

逆解析を適用した分極曲線評価システムの開発

DEVELOPMENT OF POLARIZATION CURVE EVALUATION SYSTEM USING INVERSE ANALYSIS

石井 翼¹⁾, 天谷 賢治²⁾, 大西 有希³⁾

Tsubasa ISHII, Kenji AMAYA and Yuki ONISHI

- 1) 東京工業大学工学院システム制御系 (〒 152-8550 目黒区大岡山 2-12-1-W8-36, E-mail: tishii@a.sc.e.titech.ac.jp)
2) 東京工業大学工学院システム制御系 (〒 152-8550 目黒区大岡山 2-12-1-W8-36, E-mail: amaya@a.sc.e.titech.ac.jp)
3) 東京工業大学工学院システム制御系 (〒 152-8550 目黒区大岡山 2-12-1-W8-36, E-mail: yonishi@a.sc.e.titech.ac.jp)

A novel method to identify accurate polarization characteristics for ion concentration dependent electrochemical reaction was developed. This method identifies polarization curve which is dependent of ion concentration on surface of an electrode of flow cell. Because the ion concentration on surface of the electrode can not be measured directly, inverse analysis approach is applied. As the observation information of this inverse problem, total currents on the electrode are measured with different bulk concentration. The unknown polarization curve is expressed with piecewise parametric linear function. The relationship between observation and unknown parameters are modeled with advection-diffusion equation. The fluid velocity field is modeled with Navier-Stokes equation. These equations are discretized by finite volume method. The Response Surface Method (RSM) is applied to reduce computational time. In order to verify the proposed method, identification using both phantom data and experimental data were performed. The verification result demonstrated the good accuracy of the method.

Key Words: Inverse Analysis, Identification, Polarization Curve, Navier-Stokes Equation, Response Surface Method

1. はじめに

電気化学現象の解明は腐食工学, 燃料電池, 高機能メッキなどの応用があり産業上で重要である. 反応電極上の電位と電流密度の関係である分極曲線の正確な評価は電気化学において必須の技術である. 一般に分極曲線は反応に関する化学種の電極表面上の濃度に依存し, 分極曲線の測定において電極表面の化学種の濃度を適切にコントロールし, それを把握することが大切である.

通常は反応の進行により電極周辺の化学種の濃度が時間的, 空間的に溶液のバルク濃度から大きく変化する. しかし, 電極上の変化した濃度を直接的に測定することはできない. したがって, 基本的には従来の分極曲線の測定では反応セルの溶液のバルク濃度をそのまま濃度代表値として取り扱うにとどまっておき, 濃度依存特性の定量的な評価は十分とは言えない.

分極曲線の濃度依存特性を定量的に評価するためには, 何らかの方法で電極上の濃度をコントロールし, その値を把握

する必要がある. このような目的のために回転電極がしばしば適用される. 回転電極ではいくつかの近似のもとで電極上の濃度場が一様であるとして電極上の濃度を評価することができる⁽¹⁾. しかし, 電極上の濃度場が不均一になる場合があることが指摘されており⁽²⁾⁽³⁾, そのような場合に電極上の濃度場を定量的に評価する手法は確立されていない.

一方, 近年では計算機と数値解析手法の発達によって電気化学現象の数値解析が可能となり, 反応が生じているときの電極上の濃度場や電場を詳細に評価することができる⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. われわれは数値逆解析を適用した分極曲線の評価システムの構築を目標としている. Fig.1 に示すように目標とする評価システムは測定系とマルチフィジクスシミュレーションから成るサイバーフィジカルシステムである. 測定系では電気化学測定により電極反応についての実情報を得る. この情報を考慮して電場, 流速場および濃度場のマルチフィジクスシミュレーションを行うことで, 測定中に電極上で生じている反応を詳細に解析する. また, 数値解析の結果を考慮して実験条件を最適に調整する. これらのプロセスを相互に進め

