

**原文**

提供更好的翻译建议

<！DOCTYPE HTML PUBLIC“ - // IETF // DTD HTML // EN”>

**电化学软件**

**ELECTROCHEMIST.com**

**虚拟电化学工作站**

用 户 手 册

DrHuang.com

电话：+61 (0）413008019

传真：（61 2）93138588

邮寄地址：
DrHuang@DrHuang.com

[http://www.electrochemist.com](http://www.electrochemist.com/)

[www.DrHuang.com](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/www.DrHuang.com)

[www.electrochemistrySoftware.com](http://www.electrochemistrysoftware.com/)

版权所有@ 1990-2015

February 1, 2015

**目 录**

[第1章 简介 。五](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448508)

[第2章 极谱法和伏安法 。6](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448509)

[2.1 简介 。6](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448510)

[2.2 直流极谱法 。7](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448511)

[2.3 线性扫描伏安法和循环伏安法 。10](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448512)

[2.4 阶梯伏安法](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448513)

[2.5 微分阶梯伏安法 。13](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448514)

[2.6 交流电伏安法 。13](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448515)

[2.7 方波伏安法 。13](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448516)

[2.8 叠加方波伏安法 。14](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448517)

[2.9 常规脉冲伏安法 。14](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448518)

[2.10 反向脉冲伏安法 。15](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448519)

[2.11 微分脉冲伏安法 。15](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448520)

[2.12 伪微分常规脉冲伏安 。16](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448521)

[2.13 溶出伏安法 。16](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448522)

[第3章](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448523) 功能

[第4章 菜单 。23](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448524)

[第5章 输入 菜单 。27](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448525)

[5.1技术窗口 28](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448526)

[5.2仪器窗口 28](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448527)

[5.3 机理窗口 三十](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448528)

[5.4 动力学窗口 28](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448529)

[5.5 浓度窗口 28](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448530)

第6章 模拟 。32

[6.1 模拟35个实验条件 。32](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448532)

[6.1.1 pH值 33](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448533)的影响

[6.1.2 氢离子数量 33](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448534)的影响

[6.1.3 反应物和产品数量 。34](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448535)的影响

[6.1.4 电子数的影响 34](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448536)

6.1.5 电极几何形状的影响 。34

[6.1.6 微电极的影响 。35](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448539)

6.1.7 电极面积的影响 。35

6.1.8 旋转电极 。35的影响

[6.1.9 薄膜或表面修饰电极 。35](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448542)的影响

[6.1.10 扫描速度 。35](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448544)的影响

[6.1.11 扫描方向 。36](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448545)的影响

[6.1.12 扫描循环 。36](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448546)的影响

[6.1.13 富集时间的影响 。36](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448548)

6.1.14 富集电位的影响 37

6.1.15 浓度的影响 。37

[6.1.16 脉冲高度 37](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448552)的影响

[6.1.17 脉冲宽度 。37](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448553)的影响

[6.1.18 采样时间 。37](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448554)的影响

[6.1.19 技术 。38](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448555)的影响

6.1.20 扩散的影响 38

[6.1.21催化反应 。38](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448557)的影响

[6.1.22 催化反应速率 。38](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448558)的影响

[6.1.23催化剂 39浓度的影响](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448559)

[6.1.24 汞滴时间 。39](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448560)的影响

[6.1.25 化学反应速率 。39](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448561)的影响

[6.1.26 电极反应速率的影响 。39](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448562)

[6.1.27 吸附的影响 。39](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448563)

[6.1.28 吸附系数的影响 40](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448564)

[6.1.29 吸附浓度的影响 。40](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448565)

[6.1.30 扫描速率的影响 。41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448566)

[6.1.31 电子转移系数的影响 41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448567)

[6.1.32 频率的影响 。41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448568)

[6.1.33 温度的影响 。41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448569)

[6.1.34 电阻的影响 。41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448570)

[6.1.35 双电层电容的影响 。41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448571)

[6.2 表面浓度 。41](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448572)

[6.3 对比曲线 。42](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448573)

[6.4 数据分析 。42](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448574)

[6.5 计算理论峰值 42](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448575)

[6.6 通过曲线拟合提取 。43参数](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448576)

[6.6.1 拟合仿真曲线 。43](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448577)

[6.6.2 拟合实验曲线 。43](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448578)

[6.7 分离重叠峰 。45](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448579)

[6.8从背景 45分离法拉第电流](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448580)

[第7章 怎么知道模拟对吗？ 。46](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448581)

[第8章 常见问题解答（FAQ） 47](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448582)

[第9章 参考资料 。50](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448583)

# <大>第1章介绍</大>

该软件是分析和模仿电化学实验的虚拟电化学工作站仪器。集 成 了 几 乎 所 有 常 用 的 电 化 学 测 量 技 术 ，包 括 恒 电位 ， 恒 电 流 ， 电 位 扫 描 ， 电 流 扫 描 ， 电 位 阶 跃 ， 电 流 阶 跃 ， 脉 冲 ， 方 波 ，叠加方波伏安法 ， 流 体 力 学 调 制 伏 安 法 ， 库 仑 法 ， 电 位 法 ，等等。不 同 实 验 技 术 间 的 切 换 十 分 方 便 ． 实 验 参 数 的 设 定 是 提 示 性 的 ， 可 避免 漏 设 和 错 设。

该软件能够模拟 AJ Bard 的《电化学方法: 基础与应用》书中的电化学反应， 理论上能够模拟任何电化学反应，模拟任意电化学反应机理, 模拟35种实验条件的影响、pH 的影响、各种化学反应的影响, 模拟常规电化学实验：线性扫描、循环伏安、 脉冲伏安、差份脉冲等。该软件操作方便。该软件应用于大学化学教育、科研、化学工程、电化学、电分析化学， 电合成，化学电源，腐蚀与防护，动力学，生物电化学，化学传感器等等。

它模拟

* 数字模拟和理论模拟，
* 伏安法和计时电流分析法，
* 几乎**任何机理，**
* 4种模型（有限和半无限扩散，对流和吸附），
* 超过10种几何形状的电极（平面，球面，半球形，圆柱形，半圆柱形，微盘和薄膜电极，旋转电极），
* **任何波形**的电化学技术（线性扫描，循环伏安法 CV，直流极谱法，常规脉冲，差分脉冲，方波，叠加方波，阶梯伏安，**用户自定义的波形**和计时伏安法）。
* 35个实验条件的影响。

**电 化 学 技 术**

电 位 扫 描 技 术

* Cyclic Voltammetry (CV) 循 环 伏 安 法
* Linear Sweep Voltammetry (LSV) 线 性 扫 描 伏 安 法
* TAFEL (TAFEL) Tafel 图
* Sweep-Step Functions (SSF) 电 位 扫 描 - 阶 跃 混 合 方 法

电 位 阶 跃 技 术

* Chronoamperometry (CA) 计 时 电 流 法
* Chronocoulometry (CC) 计 时 电 量 法
* Staircase Voltammetry (SCV) 阶 梯 波 安 法
* Differential Pulse Voltammetry (DPV) 差 分 脉 冲 伏 安 法
* Normal Pulse Voltammetry (NPV) 常 规 脉 冲 伏 安 法
* Differential Normal Pulse Voltammetry (DNPV) 差 分 常 规 脉 冲 伏 安 法
* Square Wave Voltammetry (SWV) 方 波 伏 安 法
* Multi-Potential Steps (STEP) 多 电 位 阶 跃

溶 出 方 法

除 循 环 伏 安 法 外 所 有 其 他 的 伏 安 法 都 有 其 相 对 应 的 溶 出 伏 安 法 ．

极 谱 方 法

除 循 环 伏 安 法 外 所 有 其 他 的 伏 安 法 都 有 其 相 对 应 的 极 谱 方 法 ．

它可以模拟35个实验条件的影响，例如，充电电流，电阻，噪声，吸附时间，对流，pH值， 反应物和产物的数字，等等。该软件提供了五种方法来检查精度模拟的。它计算1000 类型的理论峰值。 它绘制和分析为峰位置，峰高，峰宽，半微分，半积分，微分，积分，卷积，反卷积，曲线拟合任意的数据，并分离重叠峰和背景电流。

可以分离重叠峰，并从中提取伏安真正的峰值噪声和基线。它输出理论峰值，峰值电流和电势和电流 - 电势数据，其可以被导入到其他程序（如电子表格）。用户可以复制和粘贴伏安图到其它的文件。当用户把鼠标光标放在一个标签, 它显示了提示。

它已成功地应用到各种电化学技术（差分脉冲，方波和伪衍常规脉冲伏安法）, 汞，固体金属和非金属的电极（特别是在滴汞，悬汞，金，铂和玻碳电极）, 铜（Ⅲ），镉（II），铅（II），铊（Ⅰ），铬（III）和Zn（Ⅱ），和双核铜水溶液和非水介质的实验极谱（伏安图） [1-5]。

**友好输出:** 可以输出原始的伏安图（以图形或表格数据形式显示）和峰报告到其它的绘图、文字处理和电子表格软件。

**数据转换:** 对数据做平滑,微分,积分,半微分或半积分,卷积,重叠合法, 曲线拟合,等信号处理， 具有曲线拟合确定参数,分离重叠峰和背景电流的功能。

**下载该软件:** 网址 [http://www.myChineseMassage.com/science/chemistry/electrochemistry/polar.zip](http://www.mychinesemassage.com/science/chemistry/electrochemistry/polar.zip)

如果您有任何问题，请阅读常见问题解答。对于教程，请阅读[rmit.htm](http://localhost/science/chemistry/electrochemistry/rmit.htm)文件。

# <大>第2章极谱法和伏安法</大>

## 2.1 简介

 现代电化学方法提供的分析化学家各种各样的技术来解决分析问题。伏安法是一种这样的方法，其中电流被测量为施加电势的函数。极谱法是另一种方法，它不同于伏安法，它采用滴汞电极（DME），以连续地更新所述电极表面上。

本章介绍流行电化学技术的基本原理，如直流极谱法（DCP），交流极谱法（ACP），方波极谱法（SWP），常规脉冲极谱（NPP），差分脉冲极谱（DPP），数据微分常规脉冲伏安法（PDNPP） ，线性扫描伏安法（LSV）和溶出伏安法（SV） 。许多这种理论也适用于伏安法。如果您熟悉极谱法和伏安法，可以直接移动到下一个章节。

 除了​​技术，理论公式还取决于机理和电极的几何形状。例如，对于8种技术，15个反应机理和10个电极的几何形状，我们需要8x15x10 = 1200 个理论公式。这个软件有超过1000 的理论公式用于分析模拟和理论峰值电流。你可以点击理论公式上的**理论高峰** 子菜单计算峰值。

## 2.2 直流极谱法

 海洛夫斯基发明了原始的极谱法，传统的直流极谱法（DCP），以及海洛夫斯基和志方于1925年建立的第一极谱仪 [6]。直流电压伏安法涉及通过滴汞电极（DME）作为施加的电势的函数的电流流动的测量。在重力的影响下，汞滴从微细的玻璃毛细管的末端生长，直到它们分离。然后，该过程被允许重演。汞滴可以被允许自然垂下或用机械装置的帮助下在一个指定的时间间隔后移去。滴汞电极的一个主要优点是，一个不断更新的电极表面，从而避免电极堵塞的问题。滴汞电极的另一个优点是，它可以监测若干电极还原过程，否则将是不可访问的，因为宽的负电势区域可在帐户中的高过电位为减少水的。如果电活性物质是能够进行氧化还原过程，然后，通常被观察到以S形的电流-电势关系。这就是所谓的极谱波。图1.1示出了从一个还原反应，其中所述电流（i）相比，增加了一个特定的电势（E）的范围内，直到它到达一个限制值所获得的响应。极限电流是扩散控制的极限电流（i ð）。为此，这是在分析测量的兴趣，因为它正比于反应物的浓度。对于电极反应

