

반무한 확산모델을 이용한 순환전위법의 전산모사에 관한 연구

조하나 · 김태용 · 윤도영*

광운대학교 화학공학과

(2011년 7월 29일 접수 : 2011년 8월 4일 채택)

A Study on the Computational Simulation of Cyclic Voltammetry using Semi-infinite Diffusion Model

Hana Cho, Tae-Yong Kim, and Do-Young Yoon*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701

(Received July 29, 2011 : Accepted August 4, 2011)

초 록

본 연구에서는 순환전위법으로 발생하는 전기화학적 신호를 모사하기 위한 전산프로그램을 구현하여, 전극주변에서 발생하는 전자 및 이온의 전달현상을 해석하였다. 물질확산이 지배적인 계에 대하여 반무한 확산모델과 전극반응만을 고려하여 지배방정식과 경계조건을 설정하였다. 순환전위법의 수치해를 구하기 위하여 양함수 유한차분법을 적용하였으며, MATLAB을 이용하여 프로그램을 작성하였다. 10 mM의 $K_3Fe(CN)_6$ 와 0.1 M KCl 전기화학계를 이용하여 ITO glass 전극에서 순환전위법을 실시하여 실험의 결과와 수치해를 비교하였다. 본 연구에서 구현된 프로그램은 실험 결과를 전반적으로 잘 예측하고 있으며, 특히 주사속도가 낮을수록 실험결과들이 수치해에 보다 근접하고 있었다. 주사속도에 부가하여 순환전위법에서 전극면적, 전극반응속도상수 그리고 전자기동수의 영향들을 정량적으로 고려할 수 있었다.

Abstract : The transport phenomena of electron and ion around the electrode have been analyzed, herein the computational program to simulate the electrochemical signal of cyclic voltammetry has been implemented. For the dominant mass-transfer system, the governing equation and its boundary conditions are confined to the semi-infinite diffusion model and the reversible reaction at the electrode. In order to obtain the numerical solutions of cyclic voltammetry, MATLAB was used for the explicit finite difference method. Experimental results from the cyclic voltammetry of electrochemical system(10 mM $K_3Fe(CN)_6$ and 0.1 M KCl) upon the ITO glass substrate were compared with the numerical solutions. Present program explains the experimental results fairly well, where they approached the simulated ones closely with decreasing the scan rate. Furthermore, the effects of electrode area, electrochemical reaction constants and transferring coefficients in the cyclic voltammetry were discussed quantitatively.

Keywords: Cyclic voltammetry, Semi-infinite diffusion model, Finite difference method, MATLAB

1. 서 론

최근 이차전지 및 전기적 센서, 표시 기록용 정보 변환

*E-mail: yoondy@kw.ac.kr

소자 개발, 분자 전자공학 소자 등의 분야뿐 아니라 고분자, 재료화학, 약학, 그리고 생명공학 등 폭넓은 분야에서 전기화학적 기법을 활용한 장치의 개발이 활발히 이루어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히, 전지의 고효율화 또는 미세신호에 대한 검지성능의 극대화를 위한 고품위 장치의

설계 및 제어에 있어서 전기화학적 모델링이 필수적이다.

전기화학적 검출방법에서는 전기화학 반응 메카니즘과 전극 표면에서 전자 이동을 파악할 수 있고, 이로부터 전위차, 전류, 전하량 등의 변수들을 동시에 분석할 수 있다. 측정이 가능한 전기적인 신호와 변수들에 따라서 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV), 전기분해사기법(Polarography), 시간대전류법(Chronoamperometry, CA), 순환전위법(Cyclic Voltammetry, CV)등의 다양한 전기화학적 검출방법들이 있다.⁶⁾ 이와 같은 전기화학적 분석방법에는 전류 흐름에 의한 화학적 변화의 신호, 또는 화학반응에 의한 전자의 이동이 수반되므로, 복잡한 신호변환 단계 없이 전기적인 신호를 빠른 시간에 얻을 수 있다. 이 중에서 Nicholson과 Shain⁷⁾에 의해 제안된 순환전위법(이후, CV)은 주사속도(scan rate)를 10 mV/s ~ 50 V/s 로 다양하게 조절할 수 있고,⁸⁾ 평형상태에서 얻을 수 있는 열역학적 변수와 분석물질의 동역학적 연구를 이해하는데 유용하다. 또한 CV을 이용하게 되면 전극에서의 반응을 이용해 빠른 시간에 데이터의 전기적 특성 변화를 알아낼 수 있는 장점이 있다.⁹⁾

