

MÉTHODE d'ÉLÉMENTS FINIS AUTOADAPTÉS APPLIQUÉE à L'IMPÉDANCE de DIFFUSION des MICRODISQUES

R. MICHEL¹, C. MONTELLA^{1,2}, C. VERDIER³, J.-P. DIARD¹

*1 École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble,
Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces, UMR 5631
CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères*

2 Membre de Polytech' Grenoble

*3 Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR 5588 CNRS-UJF, Domaine
Universitaire, 140 Avenue de la Physique, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

Résumé

L'impédance de diffusion d'un microdisque incrusté dans une surface isolante est réexaminée numériquement au moyen d'une méthode d'éléments finis combinée à un procédé d'autoadaptation anisotrope du maillage. Les résultats présentés concernent les grandeurs directement accessibles à partir de graphes d'impédance, soit la résistance de diffusion, la fréquence caractéristique correspondant au sommet du graphe de Nyquist et la valeur de la partie imaginaire de l'impédance mesurée en ce sommet. Un résultat intéressant, non encore signalé, est que l'impédance de diffusion relative au microdisque, mesurée au potentiel d'équilibre, dépend simultanément des cinétiques du transfert électronique et du transport de matière, contrairement au comportement habituel observé pour une électrode uniformément accessible. La validité de la formulation semi-analytique de l'impédance de diffusion, établie dans les travaux pionniers de Fleischmann et Pons, est aussi discutée en fonction d'un paramètre adimensionnel qui compare la constante standard de vitesse du transfert d'électron à la constante de diffusion relative aux microdisques.

1 Introduction

En dépit de la bibliographie consacrée, d'une part, à la théorie de la spectroscopie d'impédance électrochimique [1, 2, 3] et, d'autre part, à celle des ultramicroélectrodes (UMEs) [4, 5], avec application à la microscopie électrochimique à balayage [6], seuls quelques articles traitent du calcul théorique de l'impédance d'une électrode de type microdisque incrusté dans une surface isolante.

L'analyse présentée par Fleischmann et Pons [7] a facilité l'utilisation des microélectrodes pour les mesures d'impédance. Ces auteurs ont calculé les parties réelle et imaginaire de l'impédance de diffusion à partir d'intégrales de fonctions de Bessel. Leurs résultats numériques ont été présentés sous forme de fonctions tabulées.

Quelques informations additionnelles sont accessibles dans le travail récent de Navarro-Laboulais et al. [8]. Ces auteurs ont déterminé l'expression théorique de la résistance de diffusion qui est la limite basse fréquence (BF) de l'impédance de diffusion. Ils ont évalué numériquement la fréquence caractéristique au sommet du graphe de Nyquist de l'impédance.

Une approche alternative pour calculer l'impédance d'un microdisque est basée sur la méthode des éléments finis (FEM). Le travail précurseur de Ferrigno et Girault [9] a été focalisé sur une géométrie avec symétrie axiale d'un microdisque niché. La microélectrode incrustée est retrouvée comme limite du cas précédent lorsque la profondeur de retrait tend vers zéro. Un accord qualitatif a été observé avec la formulation semi-analytique de Fleischmann et Pons.

Gabrielli et al. [10, 11] ont simulé l'impédance électrochimique d'un microdisque incrusté en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics (ex-FEMLAB). Ces auteurs ont étudié l'influence du rayon du disque et du rayon total (disque + gaine isolante) sur le diagramme d'impédance. Leurs prédictions théoriques ont été comparées à des résultats expérimentaux obtenus sur un microdisque de Pt de 10 μm de diamètre dans une solution aqueuse 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 10 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 M KCl. Selon ces auteurs, l'impédance mesurée au potentiel d'équilibre de l'électrode de Pt présente un très bon accord avec le graphe d'impédance calculé à partir des équations de Fleischmann et Pons, ainsi qu'avec les diagrammes simulés par FEM.

Ferrigno et Girault [9] ont utilisé une condition limite de Dirichlet à l'interface disque | électrolyte (avec une perturbation de la concentration interfaciale des espèces électroactives directement contrôlée par la perturbation du potentiel d'électrode), tandis que Fleischmann et Pons [7] ont utilisé une condition limite uniforme de Neumann (c.-à-d. que la répartition de la perturbation du flux de diffusion est supposée uniforme à la surface du disque). Le traitement plus rigoureux proposé par Gabrielli et al. utilise une condition limite de Fourier-Robin qui est l'expression linéarisée, par rapport au potentiel d'électrode, de la caractéristique courant-tension de Butler-Volmer.

Le but de ce travail est de revisiter la simulation numérique de l'impédance d'un microdisque incrusté en utilisant une méthode d'éléments finis autoadaptés. Les résultats présentés dans ce texte sont focalisés sur les quantités directement accessibles à partir de graphes d'impédance : la résistance de diffusion, la fréquence caractéristique au sommet du graphe d'impédance, ainsi que la valeur de la partie imaginaire mesurée en ce sommet. Ces trois quantités sont suffisantes pour comparer la précision des méthodes semi-analytique (Fleischmann et Pons) et numérique (FEM) de calcul de l'impédance de diffusion d'un microdisque.

