 0.05 cm، أما المسرى العامل فمكون من ركازة من زجاج I.T.O الشفاف الناقل (3 cm * 0.9 cm).

طريقة العمل

هَبِّت ركازات الزجاج الناقل بوضعها في حمام للأموح الصوتية بحوي محلولاً منظفاً عادياً في درجة الحرارة 30 م⁰ مدة 30 دقيقة، ثم شطفت بالماء ثنائي التقطير الوفير ثم بالكحول الإيثيلي، وأعيد غسلها بالماء ثنائي التقطير بعد ذلك، وتركت لتجف فوق السيليكاجيل في المجفف الزجاجي، ثم طبقت على إحدى زاويتيها السفليتين بقعة رقيقة من ملاط الفضة بعناية فائقة بمساحة لاتزيد على 0.01 cm². أجريت سلسلة طويلة متعددة من التجارب لمعرفة أفضل الشروط لترسيب طبقة رقيقة من P.B وفق هذه الطريقة التي يمكن تلخيصها كالآتي: تغمس الركازة المحضرة كما سبق في محلول مزيج طازج من FeCl₃.6H₂O و K₃Fe(CN)₆ بتركيز 10⁻² M لكل منهما، بعد تعديل pH المحلول إلى 2.5 بحمض كلور الماء الممدد. تبدأ طبقة أزرق بروسيا الرقيقة بالترسيب، بمجرد ملامسة الركازة لمحلول الترسيب. تجري متابعة تنامي الطبقة الصلبة على الركازة برسم طيفها بدلالة الزمن، باستخدام خلية شاهد تحوي محلول مزيج الترسيب أعلاه مغموساً فيه ركازة مماثلة لكن دون بقعة الفضة.

النتائج والمناقشة

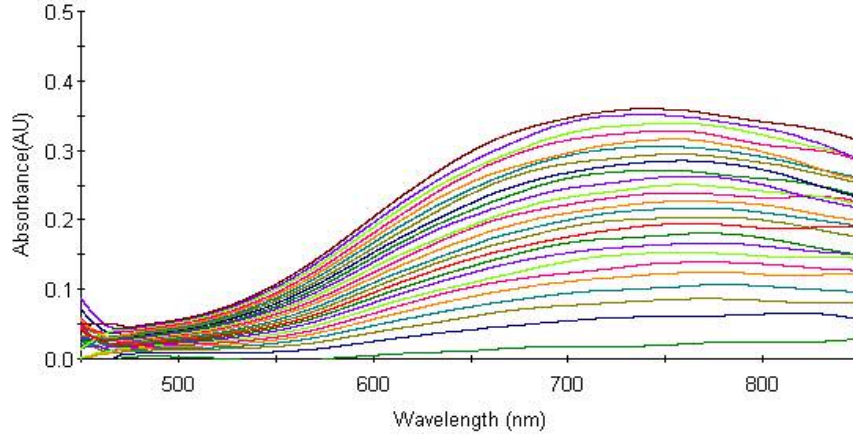
ترسيب الطبقة الرقيقة (الفيلم) من P.B بالطريقة المبتكرة اللاكهربائية

يتصف P.B، عندما يكون بشكل طبقة رقيقة، لا تتعدى في ثخانتها بضع مئات من النانومترات (كما هي الحال هنا) بأنها تمتص الضوء المرئي بشدة حول قمة ذات طول موجة تساوي 710nm، حيث يظهر الشكل (2) سلسلة الطيوف المتتالية في أثناء تنامي نشوء الطبقة التلقائي بشكل مطرد مع الزمن، وتقرأ الامتصاصية كل 30 ثانية مدة 12.5 دقيقة.

يعزى ظهور القمة إلى الطبيعة المختلطة التكافؤ للمركب التساندي المدروس، فتؤدي هذه البنية إلى ظهور الطيف الناجم عن انتقال الشحنة داخل التكافؤ (I.V.C.T) (Inter Valence Charge Transfer) بين ذرتي الحديد في المجموعة Fe^{II}-C-N-Fe^{III}.

يمكن من مراقبة ترسيب الطبقة على ركازة زجاج I.T.O الشفافة، الذي يوضحه تنامي الطيوف المتتالية المتزايدة الامتصاص أن نستنتج أن سرعة تنامي الطبقة تكاد تكون

ثابتة مع الزمن. كما يستدل على أن الطبقة تتطور بطريقة متجانسة، معطية بنية ثابتة في أثناء نموها.