ること、対象の電気化学特性を高精度かつ効率的に評価する。

本研究では逆解析を適用して分極曲線の濃度依存特性を同定する方法を開発する。分極曲線を測定するための電気化学フローセルを制作する。このフローセルを用いた測定中に電極とその周辺で生じる現象を数理的にモデル化し、数値解析により測定中の電極上の濃度分布を求める。計算される濃度分布と分極曲線の測定結果を用いて、逆解析により分極曲線の濃度依存特性を同定する。提案する手法の有効性を検証するために、まず数値計算で生成した模擬測定データから同定を試みる双子実験による検証を行う。次にメッキで利用される銅イオンの還元反応の分極曲線を実際の実験データを用いて評価し、提案手法の妥当性を確認する。

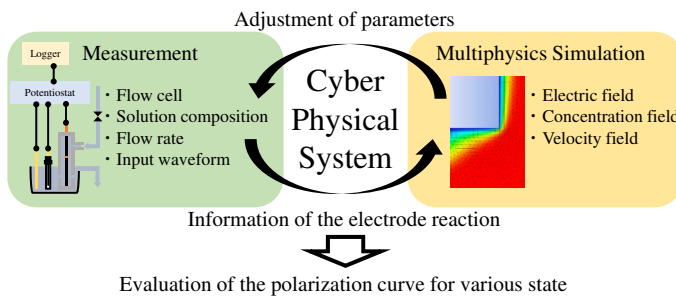


Fig. 1 Concept of cyber physical polarization curve evaluation system

2. 電気化学セルの数理モデル

本章では分極曲線測定に用いる電気化学フローセルにおける物理現象の数理モデルについて説明する。まず、電気化学セルの概要について述べる。つぎに、順問題の定式化を説明し、最後に本問題の主眼である逆問題について説明する。

2.1. 電気化学セルの概要

本問題で取り扱う電気化学フローセルの概念図を Fig.2 に示す。作用電極 (Working Electrode: WE) は図に示すように同軸円環状の流路の内軸の一部に設置されている。円環流路に一定の速度でバルク濃度 c^b の溶液が流入する。円環流路と一続きの溶液に対極 (Counter Electrode: CE) および参照電極 (Reference Electrode: RE) が設置されている。ポテンショスタットであらかじめ指定されたバルク電位 ϕ^b に対して対極と作用電極の間で流れる総電流 J がロガーで測定される。

測定中には Fig.3 に示す電極周辺に低レイノルズ数の層流が形成されている。また、入力電位に対して電極上で反応が生じ、反応に関係する化学種の消費や生成により電極周辺に濃度場が形成される。電極上で反応速度、すなわち電流密度は不均一であるが、電流密度の総和が電流として測定される。

2.2. 順問題の基礎方程式

作用電極周辺の電気化学現象を表す基礎式について説明する。解析領域は Fig.4 に示す作用電極周辺の溶液の領域であ

る。本研究では溶液の流速場、静電場、濃度場を考慮する。すなわち、電位 ϕ 、溶液の速度場 \mathbf{v} および反応に関係する化学種の濃度場 c_i はそれぞれ次の Laplace 方程式、Navier-Stokes 方程式および移流拡散方程式を満足すると仮定できる。

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v} - z_i u_i c_i F \nabla \phi) + E_i \quad (3)$$

ここで Re はレイノルズ数、 F はファラデー定数であるまた、下付き添字 i は化学種の種類を示し、それぞれの化学種について D_i は拡散係数、 z_i は反応する電子数、 u_i は移動度、 E_i はバルクでの化学反応によるモル濃度変化速度を表す。境界条件は Fig.4 に示すように流入口、流出口、流路壁および電極の 4 種類の境界で流速 v 、圧力 p 、濃度 c_i 、濃度フラックス $\nabla c_i \cdot \mathbf{n}$ 、電位 ϕ 、電流密度 j が適宜与えられる。ここで \mathbf{n} は境界の外向き法線ベクトルである。電極上の電位 ϕ^e と電流密度 j は次の分極曲線を満足するとする。この関係は一般に反応に関係する化学種の電極上の濃度 c_i^e に依存する。

$$j \equiv -\kappa \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = f(\phi^e, c_i^e) \quad (4)$$

ここで κ は電気伝導率である。一方で電極に流れる電流はファラデー電流であり、電気化学反応により生じる電流密度 j と化学種 i の単位面積あたりの反応速度 r_i に次の関係が成り立つ。

$$r_i \equiv -D_i \nabla c_i \cdot \mathbf{n}, \quad r_i = \frac{r_i}{F \sum_i z_i r_i} j \quad (5)$$