2 Rappel de la formulation de Fleischmann et Pons

Les hypothèses de calcul sont celles des articles [7, 8, 9, 10, 11]. Une réaction électrochimique mono-étape a lieu sur la surface du disque. Elle met en jeu le transfert de z électrons entre deux espèces solubles (O et R) à l'interface métal (par exemple Pt) | électrolyte : $O + z e \leftrightarrow R$. La vitesse de la réaction suit la cinétique de Butler-Volmer. L'électrolyte étant au repos et en présence d'un électrolyte support, le processus de transport est purement diffusif. La géométrie présente une symétrie axiale qui permet d'utiliser un domaine de calcul 2-D. Les coefficients de diffusion des espèces O et R, ainsi que leurs concentrations en solution, sont supposés égaux ($D_O = D_R = D$, $c_O^* = c_R^* = c^*$). La résistance de transfert d'électrons relative à la réaction redox, évaluée au potentiel d'équilibre du microdisque, est donnée par :

$$R_{ct} = RT / (z^2 F^2 \pi a^2 k^o c^*) \quad (1)$$

où k^o est la constante standard de vitesse du transfert d'électrons, a est le rayon du disque et les autres symboles ont leur sens habituel. Cette expression résulte directement de la cinétique de Butler-Volmer. En raison des conditions d'état stationnaire (au potentiel d'équilibre), l'écriture de l'Éq. (1) ne requiert pas l'hypothèse d'un flux de perturbation uniforme sur la surface de l'électrode.

D'une façon générale, l'impédance faradique relative à la réaction électrochimique est la somme de R_{ct} et des impédances de diffusion des espèces O et R. Grâce à l'hypothèse $D_O = D_R = D$, les deux impédances de diffusion se réduisent à l'impédance $Z_d(u)$:

$$Z_f(u) = R_{ct} + Z_d(u) \quad (2)$$

où $u = \omega a^2 / D$ est la fréquence adimensionnelle, $\omega = 2 \pi f$ la pulsation et f la fréquence.

À partir de [7], les parties réelle (Re) et imaginaire (Im) de l'impédance de diffusion relative à un microdisque incrusté peuvent se réécrire :

$$\text{Re} [Z_d(u)] = \frac{4 RT}{z^2 F^2 \pi a D c^*} \frac{\Phi_4(u)}{\sqrt{u}} \quad (3)$$

$$\text{Im} [Z_d(u)] = -\frac{4 RT}{z^2 F^2 \pi a D c^*} \frac{\Phi_5(u)}{\sqrt{u}} \quad (4)$$

où les fonctions $\Phi_4(u)$ et $\Phi_5(u)$ sont définies par les intégrales :

$$\Phi_4(u) = \int_0^\infty [J_1(x\sqrt{u})]^2 \frac{\cos(\theta/2)}{x(1+x^4)^{1/4}} dx \quad (5)$$

$$\Phi_5(u) = \int_0^\infty [J_1(x\sqrt{u})]^2 \frac{\sin(\theta/2)}{x(1+x^4)^{1/4}} dx \quad (6)$$

$J_1(y)$ est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre un, de la variable réelle y , et $\theta = \arctan(1/x^2)$. Un exemple de graphe d'impédance faradique, tracé à l'aide des Éqs. (1)-(6), est présenté sur la Fig. 1 dans la représentation de Nyquist des électrochimistes, $-\text{Im} (Z_f)$ vs. $\text{Re} (Z_f)$.

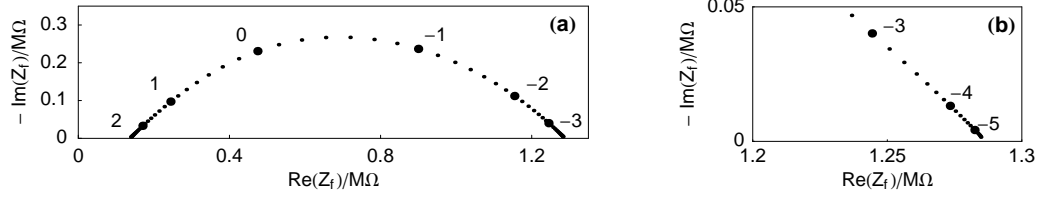


FIGURE 1 – (a) Graphe de Nyquist de l'impédance faradique d'un microdisque incrusté, calculé d'après les Éqs. (1)-(6) pour $z = 1$, $a = 25 \mu\text{m}$, $k^o = 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $c^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ et $T = 298 \text{ K}$. Quelques valeurs du logarithme décimal de la fréquence/Hz sont portées sur les graphes. (b) Agrandissement du graphe d'impédance en BF.

