



Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Technische Universität München

Ersatzschaltbild-basierte Modellierung der Diffusion und des Ladungsdurchtritts in Lithium-Ionen-Zellen

Thomas Johannes Heil, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Ralf Brederlow
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen
2. Prof. Dr. rer. nat. Detlef Dürr

Die Dissertation wurde am 29.09.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 26.11.2020 angenommen.

KURZFASSUNG

Elektrochemische Energiespeicher sind heute in der mobilen und in der stationären Anwendung unverzichtbar. Dabei steht der sichere und optimierte Betrieb der Batteriezellen für den Anwender an erster Stelle und wird durch das Batterie-Management-System gewährleistet. Dieses nutzt zur Zustandsbestimmung elektrische Ersatzschaltbilder, die verschiedene Vorgänge in einer Zelle abbilden. Die zwei Hauptprozesse in Lithium-Ionen-Zellen sind der Teilchentransport durch Diffusion und der Ladungsdurchtritt zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Sie werden durch die Warburg-Impedanz mit Dirichlet- und Neumann-Bedingung sowie durch das ZARC-Element beschrieben.

In dieser Arbeit werden elektrische Ersatzschaltbilder aus passiven Bauelementen entwickelt, welche die zwei bekannten Impedanzen exakt nachbilden bzw. approximieren. Dabei wird das Verhalten der Modelle sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich diskutiert.

Zum einen wird mathematisch bewiesen, dass die beiden Warburg-Impedanzen durch die drei Ersatzschaltbilder Reihen-, Leiter- und Treppenstruktur mit je unendlich vielen Bauelementen exakt abgebildet werden können. Dabei sind die Werte der Elemente jeweils nur von zwei charakteristischen Größen abhängig. Die zugehörigen Zeitkonstanten beginnen bei einem Maximum und konvergieren gegen null. Im Vergleich der Modelle ergibt die Treppenstruktur im Frequenz- und im Zeitbereich bei gleicher Anzahl von Bauelementen die genauesten Ergebnisse.

Zum anderen werden zwei Approximationen, das ZAPP und das Z_{3RC} , des ZARC-Elements unter Einhaltung der Symmetrie-Eigenschaften entwickelt. Das ZAPP besteht aus unendlich vielen seriell verschalteten RC-Gliedern mit konstanten Ohm'schen Widerständen und variierenden Kapazitäten. Darüber hinaus wird gezeigt, dass ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Parametern des ZAPP und denen des ZARC ähnlich genaue Ergebnisse liefert, wie ein optimierter Zusammenhang. Anhand der Relation kann der Dämpfungsparameter α des ZARC-Elements, als ein Maß für die Variation der Kapazitäten interpretiert werden. Das Z_{3RC} hingegen besteht aus drei seriellen RC-Gliedern deren Parameter variieren und das nur durch einen Optimierungsalgorithmus in Relation zum ZARC gesetzt werden kann.

Die zwei Approximationen des ZARC-Elements stimmen mit dessen Verhalten im Frequenz- und im Zeitbereich überein. Zudem zeigen beide die Abnahme der Gesamtkapazität der Doppelschicht, je deutlicher das ZARC-Element von einem RC-Glied abweicht. Im Vergleich zur Warburg-Impedanz besitzen die Zeitkonstanten von ZAPP und Z_{3RC} endliche Werte.

ABSTRACT

Electrochemical energy storages are in both, the mobile and stationary application absolutely essential. Safe and optimised operation of the battery cell comes first and is guaranteed by the battery management system using equivalent circuits for state estimation. The equivalent circuits model the processes in a cell. In lithium-ion cells, the two main processes are the particle transport due to diffusion and the charge transfer at the electrode-electrolyte-interphase. They are described by the Warburg impedance with Dirichlet and Neumann boundary condition and the ZARC element, respectively.

In this thesis, equivalent circuits consisting of only passive elements were developed recreating or approximating the impedances. The behaviour of the models is discussed in both, the frequency and time domain.

On the one hand, we prove mathematically that each Warburg impedance is equal to the three equivalent circuits called series, ladder and stairs structure. Here, each equivalent circuit consists of infinitely many passive elements depending on only two characteristic parameters. Moreover, the related time constants start at a maximum and converge to zero. In comparison, with the same number of elements, the stairs structure is the most accurate equivalent circuit in frequency as well as in time domain.

On the other hand, we develop two models called ZAPP and Z_{3RC} approximating the ZARC element while satisfying the symmetry property. ZAPP consists of infinitely many serial connected RC-circuits with constant ohmic resistances and varying capacitances. Moreover, we show that a functional relation between the parameters of ZAPP and ZARC is almost as accurate as an optimised relation. Due to the function, we can interpret the damping parameter α of the ZARC element as a measure for the capacitance variation. However, the Z_{3RC} consists of only three serial connected RC-circuits with varying parameters. It can only be connected to the ZARC element by optimisation.

Both approximations coincide with the behaviour of the ZARC element in frequency and in time domain. Moreover, in both cases, the total capacitance of the double layer decreases the more the ZARC element deviates from an RC-circuit. In comparison to the Warburg impedance, the time constants of ZAPP and Z_{3RC} are finite.

VORWORT UND DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen am Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik an der Technischen Universität München. Sie wurde durch verschiedene Förderprojekte des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung sowie durch Mittel der Technischen Universität München finanziert.

Zuallererst danke ich herzlichst Ihnen, Herr Professor Jossen, dass Sie mir die Möglichkeit zur Promotion gaben und mich als Doktorvater begleiteten. Insbesondere bedanke ich mich für die bereichernden Diskussionen, den konstruktiven Austausch und vor allem für Ihre freundliche und unterstützende Förderung.