A + *n* E = B

Ilkovic [4] 首先提出这个电流的测量上提供了理论基础，极限电流公式为 [4-6]

ið =（7/3）1/2 （36 ）1/6 2/3 nF p ½ m2/3 tð 1/6 C （2.1）

其中，是汞的密度，n是电子数，F是法拉第常数，D为扩散系数，m为汞的流速，tð是汞降时间，C是电活性物质的浓度。

 对于平面电极，

ið = nFAD 1/2 C /（Ð）1/2 （2.2）

 对于球形电极半径为r，

ið =iÐ（平面）+ nFADC / R = nFAD 1/2 C /（Ð）1/2（1+（Ð D）1/2 / R ） （2.3）

 对于一个微电极，稳态电流是

ið = GnFA1/2 DC （2.4）

其中G是一个电极的几何形状常数，只取决于电极的几何形状。

 对于盘电极，G = 4 /½

ið = 4 /（）½ nFA 1/2 DC = 4nFDC r

 对于球形电极，G = 2 ½

ið = 2 ½ nFA 1/2 DC = 4 nFDC r

 对于半球形电极，G = ½

ið = ½ nFA 1/2 DC = 2 nFDC r

 半波电位E1/2 是直流极谱的另一个重要的参数。这是在该电流达到其一半的限制值（图1.1）的电势。半波电势的值通常与浓度无关，并且是电活性物质的特性。因此，它可用于该物种的质的特性，并且是定性分析的基础。

 直流极谱的形状也与电极过程的总特性非常重要。如果还原反应是可逆的，并且由扩散控制的，由能斯特方程, 则电位（E）与反应物和产物的表面浓度为 [7]：

Ë= E°+（RT / nF）ln（CÒ（0）/ CR（0）） （2.5）

其中E° 是标准氧化还原电势，R是气体常数，T是温度，℃ ø（0）和CR（0）分别是反应物和产物的表面浓度。通过组合能斯特方程和Ilkovic方程, 推导直流极谱波的形状如下 [8,9]

Ë= E 1/2 +（RT / nF）ln（id- I）/ I）

或

I = Id / [1 + exp（（nF / RT）（E - E1/2））] （2.6）

其中

Ë 1/2 = E°+（RT /2nF）ln（DR / Do） （2.7）

 由于氧化和还原形式的扩散系数，Do和Dr，往往几乎相等，则E 1/2 = E°。当I = I ð / 2，则E = E 1/2。

 等式（2.6）是海洛夫斯基-Ilkovic方程，并经常用于调查电极过程的性质。然而，由于汞滴的增长和下降, 实验直流极谱还示出了电流的振荡行为，而这是叠加在直流行为。这必然导致在波高度和/或半波电压的测量问题，当然, 对分析性能，尤其是灵敏度和分辨率措施的有害作用。尽管存在这些问题，滴汞电极仍然因为其不断更新的表面受欢迎。

## 2.3 线性扫描伏安法和循环伏安法

 线性扫描伏安法（LSV），通过施加一个线性电位斜坡中的相同方法的直流电压伏安法进行。然而，随着线性扫描的电势扫描速率比用直流电压伏安法通常要快得多。当被分析物的还原电位接近，电流开始流动。电流增大响应于增加的电位。但是，随着还原的进行，一个扩散层，形成与电极还原速率变扩散有限。在这一点上的电流缓慢地下降。结果是不对称的峰形I-E的曲线，如在图1.3。

 对于一个可逆反应，在一个平面电极，该峰值电流是

iP = 0.4463 AC （nF） 3 / 2（VD /（RT））1/2  （2.8）

峰电位为

Ë P = Ë 1/2 - 1.109 RT /（nF）= Ë 1/2 - 28.5 / n（mV）在25 Ç （2.9）

半峰电位为

Ë P / 2 = E 1/2 + 1.09 RT /（nF） （2.10）

峰电位和半峰电位，类似于半峰宽的差，是

|EP - E P / 2 | = 2.2 RT /（nF）= 56.5 / n （mV）在25 Ç （2.11）

 循环伏安法是类似于线性扫描伏安法，除了从起始电势向终点电位的电势扫描，然后从终点电位反向回到起始电势。循环伏安法可能是最广泛使用的电化学技术，并且经常用于氧化还原体系的表征。它可以提供有关的数量信息的氧化还原状态对这些氧化态的稳定性和电子转移动力学，以及定性信息。也有简单的模型可以被用来计算电子转移（用k表示的速率s）和联接到用于简单的系统（电子传递的那些，在循环伏安行为仅由一个对这些控制的化学反应的速率参数）。然而，这些简单的模型不能被用于更复杂的系统中，例如，慢的电子转移动力学和化学反应。 该软件可以帮助定量研究（例如，机理的调查），所以它可以是有用的 调查实际的氧化还原体系的电化学机理。

2峰电位之间的差别是

EP = |EPA - Ë PC | = 2.3 RT /（nF）= 58 / n （mV）在25 Ç （2.12）

Ë 1/2 =（Ë PA + E PC ）/ 2

为不可逆反应，EP 变大。

 对于一个微盘电极，其稳态电流是相同的理论公式（2.4）。通过使用适当的半径的半球状的电极, 可近似模拟 圆盘微电极循环伏安响应。通过使用适当的半径的半圆柱状的电极, 可近似模拟 带电极的伏安响应。

在旋转圆盘电极下面，通过描述在溶液中的旋转磁盘表面转移物质的流速的流体动力学方程，莱维奇给出的数学解决方案开发，在旋转的角速度，所述扩散系数D，则浓度C 0的物质和运动粘度的溶液。为当反应是比较快的，电流是由质量传递所确定的情况下，相应的方程式为极限电流密度，由莱维奇发达是：

其中，A 的单位是厘米2，D的单位是厘米2 /秒，C 0的单位是摩尔/厘米3。在很宽的电位范围内, 在这样的情况下, 是极限电流。这个范围的潜在的一端通过可逆电位和所需驱动甚至非常快的反应，传质限制的小的超电势。

## 2.4 阶梯伏安法

 阶梯伏安法（SV）类似于线性扫描伏安法。它可以扫描，而不是线性电位阶梯电位。当电位步长是非常小的，它是几乎相同于线性扫描伏安法。但你必须选择改变采样时间。

## 2.5 差分阶梯伏安法

 差分阶梯伏安法（DSV）类似于阶梯伏安。阶梯开始和结束时，两个电流进行采样。当两个电流取样之间的差被绘制为所施加的电压的函数，示出一个峰形电流的响应。

## 2。6 交流电伏安法

 许多修改直流电压伏安法提高了分析性能。其中之一是交流伏安法。它是叠加一小振幅的正弦电势（E）具有固定频率（瓦特上缓慢扫描直流坡道），如（三）在图1.2中。所施加的电位，然后由求和的交流和直流分量给出。最后，该交变电流（AC）被测量为直流电势的函数。特别地，将交流电流与所述直流电压的幅度被标绘了作为（克）的图1.2。的电流-电势（I-E）的曲线为可逆反应如下等式 [6]

i= n 2 F 2 AC E（D）1/2 tanh2 [（nF / 2RT）（E - E 1/2）] /（4RT） （2.13）

当双曲正割 tanh（）= 1时，则上面的方程简化为峰值：

iP = n 2 F 2 AC E（D）1/2 /（4RT） （2.14）

 可以从该方程式推断，法拉第电流（I）的AC分量的幅度是峰形。此外，峰值电流是浓度的线性函数，并且因此可以在分析应用中使用。像直流电压伏安法中的半波电位E 1/2，峰电位EP 是交流伏安法的电活性物质的特性。此外，该半峰宽（半高度的峰值,即宽度W 1/2）表示为 [6]

W 1/2 = 3.52 RT /（nF）, 在25℃, 为90 /n 毫伏， （2.15）

## 2。7 方波伏安法

 方波伏安法（SWV ）使用小振幅的方波电压代替交流伏安法中的正弦波。其波形示于图1.2中的（d）所示。电流采样靠近每个方波半周期的结束，以最小化双层充电效应，以及I-E的响应是通过绘制连续的半周期之间的差异在电流获得的。对于可逆电极过程，则I-E曲线是类似于交流伏安法 [6]，因此它的性质，包括半峰值宽度W 1/2和分辨率，显然类似的交流伏安法。

## 2。8 叠加方波伏安法

 如果方波伏安法的总电流，不是正脉冲和负脉冲电流的差, 而是正负脉冲电流的总和, 它变成叠加方波伏安法。因为它的两个充电电流可通过将正负脉冲是相反的，所以能够选择合适的采样时间，以使其充电电流抵消为零。 一个充电电流通过一个正脉冲

iç（T1）=（EJ-1 - EĴ）exp（-T1 / RC）= - （ES + EP）exp（-T1 / RC）

其中t1是一个采样时间的一个正脉冲中，R是电阻，C是双电层电容，Es为电位阶跃，Ep是脉冲电位。

一个充电电流由一个负脉冲

iç（T2）=（EĴ - EJ + 1）exp（-T2 / RC）= Ep exp（-T2 / RC）

总的充电电流是

iÇ = I ç（T1）+ I ç（T2）

通过设置I Ç = 0，对于采样时刻是

T2 = T1 - RC ln（ES / EP + 1）

它可以显示在由脉冲时间tp分工因次采样时间：

T2 = T1 - RC / TP ln（ES / EP + 1）

根据这个公式，选择合适的取样时间t2和t1，以抵消充电电流为零。

## 2。9 常规脉冲伏安法

 脉冲伏安法包括常规脉冲伏安法（NPV ）和差分脉冲伏安法（DPV ）, 巴克的方波伏安法[6]。这些技术在直流电压伏安法的敏感性增加源于其通过测量总电流后的充电电流已经衰减到的值比法拉第电流基本上更少的针对充电电流来区分的能力。

 使用的电位-时间波形被表示为（a）以图1.2。在电位扫描的开始，对电极被保持在初始电位在没有法拉第电流流过。 增加振幅的电位脉冲，然后施加到电极以规则的间隔。脉冲的持续时间约50毫秒，电流的测量是在靠近每个脉冲结束时间。一个潜在的脉冲是由一个返回到初始电位结束，并且降移位。整个过程被重复，除了几毫伏被添加到下一个周期的电位脉冲。一个常规脉冲极谱被示为图1.2的（e）所示。 常规脉冲极谱的形状为S形，看上去类似的直流极谱的形状，实际上它可以通过类似于在一个电流-电位方程来描述[6]。

 对于平面电极，其极限电流类似于直流电压伏安法：

ið = nFAD 1/2 C /（P）1/2 （2.16）

 对于球形电极半径，

ið =iÐ（平面）+ nFADC / R = nFAD 1/2 C（1 /（P）1/2 + D 1/2 / R） （2.17）

## 2。10 反向脉冲伏安法

 反向脉冲伏安法是类似于常规脉冲伏安法，但是它的始端电位为负，且其脉冲为正时为相对常规脉冲伏安法。

##  2。11 微分脉冲伏安法

 常规脉冲伏安法给出通过避免大部分的充电电流进行采样的总电流尽可能晚各电位脉冲的施加后，提高了灵敏度。然而，仍然有某种程度的充电电流。常规脉冲的另一个缺点是分辨率较差，因为S形I-E的响应使波之间的分辨率较差。微分脉冲极谱法（DPP）的设计，并通过产生一个峰形曲线的I-E来克服这些问题通过设置较小值的充电电流。