3 Grandeurs caractéristiques de l'impédance de diffusion

Définitions D'après les Éqs. (3) et (5), la résistance de diffusion R_d , qui est la limite BF de l'impédance de diffusion, prend la forme suivante pour un microdisque :

$$R_d = \lim_{u \rightarrow 0} Z_d(u) = \alpha RT / (z^2 F^2 \pi a D c^*) \quad (7)$$

La valeur numérique de la constante' α sera discutée plus loin. La fréquence adimensionnelle au sommet du graphe de Nyquist de l'impédance est définie par :

$$u_c = 2\pi f_c a^2 / D \quad (8)$$

tandis que sa valeur numérique est notée $u_c = \beta$ dans ce travail. La partie imaginaire, changée de signe, mesurée au sommet du graphe de Nyquist, est donnée par :

$$Im_c = -\text{Im} Z_d(u_c) = \gamma RT / (z^2 F^2 \pi a D c^*) \quad (9)$$

où γ est déterminé numériquement.

Application aux relations de Fleischmann et Pons En posant $y = x\sqrt{u}$, le comportement BF est facilement obtenu à l'aide des limites :

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\Phi_4(u)}{\sqrt{u}} = \int_0^\infty \frac{[J_1(y)]^2}{y^2} dy = \frac{4}{3\pi} \quad (10)$$

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\Phi_5(u)}{\sqrt{u}} = 0 \quad (11)$$

en accord avec les déterminations antérieures de Navarro-Laboulais et al. [8]. À partir des Éqs. (3), (5) et (10), on obtient la valeur de la constante' α de la résistance de diffusion définie par l'Éq. (7) :

$$\alpha_{\text{FP}} = 16/(3\pi) \approx 1.698 \quad (12)$$

où l'indice FP' fait référence à Fleischmann et Pons.

Rotenberg et al. [12] ont proposé $u_c = 2.5$ comme fréquence adimensionnelle caractéristique correspondant au sommet du graphe de Z_d . Navarro-Laboulais et al. [8] ont calculé numériquement la valeur $u_c = 2.5119$. En pratique, l'évaluation numérique de β_{FP} à partir de la fréquence caractéristique demande une précision de calcul très élevée. La difficulté provient du caractère oscillant de l'intégrande dans la fonction $\Phi_5(u)$. Après

calcul numérique à l'aide des quadratures de Gauss-Lobato, nous suggérons la valeur plus précise :

$$\beta_{\text{FP}} = 2.440 \quad (13)$$

Finalement, la partie imaginaire de l'impédance de diffusion, changée de signe et calculée au sommet du graphe de Nyquist, vérifie $(\text{Im}_c/R_d)_{\text{FP}} = 0.233$ [12], de telle sorte que la dernière constante' dans l'Éq. (9) a pour valeur :

$$\gamma_{\text{FP}} = 0.233 \alpha_{\text{FP}} \approx 0.395 \quad (14)$$

4 Méthode d'éléments finis autoadaptés

Soit une électrode en forme de microdisque, incrustée dans une surface isolante. La surface de l'électrode est plane. La géométrie possède un axe de symétrie, et le domaine de calcul est réduit à la coupe par le plan méridien. Dans le schéma de la Fig. 2, RG désigne le rapport du rayon du domaine de calcul (disque + isolant) au rayon du disque.

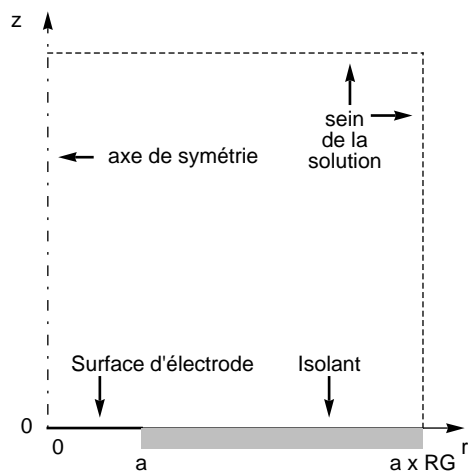


FIGURE 2 – Schéma du domaine de calcul, avec symétrie cylindrique, lorsque $RG = 4$.

Depuis les travaux de Nann et Heinze [13, 14] et Harriman et al. [15, 16, 17] il est accepté que l'obtention d'une simulation précise d'un processus électrochimique sur un microdisque, dans un délai raisonnable, requiert l'utilisation d'un maillage non-structuré. Des méthodes de calcul par éléments finis adaptés ont été utilisées pour résoudre les équations de transport de matière dans la géométrie d'un microdisque, en régime stationnaire [15, 16, 17, 18] ou en régime transitoire [14] correspondant à la chronopotentiométrie et à la voltammétrie linéaire ou cyclique. Les méthodes les plus récentes sont basées sur un critère d'adaptation imposant une précision donnée au courant faradique [13, 14, 18, 19, 20, 21].