Mein weiterer herzlicher Dank gebührt Ihnen, Herr Professor Dürr, für Ihre Begleitung als Mentor während meines Studiums und Ihre Mitwirkung an meiner Promotion als Zweitprüfer.

Darüber hinaus danke ich Ihnen, Herr Professor Brederlow, für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ich bedanke mich beim Team BMS und allen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls für die vertrauensvolle und fruchtbare Zusammenarbeit. Außerdem gilt mein Dank dem Sekretariat für die Übernahme der organisatorischen Aufgaben, sowie den technischen Mitarbeitern für die Unterstützung im Labor.

Ich danke Euch, Sebastian Ludwig, Andreas Oberbauer und Julius Schmitt für Eure wertvollen Anmerkungen bei der Korrektur dieser Arbeit.

Mein herzlicher Dank gilt auch Euch beiden langjährigen Bürokollegen, Jonas Keil und Andreas Noel, für das freundschaftliche und kollegiale Verhältnis auch über die Zeit am Lehrstuhl hinaus. Vielen Dank für Eure Hilfsbereitschaft, Eure Motivation bei kleinen Durststrecken und Euren moralischen Beistand in allen Lebenslagen.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie; Ihr habt mir meine fachliche Ausbildung und das ansatzweise Stillen meines Wissensdurstes ermöglicht.

Mein herzlicher Dank gilt Dir, liebe Anja. Ich danke Dir für Deine Aufmunterungen, Deine unendliche Rücksichtnahme und Deine uneingeschränkte Unterstützung. Dir widme ich diese Dissertation.

München im September 2020

Thomas Heil

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	V
VORWORT UND DANKSAGUNG	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XIII
TABELLENVERZEICHNIS	XV
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XVII
SYMBOLVERZEICHNIS	XIX
1 EINLEITUNG	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aufbau	2
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 Kurzeinführung in Lithium-Ionen-Zellen	5
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie	5
2.1.2 Messmethoden	6
2.1.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	6
2.1.2.2 Chronopotentiometrie	8
2.1.3 Modellierung von elektrochemischen Systemen	8
2.1.3.1 Gliederung der Modelle	9
2.1.3.2 Elektrische Ersatzschaltbilder	9
2.1.3.3 Unterschiedliche Darstellungsweisen der elektrischen Ersatzschaltbilder	10
2.2 Impedanz, Laplace-Transformation und Kramers-Kronig-Relation	10
2.2.1 Definition der Impedanz	10
2.2.2 Impedanz in einer Batteriezelle	12
2.2.3 Laplace-Transformation	12
2.2.4 Kramers-Kronig-Relation	14
2.3 Zusammenfassung	16
3 DIE WARBURG-IMPEDANZ	19
3.1 Allgemeine Herleitung der Warburg-Impedanz	19
3.1.1 Nernst-Gleichung	19
3.1.2 Diffusionsstrom	20
3.1.3 Warburg-Impedanz ohne Randbedingungen	22
3.2 Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	26
3.2.1 Herleitung und Eigenschaften	26

3.2.2	Elektrische Ersatzschaltbilder	35
3.2.2.1	Reihenstruktur	35
3.2.2.2	Leiterstruktur	45
3.2.2.3	Treppenstruktur	46
3.2.3	Approximation mit endlich vielen Elementen	53
3.2.3.1	Reihenstruktur	54
3.2.3.2	Leiterstruktur	56
3.2.3.3	Treppenstruktur	58
3.2.3.4	Vergleich der unterschiedlichen Ansätze zur Approximation	60
3.2.4	Verhalten im Zeitbereich	62
3.3	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht	67
3.3.1	Herleitung und Eigenschaften	67
3.3.2	Elektrische Ersatzschaltbilder	71
3.3.2.1	Reihenstruktur	71
3.3.2.2	Leiterstruktur	72
3.3.2.3	Treppenstruktur	73
3.3.3	Approximation mit endlich vielen Elementen	75
3.3.3.1	Reihenstruktur	75
3.3.3.2	Leiterstruktur	77
3.3.3.3	Treppenstruktur	79
3.3.3.4	Vergleich der verschiedenen Ansätze zur Approximation	81
3.3.4	Verhalten im Zeitbereich	82
3.4	Zusammenfassung	87
4	DAS ZARC-ELEMENT	89
4.1	Einführung und Ursprung	89
4.2	Erklärungsansätze	90
4.2.1	Ladungsdurchtrittswiderstand	90
4.2.2	Konstantes Phasenelement	91
4.3	Das ZARC-Element in der Literatur	92
4.3.1	Porenmodell nach de Levie	92
4.3.2	Fraktionale Infinitesimalrechnung	93
4.3.3	Fraktale Geometrie	95
4.3.4	Elektrische Ersatzschaltbilder	95
4.4	Eigenschaften des konstanten Phasenelements und des ZARC-Elements	96
4.4.1	Erfüllung der Kramers-Kronig-Relation	96
4.4.2	Geometrische Betrachtung	98
4.5	Verhalten im Zeitbereich	104
4.6	Approximation des ZARC-Elements	108
4.6.1	Grundlegende Betrachtungen	108
4.6.2	ZAPP - Approximation mit unendlich vielen RC-Gliedern	119
4.6.2.1	Betrachtung im Frequenzbereich	119
4.6.2.2	Eigenschaften des ZAPP	124
4.6.2.3	Vergleich mit dem ZARC-Element	126
4.6.2.4	Transformation in den Zeitbereich	129