الشكل (2) طيوف تنامي نشوء الطبقة التلقائي بشكل مضطرب مع الزمن كل 30 ثانية

يمكن إجراء حساب تقريبي لشحنة الطبقة المترسبة في أية لحظة من قياس الامتصاص الضوئي عند القمة، واستخدام العلاقات الآتية: لدينا ε : معامل الامتصاصية ويقدر بـ $6.6 \times 10^6 \text{ mole}^{-1}/\text{cm}^2$ [20]، ومن معرفة أن $c = T/\ell$ ، إذ c تركيز الحديد في الطبقة، ℓ : الشحنة بالـ cm ، T : حمولة الطبقة من $\text{P.B. (mole/cm}^2)$. ومن معرفة أن $\ell = T.V_m$ ، إذ $V_m = 677 \text{ mole/cm}^3$ الحجم المولي لأزرق بروسيا [20]. كل ذلك يعطي بعد معرفة أن A امتصاصية الطبقة المقاسة في نهاية الترسيب تساوي 0.45 عند طول الموجة الأعظمي 710nm، ومن قانون بيير-لاميرت $T = A/\varepsilon$:

$$\ell = 677 \times .45 \div 6.6 \times 10^6 = 461 \times 10^{-7} \text{ Cm} = 461 \text{ nm}$$

وهذا مقدار مقبول يتفق مع ما هو منشور [20,21].

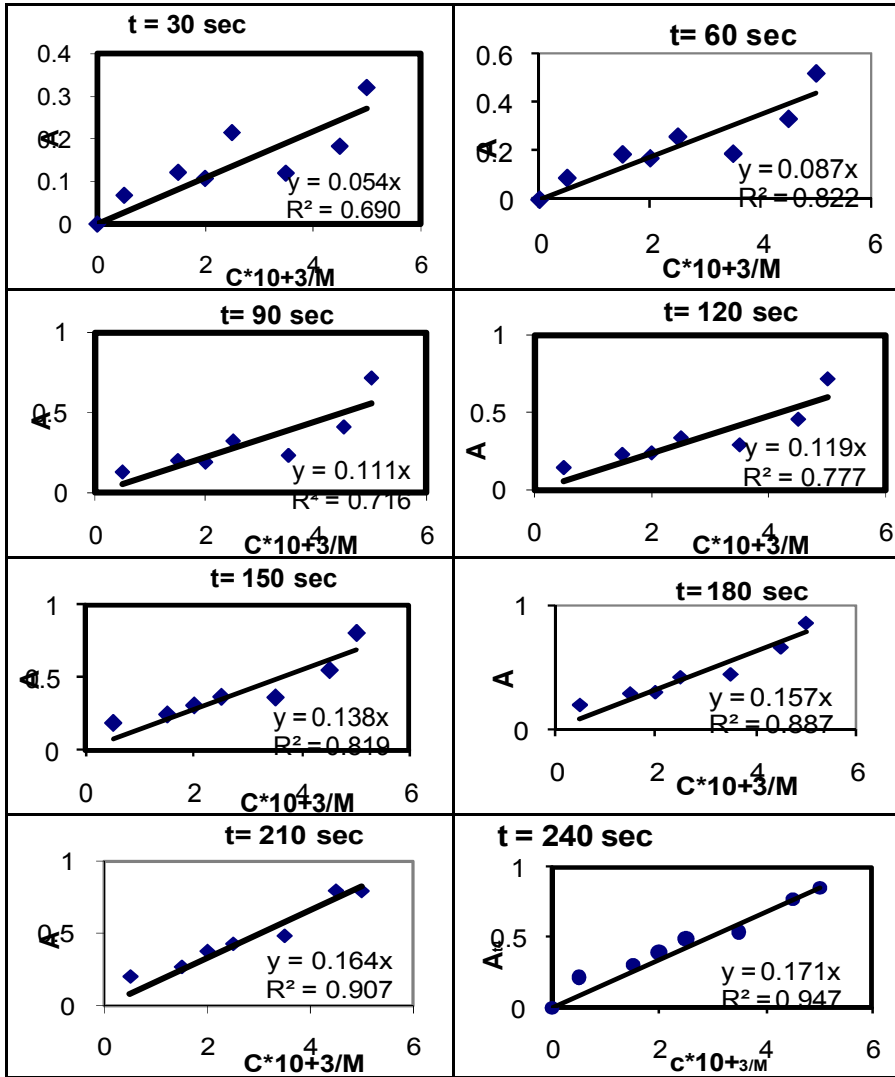
العوامل المؤثرة في ترسيب طبقة P.B الرقيقة بالطريقة المبتكرة