Une méthode d'éléments finis autoadaptés a été utilisée dans ce travail pour calculer l'impédance faradique d'une microélectrode avec transport purement diffusif et modélisation du transfert d'électrons par une condition limite de Fourier-Robin sur la surface du disque. La stratégie d'adaptation est basée sur le contrôle de l'erreur d'interpolation de la perturbation de concentration. Cette erreur, estimée sur le maillage courant, est utilisée pour générer, par remaillage complet, le nouveau maillage de sorte qu'estimée sur ce nouveau maillage l'erreur d'interpolation y soit constante sur chaque maille et dans chaque direction, selon les principes théoriques établis par Frey et Alauzet [22]. Nous avons utilisé ces principes pour construire, à partir d'un maillage initial arbitraire, une suite de maillages telle que le niveau constant de l'erreur d'interpolation soit progressivement réduit jusqu'à atteindre une valeur spécifiée. Cet algorithme est appliqué à chaque fréquence. Ainsi, les maillages qui permettent d'obtenir une erreur d'interpolation spécifiée pour deux fréquences distinctes sont différents.

Cette approche permet, notamment, la construction de mailles anisotropes, c.-à-d. de mailles très aplaties dans une direction et fortement étirées dans l'autre, possibilité

particulièrement utile pour capturer le comportement de la perturbation de concentration près du microdisque en HF.

La mise en uvre a été réalisée principalement dans le langage FreeFem++ développé par Hecht [23]. FreeFem++ est un langage objet de haut niveau, dédié à l'approximation par éléments finis des équations aux dérivées partielles, qui présente deux particularités des plus attrayantes. Il est doté d'outils de maillage et de remaillage qui permettent une utilisation simple des principes d'adaptation de Frey et Alauzet [22] et il peut être couplé avec le solveur à très hautes performances UMFPACK [24, 25] de Davis et avec les BLAS de Goto [26] ou de Whaley [27].

Ces possibilités ont permis de simuler le graphe de Nyquist de la Fig. 3 en environ une heure de calcul sur un processeur Nocona fonctionnant sous un système linux 32-bits. L'ensemble des calculs, pour quatre-vingt treize valeurs de fréquence, nécessite un peu plus de mille factorisations de matrices dont l'ordre varie de 2500 à 400000.

5 Résultats numériques

Calcul de l'impédance faradique Le champ de concentration stationnaire a été validé par comparaison avec la formulation établie par Crank et Furzeland [28] dans le cas limite d'un transfert d'électrons très rapide sur la surface du disque ($k^o a/D \rightarrow \infty$). La convergence du calcul de l'impédance, dans le plan complexe, a ensuite été étudiée en fonction de la valeur de RG. Cette étude montre que plus RG est grand plus le domaine de fréquence dans lequel la simulation numérique est correcte est grand. L'extension du domaine fréquentiel de validité se fait du côté BF. Ainsi, pour $RG \geq 64$, l'impédance de diffusion est correcte pour des fréquences adimensionnelles $u = \omega a^2/D \geq 8 \times 10^{-4}$. Le fait que RG ne soit que fini (au lieu de $RG \rightarrow \infty$ pour un domaine semi-infini) n'est observable que dans le domaine des très basses fréquences, c.-à-d. pour $u < 8 \times 10^{-4}$, domaine dans lequel $Z_d(u) \approx R_d$.

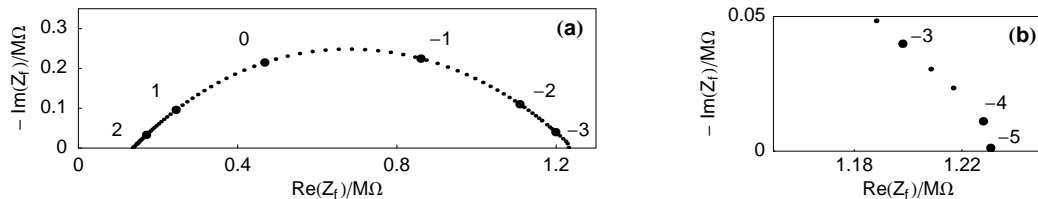


FIGURE 3 – (a) Exemple de résultat numérique obtenu par FEM autoadaptés. L'impédance faradique a été calculée au potentiel d'équilibre de l'électrode, avec $RG = 64$, pour les valeurs des paramètres de la Fig. 1. Quelques valeurs du logarithme décimal de la fréquence/Hz sont portées sur les graphes. (b) Agrandissement du graphe d'impédance aux basses fréquences.

Un exemple de graphe d'impédance faradique calculé par FEM autoadaptés est présenté Fig. 3(a). L'agrandissement du domaine basses fréquences, présenté Fig. 3(b), montre que la forme du graphe est assez différente de celle prédite par Fleischmann et Pons dans ce domaine (Fig. 1). La partie BF du graphe d'impédance correspond à un petit demi-cercle' dans la Fig. 3(b), au lieu de la droite de pente (-1) de la Fig. 1. Ceci est en total accord avec les simulations de Gabrielli et al. [11].