CV의 이론적 모델링을 통한 해를 구함으로써 전극에서 전자의 이동 및 용액에서의 전기화학 반응에 대한 이론적 접근이 가능하다. 작업 전극의 이론적 고찰은 실험에서는 알 수 없는 여러 현상, 즉 산화·환원 반응에서 중간물질의 생성과 소멸을 확인하고 화학종을 규명할 수 있다. CV에 대한 해석적인 해는 극히 제한적이므로, 수치해로서 유한 차분법(finite difference method)이 적당한 방법으로 도입될 수 있다. 유한차분법에 의한 CV 방법의 전산모사는 시간의 증가에 따른 공간의 전위 또는 전류 값들을 구하는 방법¹⁰⁻¹¹⁾과 전극의 표면에 대한 계산영역을 구분하여 그 값들을 구하는 방법¹²⁾으로 나누어져 많은 연구들이 진행되기도 하였다. 전기화학적 장치와 이에 필수적인 전극의 전위차특성을 이해하고 그 정보를 확보하기 위해서는 시간과 공간에 대한 정보를 동시에 얻을 수 있는 방법이 효과적이며, 이를 위해서는 양함수 유한차분법(explicit finite difference method)이 수치 안정성의 범위가 넓고 수렴이 빠르며 불연속화 과정에 수반되는 절단오차가 적다는 장점 때문에 효과적으로 활용되고 있다.¹³⁾

본 연구에서는 Fick의 확산모델을 기반으로 반무한 확산모델(semi-infinite diffusion model)을 적용하여 전극주변에서 전해물질의 이동현상을 모델링하고, CV 조건에 부합되는 전극특성을 정량적으로 해석하였다. 수치해를 위하여 반무한 확산모델의 경계조건으로 Butler-Volmer 공식을 유도하여 시간에 대한 공간의 모델을 적용하였다.¹⁴⁾ 또한, 본 연구에 적용된 모델과 작성된 프로그램의 유효성을 판단하기 위해 표준화

된 planar 전극을 이용하여 구한 실험결과와 전자의 이동에 대한 모델의 이론적 예측치를 비교하였다.

2. 수학적 모델링

2.1. 지배방정식

Fig. 1은 일반적인 전기화학 실험에서의 용액에서의 확산 모델을 포함한 전극에서의 산화·환원 반응의 개략도를 나타내고 있다. 그림에 보이는 바와 같이, 전극표면반응, 전극주변에서 이온의 확산 그리고 화학반응으로 반응메카니즘이 구분되어 있다. 본 연구에서는 벌크상에서 화학반응이 없고, 단지 전극반응과 벌크상에서 전극으로 물질전달만 있는 계로 가정한다.

또한, 전극주변에서 물질전달이 수반되는 전기화학 반응은 다음과 같은 산화·환원의 가역적인 반응을 모델링하기로 한다.



반면에 화학반응을 수반하지 않는 비정상상태에서 단일방향의 물질전달식은 Fick의 확산 방정식을 적용할 수 있으며, 벌크유동이 없다고 가정하여 다음과 같은 지배방정식을 각 화학 종 *s*에 관하여 도입할 수 있다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \tag{2}$$

여기서 *x*는 전극으로부터의 거리, *t*는 시간, *C_s(x,t)*는 농도, 그리고 *D_s*는 각 화학 종(*s*=A,B)에 따른 확산 계수를 각각 나타낸다. 본 연구에서는 벌크상에서 전극간의 거리는 상당히 크고, 이에 비하여 전극에서는 반응이 급격히 진행되는 계를 가정하여, 반무한 확산 모델(semi-infinite diffusion model)을 적용하였다. 즉,

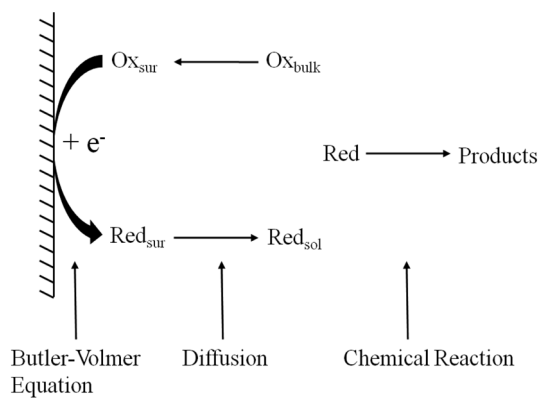


Fig. 1. Schematics of electrochemical transport modelling near the electrode.