إن النتائج المنشورة في هذا البحث هي خلاصة للعديد من التجارب المكررة في دراسة تجريبية مستفيضة لمعرفة تأثيرات مختلف الشروط عند ترسيب طبقة رقيقة من P.B على ركازة ITO، ولا حاجة للدراسة الإحصائية هنا لأن موضوع البحث ليس موضوعاً في التحليلية.

تعتمد الطبقة في سرعة ترسيبها وبنيتها الكيميائية وخواصها الكهروكيميائية على عوامل متعددة أهمها: تركيز المواد المكونة لمحلول الترسيب و pH المحلول وعمره ونوع الكهرليت الداعم المستخدم وتركيزه وطبيعة سطح الركازة الناقلة التي يجري الترسيب عليها اخترنا هنا دراسة بعض العوامل منها:

تأثير تركيز Fe^{3+} في ترسيب الطبقة الرقيقة:

تظهر تغيرات قيم الامتصاصية A بدلالة التراكيز الابتدائية لأحد المتفاعلين Fe^{3+} ، مع تثبيت تركيز $Fe(CN)_6^{3-}$ عند $5 \times 10^{-3} M$ ، حيث يتغير تركيز Fe^{3+} في المجال $(0.5-5) \times 10^{-3} M$ ، والموضحة في الشكل (3).

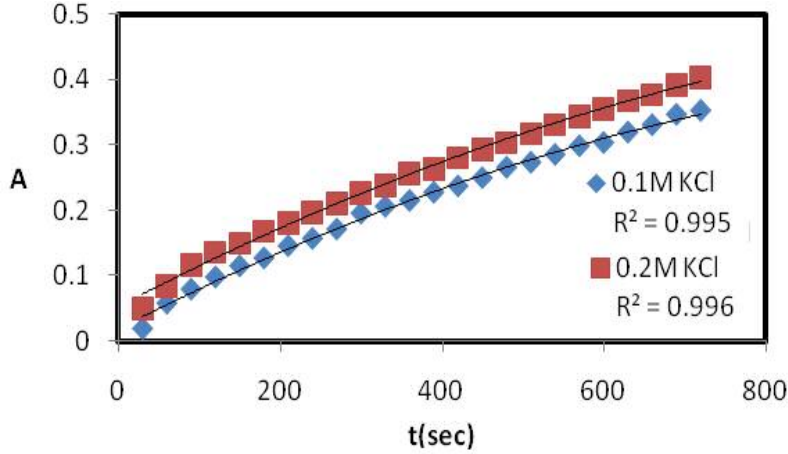


الشكل (3) تغيرات الامتصاصية لعدة طبقات رقيقة من P.B تختلف بتركيز كلوريد الحديد في حمام الترسيب عند أزمنة محددة: (240-210-180-150-120-90-60-30) ثانية.

يستنتج من الأشكال السابقة أن سرعة نمو الطبقة الرقيقة تتزايد بتزايد التركيز، كما أن بنيتها أفضل ما تكون تجانساً بدءاً من الزمن فوق 150 ثانية.

تأثير تركيز الكهرليت الداعم في ترسيب الطبقة الرقيقة:

حضرت طبقتان رقيقتان من أزرق بروسيا على مسريين اثنين من حمالي ترسيب مختلفين بتركيز الـ KCl، حيث يتضح من الشكل (4) أن ازدياد تركيز KCl من 0.1M إلى 0.2 M يؤدي إلى تسريع الترسيب بالمعدل ذاته إذ إن ثخانة الطبقة المرسبة في اللحظة ذاتها هي أعلى مع تركيز KCl الأعلى.