以上より、作用電極周辺の物理現象の順解析は、まず流速場を得るために Navier-Stokes 方程式を与えられた境界条件の下で解き、次に、境界条件式 (4) により連成される移流拡散方程式および Laplace 方程式を解くことに帰着される。

なお、本論文で取り扱う溶液は硫酸銅水溶液であり、電気伝導率 κ が大きい。このため、溶液内の電位 ϕ を均一とみなして静電場の解析を省略し、 $\phi = \phi^e = \phi^b = \text{const}$ とする。溶液は銅イオン、水素イオンおよび硫酸イオンを含むが、電極上の反応に関与する化学種は銅イオンのみである。このため銅イオンの濃度場のみを考慮し、以降では化学種の種類を表す下付き添字 i を省略する。また、バルクで化学反応は生じないとして $E = 0$ とし、銅イオンに対して硫酸イオンを多く含むため電気泳動項を無視する。本論文で対象とした銅イオンの還元反応では発熱は無視できるため温度場を考慮しない。反応により発熱し、温度が反応速度に影響する場合には濃度場と同様に温度場を扱う必要がある。

2.3. 逆問題の定式化

前節で示したように境界条件および支配方程式が与えられた場合は順解析により電極周辺の流速場、濃度場、電場を計算することができる。しかし、一章で述べたように本研究では電極反応の分極曲線を得ることが真の目的であり、電極上の境界条件である分極曲線は未知である。したがって以下では逆問題的アプローチにより分極曲線を同定する。まず、

同定する分極曲線を次式に示すようにパラメータ α_j^k を用いて表現する.

$$j = zFf(c^e, \alpha_j^k) \quad (6)$$

関数 f は Fig.5 に示すような区分線形関数であり, 単位はモル流束密度である. 区分線形関数の区分点である濃度 C_j をあらかじめ与え, 電位 ϕ_k ごとにモル流束密度 α_j^k を関数 f の形状パラメータとする. 区分点の濃度 C_j については実際の電極上の濃度分布を適切に区切る値を設定する必要があるが, 濃度分布は未知であるためバルク濃度から経験的に決めることになる. 一般に, 分極曲線は電位に対して単調に減少するため各電位ごとに下記の拘束条件を与える.

$$\dots > \alpha_{j-1}^k > \alpha_j^k > \alpha_{j+1}^k > \dots \quad (7)$$

このように表現された未知境界条件を同定するための測定量は様々なバルク電位 ϕ^b およびバルク濃度 c^b に対する次式で表される電極の総電流量とする.

$$J(\phi_b, c_b) = \int_{\Gamma_e} j d\Gamma \quad (8)$$

ここで Γ は境界を表し, Γ_e は電極の境界を表す. なお前節で述べたように簡単のため電気伝導率が大きい溶液を対象とし, 電位 ϕ は $\phi = \phi^e = \phi^b = \text{const}$ と仮定し, 静電場解析は省略する.

本逆問題は以下のような手順で解析する. まず, 溶液の流速場を順解析する. つぎに分極曲線のパラメータ α_j^k を仮定し, 様々なバルク電位 ϕ^b およびバルク濃度 c^b に対して移流拡散方程式を有限体積法により解く. 得られた電極表面上のモル流束密度 $D\nabla c \cdot \mathbf{n}$ から電流密度 j を計算する. 式 (8) により総電流量の計算値 $J_{\text{sim}}^l(\alpha_j^k)$ を得る. ここで, 上添え字 l および k はそれぞれバルク濃度およびバルク電位の各ケースを表す. 得られた総電流量の計算値 $J_{\text{sim}}^l(\alpha_j^k)$ および実験値 $J_{\text{obs}}^{k,l}$ から次式の 2 乗誤差関数を定義する.

$$E_k = \sum_l (J_{\text{obs}}^{k,l} - J_{\text{sim}}^l(\alpha_j^k))^2 + p(\alpha_j^k) \quad (9)$$

右辺第一項は実験と計算の誤差を表す. 第二項は式 (7) の拘束条件についてのペナルティ項であり, 拘束条件を満たす場合には $p(\alpha_j^k) = 0$, 満たさない場合には $p(\alpha_j^k) = P$ となる. この誤差関数を Nelder-Mead 法で最小化し, パラメータ α_j^k を同定する.