 微分脉冲中所用的电势-时间波形V 示出为图1.2的（b）所示。电压斜波被施加到电极中的直流电压伏安法和一个小幅度的电势脉冲（DE）被添加到电压向每个液滴的寿命结束。两个电流之前，施加脉冲，并在脉冲结束时测量。当两个电流取样之间的差被绘制为所施加的斜坡电压的函数，示出一个峰形电流的响应。

 峰形的I-E曲线允许在接近彼此极谱反应可以更清楚地分辨比在任一直流电压伏安法或常规脉冲。I-E曲线为脉冲幅度的所有值被描述[6]

i= nFAC（D / P）1/2 P（2 -1）/ [（+ p）（1 + P ）] （2.18）

其中

= EXP（nF E /（2RT）） （2.19）

P = EXP [（nF /（RT））（E - E 1/2 + E / 2）] （2.20）

p = 1 的峰，，那么电流方程简化为

iP = nFAC（D / tP）1/2（-1）/（1 + ） （2.21）

Ë P = E 1/2 - E / 2 （2.22）

半峰宽是在第一个非常重要的参数。半峰值宽度W 的1/2的脉冲振幅的函数，如下所示 [6]

W 1/2 = 2RT /（nF）cosh-1 [2 +cosh（nF E /（2RT））] （2.23）

对于大值|  E |（比如说|  E |> 200/n 毫伏），W 1/2方法|  E |，并为小值|  E |（如|  E | <20/n ​​毫伏），这个方程简化为公式（2.15）。

 不幸的是，上面的理论公式是通过忽略在微分脉冲伏安法直流影响而计算出来的。当下落时间/脉冲时间的比值大于50， 虽然这不是一个问题。特别是对不可逆反应， 所得到的失真，使理论处理复杂。

## 2。12 数据微分常规脉冲伏安法

 由于对充电电流的有效识别, 微分脉冲伏安法 是一个非常敏感的电分析方法。然而，微分脉冲伏安法有两个与缓慢增长的直流斜坡相关的问题。作为直流斜坡的进行，成膜也可以在电极的表面上发生，如果物种形成不溶性的汞化合物[6]。由于电极的特征是由这样的膜发生变化，电流可能不对应于简单的理论。另一个问题是，理论本身由DC斜坡的作用变得复杂。常规脉冲伏安法避免这两个问题。但常规脉冲伏安法的缺点是因为S形波浪其分辨率较低。为了克服这一缺点，数据微分常规脉冲伏安法可以产生峰形，从而结合这两个脉冲伏安法的最佳特性，同时避免它们的一些局限性。

 在数据微分常规脉冲伏安法的电位-时间波形是如常规脉冲伏安法 ，但数据微分常规脉冲伏安法的电流数据中显示的差方式。电流从那些用于以下的脉冲中减去，并且所不同的是绘制为电势的函数，如在微分脉冲伏安法 。

 数据微分常规脉冲伏安法的理论是简单和容易的。可逆的电流-电位方程类似于微分脉冲伏安法, 除了没有DC项 [6]。半峰值宽度或分辨率是类似于微分脉冲伏安法。

## 2。13 溶出伏安法

 溶出伏安法包括三个主要步骤：电沉积（富集），平衡和溶出。第一步是从稀试验溶液中的分析物的浓缩之中或之上的负还原（或氧化正）电位的电极，通常伴随着搅拌。第二步骤是要离开溶液定居下来, 平衡。第三步骤是接着通过使用以上描述的极谱技术之一, 从电极溶出回溶液中，预浓缩分析物。这种方法的一个主要优点是极为敏感，灵敏度在10-6 - 10 -12 M 浓度范围。 这是因为在电极上的分析物的浓度比在溶液,大100-1000倍 [6]。

#

# <大>第3章功能

该软件能够理论模拟和数字模拟**，**几乎**任何机理**的4种模型（有限和半无限扩散，对流和吸附），10种几何形状的电极，**任意波形**技术的伏安法和计时电流; 计算理论峰值电流和电位; 通过曲线拟合，分离重叠峰和基线。 </大>

1. 数字仿真
几乎**任何机理**的化学反应和吸附**，任何波形**的电化学技术。你可以输入你的机理和化学符号，设计或导入**任何波形**。采 用 快 速 隐 式 有 限 差 分 法 ， 具 有 很 高 的 效 率 ． 算 法 的 无 条 件 稳 定 性 使 其 适合 于 涉 及 快 速 化 学 反 应 的 复 杂 体 系。
2. 理论模拟

快速仿真。

1. **任何波形**的电化学技术
线性扫描，循环伏安法 CV，DC，脉冲正常，反向正常的脉冲，差分脉冲，方波，叠加方波， 阶梯伏安。多循环伏安法，循环正常的脉冲，循环差分脉冲，周期性的方波，循环叠加方波，阶梯循环伏安法，差分阶梯伏安法，计时，计时电量，**用户设计的波形** 计时和伏安。
2. 化学反应速率高达10e300
3. 表面浓度
显示发生了什么每个物种在电极表面，检查模拟精度，表面浓度转换成电流或电流的表面浓度。。
4. 表面浓度和电流**之间转换**
转换表面浓度，以电流或电流表面浓度来检查仿真的精确度。
5. 1000 型的理论峰值
通过理论公式计算的理论峰值，数据与理论峰值，看看你的实验条件达到上限或下限的理论极限。
6. 35个实验条件的影响

模拟35个实验条件的影响，例如； 噪声，充电电流，电阻，富集时间和 电势，对流，pH值，反应物数量，产品数量，电子 数，电极的几何形状，电极尺寸，电极的旋转速度，扫描速率，浓度，脉冲高度，脉冲宽度，采样时间，扫描方向，扫描周期，扩散系数，落时间，标准氧化还原电势，电子传递，传递系数，扩散系数，温度，电极面积和实验参数的速率，正向和反向的化学反应速率常数向上到10e300等。

1. 分离重叠峰
手动和自动分离重叠峰，并从中提取伏安真正的峰值噪声和基线。这样你就可以准确地确定高峰和检查模拟精度。
2. **溶出伏安法**
更改富集条件溶出伏安法。
3. 预平衡

计算在平衡时的浓度。

1. 曲线拟合
手动和自动曲线拟合实验数据，并提取从实验数据动力学参数。曲线拟合任何电化学参数很容易通过点击来选择参数。
2. 导入和导出数据
导入从文本文件中的参数，波形和电流数据。复制和粘贴仿真伏安图到您的文档。导出到你有利的程序（例如 MS Excel）。
3. 数据分析

微分，积分，半微分，半积分，卷积，反卷积，塔菲尔分析，卷积分析。半微分对CV有用，它可以改变可逆CV的形状为对称的高峰期，所以容易确定峰值。

1. 10种几何形状的电极
平面，球形，半球形，圆柱形，半圆柱形，带，微盘，薄膜，盘，环形电极和旋转所有这些电极。
2. 检查模拟精确度

提供了五种方法来检查模拟精确度。

1. 提示
当你把鼠标光标放在一个标签，显示提示 的帮助。

表1 功能

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **版本**  | **共享版本** | **学生版本**  | **老师版本** | **学者版本** | **专业版本** | **竞争者** |
| 数字仿真 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| 模拟分析 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 理论峰值  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 吸附反应 | 1 | 2 | 3 | 4 | y | N |
| 表面浓度  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 表面浓度转换成电流 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 将电流转换为表面浓度  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 任何物种的象征 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 温馨提示 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 打开参数 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 打开波形 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 打开电流 | N | N | N | ÿ | ÿ | ÿ |
| 保存参数 | N | N | N | ÿ | ÿ | N |
| 保存波形 | N | N | N | N | ÿ | N |
| 保存电流 | N | N | N | N | ÿ | ÿ |
| 保存图 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 显示脉冲电流 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 电荷反应 | 1 | 2 | 3 | 4 | 五 | ÿ |
| 化学反应 | 0 | 2 | 4 | 6 | 9 | ÿ |
| **技术：** |  |  |  |  |  |  |
| 线性扫描和循环伏安法 | ÿ  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| 直流伏安法 | N | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 常规脉冲 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 反向脉冲  | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 微分脉冲 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 循环差分脉冲 | N  | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 单方波 | N | N | N | ÿ | ÿ | N |
| 循环方波 | N | N | N | ÿ | ÿ | N |
| 叠加方波 | N | N | N | ÿ | ÿ | N |
| 阶梯  | N | N | N | ÿ | ÿ | N |
| 潜在的一步  | N | N | N | N | ÿ | N |
| 设计波形 | N | N | N | N | ÿ | N |
| 导入波形 | N | N | N | N | ÿ | N |
| **实验参数：** |  |  |  |  |  |  |
| 吸附  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 对流 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 噪音  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 充电电流  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| 阻力 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| 反应物的数量 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 产品数量 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 富集时间 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 富集电位 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 预平衡 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| pH值 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 消极的电子数 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 分形 电子数 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 脉冲高度 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 脉冲宽度 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 第一采样时间 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 第二采样时间 | N | N | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| **分析：** |  |  |  |  |  |  |
| 区分  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 整合  | ÿ  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 半分化  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 半**积分**  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 人工配合  | N  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 自动调整  | N | N  | N | ÿ | ÿ | ÿ |
| 手动分离 | N | N | N | N | ÿ | N |
| 自动分离 | N | N | N | N | ÿ | N |
| **电极：** |  |  |  |  |  |  |
| 平面电极  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| （微） 球电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| （微） 半球电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| 圆柱形电极  | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ |
| 半圆柱形电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 滴汞电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 微盘电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 带电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 薄膜电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 环电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |
| 旋转电极 | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | ÿ | N |

注：Y =是，N =否。有可能未经预告而更改。

# <大>第4章菜单 Menu</大>

**文件菜单 File**

1. **打开** **参数文件 Open parameter**

用 此 命 令 打 开 数 据 文 件 ． 数 据 会 显 示 在 屏 幕 上, 打开参数文件, 读取参数。你可以继续你的最后一次模拟或重复其他人的模拟。 绘图窗口标题将显示文件名 ​​。读 文 件 时 ， 将 鼠 标 器 指 向 文 件 名 ， 然 后 双 击 该 文 件 名 就 行 ． 也 可 单 击文 件 名 ， 然 后 按 OK 键。

1. **打开波形文件 Open waveform**

从一个文件中的数据，读取波形，并显示波形。绘图窗口标题将显示文件名 ​​。如果技术是**9）设计的波形**，然后将它写回的几个设计点**设计波形**面板。

1. **打开电流文件 Open current**
读取电流从一个文件中，并显示曲线的数据。绘图窗口标题将显示文件名 ​​。
2. **保存参数文件 Save parameter**
用此命令储存数据．保存的实验参数到一个文本文件中。您可以通过后期继续你的模拟**打开** **参数**子菜单。
3. **保存波形文件 Save waveform**
保存波形文件为文本文件。例如，如果将数据保存为 .csv文件，您可以通过双击该.csv文件加载到MS Excel。如果技术是**9）设计的波形**，然后将它保存在几个设计要点**设计** **的波形**板，否则节省每一点的波形。
4. **保存电流文件 Save current**
保存电流数据为文本文件。例如，如果将数据保存为 .csv文件，您可以通过双击该.csv文件加载到MS Excel。
5. **保存图形文件** **Save graph**