La valeur de la résistance de diffusion de la Fig. 3 est légèrement sous-estimée par rapport à sa valeur exacte'. Cela est dû au fait que le domaine de calcul est de taille finie ($RG = 64$). D'autres simulations effectuées jusqu'à $RG = 512$, permettent de conclure

que l'erreur relative sur R_d , pour $RG = 64$, est inférieure à 9 ‰ quelles que soient les valeurs des paramètres du système. De plus, seul le domaine des très basses fréquences ($u \leq 8 \times 10^{-4}$) est affecté par la valeur finie de RG , ainsi une solution suffisamment précise est obtenue dans un temps raisonnable de calcul (< 1 heure) en utilisant $RG = 64$.

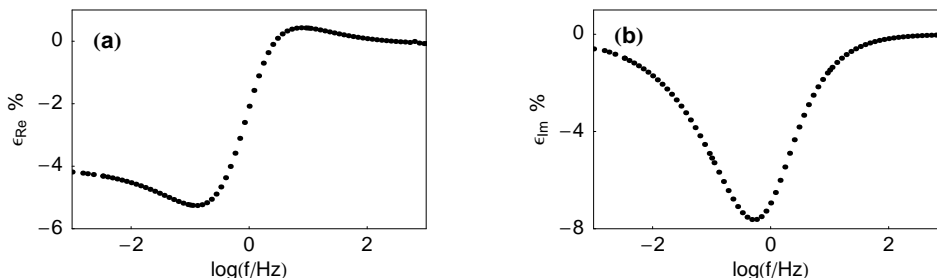


FIGURE 4 – (a) Comparaison de l'impédance de diffusion calculée par FEM autoadaptés avec celle prédite par les équations de Fleischmann et Pons pour les valeurs des paramètres des Figs. 1 et 3. Les déviations relatives (ϵ_{Re}) de la partie réelle et (ϵ_{Im}) de la partie imaginaire (b) sont tracées en fonction du logarithme décimal de la fréquence.

L'impédance de diffusion calculée par FEM autoadaptés et anisotropiques est comparée aux prédictions de Fleischmann et Pons sur la Fig. 4 où les déviations relatives des parties réelle et imaginaire de l'impédance de diffusion, déduites des Eqs. (3)-(6), ont été tracées en fonction du logarithme décimal de la fréquence. La déviation de $\text{Im}(Z_d)$ par rapport aux équations de Fleischmann et Pons présente une allure en forme de cloche sur la Fig. 4(b), le maximum de déviation étant proche de 8 ‰, en valeur absolue, au voisinage de la fréquence caractéristique. La déviation de $\text{Re}(Z_d)$ avec les mêmes équations présente un comportement plus complexe sur la Fig. 4(a). La plus grande déviation, typiquement 5 ‰ en valeur absolue, est observée dans le domaine BF, tandis que les deux procédures de calcul sont en bon accord dans le domaine HF (domaine de Warburg).

Étude de l'influence des paramètres du système La résistance de diffusion, R_d , est classiquement définie comme la différence entre la résistance de polarisation, $R_p = \lim_{u \rightarrow 0} Z_f(u)$, et la résistance de transfert de charge, $R_{ct} = \lim_{u \rightarrow \infty} Z_t(u)$, [3]. En pratique, la résistance de polarisation est déterminée à partir de la perturbation à fréquence nulle du champ de concentration stationnaire. Les valeurs de u_c et Im_c ont été déterminées en couplant la méthode de FEM autoadaptés et anisotropiques, l'algorithme de la section dorée et une procédure de lissage.

Les valeurs numériques de α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} ont été calculées à partir des Éqs. (7)-(9). Leurs variations, en fonction de $\log(k^\circ a/D)$, ont été tracées sur les Figs. 5(a)-(d). La variation maximale, sur tout l'intervalle de variation de $k^\circ a/D$, est typiquement de l'ordre de 8 – 15%, dépendant de la quantité caractéristique considérée.

Les deux asymptotes horizontales correspondant aux faibles et fortes valeurs de $k^\circ a/D$, respectivement, apparaissent clairement sur les Figs. 5(a)-(d). Premièrement, en considérant une cinétique de transfert d'électrons très rapide (k° élevé), et/ou un disque de très grand rayon, et/ou un très petit coefficient de diffusion, c.-à-d. une très grande valeur de $k^\circ a/D$, les valeurs des concentrations stationnaires et leurs perturbations sont toutes quasi-uniformes sur le microdisque, excepté dans un petit voisinage sur le bord de l'électrode. La perturbation de concentration interfaciale est alors proportionnelle à celle de la tension d'électrode (système Nernstien, avec $R_d \gg R_t$) quelle que soit la tension d'électrode imposée. L'impédance de diffusion est alors la même que celle obtenue en uti-