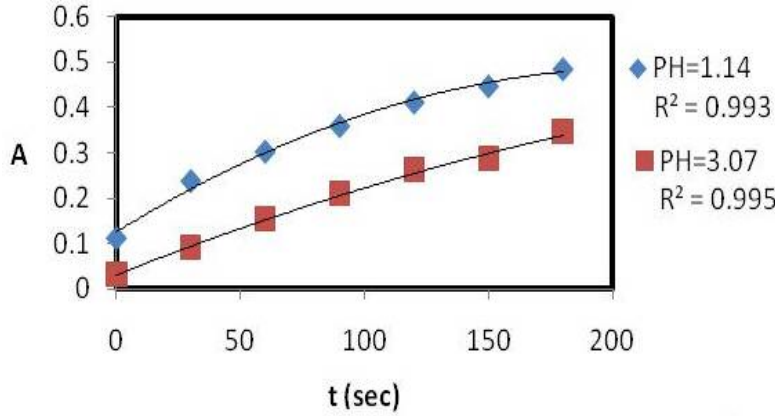


الشكل (4) تغير الامتصاصية المقروءة كل 30 ثانية عند ترسيب طبقتين رقيقتين من P.B بوجود تركيزين من 0.1M و 0.2M عند طول الموجة 710nm.

يمكن أن يستدل من ذلك أن مقدار طبقة أزرق بروسيا المرسبة في زمن معين يزداد بازدياد تركيز KCl في محلول الترسيب، يمكن أن يعزى ذلك إلى أن البنية السائدة للطبقة المرسبة هي من الشكل المعروف باسم أزرق بروسيا الذواب الذي يأخذ الصيغة الآتية: $[KFe [Fe(CN)_6]_{23}]$ ، لذا فمن الواضح أن ازدياد تركيز K^+ في محلول الترسيب سيؤدي إلى زيادة مقدار المترسب من الطبقة، مع بقاء الشروط الأخرى ذاتها.

تأثير الـ pH في ترسيب الطبقة الرقيقة:

كذلك درس تأثير تغير pH محلول الترسيب في نمو طبقة P.B، يبين الشكل (5) تأثير تغير pH محلول الترسيب من 1.14 إلى 3.07 مع بقاء الشروط الأخرى على حالها مع كلتا الطبقتين.



الشكل (5) تغيرات الامتصاصية بدلالة الزمن لطبقتين رقيقتين من P.B مرستين من حماسي ترسيب مختلفين في قيمة الـ pH عند طول الموجة 710 nm.

يلاحظ تأثير pH الواضح في سرعة نمو الطبقة، فامتصاص الطبقة المرسبة في الحالتين هي أعلى في الزمن ذاته مع pH الأدنى وذلك بالاتفاق مع نتائج الآخرين [16]. إن ازدياد تركيز أيونات H^+ في المحلول، فضلاً عن أنه يثبت تشكل المعقد $FeFe(CN)_6$ فإنه يمنع حلمهة أيونات الحديد الثلاثي في المحلول، كما يمكن أن يدخل في بنية الطبقة البلورية كأيونات مقابلة في الشحنة.

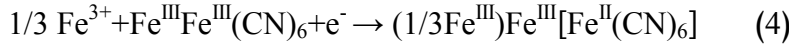
آلية ترسيب طبقة أزرق بروسيا الرقيقة:

يمكن تلخيص آلية ترسيب طبقة P.B الرقيقة على ركازة I.T.O الشفافة بهذه الطريقة البسيطة غير الكهربائية، التي تعتمد على استعمال Ag في بدء تفاعل الإرجاع اللازم لترسيب الطبقة على النحو الآتي: تقوم الفضة Ag بدور الأنود ويكون تفاعل أكسدتها بوجود أيونات Cl^- كآلي [4]:



إذ E^0 لهذا التفاعل 0.223V (بالنسبة إلى مسرى الهيدروجين المعياري).