电流，波形和表面浓度的曲线图保存到文件中的.bmp文件。您可以用画图程序将 .bmp文件其保存为 .gif文件。

1. **复制到剪贴板 Copy**
复制图形（如电流，波形，表面浓度）到剪贴板中，这样你就可以将图形粘贴到文档中。此 命 令 可 将 屏 幕 上 的 数 据 图 形 复 制 到 剪 贴 板 上 ． 你 可 然 后 粘 贴（ Paste ） 到 文 字 处 理 器 或 其 他 软 件 中 ．
2. **打印 Print**
打印图形（如电流，波形，表面浓度）。用 此 命 令 可 将 当 前 的 数 据 图 形 打 印 出 来 ．打 印 的 图 形 就 如 同 屏 幕 上 的显 示 格 式 ． 显 示 格 式 可 用 Graph Option （ 图 形 设 置 ） 命 令 来 改 动 ． 注 意 打 印 机方 向 设 置 必 须 是 Landscape （ 横 向 ） ． 这 一 设 置 最 好 是 在 Windows 的 打 印 机 设 置处 设 定 ， 使 其 成 为 整 个 系 统 的 预 置 状 态 ． 这 不 影 响 文 字 处 理 器 等 软 件 的 打印 ．

**\* 退出** Exit

用 此 命 令 可 终 止 程 序 并退出。

**输入菜单 Input**

1. **技术 Techique**

是 多 功 能 仪 器 ． 用 此 命 令 可 选 择 某 一 电 化 学 实 验 技术 ． 将 鼠 标 器 指 向 所 选 择 的 技 术 ， 然 后 双 击 该 技 术 名 就 行 ． 也 可 单 击 技 术名 ， 然 后 按 OK 键 ． 如 果 某 伏 安 法 技 术 有 相 对 应 的 极 谱 法 (Polarography)， 亦 可选 择 极 谱 法。打开一个窗口，选一种电化学技术。默认方法是线性扫描V和CV。

1. **仪表 Instrument**

选 定 实 验 技 术 后 ， 就 可 设 置 所 需 的 实 验 参 数 ． 实 验 参 数 的 动 态 范 围 可用 Help （ 帮 助 ） 看 到 ． 如 果 你 输 入 的 参 数 超 出 了 许 可 范 围 ， 程 序 会 给 出 警告 ， 给 出 许 可 范 围 ， 并 让 你 修 改 ．打开一个窗口, 输入仪表参数。您可以使用默认值。

1. **机理 Mechanism**

打开一个窗口，输入化学反应机理和物种的化学符号**。** 或**分析模拟,**选择一个预定义的机理，默认的机理为Fe 3+ + e = Fe 2+。

1. **动力学 Kinectics**

打开一个窗口, 输入动力学参数。你可以使用默认值。

1. **浓度 Concentration**

打开一个窗口, 输入浓度，扩散系数，吸附系数和物种的最大吸附量。

**运行菜单 Run**

1. **模拟** **Simulate**
选 定 实 验 技 术 和 参 数 后 ， 便 可 进 行 实 验 ． 此 命 令 启 动 实 验 测 量 ．运行仿真，并显示曲线。您可以点击曲线的任何点来获得x和y值。
2. **手动拟合 Manual fit**
手动拟合实验曲线，你手动修改参数值。
3. **自动拟合 Auto fit**
自动拟合实验曲线。
4. **手动分离 Manual separate**
手动分离重叠峰，你手动修改参数值。
5. **自动分离 Auto separate**
自动分离重叠峰。

**作图菜单 Plot**

1. **i与Ë**
画出电流i随电位E。
2. **is与Ë**
画出采样电流与电势E。它仅适用于多点采样技术，如脉冲。
3. **C0与Ë**
画出表面浓度C0与电位E。
4. **波形**
画出输入电位E与时间t，这是加给电极的电位**波形**。
5. **转换**

将电流转换成表面浓度或表面浓度成电流。

1. **i转换为C0**

将电流转换成表面浓度。

1. **转换Co0和Cr0到i**

转换氧化和还原物种的表面浓度成电流。

1. **转换 机理1的I1到C0**

将电流转换为**分析模拟**面板中简单的电极反应机理1的氧化还原物质的表面浓度。

1. **转换Co0到机理1的I1**

氧化物质的表面浓度转换成电流，在简单电极反应机理1。

1. **转换Cr0到机理1的I1**

转换的表面浓度降低物种成电流在简单的电极反应机理1。

1. **转换 机理8的I8到C0**

将电流转换为表面的氧化和还原物质的浓度催化反应机理8。

1. **转换Co0到机理8的I8**

氧化物质的表面浓度转换成电流对催化 反应机理8。

1. **转换Cr0到机理8的I8**

转换的表面浓度降低物种成电流为催化反应机理8。

1. **半微分**

半微分随时间t的Y数据。半微分是相同的去卷积电流，点击这个菜单两次，两次半微分，即一阶微分。半 微 分 可 将 拖 尾 的 扩 散

峰 变 换 成 对 称 峰 ， 有 助 于 分 辨 及 定 量 测 量 ．

1. **半积分**

随时间t的半积分在y的数据。半积分是相同的卷积电流。点击此菜单两次两个半积分，即积分。半 积 分 可 将 拖 尾 的 扩 散 峰 变 换

成 类 似 极 谱 波 的 稳 态 响 应 ， 从 而 可 用 极 谱 理 论 分 析 数 据 ．

1. **微分**

微分数据，点击这个菜单两次，第二阶微分。

1. **积分**

积分随时间t - Y数据。

* **平滑**

平滑Y数据。

* **极化曲线**子菜单

极化曲线。其转换曲线的S形的线性线。例如，它把直流伏安，卷积CV成直线线条。

1. **X数据**

用 此 命 令 可 对 X 数 组 进 行 加 减 乘 除 ，例如：X +常量，X \*常量的所有X数据。

1. **T作为X轴**
绘制时间t为X轴。
2. **E上的X轴**
情节电位E为X轴。
3. **0.001X，0.1X，10X，1000X**

X轴上的数据乘以0.001，0.1，10，或1000。如果您的实验数据电位不是以伏为单位，你应该转换为伏。

* **X数据反向**

反向数据的顺序。

1. **Y数据**

用 此 命 令 可 对 Y 数 组 进 行 加 减 乘 除 ，例如, 加法和减法的所有Y数据，Y 1 + Y 2，Y 2 - Y 1，Y +常数，Y \*恒定。

**-Y，0.001Y，0.1Y，10Y，1000Y**

Y轴上的数据乘 -1，0.001，0.1，10，或1000。如果您的电流不是以安为单位，则应由该子菜单转换为以安为单位。

1. **选项**
选 颜色，线型等。Overlay Plot 数 据 重 叠 显 示, 此 命 令 可 将 多 组 数 据 重 叠 在 同 一 张 图 上 以 作 比 较 ． 图 的 X-Y 轴 的 范 围取 决 于 当 前 的 数 据 ．

Color and Legend 颜 色 和 符 号

此 命 令 可 允 许 用 户 调 节 曲 线 ， 座 标 和 背 景 的 颜 色 ． 数 据 显 示 可 以 是 线条 ， 点 ， 或 各 种 其 他 的 符 号 或 形 状 ． 线 条 的 粗 细 ， 符 号 的 大 小 也 可 调节 ．

**分析菜单 Analyze**

1. **查找峰高**

查找峰高，位置，左，右两侧半峰宽，宽度和峰形曲线。打开窗口后， 通过右键点击鼠标, 可以复制结果。

1. **查找半波电位**

发现对半波电位和S形的曲线的极限电流。

1. **理论峰高**

从理论公式, 计算理论峰值电位，峰值电流，左侧半峰宽，右侧半峰宽和半峰宽。从分析模拟的机理窗口的机理 ，你点击这个菜单之前， 此子菜单是活动的分析模拟而已。

1. **曲线数**
显示电流曲线数。所以，你可以分析这条曲线。
2. **下一**个**曲线数**
进入下一个曲线数。所以，你可以分析这条曲线。
3. **时间**

显示仿真时间和曲线拟合的结果。

**帮助菜单 Help**

1. **登录**
通过输入密码来激活菜单。
2. **手动**
显示本手册。
3. **首页**
4. **关于**

显示该软件的版本号和ID。

单击模拟子菜单或加载数据后，有些菜单将被激活，因为他们需要数据。

# <大>第5章输入菜单

设 定 实 验 技 术 和 参 数 。要 进 行 数 字 模 拟 ， 首 先 要 输 入 反 应 机 理 ， 实 验 条 件 ， 浓 度 和 动 力 学 参

数 ． 用 户 可 选 择 扩 散 体 系 和 表 面 反 应 ． 如 果 用 户 选 择 模 拟 过 程 中 同 时 显 示

浓 度 剖 面 ， 可 得 到 各 种 有 关 物 质 随 电 位 和 时 间 改 变 的 动 态 浓 度 剖 面 图 ． 这

对 于 理 解 电 机 过 程 极 有 帮 助 ． 这 也 是 一 个 很 好 的 教 学 工 具 ， 可 帮 助 学 生 直

观 地 了 解 浓 差 极 化 以 及 扩 散 传 质 过 程 ． 用 户 还 可 选 择 无 量 纲 电 流 以 及 初 始

浓 度 是 否 处 于 平 衡 态 ．

输 入 的 机 理 可 以 储 存 ， 以 后 可 调 出 再 用 ．

## ****5.1技术****

**基本技术：**

1）线性扫描和循环伏安法和计时电流法。
2）直流伏安法和计时电流法。
3）正常和反向脉冲伏安法和计时电流法。
4）差分脉冲伏安法和计时电流法。
5）方波伏安法和计时电流法。
6）叠加方波伏安法和计时电流法。
7）阶梯伏安法和计时电流法。

8）电位阶跃技术: 单步，双步和三步电位阶跃。
9）设计波形伏安法和计时电流法

10）导入波形伏安法和计时电流法

你可以在**仪器** 窗口**设计** **波形**。你可以**打开 文件**菜单, 从文件导入波形数据。

你画出时间t为X轴为计时，并且电势E为X轴为伏安法。

通过数据分析，可以延长上述技术，得到更多的技术，如**积分**计时电流导致计时库仑法和卷积CV导致卷积伏安法。

**扩展技术：**
1。计时电量法：通过积分计时电流。
2。卷积伏安法：通过卷积。
3。微分，半微分，半积分伏安法：通过微分，半微分，半积分.
4。阳极和阴极 溶出伏安法。
5。差分阶梯伏安法：以不同的采样时间, 产生2个电流，然后在分析菜单Y数据的菜单1菜单, 单击**Y2-Y**。
6。多循环伏安法: 以上所有伏安法。

你可以看到他们的波形被施加到电极通过点击上**波形**菜单中的**绘图** 菜单。

**</大>**

## 5.2仪器窗口

定义如下实验参数：

* 实验的电位范围（**E启动**，**Ë结束**）。
* 扫描速度（**V**）。
* 循环扫描 ： 循环数。
* 溶液电阻（**R**） 和双电层电容（**Cd**）。
* 电极的几何形状（例如，平面，球形）和表面**面积。**

**5.2.1 **仪器参数面板：****

**E启动：**启动电压（V）。 **Ë结尾：**结尾电压（V）。 **Ë步**长**：**电位步长（V）。 **V：**扫描速度（V / S）。对于方波伏安法，V = E 步 /T脉。 **E脉冲：**脉冲电压（V）， **T：**温度（C）， **t脉冲**：脉冲时间或脉冲宽度脉冲伏安法（S）。 **T：**汞滴时间或脉冲伏安法（S）脉冲长度。 **噪声：**噪声信号（A）。

**ts1：**第一个无量纲的采样时间，值是从0.1到1。对于方波脉冲，其前半部分的方波的周期内采样的第一脉冲。对于不同的脉冲，其脉冲之前期间采样。对于正常的脉冲，它是在采样脉冲。对于阶梯，它是在采样过程中的阶梯。它不用于线性扫描和CV。对于数字仿真，您应该设置时间格网因子。