이 모델에서는 전극의 규모가 확산층의 두께보다 더 크다는 것을 의미한다.¹⁶⁾ 따라서, 본 연구의 CV 특성 해석 및 실험은 전극에서 오직 전극면에 수직인 방향으로 확산만을 고려하기로 한다. 위의 편미분방정식인 식 (2)에 대하여 양함수 유한차분법(explicit finite difference method)을 적용하면 다음과 같은 차분방정식으로 정리된다.

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{D_s \Delta t}{\Delta x^2} [C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}] \quad (3)$$

여기서 Δt 와 Δx 는 시간과 공간의 격자간격을 그리고 하첨자 i 와 j 는 시간과 공간에 대한 격자점을 각각 나타낸다. 본 연구에서는 전극에서의 플럭스(flux)의 량은 Feldberg의 불균일 반응에 따른 Butler-Volmer의 식과 확산의 모델을 적용하였다.¹⁵⁾

2.2. 경계조건

본 연구의 식 (1)의 전극반응에 대한 화학종 A와 B의 전달현상의 지배방정식인 식 (2)로 가정되는 반무한 확산모델에서는 다음과 같은 초기조건과 경계조건이 적용될 수 있다.

$$C_A = C_A^*, \quad C_B = 0 \quad \text{at } t = 0 \quad (4a)$$

$$D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}, \quad D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = k_f C_A - k_b C_B \quad \text{at } x = 0 \quad (4b)$$

$$C_A = C_A^*, \quad C_B = 0 \quad \text{as } x \rightarrow \infty \quad (4c)$$

여기서 C_A^* 는 초기에 벌크상의 A의 농도를 나타낸다. 한편, 식 (4)에서 k_f 와 k_b 는 정반응, 역반응에 대해 전위차에 의한 반응상수로 다음의 식과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$k_f = k_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} [E(t) - E^0]\right) \quad (5a)$$

$$k_b = k_0 \exp\left((1 - \alpha) \frac{n F}{RT} [E(t) - E^0]\right) \quad (5b)$$

여기서 $E(t)$ 는 적용하는 에너지 전위의 값이고, k_0 는 표준 전위에서의 불균일계 반응속도 상수(heterogeneous reaction rate constant)이다. 또한 α 는 전달상수이다. 본 연구에서는 벌크상에 화학반응을 수반하지 않고 전극표면에서 전자의 전달에 의한 표면반응이 이루어지는 계로 국한한다. 또한, 확산계수에 대해 모든 조건에서 동일한 상태를 가정하고, 전자의 전달 측면에서 모두 가역적인 상태로 가정하였다.

2.3. 전류 측정

전류의 플럭스(flux, $J = -i/nFA$)는 Butler-Volmer식

에서 산화·환원 중에 대해 농도구배로서 식 (3)을 활용하여 다음의 관계식으로 표현할 수 있다.

$$J_A = -\frac{2D_A [C_{A,1} - C_{A,0}]}{\delta x} \quad (6)$$

$$J_B = -\frac{2D_B [C_{B,1} - C_{B,0}]}{\delta x} \quad (7)$$

$$-J_A = k_f C_{A,0} - k_b C_{B,0} \quad (8)$$

이때 $J_A = -J_B$ 이므로, 식 (6), 식 (7) 그리고 식 (5)에 나타나 있는 불균일 반응상수를 대입하여 정리하면 다음과 같은 전류의 플럭스(J)에 대한 식으로 정리할 수 있다.

$$-J = \frac{k_f C_{A,1} - k_b C_{B,1}}{1 + k_f \frac{\delta x}{2D_A} + k_b \frac{\delta x}{2D_B}} \quad (9)$$

이로부터 전류는 $i = -FAJ$ 의 관계식으로부터 구해진다. 여기서 F 는 Faraday 상수이고, A 는 전극의 단면적을 나타낸다.