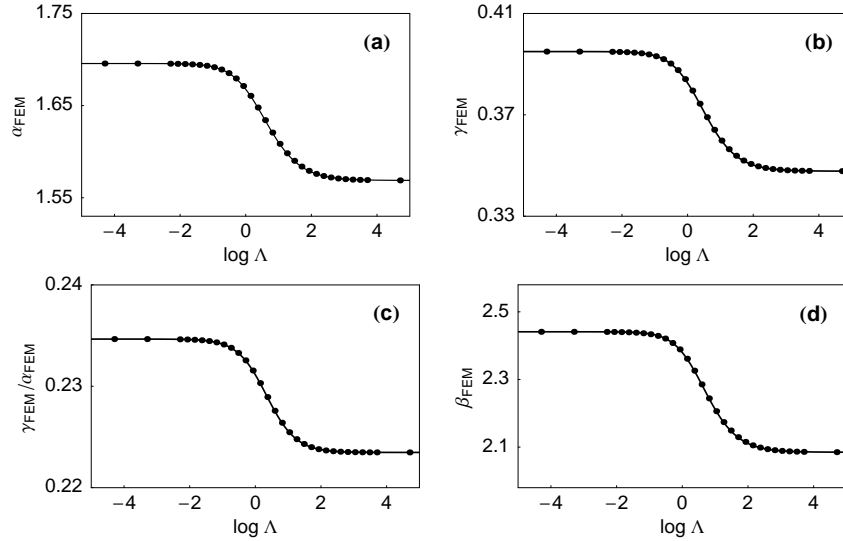


FIGURE 5 – (a) Les constantes α , β et γ dans les Éqs. (7)-(9) ont été calculées numériquement (points) avec la méthode de FEM autoadaptés anisotropes (indice FEM') et tracées en fonction de $\log(k^\circ a/D)$. α_{FEM} a été calculé en utilisant un domaine de calcul d'élément finis très grand ($\text{RG} = 512$), tandis que $\text{RG} = 64$ a été utilisé pour les autres constantes' (b)-(d). Les courbes sont celles de meilleur ajustement' tracées avec l'Éq. (15) et les coefficients numériques du Tab. 1.

lisant la condition limite de Dirichlet initialement employée par Ferrigno et Girault [9] sur la surface du microdisque niché [30]. La valeur limite de α dans l'Éq. (7), calculée au potentiel d'équilibre du microdisque incrusté, est alors égale à $\pi/2$ [30].

En revanche, aux faibles valeurs de $k^\circ a/D$, dues à une cinétique de transfert lente (k° petit) et/ou un disque de très petit rayon, et/ou un très grand coefficient de diffusion, les perturbations de la concentration interfaciale et du flux de diffusion, évaluées au potentiel d'équilibre de l'électrode, tendent simultanément vers zéro. Cependant, les perturbations du courant et de la tension sont alors proportionnelles (avec un coefficient de proportionnalité réel) en raison de la condition $R_t \gg R_d \Rightarrow Z_f \approx R_t$. La perturbation du flux de diffusion, qui est proportionnelle à celle du courant faradique, est aussi proportionnelle à la perturbation du potentiel de l'électrode, aussi la condition limite est la condition de Neumann uniforme utilisée par Fleischmann et Pons [7] (cf. démonstration dans [30]). Ceci est clairement indiqué par les limites supérieures de α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} sur la Fig. 5(a), (b) et (d) qui correspondent presque exactement aux valeurs α_{FP} , β_{FP} et γ_{FP} des Éqs. (12), (14) et (13) respectivement. En fait, les déviations de α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} par rapport aux valeurs précédentes sont inférieures à 4 ‰, ce qui atteste de la très haute précision de l'analyse réalisée par FEM autoadaptés.

On peut aussi observer sur la Fig. 5(c) que la variation relative de α_{FEM} en fonction de $\log(k^\circ a/D)$ n'est pas exactement la même que celle observée pour γ_{FEM} . Par conséquent, l'influence de $k^\circ a/D$ sur l'impédance de diffusion n'est pas de nature homothétique. L'arc d'impédance de la Fig. 3(a) est plus aplati' aux grandes valeurs de ce paramètre. La Fig. 5(d) permet également de prédire un décalage en fréquence du graphe d'impédance.

Ajustement paramétrique des résultats numériques En raison des comportements asymptotiques observés pour les faibles et fortes valeurs de $k^\circ a/D$, des fonctions à base d'exponentielles sont adaptées à l'ajustement paramétrique des données des Figs. 5(a)-(d). Posant $\lambda = \log \Lambda$ afin de simplifier, et en utilisant une procédure d'iden-

tification paramétrique non-linéaire, par exemple la procédure NonlinearRegress' de *Mathematica*, les variations de α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} avec λ peuvent être identifiées par la fonction suivante :

$$f(\lambda) = a_1 - a_2/[1 + b_1 \exp(-b_2 \lambda)]^{b_3} \quad (15)$$

où les constantes a_1 et a_2 sont directement obtenues à partir des asymptotes horizontales, tandis que b_1 , b_2 et b_3 sont des paramètres ajustables. Leurs valeurs identifiées sont données dans le Tab. 1, tandis que la qualité de l'ajustement est illustrée par les courbes en traits continus des Figs. 5(a)-(d) ainsi que par les valeurs du χ^2 indiquées dans le Tab. 1.