**ts2：**第二个无量纲采样时间，值是从0.1到1。对于方波脉冲，它是对第二半方波的第二相反的脉冲。对于不同的脉冲，它是在采样脉冲。它不用于其它技术。对于数字仿真，您应该设置时间格网因子。

**扫描：**
**单描：**单次扫描。

**循环：**循环扫描，如循环伏安法（CV），**2**循环**：** 2循环扫描。**3** 循环**：** 3 循环扫描。

5.2.2 **电极：**

**1. 平面：**平面电极。

**2.（微）球：**球形电极或微球形电极。

**3.（微）半球形：**半球形电极或微半球形电极。

**4. 微盘：**微圆盘电极，半径 <1e-4厘米。

**5.（微） 圆柱：**圆柱形电极或微圆柱形电极。

**6. （微）半圆柱：**半圆柱形电极或微圆柱形电极。

**7. DME：**滴汞电极。

**8. 环-盘：**环盘电极。

**9. 薄膜：**薄膜电极，表面修饰电极或薄层。有限扩散。

**10.** 键**：**键电极。

**11. 环：** 环电极。

所有上述的电极可以旋转。

**面积：**电极面积（cm 2）。当改变面积的值，半径的值被自动改变。默认值是0.01。 **半径：**电极半径（厘米）。当改变半径的值，区域的值被自动改变。 **长度：**圆柱形电极或微圆柱形电极的电极长度（厘米）。

**圈半径2：**环状电极的内半径（厘米）。

**圈半径3：**环形电极的外半径（厘米）。

**厚度**: 聚合物或汞膜电极的厚度（厘米）。

**旋转**：电极旋转速度（转速）。对于固定电极，将该值设置为0。默认值是0。

5.2.3 **富集 面板：**

**E：**富集电位（V）。

**r：**搅拌速度（RPM）。

t**：**富集时间（s）。

**tk：**富集时间常数（/秒）。

5.2.4 **基准** 面板：

**Çd：**充电电流的双电层电容（F）。 **R：**电阻（欧姆）。

**i 启动：**启动电流（A）。

**i 结束：**终止电流（A）。

5.2.5 **数字仿真**小组**：
空间网格步长：**它的值是从0.001到0.9。该值越小，它越精确仿真是，但较长的计算时间。默认值是0.5。

**时间网格步长**：时间步长。该值越小，它越精确仿真是，但较长的计算时间。它依赖于技术。建议值是常规脉冲，阶梯，差分脉冲和方波的技术的半脉冲宽度。

本节因子只用于数字模拟而已，并不用于分析模拟。

最重要的三个参数的 空间格子因子**，**所述时间网格和势的步骤，其中指定的时间和空间网格，分别表示在模拟中使用的分辨率。为扩大网格因子和电位步长参数输入较低值或更高值的时间格网因子 会增加电网，这可能增加了仿真的精确度的分辨率。 但是，没有超出这进一步增加了点分辨率将没有任何效果。增加网格分辨率也将增加所需的计算时间，但通常这是不再是一个问题，现已提供PC的速度。出现以下两种情况时，减小空间扩大电网的因素是非常有用的，而这些将在后面讨论的章节 （见**第7章，你怎么知道这是正确的？**）。

5.2.6 **设计波形** 板：

您可以自行设计波形, 由这里设置你的时间-电位，加在电极上的电位。本节仅适用于技术**9）设计波形**。此 命 令 可 产 生 电 位 阶 跃 信 号。

t0是开始时间，T0 = 0秒; E0为起始电势（V）。

t1为时间来改变电压的第一点; E1是首先改变的电位。

t2为的时间来改变电势的第二点; E 2是第二个改变电位, 默认值是双倍的步骤进行扫描。

等等。

您可以通过点击**绘图**菜单->**波形** 的菜单, 看到它的波形。

## 5.3 ****机理 窗口****

**1. 数字模拟**面板

可以输入您的机理与任何符号。大写符号为小写符号不同。为了更快的计算，如果化学反应是不可逆的, 你应该只输入反应物, 无产品。

勾选下面的选择框**吸附**的吸附反应。吸附系统假定吸附符合 Langmuir 吸附等温线和所有物种可以吸附。对于非吸附物种，吸附系数值为0。

**2. 分析模拟**面板

取消选中的**数字仿真** 选择框，您将看到**分析模拟**面板。在该**理论模拟**面板，可以选择预定义的机理。可以输入任何值的电子数（n），例如，n = -0.5。只 允 许 模 拟 预 定 义 的 反 应 机 理 ， 而不 允 许 用 户 任 意 输 入 反 应 机 理 ．有约20 预定机理如下：

A + ne = B 电荷反应

A + ne < - > B 可逆反应的电荷

A（ad）+ ne = B（ad） Langmuir 吸附反应

A（ad）+ ne < - > B（ad） 可逆的Langmuir 吸附反应

## 5.4动力学 窗****口****

它被用来输入热力学和动力学参数所涉及的机理的反应。下面必须定义每个电子转移反应：

* 氧化还原电位（**Ë**）。
* 传递系数（a）。
* 电子转移速率常数（**ķ s**）。

**非均相反应部分：**

**ks**：标准速率常数（厘米/秒） **：**电子转移系数 **E ：**标准电极电位（V）。

**均相反应部分：**

**kf：**正向化学反应速率常数。其单位是一级反应为 /s，或二阶反应为 /sm。它的值可以高达1e300。

**kb：**反向的化学反应速率常数。其单位是一级反应为 /s，或二阶反应为 /sm。它的值可以高达1e300。

**Keq：**化学平衡常数**Keq** = **kf** / **kb**。

每种化学反应有三个参数：平衡常数（**Keq**），以及正向和反向反应速率（**kf**和**kb**）。 只有两个参数**kf**和**ķb**可以由用户自定义，**Keq** = **kf** / **kb**。

溶液部分：

**电解质**：在溶液中的电解质。

**Ç**：电解液的浓度（M）。

**pH值**：溶液的pH值。默认值是7。

**p**：溶液的粘度（厘米/秒）。

**V ：** 溶液体积（毫升）。

## 5.5浓度窗口

该物种的参数被输入到该对话框。这些是扩散系数（所有参与的氧化还原机理的物质）和浓度。用户可以输入 的浓度为两个浓度：分析浓度（Canal）和初始浓度（Ci）。初始浓度是在电极表面上在该溶液中的初始浓度（**Ci初始**）的平衡浓度。分析浓度（Canal）而不是在模拟中使用的值。所述的计算**Ç初始化**值可以通过禁用 关掉**预平衡**在其 检查框。 如果关掉**预平衡**，分析浓度的值是相同**Ç初始值**。

浓度****面板：****

**Ç：**分析浓度（M）。默认值是0.001。

**Ç初始值：**初始浓度（M）。处于平衡状态的值， 该浓度用于模拟和理论计算。
**Ç**拟**合值：**拟合值（M）。

**C最小值：**最低拟合值（M ）。最小值通常为1/10的初始值。

**C最大值：**最大拟合值（M），最大值通常为10倍的初始值。

**D：**扩散系数（厘米2 /秒）。默认值是10 ^ -5。

**D拟合值：**扩散系数的拟合值（厘米2 /秒）。

**D最小值：**最小拟合值（厘米2 /秒）, 进行拟合的最小值通常为1/10的初始值。

**D最大值：**最大拟合值（厘米2 /秒）, 拟合的最小值通常为10倍的初始值。
**：** 吸附系数（/ M）。所有物种的默认值是10 ^ 4。对于非吸附的物种，其值设置为0。

**摹米：**最大吸附量（mol /厘米2）。默认值是10 ^ -8。

预平衡选择框：

当启用该选项，则自动假定所有在电极表面附近的化学和电化学反应处于平衡状态所确定的热力学参数：化学平衡常数Keq ，标准电位E，并且由起始电极电位Ë 启动。然后，分析浓度的输入值不相同，相应的初始浓度。

它是保持启用预平衡选项是一个好主意。当预平衡和分析浓度不同显著，在实验和模拟的初始条件可以不是预期的。以该预平衡浓度可被认为是散装的浓度将取决于预平衡的时间（即，在设置开始电位和起始电位的扫描之间的时间），其执行动力学，并且几何形状。初始浓度的值将作为如果它们是散装的浓度。一个合理的假设，只有在电极的几何形状不产生稳态扩散，如果预平衡时间比实验的持续时间长得多。

当预平衡没有被选中，预平衡和分析的浓度是相同的。

# <大>第6章 模拟Simulate

完 成 反 应 机 理 ， 实 验 条 件 ， 浓 度 和 动 力 学 参 数 等 的 输 入 后 ， 可 用此 命令 启 动 模 拟 过 程 ．</大>

## 6.1模拟35个实验条件

一个简单的运行仿真方法是点击**运行**菜单，然后，点击**模拟** 子菜单。它使用默认值以模拟一个线性扫描伏安图。您可以更改在技术**工艺**菜单，或改变机理的**机理**下的窗口**机理**菜单，或更改仪器参数**仪器**窗口下的**仪器** 菜单，在动力学参数**动力学**窗下的**动力学** 菜单，或浓度和系数参数在**浓度** 下的窗口**集中**的菜单。

请注意，某些菜单（如**绘图**菜单和**Analyze**菜单）将仅运行模拟或加载数据之后才能激活，因为他们需要的数据激活。

这个软件 可以 模拟35个实验条件，例如：充电电流，电阻，噪声，富集时间，富集电位，对流，pH值， 反应物号和产品号，标准氧化还原电势，电子转移的速率，传热系数，浓度，扩散系数，前向和反向的化学反应的速率常数，温度，电极面积和试验参数等。

该软件可以模拟AJ巴德书：<<电化学方法，基本原理及应用>> 中的化学反应 [6]。

 除非另有规定, 在此假设实验条件: 平面电极，循环线性扫描技术（CV）, 一个简单的可逆还原反应。

### 6.1.1 pH值的影响

点击**机理**菜单，打开一个**机理** 窗口，勾选“ **pH值的影响** “选择框，更改在电极反应H + 数量，然后单击**OK（确定）**按钮关闭**机理的** 窗口。点击**动力学**菜单，打开一个**动力学**窗口，改变pH值，然后点击**确定** 按钮关闭窗口。运行模拟。您应该看到pH值大于或小于7时 ，随着pH值的增加，高峰转移到更多的负电位。用于电荷反应

*a*A + *h H* + + *n* e = *b* B

其中*a* 是反应物数量，*b*是产品号，*ħ*是H的数量+，和*n*是电子数。与通常pH值的峰值位置之间的关系是线性的：

Ë P = *K1* - *K2* pH值

其中，*K1* 和*K2*是常数。*K2*取决于电子数，数量H +，反应物和产物，以及温度的数字。当 a= b时，它成为

Ë P = *K1* - RTH / nF pH值

当 a= b和h = n时，它成为

Ë P = *K1* - 0.059 pH值

这表明，CV两个峰移每pH值更负电位 -59 mV。这些认同理论公式（2.5）。

### 6.1.2 氢离子数量的影响

 作为氢离子数目*ħ* 从1增加到2，每pH值更负的电势的峰位移的增加从60到120毫伏。这些同意上述理论方程。

### 6.1.3 反应物和产品数量的影响

用于电荷反应

*a*A + *n* e = *b* B

其中*a*是反应物数量，*b*是产品数量，并*n*是电子数。如果您改变反应物和/或产品电极反应数，你应该看到电流的变化。

 随着产品数量的增加，如反应A + e = 2B，它的电流变得更低，更宽，峰值偏移约 -10 mV。

 作为反应物数量的增加，例如，在反应2A + e = B，它的形状是与上述相同的反应，它的位置和半峰宽是与上述相同的反应，但电流的高度的一半。

对于反应2A + e = 2B，它的峰值变得更加低，更广泛。它是相同的反应A + 0.5e = B，因为前者反应变得对后者反应由前反应除以2，它的峰值电流是比峰值电流为0.5 ^ 1.5 = 0.35下，在单电子反应A + e = B，它同意在方程的理论值（2.8）。其峰电位Ep = E 1/2 - 0.06 V，这是认同的理论方程（2.9）。这是双重峰移动到更负的单电子反应的。其半峰宽 |E1/ 2 - Ep | = 0.11 V，而同意在方程的理论值（2.11）。这是双重的半峰宽0.055伏于单电子反应的。