4.6.3	Z_{3RC} - Approximation mit drei RC-Gliedern	131
4.6.3.1	Betrachtung im Frequenzbereich	131
4.6.3.2	Eigenschaften des Z_{3RC}	132
4.6.3.3	Vergleich mit dem ZARC-Element	134
4.6.3.4	Transformation in den Zeitbereich	136
4.6.4	Vergleich ZAPP und Z_{3RC} und der Zusammenhang zur Warburg-Impedanz . .	137
4.6.5	Untersuchung der Approximationen von Buller und Handschuh	140
4.7	Zusammenfassung	141
5	PARAMETERBESTIMMUNG	145
5.1	Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	145
5.1.1	Frequenzbereich	145
5.1.2	Zeitbereich	146
5.2	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht	148
5.2.1	Frequenzbereich	149
5.2.2	Zeitbereich	149
5.3	ZARC-Element	150
5.3.1	Frequenzbereich	150
5.3.2	Zeitbereich	151
5.4	ZAPP	151
5.4.1	Frequenzbereich	152
5.4.2	Zeitbereich	152
5.5	Z_{3RC}	153
5.5.1	Frequenzbereich	153
5.5.2	Zeitbereich	154
5.6	Zusammenfassung	155
6	WEITERFÜHRENDE MODELLANSÄTZE	157
6.1	Alternative Treppenstruktur zur Approximation der Warburg-Impedanz	157
6.2	Approximation des konstanten Phasenelements	158
6.3	Approximation des ZARC-Elements mit fünf RC-Gliedern	159
7	ZUSAMMENFASSUNG	161
	LITERATURVERZEICHNIS	163
	ANHANG	171
A	DIE ENTROPIE	173
A.1	Einleitung	173
A.2	Die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	174
A.2.1	Herleitung der Entropie und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik . .	174
A.2.2	Totales Differential der Entropie	182
A.3	Zusammenfassung	187
B	OSZILLATION DER WARBURG-IMPEDANZ	189
B.1	Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	189

B.2	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht	193
B.3	Geometrische Interpretation	195
C	KETTENBRUCHSCHREIBWEISE DES COTANGENS HYPERBOLICUS	197

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Nyquist-Diagramm einer Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle	8
2.2	Elektrische Ersatzschaltbilder nach Foster und Cauer	10
3.1	Nyquist-Diagramm der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir.	29
3.2	Minimum des Imaginärteils der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	32
3.3	Nyquist-Diagramm der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir und Grenzwerte . .	34
3.4	Die Warburg-Impedanz in der Reihenstruktur.	43
3.5	Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Leiterstruktur.	46
3.6	Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Treppenstruktur.	53
3.7	Umformung der Treppenstruktur	53
3.8	Approximation der Warburg-Impedanz mittels der Reihenstruktur.	54
3.9	Vergleich Reihenstruktur mit der Warburg-Impedanz im Frequenzbereich	55
3.10	Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir durch der Leiterstruktur.	56
3.11	Vergleich der Leiterstruktur mit der Warburg-Impedanz	57
3.12	Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir durch die Treppenstruktur.	58
3.13	Umformung der Treppenstruktur	58
3.14	Vergleich der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir mit der Treppenstruktur . . .	59
3.15	Vergleich der Approximationen der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	61
3.16	Integrationsweg	63
3.17	Vergleich des Zeitverhaltens der Approximationen der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	66
3.18	Nyquist-Diagramm der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht.	70
3.19	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in der Reihenstruktur.	72
3.20	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Leiterstruktur.	72
3.21	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Treppenstruktur.	74
3.22	Umformung der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Treppenstruktur.	74
3.23	Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Reihenstruktur.	75
3.24	Vergleich Warburg-Impedanz und Approximation durch die Reihenstruktur	76
3.25	Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Leiterstruktur.	77
3.26	Vergleich Warburg-Impedanz und Approximation durch die Leiterstruktur	78
3.27	Approximation der Warburg Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Treppenstruktur.	79
3.28	Umformung der Treppenstruktur	79
3.29	Vergleich Warburg-Impedanz und Approximation durch die Treppenstruktur	80
3.30	Vergleich der Approximationen der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht	81
3.31	Integrationsweg	82

3.32 Vergleich der Approximationen im Zeitbereich	86
4.1 Nyquist-Diagramm von ZARC und CPE für $\alpha = 0.75$	98
4.2 ZARC-Element mit dem Winkel φ am Mittelpunkt.	101
4.3 Zeitverhalten des ZARC-Elements	107
4.4 Geometrische Addition von Impedanzen	112
4.5 Gesamtimpedanz zweier RC-Glieder	116
4.6 Impedanz $Z_N(\omega)$ mit $2N + 1$ RC-Gliedern für verschiedene N und $\beta = 0.45\pi$	121
4.7 Zeitkonstanten des ZAPP	125
4.8 Vergleich optimierter und funktionaler Zusammenhang des ZAPP im Frequenzbereich	128
4.9 Zeitverhalten des ZAPP	130
4.10 Vergleich Z_{3RC} und ZARC im Frequenzbereich	135
4.11 Zeitverhalten des Z_{3RC}	136
4.12 Vergleich der Parameter von Z_{3RC} und ZAPP	137
4.13 Vergleich von ZARC, ZAPP und Z_{3RC} im Frequenzbereich	138
4.14 Vergleich von ZARC, ZAPP und Z_{3RC} im Zeitbereich	139
5.1 Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir im Frequenz- und Zeitbereich	146
5.2 Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht im Frequenz- und Zeitbereich	148
5.3 ZARC-Element im Frequenz- und Zeitbereich	150
5.4 ZAPP im Frequenz- und Zeitbereich	151
5.5 Z_{3RC} im Frequenz- und Zeitbereich	153
6.1 Alternative Treppenstruktur.	157
B.1 Oszillation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir	190
B.2 Abstand Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir zur Geraden	192
B.3 Abstand Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht zur Geraden	194