3. 실험

CV에서 중요한 변수인 주사속도(scan rate)의 변화에 따른 전극의 특성에 대한 모델링 결과와 실제의 데이터와의 부합성 여부를 판단하기 위해 CV실험을 실시하였다. 실험에서 사용된 전극은 배경 전류가 낮은 ITO glass (비저항 6.098 Ω)이고, potentiostat/galvanostat (EG&G Parc, 263A)를 이용하였다. 산화 전극으로는 Pt전극을, 기준전극으로는 Ag/AgCl (1 M KCl) 전극을 각각 활용하였다. 0.1 MKCl (Sigma Aldrich, BioXtra, $\geq 99.0\%$)과 10 mM의 $K_3Fe(CN)_6$ 를 이용하여 CV를 0.5 V에서 -0.1 V 범위에서 실시하였다. CV에서 사용하는 용매는 15분간 질소조건에서 두어 용존 산소를 제거하였고, 데이터 수집은 각 주사속도당 3회 수행하여 마지막에 결과를 적용 데이터로 선정하였다.

4. 결과 및 검토

4.1. CV 실험결과

Fig. 2은 작업 전극으로 ITO glass를 사용한 실험과 모델링에 대한 CV의 특성을 나타낸 것이다. 우선 ITO glass 전극의 실험 데이터가 본 연구에서 도입한 반무한 확산모델에 유효한지 확인할 필요성이 있다. Fig. 2(a)는 MATLAB을 이용하여 ITO glass 전극의 수학적 모델링을 구현한 후 동일한 조건인 주사속도

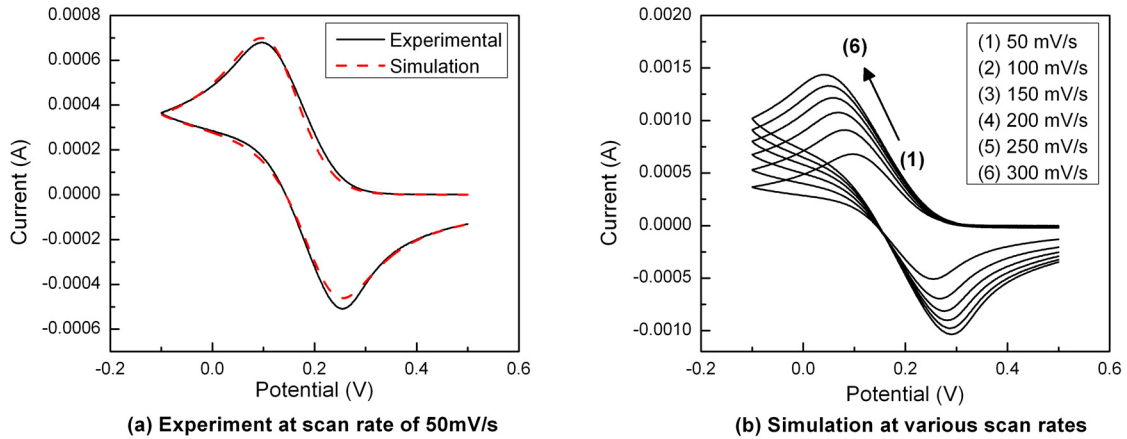


Fig. 2. Cyclic voltammetry of $K_3Fe(CN)_6$ on ITO glass substrate.

를 50 mV/s으로 고정시켜 CV 실험을 수행한 결과이다. 본 연구에서 적용된 반무한 확산모델에서 환원피크는 0.0965 V 그리고 산화피크는 0.255 V로 산출되었고, CV 실험에서 환원피크는 0.099225 V 그리고 산화피크는 0.25483 V 로 측정되었다. 산화·환원 피크의 전류차의 값(이후 ΔI)과 전위차의 값(이후 ΔE)을 비교했을 때 근소한 차이를 보이고 있으므로, 본 연구에서 적용된 반무한 확산모델은 유효성을 갖는 것으로 보인다. 이때 미세한 오차는 Fick의 확산에 대한 편미분 방정식의 해석해를 구하는 과정에서 발생하는 절단에 의한 오차로 고려된다.