对于电荷反应2A + 2e = 2B，它的电流是相同于反应A + e = B。此同意理论公式 （2.5）。

### 6.1.4 电子数的影响

如果你改变分管反应的电子数，你应该看到，峰高度的增加和峰宽随电子数的增加。对于线性扫描技术在平面电极，其峰值电流增加，其同意理论公式 （2.8），其峰电位移向更负，同意理论公式（2.9），其半峰宽减小，这同意理论公式（2.11）。

如果更改的电子数字符号到负，则反应物*甲*变为还原种, 产物*乙* 变为氧化物质，反应变为氧化。

你不仅模拟的负的电子数的效果，而且还模拟的电子数目分数的影响。例如，电子数为0.5。

运行两个模拟为A + 0.5e = B和2A + e = 2B。它们是相同的，其同意理论，如反应A + 0.5e = B是相同2A + e = 2B。

### 6.1.5 电极几何形状的影响

 可以模拟10种电极的几何形状的影响。不同的电极几何形状的电流不同，它们的扩散模型是不同的。通过保持电极面积相同，圆柱形电极的峰值电流比平面电极大, 球形电极的峰值电流比圆柱形电极大。这些认同的理论公式。

注意，该平面电极的几何形状不能用于微电极。对于较大的平面电极，不存在的边缘效应，但其对过所有的性能几乎没有影响，因为相对于平面的面积的边缘小。作为电极变小，边缘的相对贡献变得更为重要。一个非常小的电极，相对于扩散层的厚度，行为就好像它是所有边缘。

### 6.1.6微电极的影响

不仅在电极几何形状对电流的形状的效果，也有电极的大小一样。 当电极尺寸非常小，例如，电极半径为1e-4厘米，其电流变成S形的峰形，并且稳定在球形电极线性扫描技术通态电流为1.2E-9 A，其中同意理论公式（2.4） 。 在稳定状态电流在线性扫描技术的微圆盘电极为3.86e-10 A，其同意理论公式（2.4） 。

线性扫描伏安图在球形电极形状是从峰形改变成S形。当扫描速度和半径vR> 10 -5，形状为峰。当v R <10 -7，形状为波。稳态电流是独立的时间因素，如扫描速率，电极旋转速率，脉冲时间，下降时间，或采样时间。

### 6.1.7电极面积的影响

 峰值电流的增加与平面电极的电极面积成为线性，与平面圆盘电极的电极半径成为平方。但微电极, 不论电极的几何形状，球形或圆盘电极, 它与该电极面积的平方根或与电极半径为线性增加。这符合理论公式。

### 6.1.8旋转电极的影响

旋转电极的最大电流随着电极旋转速度的平方根而增加，这符合理论公式。当旋转速度/扫描速率 <1，其形状为峰。当高速 > 10 3，其形状变成 S形波。 如果设置的转速为0时，不旋转。

### 6.1.9薄膜或表面修饰电极的影响

对于薄膜电极，表面修饰电极或薄层电极，其电流波形是峰形形状，因为它是有限扩散。它的行为方式类似于电极吸附反应。峰值电流的增加与扫描速度为线性。这符合理论公式。

你应该输入你的汞膜厚度到**长度**在外地**电极** 的部分**仪器** ，如果您使用的是平面汞膜电极窗口。

### 6.1.10扫描速度的影响

 在简单的可逆和不可逆的电荷反应的线性扫描和CV技术中的一个平面电极，峰值电流的增加与扫描速度为平方根，这符合理论公式（2.8）。

在可逆的和不可逆的吸附反应中，峰值电流的增加与扫描速度为线性。所以, 吸附电流比扩散电流更迅速。但在, 准可逆反应中，这些关系不是线性的了。

在催化反应中，极限电流与扫描速度无关。

对于可逆充吸附反应，峰位和半峰宽是独立的扫描速度。为不可逆的电荷和吸附反应中，该宽度在半峰仍然独立的扫描速率，但峰的位置都没有。还原峰的位置线性转移到更多的负电位和氧化峰位线转移到更积极的电位日志扫描速率增加。所以，还原和氧化的峰之间的间隔变大，如扫描速率增加。这些认同的理论公式。

为方波和叠加方波技术，峰值电流的增加而线性作为提高频率平方根。

在微电极，稳态电流是独立的时间因素（例如, 扫描速度，电极旋转速度，下降时间，脉冲时间或采样时间）为所有的线性扫描，DC和常规脉冲技术，同意理论公式。

### ****6.1.11****扫描方向的影响

对于还原反应，该扫描方向是从正到负，即开始电位大于结束电位，所以，电流为正。

对于氧化反应，该扫描方向是从负到正，即开始电位小于结束电位，所以，电流变为负。

### ****6.1.12****扫描循环的影响

第二循环中的电流是与第一循环电流不同。但在第三次循环中的电流接近在第二个循环中的电流。所以，第三循环是够的。

### ****6.1.13****富集时间的影响

在**仪器**窗口，选择 **富集** 选择框。

溶出伏安法的富集时间。富集时间通常为分钟数。如果增加吸附时间为600秒，例如1000秒，峰值电流的增加，但是，峰值电流将有一个上限。如果设置了吸附时间为0时，你应该看到，当前是相同的一个没有富集。

### ****6.1.14****富集电位的影响

在**仪器**窗口，选择 **富集** 选择框。

溶出伏安法的富集电位。如果增加富集电位，例如，标准电极电位为0.1伏，富集电位从0变成到0.3 V，峰值电流的增加，但是，峰值电流将有一个上限。进一步加大富集电位，例如, 从 -0.3至-0.4 V，电流不会增加了。

阳极溶出伏安法，富集电位为标准电极电位 -0.2 V，扫描开始电位-0.3 V和最终电位到0.3 V.

阴极溶出伏安法，富集电位为标准电极电位+0.2 V，扫描开始的电位0.3 V和最终电位 -0.3 V.

### ****6.1.15**** 浓度****的影响****

 对于一个简单的电极反应，当反应物浓度的增加，峰值电流线性增加，但峰位置是不变的，其同意理论方程。

但对于吸附反应，当反应物浓度的增加，峰值电流线性增加，然后非线性地缓慢增加，在高浓度，最后达到一个极限，其同意该理论，因为它达到最大吸附。

### ****6.1.16****脉冲高度的影响

 在差分脉冲和方波伏安法，对小脉冲，峰值电流线性增加，但分辨率变差随着脉冲高度，其同意理论公式。对于大的脉冲时，峰值电流的增加不是线性的了。

但对于叠加方波伏安法，脉冲高度有一点点影响。

### ****6.1.17****脉冲宽度的影响

 在脉冲伏安法，随着脉冲宽度的增加，峰值或限幅电流逐渐减小。这符合理论公式。

对于正常的脉冲和不同的脉冲，方波的技术中，限制或峰值电流减小线性地平方根的脉冲时间增加，这同意理论公式（2.2）。

### ****6.1.18**** 采样时间的影响

作为采样时间减小，峰值或限幅电流的增加，但充电电流也增加。这符合理论公式。采样时间通常为大于或等于0.6。 在阶梯伏安法，峰值电位转变为正电位为好。对于加方波伏安法，你可以改变的第一个采样时间从第二取样时间的不同来抵消充电电流为零。但在采样时间不影响稳态电流在微电极。

### ****6.1.19**** 技术的影响

可以模拟**任何波形**的伏安法和计时技术。你可以设计或导入波形。点击 **绘图**菜单, **E-t** 菜单, 可以看到扫描电位波形。

从电流波形的角度来看，伏安法技术可分为三种类型：

1. 第一种类型是S形。例如DC和常规脉冲伏安，稳态电流。

2. 第二种类型是峰形。例如差分脉冲和方波伏安。但对差分脉冲伏安直流项的影响。当你点击菜单，你会看到这些脉冲电流和直流电流。

3. 第三个类型是峰尾形状。例如线性扫描，CV，叠加方波和阶梯技术。其电流的形状通常是峰尾形状，但是依赖于扫描速率，电极形状，电极的大小，反应机理等方波技术的脉冲电流是一样的，在电流的阶梯 技术当脉冲变为零，这认同理论。

### ****6.1.20**** 扩散的影响

在扩散的比的变化系数 Dr / Do导致的潜在偏移。它表明，峰电位转变到为比率的增加更为积极。这符合理论方程。但是，反向峰的高度几乎不变化，虽然非常小的变化的发生是由于E的变化的相对位置端和E 峰。

当比率= 4时，产物的最大表面浓度是反应物在开始时表面浓度的双倍。当比率= 1/4，产品的最大表面浓度是反应物在开始时表面浓度的一半。

### ****6.1.21**** 催化反应的影响

 催化反应机理

A + e = B，C + B -> A

假设它的电极反应是可逆的，化学的反应是不可逆的，物种C的浓度比物种A的浓度大得多，化学反应速率是非常大的。

在线性扫描，CV，阶梯的电流和叠加方波技术，成为S形的峰形。

### ****6.1.22**** 催化反应速率的影响

极限电流的增加而线性的化学反应速率的平方根，但是是独立的时间因素，如扫描速率，电极旋转速度，下降时间，脉冲时间，或采样时间。它类似的稳态电流。这符合理论公式。对于数字仿真，如果同时设置了化学反应速率KF = 0和KB = 0，它增加了无催化机理简单的电极反应。

### ****6.1.23**** 催化剂****浓度的影响****

对于上述催化反应中，极限电流随着催化剂组分的浓度的平方根。这符合理论。

### ****6.1.24**** 汞滴时间的影响

对于直流，常规脉冲伏安法和微分脉冲伏安法技术中，限制或峰值电流线性减小为平方根的汞滴时间的增加，其同意该理论公式（2.2）。

### ****6.1.25**** 化学反应速率的影响

对于反应A + e = B，B = C，反向峰值随正向化学反应率kf 增加。但反向峰回来作为反向化学反应速度常数kb 增大至等于或大于kf。你可以改变速度可达10 ^ 300。

### ****6.1.26**** 电极反应速率的影响

如果电极标准速率常数是非常大的，如1000，则电极反应是可逆的，并且，标准速率常数也没有任何影响。

如果电极标准速率常数非常小，例如0.0001，则电极反应是不可逆的，并且，标准速率常数仅影响峰值位置。对于不可逆的电极反应中，反向峰比还原峰低，但为不可逆的吸附反应中，两峰的高度相同。

### ****6.1.27**** 吸附的影响

 吸附系统假定所有的吸附服从Langmuir吸附等温线和所有物种可以吸附。对于非吸附物种，吸附系数值为0。

对于可逆吸附反应中，正向和反向电流是在相同的位置和相同的高度对称峰。反向电流是正向电流的镜子。

对于非可逆吸附还原反应中，正向和反向电流不在同一位置的对称峰了。正向电流峰移至负方向，而反向电流峰移动至正方向。这样，峰的分离变得更大。这符合理论公式。

 吸附伏安图类似于薄层或薄膜电极，因为它们的反应是表面反应。

在巴德书[6]：

案例1.