最小化には濃度場解析を様々な α_j^k に対して繰り返す必要があるため, 計算の効率化のために線形補間による応答局面法を適用し, あらかじめ $J_{\text{sim}}^l(\alpha_j^k)$ の関係を得ておく. 以上の逆解析の流れを Fig.6 に示す.

3. 提案手法の検証

3.1. 数値解析

応答曲面の作成のための数値解析の条件について説明する. Fig.7 に解析領域の概略図と境界条件を示す. Fig.8 に絶縁層と電極金属の段差周辺のメッシュを示す. 酸性硫酸銅水

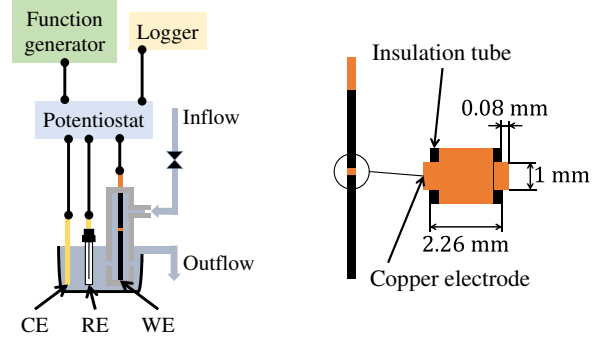


Fig. 2 Overview of three electrode flow cell

Fig. 3 Geometry of working electrode

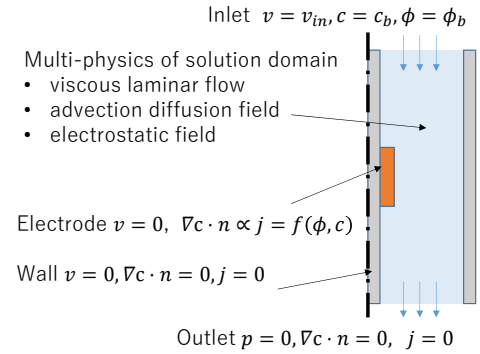


Fig. 4 Physical model and boundary conditions of flow cell

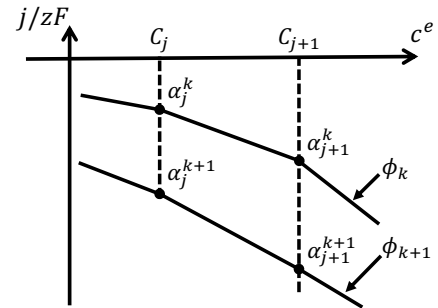


Fig. 5 Concentration-dependent parametric polarization curve

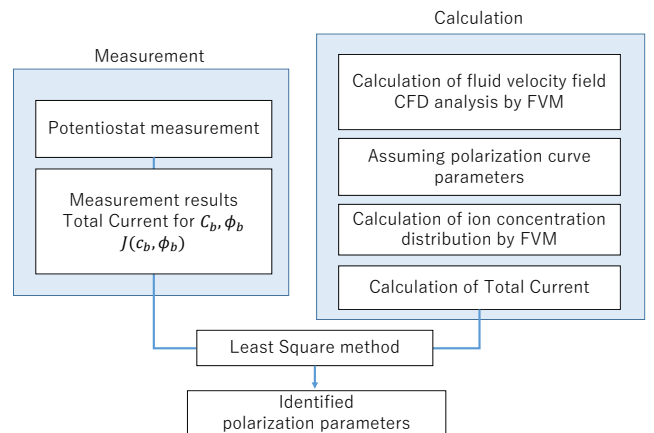


Fig. 6 Flow diagram of proposed inverse analysis

溶液における銅イオンの還元反応を対象とするため、拡散係数 D を銅イオンの拡散係数 $D = 5.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とした⁽⁷⁾。流入口における流速 $v_{\text{in}} = 2.39 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ 、動粘性係数 $\nu = 8.97 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、レイノルズ数は $Re \approx 100$ となるので層流として解析した。実験において溶液の流入量は一定であり、定常状態の電流値を測定するため、速度場と濃度場は定常として解析した。以上の条件で有限体積法により解析を行った。解析結果の例として Fig.9 および Fig.10 に流速場および $c^b = 12 \text{ mol m}^{-3}$ に対する濃度場を示す。Fig.9 の流速場から電極金属と絶縁層の段差の部分に流れの淀みが確認できる。Fig.10 の濃度場から段差の部分で濃度と濃度勾配が小さく、流れに平行な面で濃度勾配が大きいことがわかる。同定精度の検証では濃度と濃度勾配の関係について見るため、以降では流れに平行な面の濃度分布に注目する。

3.2. 模擬データを用いた同定手法の検証