반무한 확산모델에서 조작이 가능한 변수는 k^0 , α , 환원전위차(reduction potential), 그리고 주사속도(SR)가 있다. 그러나, k^0 와 α 는 CV를 위해 사용되는 기준전극과 용매의 전해질 농도, 물질 사이의 고정된 값이기 때문에, 전극의 상태 변화에 따른 실험의 조작변수로서의 사용에는 적합하지 못하다. 전기화학 반응계의 환경의 변화 없이 전극의 상태만을 변화시키는 방법으로는 주사속도를 변화시키는 방법이 적당하다.¹⁷⁾ 따라서 주사속도를 변화시키면서, 반무한 확산모델을 적용한 결과와 비교하였다. 이를 위하여, 주사속도를 50, 100, 150, 200, 250, 그리고 300 mV/s로 각각 변화시켜서 CV실험을 진행하였다. 그 결과를 Fig. 2(b)에 나타나 있다. 주사속도가 증가함에 따라 산화·환원 피크가 증가했으며, 그에 따른 ΔE 와 ΔI 도 점차 증가함을 보이고 있다.

4.2. CV 전산모델링

본 연구에서 유한차분법에 의한 CV 방법의 전산모사를 통해 전기화학반응에 대한 이론적 모델링과 전

극에서 단일 전자의 이동을 모사하였다. Planar 전극에 대한 전기화학반응 지배방정식에 대한 수치해를 구하기 위해 설정한 반무한 확산모델로서 경계층에 대한 전달현상을 고려하면, 조작이 가능한 변수들은 전극의 단면적 A 를 비롯하여 k^0 , α 그리고 SR 이 된다. Fig. 3에는 조작이 가능한 변수들을 독립변수로 각기 채택하여, CV 의 결과에 미치는 영향들을 조사하였다.

Fig. 3(a)는 단면적을 독립변수로 채택하고, 다른 변수들을 고정하여 얻은 전산모사 결과이다. 이때, $k^0 = 0.044$ cm/s, $\alpha = 0.5$, 그리고 SR = 50 mV/s로 고정하였다. 단면적의 조건은 각각 $A = 1, 2, 3, 4, 5$, 그리고 6 cm²이며 각 단면적 조건에 따른 전극의 CV 특성을 해석하였다. 모든 단면적의 조건에서 산화·환원 피크는 같은 위치에서 나타났지만, 단면적이 증가함에 따라 피크의 높이도 증가함을 나타냈다. 즉, CV 모델링에서의 단면적은 산화·환원 피크의 전위값의 차이인 ΔE 에 영향을 미치지 않았고, 반면에 산화·환원 피크의 전류값의 차이인 ΔI 가 점점 증가했기 때문에 전류에만 영향을 끼치는 결과를 확인할 수 있다. 그리고 단면적의 변화에 따른 전류량의 변화가 선형으로 나타나고 있으며, 이는 일반적인 물질전달식에서 적용되고 있는 관계식으로 확산방정식에서도 유효하다.

가역 상태를 가정하게 되면 k^0 값이 0.3 cm/s인 경우로 고정된다. 이 경우에는 전극에서 정반응과 역반응에 의한 전자의 전달이 빠르고 동시발적으로 일어나게 되기 때문에, 현재의 실험의 결과와는 부합되지 못한다. 따라서 본 연구에서의 전극반응은 준-가역 상태(quasi-reversible state)를 가정하고 계산값을 도출하였다. 준-가역 상태를 가정한 전산모사의 결과는 Fig. 3의 (b)에서 보여진다. Fig. 3(b)에서는 단면적 $A =$