TABELLENVERZEICHNIS

3.1	Newton-Verfahren	33
4.1	Lookup-Tabelle: Zusammenhang α und ξ	134
A.1	Beispiel für die Multiplizität	175

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BMS	Batterie-Management-System
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
GEIS	galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie
PEIS	potentiostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie
q. e. d.	was zu beweisen war, lat. quod erat demonstrandum
SEI	solid electrolyte interface

SYMBOLVERZEICHNIS

Funktionen

$c(x,t)$	Stoffmengenkonzentration am Ort x zur Zeit t in mol m^{-3}
$\Delta c(x,t)$	Änderung der Stoffmengenkonzentration in mol m^{-3}
$\chi(\omega)$	elektrische Suszeptibilität
$\delta(t)$	Dirac-Delta-Funktion
e^x	Exponentialfunktion
$E_\alpha(x)$	Mittag-Leffler-Funktion
$f_1(x,y), f_2(x,y)$	reelle Funktionen
$f(t)$	Funktion
$F(z)$	Bildfunktion, Laplace-Transformierte einer Funktion $f(t)$
$\Gamma(x)$	Gamma-Funktion
$\rho(\tau)$	normierte Verteilung der Zeitkonstanten des ZAPP in s^{-1}
$T(t)$	Spannungsantwort auf eine Einheitsanregung
$\tau(x)$	Zeitkonstanten des ZAPP in s
$U_{3RC}(t)$	Spannungsantwort des Z_{3RC} in V
$U_{APP}(t)$	Spannungsantwort des ZAPP in V
$U_{ARC}(t)$	Spannungsantwort des ZARC in V
$U_{id}(t)$	Spannungsantwort der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in V
$U_{nper}(t)$	Spannungsantwort der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in V
$Z_{APP}(\omega)$	Impedanz des ZAPP in Ω
$Z_N(\omega)$	Impedanz einer seriellen Verschaltung von $2N + 1$ RC-Gliedern in Ω
$Z_{ARC}(\omega)$	Impedanz des ZARC-Elements in Ω
$Z_{CPE}(\omega)$	Impedanz des konstanten Phasenelements in Ω
$\hat{Z}_{id}(t)$	inverse Laplace-Transformierte der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in $\text{V A}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\hat{Z}_{nper}(t)$	inverse Laplace-Transformierte der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in $\text{V A}^{-1} \text{s}^{-1}$
$Z_{2RC}(\omega)$	Impedanz zweier RC-Glieder in Abhängigkeit von ω in Ω
$Z_{2RC}(\varphi_+, \varphi_-)$	Impedanz zweier RC-Glieder in Abhängigkeit von φ_+ und φ_- in Ω
$Z_{3RC}(\omega)$	Impedanz des Z_{3RC} in Ω
$Z_{id}(\omega)$	Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Ω
$Z_{id}(\omega)$	Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Ω

Griechische Symbole

α	Dämpfungsparameter des ZARC-Elements
β	Maß für die Abweichung der Kapazitäten des ZAPP
$\Delta_{\text{APP,min}}$	minimale Abweichung des ZAPP von ZARC in L^2 -Norm in Ω
$\Delta_{3\text{RC,min}}$	minimale Abweichung des $Z_{3\text{RC}}$ von ZARC in L^2 -Norm in Ω
ϵ^*	Permittivität in $\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\epsilon_0, \epsilon_\infty$	Grenzwerte der Permittivität
η_D	Überspannung in V
Γ	Integrationskurve
γ	Reibungskoeffizient
v	Betrag der mittleren Teilchengeschwindigkeit am Ort \vec{x} in m s^{-1}
$\vec{v}(\vec{x})$	gerichtete mittlere Teilchengeschwindigkeit am Ort \vec{x} in m s^{-1}
ω	Kreisfrequenz in rad s^{-1}
$(\omega\tau)_0$	Frequenzwert des minimalen Imaginärteils von $Z_{\text{id}}(\omega)$
φ	Winkel im Kreismittelpunkt eines RC-Glieds
φ_+, φ_-	Winkel im Kreismittelpunkt zweier RC-Glieder
φ_n	Winkel im Kreismittelpunkt eines RC-Glieds
τ	Zeitkonstante der Warburg-Impedanz in s
τ_n	Zeitkonstanten der RC-Glieder in s
τ_0	Materialkonstante in der Permittivität in s
ξ	Maß für die Abweichung der Kapazitäten des $Z_{3\text{RC}}$

Lateinische Symbole

A	Fläche in m^2
$a_{k,n}$	Koeffizient des Tangens hyperbolicus
\tilde{C}	materialabhängiger Parameter in $\text{A s}^\alpha \text{V}^{-1}$
c, c_0, c_1, c_2	Stoffmengenkonzentration in mol m^{-3}
C	Kapazität in A s V^{-1}
C_n	Kapazitäten in A s V^{-1}
C_+, C_-	Kapazitäten in A s V^{-1}
$C_1, C_{2\pm}$	Kapazitäten in A s V^{-1}
D	Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_F	fraktale Dimension
E_A	Aktivierungsenergie in J
F	Kraft in N
F_1	Kraft pro Teilchen in N
f	Frequenz in s^{-1}
G	Gibbs'sche freie Energie in J
h	Proportionalitätskonstante
j	Teilchenstromdichte in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