模擬データを用いた双子実験で提案手法の同定精度を検証する。まず、模擬データを生成するシミュレーションの条件に付いて説明する。正解値として与える分極曲線は3つの区分点から成る区分線形関数であり、区分点の濃度を 0, 10, 20 mol m^{-3} とする。各区分点に対応するパラメータ $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ の値を Table1 に示す。区分点の濃度の値は、バルク濃度を 12, 20, 40 mol m^{-3} とした場合に電極上の濃度が 0 mol m^{-3} から 20 mol m^{-3} の間に分布すると予想して 0, 10, 20 mol m^{-3} に設定した。低電流密度を想定した Case1 および高電流密度を想定した Case2 の二つの場合を考える。同じ濃度に対して電位が大きいほど電流密度は大きくなるため、低電位に対応した Case1 と高電位に対応した Case2 を用いる。バルク濃度 c^b が 12, 20, 40 mol m^{-3} の3つの場合に対してそれぞれ濃度場解析を行い総電流量を計算する。得られた電流値に平均0、標準偏差 $1 \times 10^{-5} \text{ A}$ の正規分布に従う乱数を加える。各条件に対して異なる乱数シードで4個の模擬データを作成した。

以上のように用意した模擬データから本手法を適用して形状パラメータ α_i を同定した。同定結果を Table2 および 3 に示す。同表にあわせてバルク濃度 c^b が 12, 20, 40 mol m^{-3} での電流値を示す。

Case1 について Table2 より精度よく同定が行われていることが確認できる。Fig.11-13 にそれぞれの条件での電極上の濃度分布を示す。実際の測定では得ることのできない電極上の濃度分布が精度よく同定できていることがわかる。Case2 について Table3 から電流値の誤差は小さくなっているにもかかわらず形状パラメータ α_3 の誤差が大きいことがわかる。Fig.14 および Fig.15 に示す電極上の濃度分布は精度よく同定されているが、Fig.16 は α_3 の誤差のために他の2つに比べて同定精度が低下している。

Fig.17 および Fig.18 に正解および同定した分極曲線を示すとともに、同定した分極曲線により計算した電極上の濃度とモル流束密度のプロットを示す。Case1 の Fig.17 から分極曲線の正解値と同定結果はよく一致していることがわかる。さらに濃度とモル流束密度のプロットは同定した分極曲線上

に広く分布していることがわかる。一方、Case2 の Fig.18 においては分極曲線の同定結果は 10 mol m^{-3} より高濃度の区分で正解値に一致していない。また、濃度とモル流束密度のプロットは同定した分極曲線の低濃度の領域に分布している。これらより、同定に用いた測定データのバルク濃度が低いため、高濃度の区分に対応する形状パラメータ α_3 の同定を精度よく行うためには感度が十分でないことがわかる。このような高濃度の領域の同定を精度よく行うためには感度が十分になる高バルク濃度の実験条件で測定を行う必要がある。