TABLE 1 – Valeurs obtenues par identification paramétrique des coefficients numériques de l'Éq. (15) relatives à α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} . Ces valeurs peuvent être utilisées pour prédire la résistance de diffusion d'une électrode microdisque incrustée dans les mêmes conditions que la référence [7], ainsi que la fréquence caractéristique au sommet du graphe de Nyquist de l'impédance, et, pour finir, la partie imaginaire de l'impédance de diffusion à ce sommet, à partir des Éqs. (7-9).

Constante'	a_1	a_2	b_1	b_2	b_3	χ^2
α_{EFM}	1.6957	0.1268	1.8968	1.7836	1.4239	5.7×10^{-7}
β_{EFM}	2.4410	0.3560	2.4756	1.9235	1.4205	3.2×10^{-5}
γ_{EFM}	0.3950	0.0472	1.7013	1.8818	1.3467	1.3×10^{-7}

Par exemple, étant donné le jeu de valeurs des paramètres, $a = 5 \times 10^{-4}$ cm, $k^o = 3 \times 10^{-2}$ cm s $^{-1}$, et $D = 7 \times 10^{-6}$ cm 2 s $^{-1}$, tiré de la référence [29], on obtient la valeur $\Lambda = k^o a/D = 2.14$, et par conséquent $\alpha_{\text{FEM}} = 1.650$ et $\gamma_{\text{FEM}} = 0.375$ d'après les Figs. 5(a) et (b). Pour finir, les valeurs $\alpha_{\text{FEM}}/\alpha_{\text{FP}} = 0.97$ et $\gamma_{\text{FEM}}/\gamma_{\text{FP}} = 0.95$, peuvent être calculées d'après les Éqs. (12) et (14). De telles prédictions théoriques sont en très bon accord avec les mesures expérimentales de α et γ réalisées par Abrantes et al. [29]. En effet, les valeurs expérimentales au sommet du graphe d'impédance sont un peu plus petites que les valeurs théoriques prédites à partir des équations de Fleischmann et Pons (cf. Figs. 1 et 3 de la référence [29]).

6 Conclusion

Les points principaux de ce travail sont les suivants :

- Pour la première fois, à notre connaissance, une méthode d'éléments finis autoadaptés anisotropes a été utilisée pour calculer l'impédance d'une microélectrode à disque incrusté dans une surface isolante.
- La stratégie d'adaptation du maillage est utilisable indépendamment du mécanisme réactionnel et du mode de transport. Elle construit un maillage anisotrope et fournit une solution numérique dont la précision fixée par l'utilisateur est équi-répartie pour chaque maille du maillage.
- La taille du domaine de calcul est un paramètre crucial pour le calcul de l'impédance faradique par FEM. Un rapport élevé du rayon total (disque + isolant) sur le rayon du disque, typiquement $\text{RG} \geq 64$, est nécessaire pour obtenir une précision élevée dans tout' le domaine de fréquence. Seul le domaine des très BF (c.-à-d. $\omega a^2/D < 8 \times 10^{-4}$), où $Z_d(u) \approx R_d$, est alors affecté par la valeur finie de RG.