$\vec{j}(\vec{x})$	gerichtete Teilchenstromdichte in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	angepasste Kapazität des konstanten Phasenelements in $\text{As}^\alpha \text{V}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$
l	Länge der Diffusionsschicht in m
M	Indexmenge
N	Teilchenanzahl
P	Druck in N m^{-2}
R	Ohm'scher Widerstand in Ω
R_{CT}	Ladungsdurchtrittswiderstand in Ω
$\tilde{R}_{\text{id}, N}$	Ohm'scher Ersatzwiderstand in Ω
R_n	Ohm'sche Widerstände in Ω
$\tilde{R}_{\text{nper}, N}$	Ohm'scher Ersatzwiderstand in Ω
R_+, R_-	Ohm'sche Widerstände in Ω
$R_1, R_{2\pm}$	Ohm'sche Widerstände in Ω
S	Entropie in J K^{-1}
T	Temperatur in K
U_0	konstante Spannung in V
V	Volumen in m^3
$\langle x^2 \rangle$	Quadrat der mittleren Weglänge in m^2
\vec{x}	Ortsvektor in drei Dimensionen in m
z	komplexe Variable der Laplace-Transformierten in s^{-1} ,
z'	Ladungszahl
Z_C	Impedanz einer Kapazität in Ω
Z_0	Gleichstromwiderstand der Warburg-Impedanz in Ω
Z_L	Impedanz einer Induktivität in Ω
$\tilde{Z}_{\text{id}, \text{Leiter}, N}$	Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir mit der Leiterstruktur in Ω
$\tilde{Z}_{\text{id}, \text{Reihe}, N}$	Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir mit der Reihenstruktur in Ω
$\tilde{Z}_{\text{id}, \text{Treppe}, N}$	Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir mit der Treppenstruktur in Ω
$\tilde{Z}_{\text{nper}, \text{Leiter}, N}$	Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht mit der Leiterstruktur in Ω
$\tilde{Z}_{\text{nper}, \text{Reihe}, N}$	Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht mit der Reihenstruktur in Ω
$\tilde{Z}_{\text{nper}, \text{Treppe}, N}$	Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht mit der Treppenstruktur in Ω

Mathematische Operatoren und Mengen

B_n	Bernoulli-Zahl
\mathcal{P}	Cauchy'scher Hauptwert, engl. Cauchy principle value
grad	Gradient
$\mathcal{L}\{\cdot\}(z)$	Laplace-Transformation
$\mathcal{L}^{-1}\{\cdot\}(z)$	inverse Laplace-Transformation
$\operatorname{Re}[\cdot]$	Realteil
$\operatorname{Im}[\cdot]$	Imaginärteil
$\operatorname{Res}(\cdot, \cdot)$	Residuum
\mathbb{N}	Menge der natürlichen Zahlen, nach den Peano-Axiomen beginnend bei 0
\mathbb{R}	Menge der reellen Zahlen
\mathbb{R}_0^+	Menge der nicht-negativen reellen Zahlen
\mathbb{Z}	Menge der rationalen Zahlen

Naturkonstanten

N_A	Avogadro-Konstante $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
e	Elementarladung $1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$
R	universelle Gaskonstante $8.214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1 EINLEITUNG

Die Erfolgsgeschichte der Batterie der Neuzeit beginnt im Jahr 1780, als der Arzt Luigi Galvani die elektrische Wirkung von Kupfer verbunden mit Eisen an einem zuckenden Froschschenkel entdeckte. Die nach ihm benannte Galvani'sche Zelle zur Umwandlung von chemischer in elektrischer Energie besteht aus zwei unterschiedlichen Elektroden, die mit einem Elektrolyten verbunden sind. Der Physiker Alessandro Volta entwickelte den Ansatz von Galvani weiter und konstruierte mit den Volta'schen Säulen, die erste konstante Gleichstromquelle. Gaston Planté, ebenfalls Physiker, tauschte die verwendeten Materialien aus und baute 1859 die erste Blei-Säure-Batterie. Diese war 1881 der elektrische Energiespeicher, welcher das erste Elektrofahrzeug mit dem Namen Trouvé Tricycle antrieb. [1]

Bis zum Jahr 2020 wurden sowohl die elektrochemischen Batteriespeicher als auch die Elektrofahrzeuge weiterentwickelt. Die heute geläufige Lithium-Ionen-Technologie beruht immer noch auf dem Prinzip der Galvani'schen Zelle und die Elektrofahrzeuge tragen nun Namen wie Tesla Model S, BMW i3 oder VW ID.3. Darüber hinaus hat sich der Anwendungsbereich von Lithium-Ionen-Zellen enorm vergrößert. Dieser reicht nun von der persönlichen Unterhaltungselektronik über Haushaltsgeräte und der Elektromobilität bis hin zu stationären Heimspeichern oder dezentralen stationären Energiespeichersystemen.

Darüber hinaus hat sich auch das Batteriesystem verändert. So sorgt ein Batterie-Management-System (BMS) und eingebaute Sensoren für einen sicheren und optimierten Betrieb der Lithium-Ionen-Zellen [2]. Die Sensoren messen Temperatur, Spannung und Strom an den Zellen und das BMS nutzt hinterlegte Batterie-Modelle um damit den Zustand der Zellen in Echtzeit zu bestimmen.

1.1 Motivation

Eine Möglichkeit der Modellierung von Batteriezellen ist das elektrische Ersatzschaltbild. Sie wird genutzt, um das Verhalten von Zellen nachzubilden. Die zwei wichtigsten Prozesse in einer Lithium-Ionen-Zelle sind die Diffusion und der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dabei wird die Diffusion im Ersatzschaltbild durch die Warburg-Impedanz und der Ladungsdurchtritt durch das ZARC-Element modelliert. Die Impedanzen besitzen im Frequenzbereich eindeutige mathematische Beschreibungen. Im Bereich der Elektrotechnik ist es wünschenswert, diese Impedanzen zu übersetzen und deren Verhalten durch passive elektrische Bauelemente auszudrücken. Daher lautet die Forschungsfrage:

Welche elektrischen Ersatzschaltbilder, bestehend aus passiven Bauelementen, modellieren die Diffusion und den Ladungsdurchtritt in einer Lithium-Ionen-Zelle?