对于第12.5.2章节 “循环伏安法：只吸附O且R 电活性 - 斯特反应“，在这本书的521页，你只要勾选上选择框“吸附”的机理窗口，点击**RUN**菜单。

案例2.

对于12.5.3章节 “CV：不可逆反应”，在这本书的523页，它类似于上述案例1，但你应该改变kf为非常小的值，例如：0.001。

案例3。

对于第12.5.4章节：“循环伏安法溶解和吸附物种 在书的525页的电活性“，其作用机理可能是

A + e = B

O + e = R （吸附反应）

A = O

参数为K = 1，E 1 = E 2，物种A和B吸附系数都是0。

（一）产品（R）强烈吸附。

产品（R）吸附系数=10000。您应该看到的循环伏安法是类似于在这本书的527页的图 12.5.4。

（B ）反应物（O）强烈吸附。

反应物（O）吸附系数=10000。

（C）反应物（O）弱吸附。

吸附系数R = 0时，吸附系数的物种O = 1000。

（Ð ）产品（R）弱吸附。

吸附系数O = 0.001，吸附系数的物种R = 1000。

### ****6.1.28**** 吸附系数的影响

 对于反应物和产物的平等吸附系数可逆吸附反应，峰值位置为半波电位和半峰宽为90/n 毫伏。对于吸附性强，吸附系数影响峰值位置，但并没有改变峰值高。当产品的吸附系数比反应物的吸附系数越大，则峰值 转移到正的方向移动。当产品的吸附系数比反应物的吸附系数越小，则峰值位置移动到负方向。

 对于不可逆吸附还原反应，吸附系数影响峰高和位置。

 如果物种是不吸附, 可以将其吸附系数设定值设置为0 。

### ****6.1.29**** 吸附浓度的影响

 吸附达到其最大值时， 浓度不影响吸附的峰值电流。

### ****6.1.30**** 扫描速度的影响

 在强吸附， 电流的增加与扫描速率而线性。因此，吸附电流达到与扫描速率的非吸附更多的电流，但弱吸附，它不是直线了。

### ****6.1.31**** 电子转移系数的影响

传递系数对可逆反应没有影响。

为不可逆的电极反应中，当传递系数的值增加，还原峰是 更高和更窄，并且氧化峰是低和更宽。 这些认同理论。

### ****6.1.32**** 频率的影响

对于方波伏安法和加方波伏安法，电流线性增加与频率的平方根。这些认同理论。

### ****6.1.33**** 温度的影响

随着温度增加, 电流减小，正峰值向负方向移动一点点，负峰值向正方向偏移一点点。这些认同理论。

### ****6.1.34 电阻的影响****

 作为电阻增大，在CV, 减少前向和后向的电流和所述峰的分离增加。这些认同理论。

### ****6.1.35**** 双电层电容的影响

 作为双电层电容增加，基值电流增加。这些认同理论。

 电容和电阻的组合导致该基线不是线性的了，因为它们诱导的非恒定的dE / dt。

## 6.2 表面浓度

模拟运行后，单击**绘图**菜单，然后单击该**C0** 子菜单显示表面浓度。浓度在电极表面是检查模拟的精度非常有用。

对于还原反应A + e = B，随着电位自扫描移动到更负，反应物的浓度降低，产物的浓度增加。在扫描结束时，反应物的浓度降低到零，产物的浓度增加到最大，相同的反应物的初始浓度。因为扫描结束时， 物种A的所有量变成相同量的物质B。其反应物和产物的浓度曲线交叉在半波电位。这些认同理论方程（2.5）。

对于还原反应A + e = 2B，在扫描结束时，反应物的浓度降低到零，产物的浓度增加一倍反应物的初始浓度。该同意理论，因为1分子物质A的产​​生两个分子的物质B.

对于还原反应2A + e = B，在扫描结束时，反应物的浓度降低到零，产物的浓度增加至一半反应物的初始浓度。这与理论值一致，因为物种A的两个分子产生1分子的物质B.

对于EE反应A + e = B，B + e = C，物种B的最大表面浓度比物种A或C低。

 对于EE反应A + e = 2B，B + e = 2C，物种C的最大表面浓度是双倍的物种B，物种B的最大浓度是双倍的物种A，其认同理论，因为一个分子物种A产生两个分子物种B，两个分子物种B生产四个分子物种C。

对于EE反应2A + e = B，2B + e = C，它是与上述反应相反。

对于扩散，请参阅**本章6.1.12**扩散的影响。

 表面浓度看起来在可逆简单反应是相同的，无论扫描速率的电极尺寸，电极的几何形状，如果技术脉冲高度是零，数字仿真和分析模拟。对于常规脉冲伏安法和微分脉冲伏安法，表面浓度在移动的脉冲电位。对于方波和叠加方波技术，在表面的浓度在移动一半的脉冲电位。

 可以通过**绘图**菜单下面的**转换**子菜单，将表面浓度转换成电流或电流转换成表面浓度，检查模拟精度。

## 6。3 对比曲线

第一次运行模拟后，单击**绘图**菜单，然后在**选项**子菜单。选择重叠 选择框，然后运行第二次模拟。您可以更改曲线颜色和线型。该软件可以最多比较六条曲线。

## ****6。4 数据分析****

这个软件可以分析 峰位置，峰高，峰宽，卷积，反卷积，半微分，半积分，导数，积分，曲线拟合，分离重叠峰和背景电流。 半微分是有用循环伏安法。它可以改变的CV的非对称的峰形成的，便于测量对称峰。

## ****6。5 计算理论峰值****

点击**分析**菜单，然后**理论高峰**子菜单，来计算的极限电流，峰值电流，峰值位置，和可逆的和不可逆反应的峰宽度的理论值。该理论限制值，有利于双方核对仿真精度，如果您的实验达到理论极限与否。实验值一般应在可逆反应的上限和不可逆反应下限之间。

本菜单只用于**理论模拟,** 请在**机理**窗口, 选择**理论模拟**。

## 6。6 通过曲线拟合提取参数

伏安实验的困难部分是提取从电流-电压曲线的化学信息。除了 ​​非常简单的分析，测得的电流不能直接解释。这个软件可以从电流-电压曲线的提取化学信息，有助于获得的参数值和机理。曲线拟合任何电化学参数很容易通过点击来选择参数，然后点击**手动拟合**菜单或**自动拟合**菜单。

### 6。6 .1拟合仿真曲线

为了提取动力学参数，你可以一个仿真曲线到另一个模拟或实验曲线。它可以拟合任何的35个实验条件（如浓度C，标准电极电位E 通过曲线拟合，以及异构的标准速率常数KS）的伏安。要适应选择参数，并输入参数的初始值，最小值和最大值。最小值通常是1/10初始值和最大值通常为10倍的初始值。例如，运行仿真与所有默认值后，选择浓度， 然后更改**Ç** 从1E-3值2E-3中的物种部分，单击**自动拟合**菜单。你会看到0.001的拟合值，***拟合Ç***字段旁边***Ç***文本字段。请注意，当你自动拟合，你不应该点击**OK**按钮上的**化学品** 窗口关闭**化工**窗，否则你会得到 “运行时错误6：溢出”。

自动拟合之前，您应手工拟合。手工拟合展示了如何以及你最初的猜测值的工作。如果分道扬镳，你应该改变自己的初始值和/或最小值和最大值，然后再试一次。由人工拟合，你必须运行的每一次更改初始值。

### 6。6.2拟合实验曲线

该软件的主要功能，是一个曲线拟合的程序，优化选定的模拟参数，提供实验和模拟伏安之间的最佳契合。数据是文本文件格式。有许多的注意要点：

* 电势值和电流值，必须使用逗号分开。
* 电位步长必须是恒定的。

还应当强调，电位阶跃（即，相邻的电势值之间的差异）必须在整个数据集常数。我们已观察到的电势阶跃值的变异可引起相当多的问题。

为了适应相似的模拟曲线 ，点击**文件**菜单中，**打开**子菜单，在**Current 数据**子菜单中选择你的数据文件。你应该输入你的实验条件值等进**实验**部分。该软件 要求的数据是在SI单位和第一峰是正值。如果您的实验数据都没有，请你的实验数据转换到SI单位。例如, 点击**分析**菜单，然后**0.001Y** 子菜单来转换电流从*毫安*到*安*后，实验数据（文本）的文件被选择并加载到该软件， 机理和参数值随后输入，并且参数要改变被选中。在启动电流的参数**基线** 应该是零。一旦这些工作已经完成，你就可以开始 操作点击**RUN**菜单。

要注意，任何给定的伏安图是很重要的可以被精确地模拟由一个以上的机理和/或设置参数值的。实验测量因此，应在较宽范围内的参数值。 Ť 他最常见的变量被扫描速度和技术，虽然浓度和/或变化 ，也可使用温度。如果一组参数值可以提供实验之间的良好匹配，并测量在很宽的范围内的扫描速率（和/或模拟的伏安技术），那么, 这是很好的证据表明，这些参数值是正确的。然而，这并不*证明*了正确的机理和参数值。由用户来确定选择的机理和参数值是否是化学和电化学合理（即，它们是电化学研究的结果是一致的在相似的系统？）。拟合中的变化参数值的灵敏度，也必须考察。

应该注意，不可逆的电荷反应，则不能在同一时间适应两种异构标准速率常数和标准电极电位，因为它们变得依赖彼此，并且它们拟合。

· 对于一个简单的可逆或接近可逆的氧化还原反应，A + e = B，这在原则上是合理的评估御 和D（ D a = D B）从一个单一的循环伏安法。 在一定范围内的扫描速率，如果将确认它是扩散控制的。

· 如果反应是可逆的准，也可能是可能获得的KS和有意义的值，一个 从单一的循环伏安法。这里再一次，智慧决定了从运行在一个范围的扫描速率的数的CV数据可用于评估k和一个。

· 参数值可以被拟合：在某些情况下可能存在的两种（或更多）参数，这些参数的效果相同（或几乎相同）的配合，例如值的组合一个无限数目：

对于一个简单的电极反应，A + e = B，E和Da/ D B 拟合。这就是为什么它允许期间的值和D的组合拟合-未链接将有无限多的被链接的扩散系数值的 Da / D 乙 比率，将实现相同的CV。

对于一个完全不可逆的，A + e - > B，E和ks的值拟合。

对于化学反应，不可逆的化学反应 A + e -> B， 用kf和RT ķf/ F | V | > 1，E和kf的值拟合。

拟合的表现形式可以是

· 非收敛。

· 收敛取决于最初猜测值完全不同的参数值。

· 一个拟合参数的一个或多个宽的置信界限。

实验和模拟的数据的一个看似优异的舒适感并不保证高置信度，在任何给定的参数的值。

建议实验：

· 获得的实验数据在一定范围的扫描速率，并且变化的起点和反向电位。

· 运行多个循环。

· 改变化学条件，如改变反应物的浓度, pH值。

· 电极尺寸。

· 使用的参数已知值。

建议模拟：

· 改变优化参数的初始猜测值，以确认该优化的值保持不变。

· 如果您怀疑一个优化的参数扮演一个小角色，去选择它，探索它设置的效果在几个不同的值，而其余的参数进行了优化。

· 请注意系统误差，例如，未补偿电阻，电容的来源; 边缘效应; 不定搅拌。

· 尝试优化所需的参数的最小数量 合理的契合。

## ****6。7 分离重叠峰****

 对于多个反应，通常观察到重叠峰。有重叠峰, 测定的峰的高度和位置有误差。这是必要分离重叠峰和检查模拟精度。如果您单击**运行**菜单，**手动分离**子菜单，你会看到个别山峰。点击**发现高峰** 子菜单，然后它会发出个别的峰高度和位置。