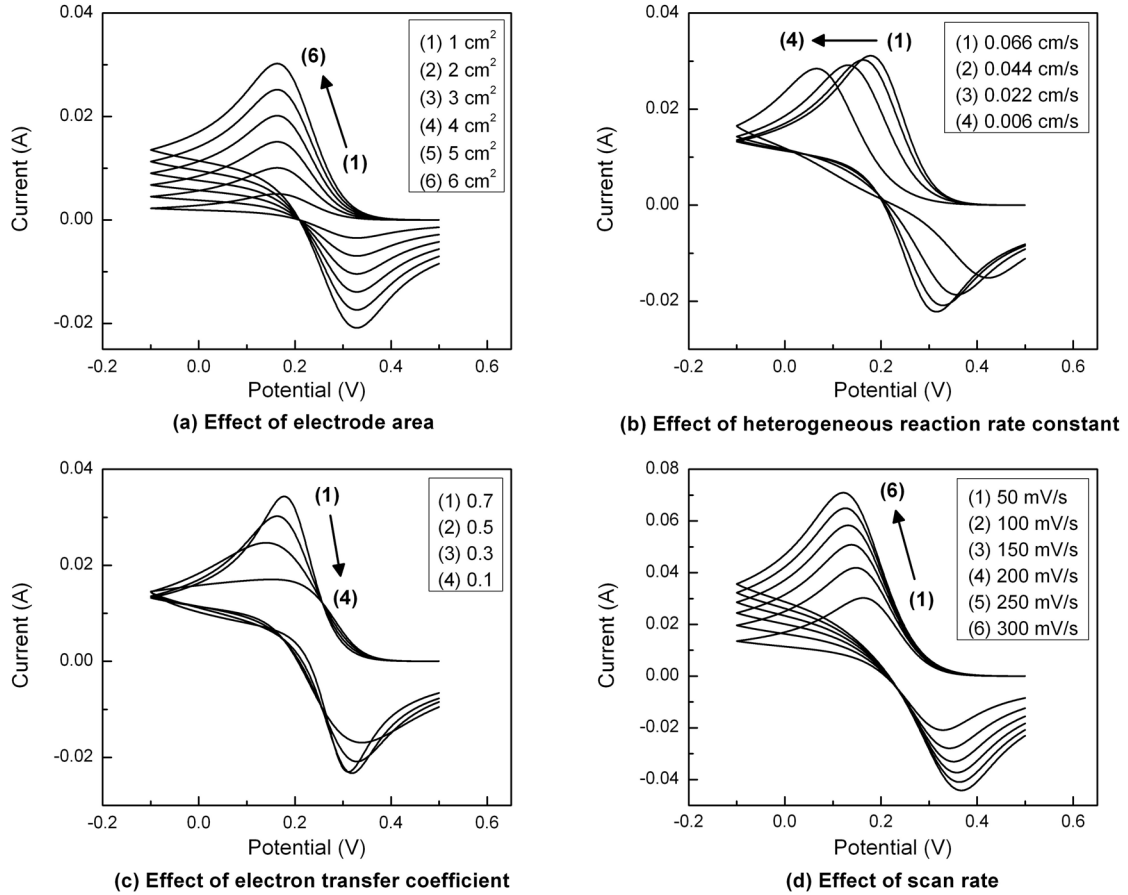


Fig. 3. Simulation of cyclic voltammetry for semi-infinite diffusion model.

1 cm^2 , $\alpha = 0.5$, 그리고 $SR = 50 \text{ mV/s}$ 를 고정하고, k^0 값을 각각 0.066 , 0.044 , 0.022 , 그리고 0.006 cm/s 으로 변화시킨 CV 곡선들을 나타냈다. k^0 의 변화는 환원반응에서 음의 방향으로, 산화반응에서 양의 방향으로 피크들을 이동시킨다. 반응속도와 관련하여서는 전극표면에서 반응속도가 빠를수록 ΔE 이 감소하고 곡선의 산화·환원 피크 부근이 좁고 가파른 형태를 보이고 있다. 즉, Fig. 3의 (b)에서 보면 전산모사를 통해 k^0 값의 감소는 피크의 이동으로 ΔE 의 값이 증가하고, 반응속도의 감소를 확인할 수 있다.