وفي اعتقادنا أن الذي يجري في عملية الترسيب يمكن تلخيصه كآلي: تتفاعل الإلكترونات المتحررة عند الأنود وفق المعادلة (3) مع معقد بني بروسيا $FeFe(CN)_6$ الذي يتصف بأنه مؤكسد قوي في المحلول (O.C.V=0.98V) الممتز على سطح الركازة الناقل في تفاعل يمكن إجماله بالمعادلة الآتية:

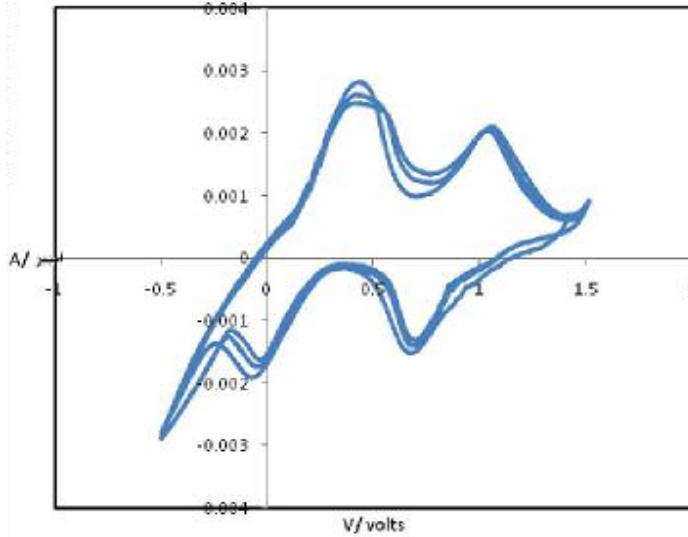


تصف المعادلة (4) حالة بالغة التعقيد في طريقة ترسيب أزرق بروسيا، وذلك بمعزل عن استخدام مصدر تيار خارجي، وبذلك يمكن وصف التفاعل هنا بأنه تفاعل في خلية

غلفانية الأنود فيها Ag والكاثود فيها هو سطح المسرى الذي يغطي بمركب P.B في عملية إرجاع موضعية يتماس فيها المسريان، وذلك بالمقارنة بالطرائق الكهركيميائية الأخرى [22] التي تستخدم في ترسيب P.B: إذ تستخدم خلية ترسيب ثانوية يقوم التفاعل فيها على إرجاع أيونات Fe^{3+} و $Fe(CN)_6^{3-}$ لإعطاء المعقد بتأثير كمون (أو تيار) مطبق على المسرى العامل مما يجعل بنية المركب الناتج عرضة للتغيير.

الدراسة الكهريائية الأولية لطبقة P.B المرسبة:

تمتاز طريقة الترسيب الكيمائية هذه ببساطتها وسهولتها، ولكن قبل الحكم على مقدار أهمية هذه الطريقة من الناحية العملية ومقدار جودة ما تعطيه من أفلام، لابد من إجراء كثير من التحريات عن العوامل المؤثرة في ترسيب الطبقة، وكذلك دراسة شاملة لخواصه الكهركيميائية، وقد بدأنا بدراسة أولية لخواصه الكهركيميائية بقياس الفولتاموغرام (C.V) الذي تعطيه الطبقة المحضرة بهذه الطريقة، بإخضاعها إلى عمليتي إرجاع وأكسدة في خلية ثلاثية المساري، المسرى العامل فيها هو الطبقة المحضرة، والمسرى المرجع مسرى من $Ag/AgCl/Cl^-$ معياري، والمسرى المساعد فيها سلك من البلاتين. يعرض الشكل (6) الفولتاموغرام الناتج عن تدوير طبقة P.B محضرة بالطريقة اللاكهربائية الموصوفة هنا ثلاث دورات، في كهرييت داعم من 0.1M KCl في مجال الكمون (1.5 ← -0.5) فولت بالاتجاه الكاثودي (إرجاع)، بسرعة مسح 50mv/s.



الشكل (6) تدوير طبقة مرسب من مزيج $FeFe(CN)_6$ المؤكسد ضمن مجال الكمون (-0.5 ← 1.5) v وسرعة المسح: 50 mv/s، عدد الدورات: 3 دورة، الكهرييت المستخدم: 0.1 M KCl

بيدي الـ C.V الناتج زوجي الأكسدة/الإرجاع اللذين تتصف بهما طبقة أزرق بروسيا عند تغيير الكمون، يعزى الزوج الأول من الأكسدة/الإرجاع عند المجال (0.038↔0.395) فولت إلى إرجاع P.B إلى ملح إيفريت (أبيض بروسيا)، ثم إعادة أكسدته من جديد في الموجة الراجعة. ويظهر الزوج الآخر في مجال الكمون (0.75↔1.1) فولت، ويمثل تأكسد P.B جزئياً إلى أخضر بروسيا، ثم إلى أصفر بروسيا في الأكسدة التامة في المجال الثاني من الكمون [24].