## ****6。8 从背景分离法拉第电流****

 因为双电荷层电容器和电阻，有背景电流等的充电电流。该软件提供了两种方法来分离法拉第电流从背景电流。

1.为了模拟电流与电流的背景，点击**输入**菜单，该**仪器** 子菜单，改变C的值为0.0001,电阻R的值为 10000, **基准**部分，运行模拟。您应该看到电流使用的基准。单击**手动分离**菜单，你会看到第三条曲线的法拉第电流没有背景电流。

2.为了模拟背景电流，点击**输入**菜单，在**仪器** 子菜单，Cd的值更改至0.0001，电阻R的值为1000, **基线**部分和浓度C为0的值，运行模拟。您应该看到的背景电流。然后，**选项** 窗口中,选择**重叠**选择框，**浓度**窗口中浓度C的值更改为0.001 ，然后运行模拟。你应该可以看到第二条曲线的电流与背景电流。最后，单击**绘图**菜单中**Y数据** 子菜单，**Y2，Y1**子菜单。您应该看到第三条曲线没有背景电流的法拉第电流。

# <大> </大>**第7章**

# 怎么知道模拟对吗？

任何仿真程序都有它的稳定性和精度的限制。该软件提供了五种方法来检查模拟的准确性：

1. 第一个方法是与峰值理论值比较。取消选择**数字仿真**选择框, 变为理论模拟，选择机理，然后, 单击**分析**菜单, **理论高峰** 菜单，来计算理论峰值或极限电流和峰电位。

2. 第二种方法是比较数字仿真与理论模拟伏安图。你会看到2条曲线重合在一起。

3. 第三种方法是将改变计算参数。 所用的隐式差分计算的指数时间和空间网格的特征。虽然这些参数没有在用户界面中明确定义，改变电位步长，并且速度扩大网格因子在仪器窗口分别可以改变它们的值。减少这些参数的值几乎总是提高模拟的精度，但计算时间也增加了。在大多数情况下, 此软件对这些参数将产生可接受的准确度（设定默认值, 例如 0.5％）。然而，在一些实例中的特定组的使用的参数值导致的计算问题。 降低一个或两个这些模型参数的值，可以消除这个问题。一个模拟伏安图看起来合理的，但是仍然是不准确的。很好的做法是使用不同值的**网格因子**和电位步长，作为运行模拟**，** 检查模拟的准确性。结果的显著差异表明默认值是不够准确的模拟。由于电位步长和/或空间的扩大**网格因子** 因素会影响显着较长的计算时间，我们应该用最大的可能值较小的值，保持可接受的准确度。

4. 第四种方法是检查电极表面浓度，并以表面浓度转换为电流或电流转换为表面浓度。请参见 **6.2节** **表面浓度**。

 5. 第五个方法是***分离重叠峰。***

可以将任何这些五种方法来检查仿真的准确性。

# <大> </大>**第8章**常见问题解答（FAQ）

**问：注册费用是多少？**
答：会员**费**是从每年$ 1 0起。共享软件版本$ 1 0 +每个功能10美元（除了进口实验数据的功能100元，并自动适应70美元），每年每本。有些功能必须一起订购。请注明你想要什么功能。例如，对于一个完整的软件包的所有功能，为$ 480：基本（共享软件）的版本$ 1 0 +进口数据$ 100 +出口数据$ 10 + 10技术，$ 100 +人工配合$ 10 +自动调整70美元+说明书单独的$ 10 +自动分离$ 10 +开放的参数文件$ 10 +保存参数文件$ 10 + 5的电荷反应$ 50 + 9的化学反应90美元= $ 480元。这是澳元。

我们建议您购买之前, 尝试共享软件版。装口令发出后, 你不能改变它被安的硬盘驱动器。

**问：哪些平台可以在程序运行？**
答：它的32位版本的程序IBM PC在Windows下运行的95/98 / NT / 2000 / XP / Vista中，而其16位版本的程序 在Windows下运行的3 / 3.1 / 3.11 / 95/98 / NT。

32位版本需要的Microsoft Visual Basic 6的运行库DLL文件（如MSVBVM60.DLL，COMDLG32.OCX）在同一目录中的程序或目录\ WINDOWS \ SYSTEM的Windows 3.11或95，或在目录\ WINNT \ SYSTEM32用于Windows NT。

16位版本需要为Windows 3.1的Microsoft Visual Basic运行时的4 DLL文件在同一目录极地或目录\ WINDOWS（如vb40016.dll和oc25.dll）\系统，或在该目录\ WINNT \系统Windows NT中。

**问：无法保存文件?**

**答： 你错过了**微软的Visual Basic 6的运行库DLL文件的comdlg32.ocx 或者您没有注册。

**问：我在哪里可以下载这些DLL？**

答：微软的Visual Basic 6的运行库DLL文件是由<http://www.simtel.net/simtel.net/win95/dll.html>，其中MSVBVM60.DLL里面simvb6-5.zip。微软的Visual Basic 4 16位运行时DLL文件是由<http://www.simtel.net/simtel.net/win3/dll.html>。

**问：当我点击模拟菜单中，我得到了错误：“没有数据”，或“运行时错误13”，与消息：“类型不匹配”。**

答：我猜你是在运行它**的Windows的非英语版本**。请更改语言设置为英语在控制面板的区域设置中，并重新启动极地， 或者尝试一下Windows下的英文版本。Windows的某些非英语版本有问题，运行英文版本的程序。

**Q：还有安装的问题？**
答：你应该关闭所有程序（包括Office，邮件）之前安装的程序。如果仍然有问题，尝试注册文件MSVBVM60.DLL通过双击或键入DOS下面的命令：

CD \ WINDOWS \ SYSTEM
Regsvr32的MSVBVM60.DLL

**问：为什么有些菜单不活跃？**
答：有些菜单将被激活后，才能够单击模拟菜单或加载数据，因为他们需要数据。

**问：我看不到共享软件版本有任何化学反应。这部分还没有完成的程序或者是仅在注册版？**
答：**只在注册版本**。你可以改变化学反应的速度常数高达10 25，注册版本模拟任何机理。

**问：是否包括我的机理？**
答：如果您的机理缺失，请发送您的要求给作者。作者可能会增加你的机理为新版本特别为您服务。

**问：可不可以用曲线拟合数据拟合？**
答：是的。单击以选中您要安装一个参数，然后单击自动调整菜单。

**问：可以把图形复制到其他电子表格程序Excel ？**
答：是的。您可以在文本文件中导出数据，然后将数据读入它。

**问：某些子菜单半微分，半积分，导数和积分，似乎不工作一段时间。我该怎么办？**
答：你应该先点击下一级子菜单下的绘图菜单，然后尝试半导子菜单。

**问：我怎样才能获得注册的版本？**
答：如果你付给作者注册费, 您会收到它。

**问：什么是共享软件，学生**版本**，教师**版本**，学者**版本**和专业版区别在哪里？**
答：共享软件版本是先试后买，学生版是针对学生，教师版本是为教师，学术版本是学者，而专业版是为专业人士。请参阅**表1功能**的详细信息。

**问：当我运行SWV使用默认情况下，它似乎并没有给出正确的曲线。为什么呢？**
因为默认情况仅用于线性扫描。为SWV， DC，常规脉冲伏安法和微分脉冲伏安法，你应该改变扫描速度V至0.01。对于SWV你应该用V计算出正确的扫描速率。

问：如何模拟氧化反应？

答：修改扫描潜在的E 启动 <E月底在仪器窗口。

问：当我点击自动调整菜单上，我得到了“运行时错误6：溢出”。为什么呢？请问该如何解决？

答：因为你关闭**化工** 窗口。当你自动调整，你不应该点击确定按钮**化工** 窗关闭**化工**窗，否则你会得到“运行时错误6：溢出”。这已得到修复，因为4.6版本。

**问：可以导入哪些数据格式？**

答：x,y对文本数据。请参阅**第6章6.2拟合实验曲线**。

Q：是否授权用户或机器？

答：如果你想使用不同的电脑，你必须购买不同的机器。你可以只买一台机器，以使用不同的PC？许多用户可以共享一台计算机。它是相同的多个用户可以共享的软件的一个副本。因此，软件许可证是机器，而不是用户。软件的一个副本是一台机器。如果你想使用的软件不同的PC，你应该买多件软件的副本，你会得到折扣。

问：当我升级机器发生什么事？

答：当您升级计算机的硬件，您可以更改主板，CPU，内存，加硬盘，但建议你应该让你的旧硬盘，从不对其进行格式化，所以你的软件的ID不会改变，它会仍然可以工作。你可以把旧硬盘到外置硬盘盒采用USB连接到新的PC。或者你在U盘上安装它，而不是在硬盘上。

**问：我可以运行该软件在不同的PC的单个副本？**

答：是的，如果你在U盘上安装它，你可以将USB盘插入任何一台PC，并使用相同的密码登录。它是便携式的。

**问：它是如何比较的竞争对手？**
答：这个软件拥有超过竞争对手的许多优势（参见功能表上的详细信息，**第2章功能**）, 优点如下：

1. 竞争对手只有循环伏安法单技术的数字模拟; 而这个软件理论和数字模拟**任何波形**技术，10种几何形状的电极。
2. 竞争对手不能设计或进口波形，而本软件可以。
3. 竞争对手无法模仿吸附，而这个软件可以。
4. 竞争对手无法模仿非常快的化学反应速率比1e20大，而这个软件可以模拟化学反应速率可达1e300。
5. 竞争对手无法模仿的反应与反应物或生成物数量，比如2A + e = B，而这个软件可以。
6. 竞争对手无法模仿与反应的电子数，比如A + 0.5e = B部分，而这个软件可以。
7. 竞争对手不能分开重叠的山峰，而这个软件可以。
8. 竞争对手无法模仿pH值的影响，而这个软件就可以了，甚至可以模拟超过30的影响因素。
9. 竞争对手无法计算任何理论值，而这款软件可以计算出超过1000 种的理论峰值。
10. 竞争对手无法分析的数据，而这个软件可以。
11. 竞争对手无法检查的模拟精度，同时该软件可以通过五种方式检查。
12. 免费下载并试用该软件。
13. 本软件功能更强大，但便宜。

**Q：我还有问题。**

**答：请在电化学论坛网站** [www.electrochemist.com](http://www.electrochemist.com) **发表您的问题。**

# <大>**第9章**参考资料</大>

1. W.黄，T·亨德森，AM债券和KB奥尔德姆，曲线拟合来解决重叠伏安峰：模型及实例，Anal. Chim. Acta，1995年，304，1-15。
2. W. Huang和B.希伯特，电脑，化学，1995，19（4），433。
3. W. Huang和B.希伯特，电脑，化学，1995，19（4），435。
4. W. Huang和B.希伯特，极地2.0版：伏安，化学的模拟器。澳大利亚，1996，131。
5. J.莫，P.蔡W. Huang和楼云，薄汞膜的应用理论与多个半微分电化学溶出法与原位形成，化学学报，1984，42（6），556-561，(CA 101：162712)。
6. AJ巴德和LR福克纳，电化学法，约翰·威利父子， 纽约，1980。
7. D.布里茨，电化学数字仿真，第三版，施普林格， 柏林，2005。
8. 罗伊·洛瑞，极地，物理科学教育评论，2002年11月，3（2），26-27，<http://www.physsci.ltsn.ac.uk/Publications/Journal/journ3_2.pdf>。
9. J.莫，W. Huang和RJ张，卷积伏安法的新进展 （综述），J.分析通报，1985，4（3），1-8，CA 105：163910。