Fig. 3에서 (c)는 α 값을 각각 0.7 , 0.5 , 0.3 , 0.1 로 변경하여 도출한 결과이다 이때 $k^0 = 0.044 \text{ cm/s}$, $A = 1 \text{ cm}^2$, 그리고 $SR = 50 \text{ mV/s}$ 이다. 그래프에 나타난 CV곡선 형태와 관련 지어 산화·환원 시점에서의 대칭성을 이해할 수 있다. 식 (5)에서도 나타나듯이 Butler-Volmer식에서 정반응과 역반응에서의 반응속도상수의 차이가 값에 의해 발생해 산화·환원시점의 대칭성이

달라지는 것을 알 수 있다. 식 (5)와 Fig. 4(c)를 통해 α 가 0.5 에 근접할수록 CV 곡선이 산화·환원 피크를 기준으로 높은 대칭성을 보이고 있다.

Fig. 3(d)는 주사속도 SR 을 50 , 100 , 150 , 200 , 250 , 그리고 300 mV/s 로 각각 변화시킨 결과이다. 이때 $k^0 = 0.044 \text{ cm/s}$, $A = 1 \text{ cm}^2$, 그리고 $\alpha = 0.5$ 이다. 주사속도가 증가할수록 전류량과 ΔE 이 증가함을 보였다. 이는 전극으로부터 물질이 확산되는 속도의 증가함을 나타낸다.¹⁶⁾

4.3. 모델의 유효성 검토

Fig. 4는 ITO glass 전극에 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 의 CV 실험 결과와 실험과 동일한 조건에 대하여 반무한 확산모델을 사용한 전달현상의 모델링 결과를 정량 분석하여 비교한 그림이다. 그림에는 주사속도(SR)를 독립변수로 하여 $SR = 50$, 100 , 150 , 200 , 250 , 그리고 300 mV/s 에 대하여 각각의 조건에 대한 ΔE 와 ΔI 를 이론적으로

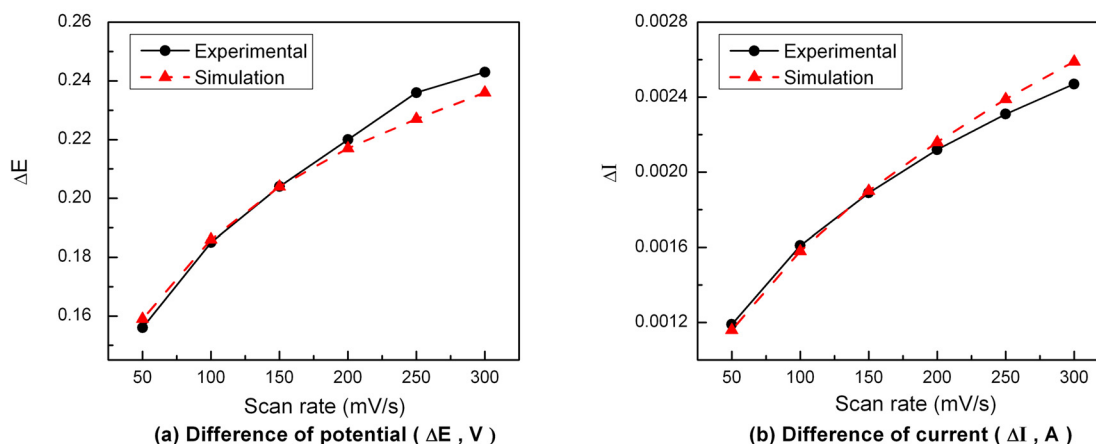


Fig. 4. Comparison of experimental results with simulated ones for various scan rates.

구하여 실험의 결과와 비교하였다. 모델링의 전산모사 결과와 실험값을 비교한 결과, 전체적으로 유사한 경향성으로 재현되고 있는 것으로 나타나고 있다. 비록 이론치와 실험치의 두 곡선이 완벽히 일치하지 않고 있으나, 계산된 이론치들은 작은 오차범위내에서 실험치들을 잘 설명하고 있다. 주사속도가 작은 경우에는 이론치와 실험치가 거의 일치하고 있었으나, 주사속도가 클 경우에는 약간의 차이가 있는 것으로 나타났다. 이는 전극반응의 가역·비가역의 특성 때문이라 고려된다. 전극 반응의 비가역성이 증가하게 되면 값도 증가하게 되고 가역반응을 하더라도 주사속도를 증가하게 되면 비가역 특성을 보일 수 있기 때문이다.¹⁾ 그림에서 보이듯이 본 연구의 전기화학반응계에서는 주사속도가 200 mV/s를 넘으면, 200 mV/s보다 낮은 속도의 반응에 비해 비가역성이 증가했음을 알 수 있다. 따라서 반무한 확산모델을 채택한 CV의 전산모델링에 관한 본 연구는 낮은 주사속도일수록 실험값과 상당히 일치하고 있으며, 따라서 본 연구에서 작성된 프로그램은 높은 유효성을 갖는다고 판단된다.