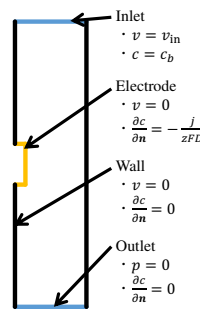


Fig. 7 Boundary conditions

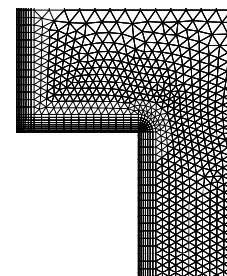


Fig. 8 Mesh for finite volume method

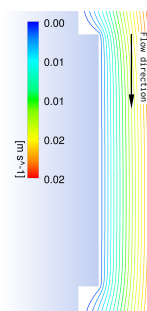


Fig. 9 Velocity field around working electrode

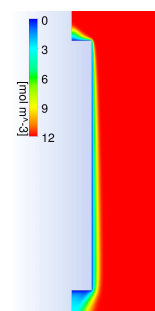


Fig. 10 Concentration field around working electrode

Table 1 Prescribed parameter values for phantom data generation

Parameter	Case1	Case2
$\alpha_1 [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	-1.7×10^{-4}	-4.6×10^{-4}
$\alpha_2 [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	-2.8×10^{-4}	-1.3×10^{-3}
$\alpha_3 [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	-7.5×10^{-4}	-6.0×10^{-3}

Table 2 Identified parameter and corresponding total current in case 1

Parameter	Exact	Identified	Error[%]
$\alpha_1 [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	-1.7×10^{-4}	-1.668×10^{-4}	-1.882
$\alpha_2 [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	-2.8×10^{-4}	-2.783×10^{-4}	-0.607
$\alpha_3 [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	-7.5×10^{-4}	-7.788×10^{-4}	3.840
$J(c_b = 12) [\text{A}]$	-3.426×10^{-4}	-3.398×10^{-4}	-0.817
$J(c_b = 20) [\text{A}]$	-4.602×10^{-4}	-4.587×10^{-4}	-0.326
$J(c_b = 40) [\text{A}]$	-9.679×10^{-4}	-9.765×10^{-4}	0.889

Table 3 Identified parameter and corresponding total current in case 2

Parameter	Exact	Identified	Error[%]
α_1 [mol m ⁻² s ⁻¹]	-4.6×10^{-4}	-4.600×10^{-4}	-0.006
α_2 [mol m ⁻² s ⁻¹]	-1.3×10^{-3}	-1.402×10^{-3}	7.846
α_3 [mol m ⁻² s ⁻¹]	-6.0×10^{-3}	-1.000×10^{-2}	66.667
$J(c_b = 12)$ [A]	-4.708×10^{-4}	-4.710×10^{-4}	0.042
$J(c_b = 20)$ [A]	-7.689×10^{-4}	-7.707×10^{-4}	0.234
$J(c_b = 40)$ [A]	-1.426×10^{-3}	-1.439×10^{-3}	0.912

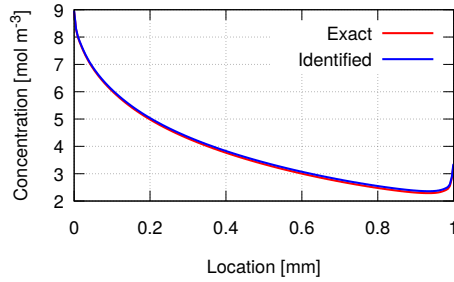


Fig. 11 Comparison of concentration distribution on electrode at $c_b = 12 \text{ mol m}^{-3}$ in case 1

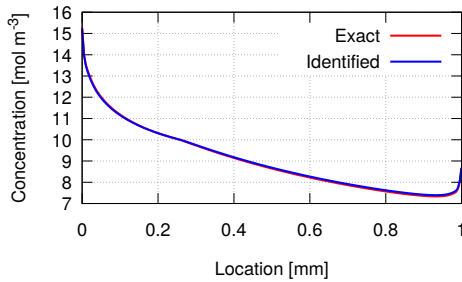


Fig. 12 Comparison of concentration distribution on electrode at $c_b = 20 \text{ mol m}^{-3}$ in case 1

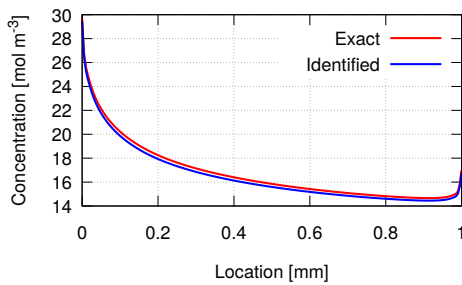


Fig. 13 Comparison of concentration distribution on electrode at $c_b = 40 \text{ mol m}^{-3}$ in case 1