1.2 Aufbau

Die Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel. Dabei wird jedes Kapitel zu Beginn eingeleitet und abschließend zusammengefasst.

In Kapitel 2 wird die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle, sowie die zwei typischen Messverfahren im Frequenzbereich, die elektrochemische Impedanzspektroskopie und im Zeitbereich, die Chronopotentiometrie beschrieben. Darüber hinaus erfolgt eine Diskussion der Modellierung von elektrochemischen Systemen durch elektrische Ersatzschaltbilder. Die Begründung der Impedanz durch Heaviside rundet das Kapitel ab.

Im Anschluss an die Grundlagen wird in Kapitel 3 die allgemeine Warburg-Impedanz hergeleitet. Eine Diskussion der Impedanz mit der Dirichlet- und der Neumann-Bedingung schließt sich an. Hierbei werden unterschiedliche elektrische Ersatzschaltbilder mit passiven Bauelementen für die Impedanzen mathematisch hergeleitet und deren Gleichheit bewiesen. Zusätzlich wird das Zeitverhalten durch die Laplace-Transformation und die Approximation mit endlich vielen Bauelementen untersucht.

In Kapitel 4 wird das ZARC-Element diskutiert. Vorweg erfolgt die Präsentation des Ursprungs und die Erläuterung verschiedener Erklärungsansätze. Zudem werden unterschiedliche Modelle vorgestellt, die das ZARC-Verhalten modellieren. Im zweiten Teil des Kapitels werden zwei, auf Ersatzschaltbildern basierende, Modelle mit passiven Bauelementen konstruiert, die das ZARC-Element im Frequenz- und im Zeitbereich nachbilden. Außerdem werden die einzelnen Parameter interpretiert.

Die Parameterbestimmung der Modelle der Warburg-Impedanz und die Approximationen des ZARC-Elements im Frequenz- und im Zeitbereich beschreibt das Kapitel 5.

In Kapitel 6 werden Ideen für weitere elektrische Ersatzschaltbilder für die Warburg-Impedanz, das konstante Phasenelement und das ZARC-Element vorgestellt.

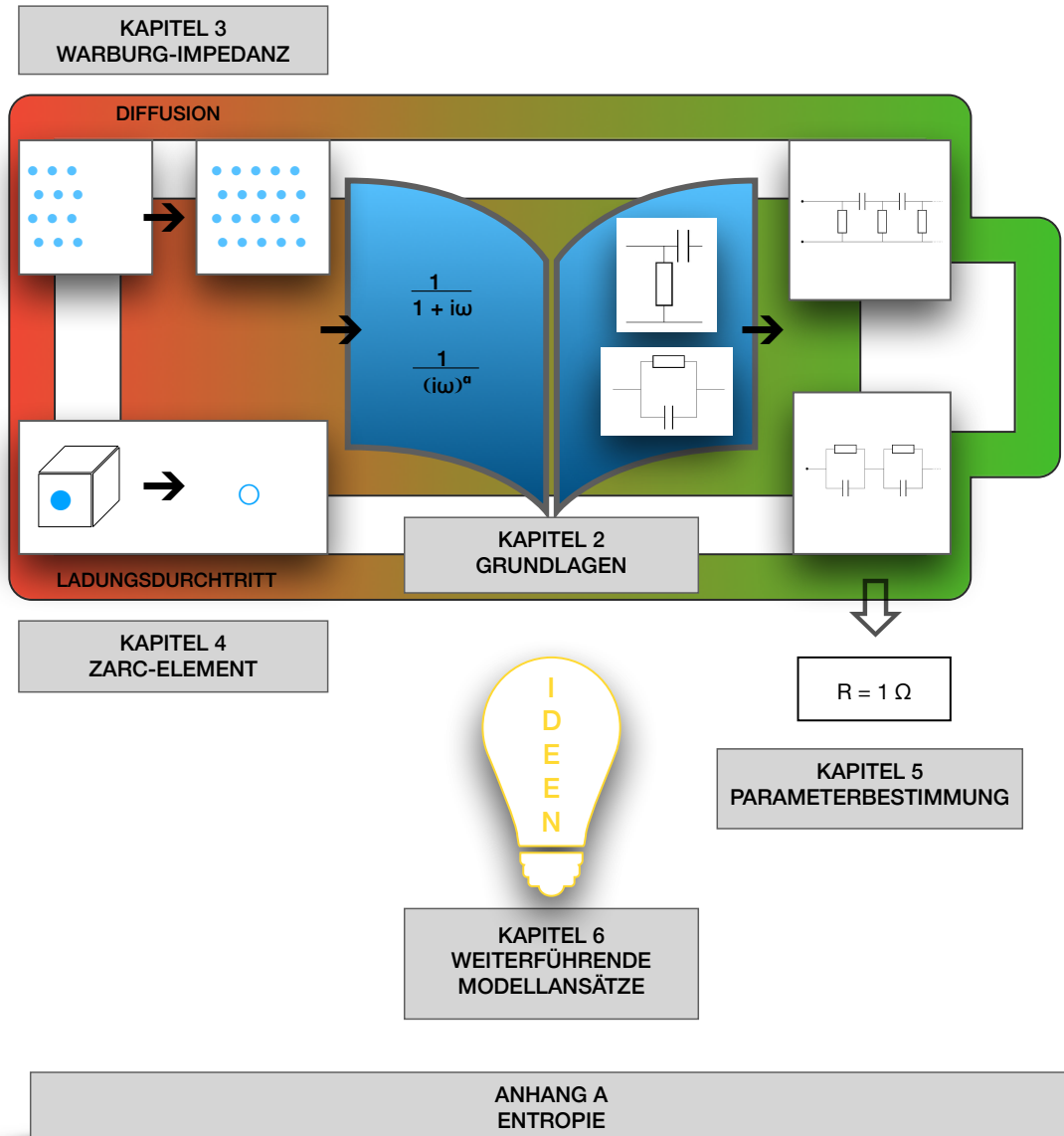
Schließlich fasst das Kapitel 7 die Inhalte aller Kapitel zusammen.