- Les résultats préliminaires présentés sont axés sur les quantités caractéristiques accessibles à l'aide d'un graphe de Nyquist de l'impédance : la résistance de diffusion, la fréquence caractéristique au sommet du graphe de Nyquist, et la valeur de la partie imaginaire en ce sommet. Les Éqs. (7)-(9) sont les expressions théoriques de ces quantités, avec α , β et γ déterminés numériquement.
- L'impédance de diffusion, et par conséquent les valeurs de α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} , calculées par FEM autoadaptés au potentiel d'équilibre de l'électrode, dépendent du paramètre adimensionnel $k^\circ a/D$, rapport de la constante standard de vitesse de transfert d'électrons (k°) sur la constante de vitesse de diffusion relative au microdisque (D/a). Ce résultat diffère notablement des résultats prédits pour une électrode uniformément accessible [3].
- Les variations de α_{FEM} , β_{FEM} et γ_{FEM} avec $k^\circ a/D$ peuvent être décrites précisément par la fonction (15), si les coefficients numériques sont choisis dans le Tab. 1, ce qui facilite les évaluations d' α , β et γ quelles que soient les valeurs des paramètres du système électrochimique.
- L'impédance du microdisque dépend, bien entendu, des conditions limites à la surface du métal. Nous avons utilisé la condition limite de Fourier-Robin qui est la formulation linéarisée de l'expression de Butler-Volmer de la courbe densité du courant-tension d'électrode. L'expérimentation numérique a permis de prédire l'existence de deux comportements limites dépendant du paramètre adimensionnel $k^\circ a/D$. Pour les valeurs élevées de ce paramètre, la condition limite de Fourier-Robin peut être approchée par la condition limite de Dirichlet, c.-à-d. à l'hypothèse d'une perturbation uniforme de la concentration à la surface du disque, excepté dans un petit voisinage du bord de l'électrode. Pour les faibles valeurs de $k^\circ a/D$, la condition limite de Fourier-Robin peut être approchée par la condition limite uniforme de Neumann, c.-à-d. à l'hypothèse d'une perturbation du flux uniforme le long de la surface du disque, excepté dans un petit voisinage du bord de l'électrode.
- La validité de la formulation semi-analytique de Z_d , déduites des travaux de Fleischmann et Pons [7], a été discutée pour des calculs d'impédance réalisés au potentiel d'équilibre de l'électrode. Avec les simulations par éléments finis, nous arrivons à la conclusion que la formulation semi-analytique est valide pour les faibles valeurs de $k^\circ a/D$, typiquement pour $k^\circ a/D \leq 10^{-1}$. Dans cette condition, l'impédance de diffusion peut être partiellement masquée en raison de l'influence de la capacité de double couche. Ainsi, une procédure d'identification paramétrique sera nécessaire pour déterminer le coefficient de diffusion à partir de données de SIE. Au contraire, aux valeurs intermédiaires ou grandes de $k^\circ a/D$, une déviation de Z_d est prédite par rapport aux équations de Fleischmann et Pons. Le maximum de déviation est de l'ordre de 8 – 15 % pour la résistance de diffusion, la fréquence caractéristique au sommet du graphe de Nyquist, et la valeur de $-\text{Im } Z_d$ à ce sommet. L'influence de $k^\circ a/D$ sur l'impédance de diffusion n'est pas de nature homothétique, le décalage de fréquence prédit sur les graphes d'impédance dépendant à la fois de la fréquence considérée et de la valeur de $k^\circ a/D$.

Références

- [1] C. Gabrielli, in : I. Rubinstein (Ed.), *Physical Electrochemistry. Principles, methods, and applications*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [2] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, in : J. R. Macdonald, E. Barsoukov (Eds.), *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [3] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique Électrochimique*, Hermann, Paris, 1996.
- [4] M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolinson, P. P Schmidt, *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems Inc., Morganton, NG, 1987.
- [5] C. Amatore, in : I. Rubinstein (Ed.), *Physical Electrochemistry. Principles, methods, and applications*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [6] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, M. V. Mirkin, in : I. Rubinstein (Ed.), *Physical Electrochemistry. Principles, methods, and applications*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [7] M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.* 250 (1988) 277.
- [8] J. Navarro-Laboulais, J. J. Garcia-Jareño, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 536 (2002) 11.
- [9] R. Ferrigno, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 492 (2000) 1.
- [10] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11620.
- [11] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20478.
- [12] Z. A. Rotenberg, A. V. Drobinskii, V. P. Lukovtsev, N. S. Khozyainova, *Elektrokhimiya* 36 (2000) 996.
- [13] T. Nann, J. Heinze, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 289.
- [14] T. Nann, J. Heinze, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3975.
- [15] K. Harriman, D. J. Gavaghan, P. Houston, E. Süli, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 150.
- [16] K. Harriman, D. J. Gavaghan, P. Houston, E. Süli, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 157.
- [17] K. Harriman, D. J. Gavaghan, P. Houston, E. Süli, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 163.
- [18] S. C. B. Abercrombie, G. Denuault, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 647.
- [19] K. Harriman, D. J. Gavaghan, E. Süli, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 35.
- [20] K. Harriman, D. J. Gavaghan, E. Süli, *J. Electroanal. Chem.* 573 (2004) 169.
- [21] É. Mahé, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5018.
- [22] P. Frey, F. Alauzet, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 194 (2005) 5068.
- [23] F. Hecht, <http://www.freefem.org/ff++/index.htm>.
- [24] T. A. Davis, <http://www.cise.ufl.edu/research/sparse/umfpack>.
- [25] T. A. Davis, *Fundamentals of algorithms, Vol. 2, Direct Methods for Sparse Linear Systems*, SIAM Press, Philadelphia, 2006.
- [26] K. Goto, <http://www.tacc.utexas.edu/resources/software/software.php>.
- [27] R. C. Whaley, <http://math-atlas.sourceforge.net>.
- [28] J. Crank, R. M. Furzeland, *J. Inst. Math. Applic.* 19 (1977) 239.
- [29] L. M. Abrantes, M. Fleischmann, L. M. Peter, S. Pons, B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 229.
2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [30] R. Michel, C. Montella, C. Verdier, J.-P. Diard, soumis à *J. Electroanal. Chem.*