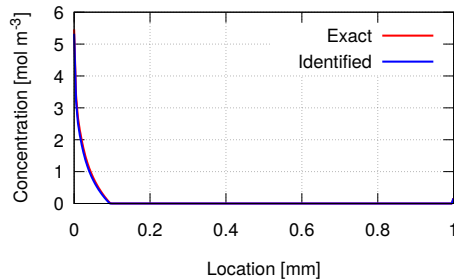


Fig. 14 Comparison of concentration distribution on electrode at $c_b = 12 \text{ mol m}^{-3}$ in case 2

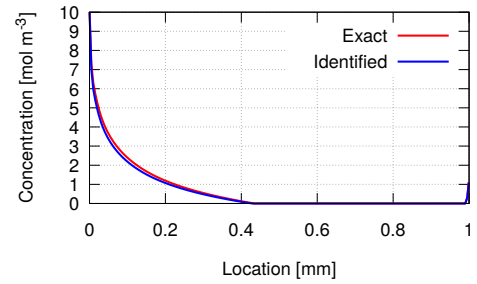


Fig. 15 Comparison of concentration distribution on electrode at $c_b = 20 \text{ mol m}^{-3}$ in case 2

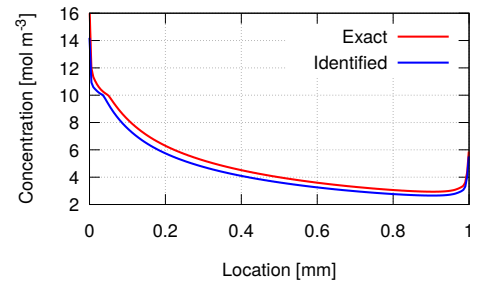


Fig. 16 Comparison of concentration distribution on electrode at $c_b = 40 \text{ mol m}^{-3}$ in case 2

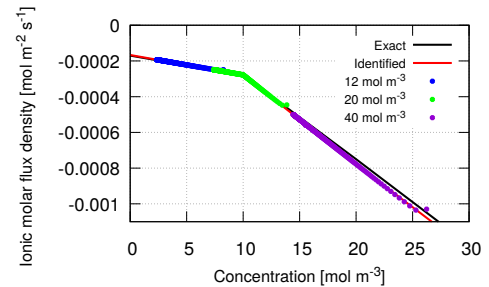


Fig. 17 Exact and identified polarization curves with plots of concentration and ionic molar flux density on electrode surface in case 1

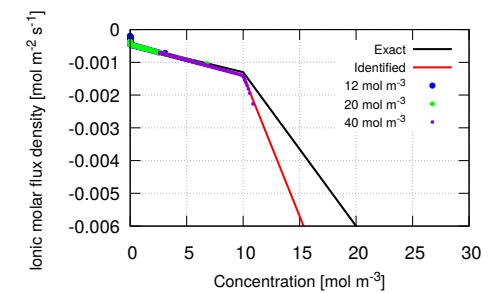


Fig. 18 Exact and identified polarization curves with plots of concentration and ionic molar flux density on electrode surface in case 2

4. 実験データを用いた分極曲線の同定

4.1. 実験条件

使用した酸性硫酸銅水溶液は濃度 $1.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ の硫酸と濃度 0, 12, 20, 40 mol m^{-3} の硫酸銅(II)五水和物により作成した。溶液の流速は電極周辺で平均流速 $2.39 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ に設定した。スイープ電位を入力し、電位の掃引範囲は平衡電位付近から -0.5 V 、掃引速度は 5 mV s^{-1} とした。この掃引速度は電極上で生じる反応に比べて十分遅いため、各電位で濃度場は定常とみなすことができる。それぞれの濃度で4回ずつ測定を実施した。測定した電流は水素イオンと銅イオンの還元電流の和となる。銅イオンの還元電流成分を得るために、上記の濃度 0 mol m^{-3} の水溶液による測定電流を補正オフセット電流としてそれぞれの濃度に対する測定電流値から減算した。Fig.19にそれぞれの銅イオン濃度における測定結果を示す。