يلاحظ أن الطبقة ثابتة في بنيتها وصامدة في التدوير في مجال الكمون المذكور (على الرغم من قسوة التغيرات الكهركيميائية الطارئة عليها) [20]، كما يظهر ذلك من ثبات المساحة التي يحددها C.V الطبقة في الدورات الثلاث، كما أن مراكز الأكسدة والإرجاع شبه ثابتة في قيم مواضعها على محور الكمون، وأيضاً في قيم تيار القمة، على الرغم من أن ثوابت الـ C.V الناتجة هي أقرب إلى شبه العكسية منها إلى العكسية.

الاستنتاجات

- تتلخص ميزات الطريقة الكيميائية في ترسيب طبقات فائقة الدقة من P.B على ركازة من ITO بما يأتي:
- طريقة مبتكرة وبسيطة في خطواتها بالمقارنة بالطرائق الكهربية الكمونية والغلفانية المستخدمة في ترسيب P.B [19].
- سريعة لانتجاوز بضع دقائق لإعطاء الطبقة بالثخانة المطلوبة.
- يمكن التحكم بثخانة الطبقة على حسب زمن الغمس وتركيز المزيج المستخدم وتحري مقدار ثخانة الطبقة المترسبة بإجراء قياس طيفي عند طول موجة أعظمي، دون الحاجة لإجراء قياسات أو حسابات تقريبية أخرى.
- تعدُّ سلسلة الطيوف المتتالية التي تعطيها تنامي الطبقة المرسبة هنا، مؤشراً واضحاً على مدى نجاعة هذه الطريقة في تحضير طبقات ثابتة شفافة صلبة رقيقة من P.B على الركازات الناقلة. وقد تأكد نجاح الطريقة في الترسيب من الفولتاموغرامات الحلقية التي يعطيها تدوير الطبقة عدة مرات في مجال متسع من الكمون، ولاسيما تنويع مكونات محلول الترسيب، وتحري إمكانية استخدام بدائل للفضة كأنود مضحي به. وكيفية تأثير ذلك في بنية الطبقة الكيميائية وفي سرعة نموها وخواصها الكهركيميائية.

المراجع REFERENCES

- 1- Neff, V. D. (1978). Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin films of Prussian Blue. *J. Chem.Soc.*,125,886-887.
- 2- Kellawi, H. and Rosseinsky, D. R. (1982). Electrochemical bichromic behavior of ferric ferrocyanide (Prussian Blue) in thin film Redox processes. *Electroanal. Chem.*, 131, 373-376.
- 3- Itaya, K., Ataka, T. and Toshima, Sh. (1982). Spectroelectrochemistry and Electrochemical preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. *J.Am.Chem.Soc.*,104,4767-4772
- 4- Ho, K. Ch. and Chen, J. Ch. (1998). Spectroelectrochemical Studies of Indium Hexacyanoferrate Electrodes prepared by the Sacrificial Anode Method. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2334-2340.
- 5- Widmann, A., Kahlert, H., Petrovic-relevic, I., Wulff, H., Yakhmi, J. V., Bagkar, N. and Scholz, F. (2002). Structure, Insertion Electrochemistry, and Magnetic properties of a New Type of substitutional solid solutions of copper, Nickel, and Iron Hexacyanoferrates/ Hexacyanocobaltes. *Inorg. Chem.*, 41, 5706-5715.
- 6- Hu, Y. L., Yuan, J. H., Chen. W., Wang, K. and Xia, X. H. (2005). Photochemical Synthesis of Prussian Blue films from an acidic ferricyanide solution and application. *Electrochem. Commun.* 7., 1252-1256.
- 7- Mattos, I. L. and Areias, M. C. C. (2005). Automated determination of glucose in soluble coffee using Prussian Blue-glucose Oxidase-Nafion modified electrode. *Talanta*,66,1281-1286.
- 8- Araminate, R., Garjonyte, R. and Malinauskas, A. (2008). Kinetic Study of the decomposition of Prussian Blue electro catalytic layer during cathodic reduction of hydrogen peroxide. *Cent.Eur.J.Chem.*,175-179.
- 9- Fiorito, P. A., Goncales, V. R., Ponzio, E. A. and Torresi, S. I. C. (2004). Synthesis, Characterization and immobilization of Prussian Blue nano particles . A potential tool for biosensing devices. *Chem. Commun.*, 366-368.
- 10- Pouraghi-Azar, M. H. and Saadatirad, A. (2008). Simultaneous Voltammetric and amperometric determination of morphine and codeine using a chemically modified-palladized electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 624, 293-298.
- 11- Olivera, M. F., Saczk, A. A., Neto, J. A. G., Roldan, P. S. and Stradiotto, N. R. (2003). Flow injection amperometric determination of sulfate in cosmetic products using a Prussian Blue film-modified electrode. *Sensors*,3,371-380.
- 12- Orellana, M., Ballesteros, L., Del-Rior., Grez, P., Schrebler, R. and Cordova, R. (2009). Electrosynthesis, Characterization and electro catalytic properties of Prussian Blue (P.B) nano particles disposed on a template. *J. SolidState. Electrochem.*, 13,1303-1308.
- 13- Hornok, V. and Dekny, I. (2007). Synthesis and Stabilization of Prussian Blue nano particles and application for sensors. *J. Colloid and Interface Science.*, 309,176-182.