Der Anhang der Arbeit umfasst drei weitere Kapitel. In Anhang A wird die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik hergeleitet und damit die treibende Kraft der Diffusion erklärt. Zudem wird die Nernst-Gleichung mit dem zweiten Hauptsatz begründet.

In Anhang B wird gezeigt, dass beide Arten der Warburg-Impedanz im Nyquist-Diagramm für große Frequenzen um die Gerade mit Steigung 1 oszillieren.

Einen Einblick in die Kettenbruchschreibweise des Cotangens hyperbolicus bietet der Anhang C.

STRUKTUR DIESER ARBEIT



2 GRUNDLAGEN

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zu Lithium-Ionen-Batterien und zur Impedanz eingeführt.

Zunächst wird im ersten Teil der Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie erklärt. Im Anschluss erfolgt die Vorstellung zweier Messmethoden, der elektrochemischen Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich und der Vermessung von Batteriezellen im Zeitbereich, der Chronopotentiometrie. Danach wird die Modellierung von elektrochemischen Systemen aufgegliedert und speziell die Abbildung durch elektrische Ersatzschaltbilder betrachtet.

Im zweiten Teil wird die Impedanz und die damit verbundenen Anforderungen an ein elektrochemisches System definiert. Anschließend wird die Laplace-Transformation eingeführt, die für die Definition der Impedanz wichtig ist. Schließlich wird gezeigt, dass mit der Kramers-Kronig-Relation die Bedingungen der Impedanz an ein elektrochemisches System überprüft werden können.

2.1 Kurzeinführung in Lithium-Ionen-Zellen

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

Eine Lithium-Ionen-Batterie besteht analog zur Galvani'schen Zelle aus zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten getaucht und durch einen Separator elektronisch voneinander getrennt sind. Der Separator verhindert den Elektronendurchfluss und somit den Kurzschluss der Zelle. Er lässt allerdings ionische Ladungsträger passieren. [3]

Die Lithium-Ionen-Batterie speichert chemische Energie und gibt diese durch eine Redoxreaktion in Form von elektrischer Energie ab. In Entladerichtung gibt das Lithium-Atom sein Valenzelektron in der einen Elektrode ab und wandert durch den Elektrolyten und den Separator zur anderen Elektrode. Dort nimmt es ein Elektron auf und geht eine chemische Verbindung mit dem Aktivmaterial ein. Die Oxidation ist die Elektronenabgabe und definiert die Anode, während die Reduktion die Elektronenaufnahme ist und die Kathode festlegt. [3]

Um das Betriebsverhalten einer Batteriezelle zu verbessern, werden Elektroden verwendet, deren metallische Ableiter mit einem Aktivmaterial beschichtet sind. Im Gegensatz zum Ableiter kann das Aktivmaterial mehr chemische Energie in Form von Lithium-Verbindungen speichern. Dadurch erhöht sich gleichzeitig die elektrische Energie der Batteriezelle. Zudem wird durch die poröse Struktur des Aktivmaterials die Elektrodenoberfläche vergrößert. Somit steigt die Anzahl der chemischen Reaktionen an der Grenzschicht zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten und folglich sinkt die Stromdichte. In Lithium-Ionen-Zellen ist das Aktivmaterial überwiegend Graphit an der negativen Elektrode und beispielsweise Lithium-Eisen-Phosphat, Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid oder Lithium-Cobalt-Oxid an der positiven Elektrode. Zudem wird die Ionenleitfähigkeit der Elektroden durch Leitruße mit hohem Kohlenstoffanteil gesteigert. [3]

An der Grenzschicht zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten bildet sich gemäß Helmholtz eine elektrische Doppelschicht aus, da hier zwei unterschiedliche Schichten, d. h. Materialien, aufeinandertreffen [4]. Die Ausbildung der Doppelschicht erzeugt eine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt [5] [6] [7], deren Betrag von den verwendeten Materialien abhängt und aufgrund der Teilchenbewegung im Stromfluss dynamisch ist [3]. Zudem bremst die Potentialdifferenz an der Grenzschicht beider Elektroden den Ladungsdurchtritt [3]. Diese Hemmung trägt den Namen Aktivierungspolarisation [8]. Dabei stammt der Begriff der Polarisation aus den Anfängen der Elektrochemie und beschreibt jegliche Energieverluste, welche die Reaktionskinetik beeinflussen [8]. In der weiteren Entwicklung hat sich der Ausdruck Überspannung etabliert [8].

Im Anschluss an die Oxidation bzw. Reduktion entsteht eine erhöhte Konzentration der Produkte an der Grenzschicht, die daraufhin in den Elektrolyten und in die Elektrode diffundieren [3]. Da die Diffusion nur mit einer endlichen Geschwindigkeit abläuft, tritt hier die sogenannte Konzentrationsüberspannung auf [8]. Der Teilchentransport durch Konvektion und Migration kann gegenüber der Diffusion vernachlässigt werden [3].

Darüber hinaus beeinflusst auch die Ohm'sche Überspannung das Betriebsverhalten der Batteriezelle [8]. Sie setzt sich aus den einzelnen Ohm'schen Widerständen des Elektrolyten, der Aktivmaterialien und der Stromableiter sowie deren Kontaktwiderständen zusammen [3].

Eine weitere Überspannung ist die Reaktionsüberspannung. Sie tritt auf, wenn eine chemische Nebenreaktion die Potentiale und damit die Reaktionskinetik beeinflusst [8].