4.2. 分極曲線の評価

Fig.19において電位が $-0.02, -0.12, -0.22, -0.32, -0.42 \text{ V}$ の電流値を用いて分極曲線の同定を行った。分極曲線のモデルは前章と同様のものを用いた。同定結果をFig.20に示す。Fig.20より濃度が一定で電位が大きい場合にはモル流束密度が大きくなる。同定した分極曲線を用いて数値解析を行い、電流値を計算し実験データと比較した。結果をFig.21に示す。この結果から分極曲線が適切に同定されたことがわかる。

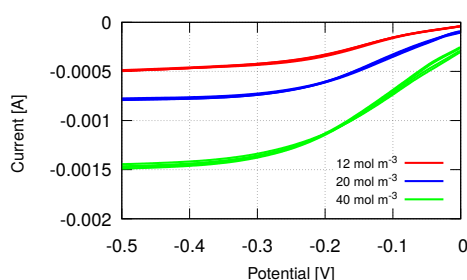


Fig. 19 Experimentally measured polarization curves of Cu^{2+} reduction reaction for different bulk concentration

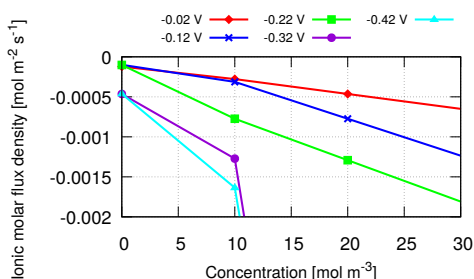


Fig. 20 Identified polarization curves from experiment data

5. 結論

本研究では逆解析を適用して分極曲線の濃度依存特性を同定する方法を開発した。本手法では、まず分極曲線の測定中に電極とその周辺で生じる現象を数理的にモデル化し、数値

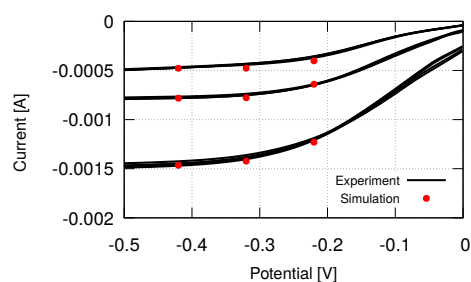


Fig. 21 Comparison of experiment data and simulation result using identified polarization curves

解析により測定中の電極上の濃度分布を求める。次に計算される濃度分布と複数のバルク濃度から得られる分極曲線を用いて、逆解析により分極曲線の濃度依存特性を同定する。本手法の有効性を検証するために数値解析で生成した模擬データから同定を行う双子実験により同定が可能であることを示した。実際の実験データを用いて評価を行い、提案手法の妥当性を確認した。

参考文献

- (1) A. J. Bard and L. R. Faulkner, (2000), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, New York: John Wiley & Sons
- (2) T. P. Moffat and D. Josell, Extreme Bottom-Up Superfilling of Through-Silicon-Vias by Damascene Processing: Suppressor Disruption, Positive Feedback and Turing Patterns, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(2012), pp. D208–D216.
- (3) D. Josell and T. P. Moffat, Superconformal Bottom-Up Nickel Deposition in High Aspect Ratio Through Silicon Vias, *Journal of The Electrochemical Society*, **163**(2016), pp. D322–D331.
- (4) M. Georgiadou, D. Veyret, R. L. Sani, and R. C. Alkire, Simulation of Shape Evolution during Electrodeposition of Copper in the Presence of Additive, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**(2001), pp. C54–C58.
- (5) Y. Cao, P. Taephaisitphongse, R. Chalupa, and A. C. West, Three-Additive Model of Superfilling of Copper, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**(2001) pp. C466–C472.
- (6) D. Wheeler, D. Josell, and T. P. Moffat, Modeling Superconformal Electrodeposition Using The Level Set Method, *Journal of The Electrochemical Society*, **150**(2003) pp. C302–C310.
- (7) S. J. Machardy and L. J. J. Janssen, The Diffusion Coefficient of Cu(II) Ions in Sulfuric Acid-Aqueous and Methanesulfonic Acid-Methanol Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34**(2004), pp. 169–174.