- 14-Pournaghi-Azar, M. H. and Dastango, H. (2004). Palladized aluminum as a novel substrate for the non-electrolytic preparation of a Prussian Blue film modified electrode. *J. Electro anal.*, 573,355-364.
- 15-Orellana, M., Arriola, P., Dlrío, R., Schrebler, R., Cordova, R., Scholz, F. and Kahlert, H. (2005). Chronocoulometric Study of the electrochemistry of Prussian Blue. *J. Phys. Chem.*, 109,15483-15488.
- 16-Karyakin, A. A. (2001). Prussian Blue and its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. *J. Eletro anal.*, 13,813-819.
- 17-Dostal, A., Meyer, B., Scholz, F., Schroder, V., Bond, A. M., Marken, F. and Shaw, Sh.j. (1995). Electrochemical Study of Microcrystalline solid Prussian Blue particles Mechancally Attached to graphite and gold Electrodes: Electrochemically Induced Lattice Reconstruction. *J. PHy.*, 99, 2096-2103.
- 18-Wood, K. C., Zacharia, N. S., Schmidt, D. J., Wrigtman, S. N., Andaya, B. J. and Hammound, P. T. (2008). Electroactive controlled release thin films. *Proc. Natic. Acad. Sci. USA.*, 105, 2280-2285.
- 19- Xu, Gen, F., Ren, F., Si, Sh. and Yi, Q. (2006). Porous anodic alumina electrode modified with a thin film of Prussian Blue: Application to amperometric detection of hydrogen peroxide. *J. Cnadian Anal. Sci. and Spectro.*, 51, 234-243.
- 20- Hazen, R., Spaulding, R. M., Kasem, K. K. and Sigle, E. A. (2003). Electrochemistry in thin solid films of Prussian Blue: A Model Demonstration of Reversible Behavior. *American. J of Undergraduate Research.*, 2,27-36.
- 21- Kulesza, P. J., Zamponi, S., Malik. M. A., Miecznikowski, K., Berrehni, M. and Marassi, R. (1997). Spectroelectrochemical identity of Prussian Blue films in various electrolytes: Comparison of time – derivative Volta absorption metric responses with conventional Cyclic Voltammetry. *J. Solid State Electrochem.*,1,88-93.
- 22- Ho, K-Ch. and Lin, Ch-L. (2002). A Study on the deposition efficiency, porosity and redox behavior of Prussian Blue thin films using an EQCM. *J. Electro anal. Chem.*, 524-525,286-293.
- 23- Rossiensky, D. R., Lim, H., Zhang, X., Jiang, H. and Chai, J. W. (2002). Charge –transfer band shifts in Iron (III) hexacyanoferrate(II) bY electro-intercalated cations via ground state – energy /lattice – energy link., *Chem. Cmmun.*, 2988-2989.
- 24- Plichon, V. and Besbes, S. (1992). Electrochemical investigations of K⁺-free Prussian blue films. *Electrochimica Acta.*, Vol.37, 501-506.