5. 결 론

전극표면에서의 단일전자 반응에 대하여 CV 실험을 수행하고, 이에 적합한 계를 가정하여 전산모사의 결과를 비교하였다. 이를 위하여 반무한 확산모델을 도입하였으며, 양함수 유한 차분법으로 전개된 지배방정식을 MATLAB 이용하여 전산모사하였다. 이를 통해 전극에서의 전달현상 모델링의 유효성을 확인할 수 있었으며, 이는 전극반응에 대한 모델링에 있어 중요한 역할을 할 것으로 고려된다. 본 연구에서는 전극반응 및 확산의 메카니즘만을 고려하고 있으며, 이에 따른

결과들은 화학반응을 수반하는 계를 비롯한 다양한 전기화학반응계에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT 연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었으며(NIPA-2011-C1090-1111-0002), AFIT-UT-KWU 공동 NANO-Star 센터의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. B. Oldham and J. C. Myland, "Fundamentals of Electrochemical Science" Academic Press, London (1994).
2. M. Levi, 'The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling' *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 79 (1997).
3. Y. Ma, J. Di, X. Yan, M. Zhao, Z. Lu and Y. Tu, 'Direct electrodeposition of gold nanoparticles on indium tin oxide surface and its application' *Biosensors and Bioelectronics*, **24**, 1480, (2009).
4. G. I. Kim, K. W. Kim, M. K. Oh and Y. M. Sung, 'Electrochemical detection of vascular endothelial growth factors (VEGFs) using VEGF antibody fragments modified Au NPs/ITO electrode' *Biosensors and Bioelectronics*, **25**, 1717 (2010).
5. A. Yu, Z. Liang, J. Cho and F. Caruso, 'Nanostructured electrochemical sensor based on dense gold nanoparticle films' *Nano Lett.*, **3**, 1203 (2003).
6. P. M. S. Monk, "Fundamentals of electroanalytical chemistry" John Wiley & Sons Inc, New York (2001).
7. R. S. Nicholson and I. Shain, 'Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to

- reversible irreversible and kinetic system' *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
8. B. Speiser, 'From cyclic voltammetry to scanning electrochemical microscopy: Modern electroanalytical methods to study organic compounds, materials, and reactions' *Curr. Org. Chem.*, **3**, 171 (1999).
 9. R. S. Nicholson, 'Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics' *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).
 10. N. P. C. Stevens and A. C. Fisher, 'Finite element simulations in electrochemistry. 2. Hydrodynamic voltammetry' *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8259 (1997).
 11. P. J. Rodgers and S. Amemiya, 'Cyclic voltammetry at micropipet electrodes for the study of ion-transfer kinetics at liquid/liquid interfaces' *Anal. Chem.*, **79**, 9276 (2007).
 12. J. Guo and E. Lindner, 'Cyclic voltammograms at coplanar and shallow recessed microdisk electrode arrays: Guidelines for design and experiment' *Anal. Chem.*, **81**, 130 (2009).
 13. D. K. Gosser and F. Zhang, 'A PC-based general program for the simulation and analysis of cyclic voltammetric experiments' *Talanta*, **38**, 715 (1991).
 14. A. J. Bard and L. R. Faulkne, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications" Wiley, New York (2001).
 15. S. W. Feldberg, 'Optimization of explicit finite-difference simulation of electrochemical phenomena utilizing an exponentially expanded space grid: Refinement of the Joslin-Pletcher algorithm' *J. Electroanal Chem.*, **127**, 1 (1981).
 16. D. K. Gosser, Jr, "Cyclic Voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms" VCH, New York (1993).
 17. K. Yokoyama and Y. Kayanuma, 'Cyclic voltammetric simulation for electrochemically mediated enzyme reaction and determination of enzyme kinetic constants' *Anal. Chem.*, **70**, 3368 (1998).