Alle Überspannungen zusammen ergeben die Verluste, welche bei der Entladung einer Batteriezelle auftreten. Daher ist die Klemmenspannung einer Zelle die Differenz aus der Gleichgewichtsspannung und der Summe aller Überspannungen [3].

Somit sind die beiden wichtigsten Prozesse im Betrieb einer Lithium-Ionen-Batterie der Ladungsdurchtritt bzw. die Redoxreaktion und der Teilchentransport durch Diffusion [9].

2.1.2 Messmethoden

Es gibt mehrere Arten Batteriezellen elektrisch zu vermessen und deren Reaktionskinetik festzustellen. Die beiden hier betrachteten Messmethoden unterscheiden sich durch den zugehörigen Phasenraum, d. h. die Messungen hängen von den unterschiedlichen Variablen Frequenz und Zeit ab. Im Frequenzbereich ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie weit verbreitet. Hier wird das System mit unterschiedlichen Frequenzen angeregt und die Amplitude und Phase der Antwort gemessen. Im Gegenteil dazu findet zum Beispiel die Chronopotentiometrie im Zeitbereich statt. Durch das Anlegen von Strompulsen wird die zeitliche Dynamik des Systems gemessen.

2.1.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird in der Batterieforschung zur Untersuchung der kinetischen Parameter von elektrochemischen Systemen in Abhängigkeit von der Frequenz genutzt [9]. Bei der Messung wird das System mit einer bestimmten Frequenz f und einer vorgegebenen Amplitude A_{Anregung} angeregt. Im weiteren Verlauf wird aufgrund der mathematischen Zusammenhänge nur noch die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ verwendet. Unter der Annahme, dass das System die Bedingungen der Kramers-Kronig-Relation erfüllt, besitzt die Antwort des Systems die identische

Frequenz [9]. Allerdings kann die Antwort unter einer veränderten Amplitude A_{Antwort} und einem Phasenversatz Φ auftreten. Die Impedanz ergibt sich dann aus dem Quotienten der Amplituden, der mit dem Phasenversatz multipliziert wird,

$$Z(\omega) = \frac{A_{\text{Antwort}}(\omega)}{A_{\text{Anregung}}(\omega)} e^{j\Phi} = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} e^{j\Phi}. \quad (2.1)$$

Neben dem Ladezustand sind die Ergebnisse bei der Vermessung einer Batteriezelle von der Temperatur und dem zyklischen bzw. kalendarischen Alter abhängig [10] [11].

Generell gibt es bei der EIS zwei Arten der Anregung. Bei der potentiostatischen EIS (PEIS) wird die Zelle mit einer sinusförmigen Spannung angeregt, während der Strom gemessen wird [12]. Die galvanostatische EIS (GEIS) regt mit einem sinusförmigen Strom an, und gleichzeitig wird die Spannungsantwort gemessen [12]. Hierbei liegen die untersuchten Frequenzen im Bereich von einigen wenigen Millihertz bis zu einigen hundert Megahertz [9]. Die beiden Messmethoden liefern die gleichen Messergebnisse, wenn die elektrochemischen Prozesse nicht von der Spannung abhängig sind [9]. Bei der Messung von Korrosion wird jedoch die PEIS bevorzugt, da dieser Prozess sehr stark potentialabhängig ist [13]. Somit kann das Potential kontrolliert werden und die Messung liefert zuverlässige Messergebnisse [13]. Im Bereich der elektrischen Energiespeicher wird häufig die galvanostatische EIS verwendet. Durch den alternierenden Strom wird sichergestellt, dass der Ladezustand der Zelle nicht verändert wird [12].

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie gibt die kinetischen Parameter eines elektrochemischen Systems wieder [9]. Jedoch muss zur Bestimmung der Impedanz die Kramers-Kronig-Relation und damit auch die Bedingungen Endlichkeit, Stabilität, Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität gelten, vgl. Abschnitt 2.2.4. Bei Lithium-Ionen-Zellen ist die Linearität die entscheidende Bedingung. Wenn diese eingehalten wird, kann von einer Gültigkeit der Kramers-Kronig-Relation ausgegangen werden [9]. Barsoukov stellte das 10-mV-Kriterium auf, dass die Gültigkeit der Kramers-Kronig-Relation angenommen werden kann, wenn die Spannungsantwort eines elektrochemischen Systems eine Amplitude kleiner als 10 mV besitzt [9]. Da die Hauptursache von nicht-linearen Antworten die Spannungsabhängigkeit des Ladungsdurchtritts und die Polarisation der Doppelschicht ist [14] [15], muss eine Anregung mit kleinen Stromamplituden erfolgen. Koch untersuchte in [12] außerdem den Einfluss der Temperaturänderung aufgrund des Anregungsstroms sowie die Amplitude der Spannungsantwort auf die Gültigkeit der Messergebnisse. Hier kam er zu dem Ergebnis, dass im Bereich der Lithium-Ionen-Zellen, das 10-mV-Kriterium von Barsoukov sogar deutlich zu streng ist. Somit kann die Einhaltung der Kramers-Kronig-Relation angenommen werden.

Bei den EIS Messdaten von Batteriezellen wird immer eine Überlagerung aller physikalischen und elektrochemischen Vorgänge abgebildet. Allerdings kann in verschiedenen Frequenzintervallen der überwiegende Effekt beschrieben werden. So fasst Keil [16] die einzelnen Prozesse mit von 0 zunehmender Frequenz zusammen zu (i) Diffusion, (ii) Ladungsdurchtritt und Doppelschicht, (iii) von der Zellchemie abhängige solid electrolyte interface (SEI), (iv) Ohm'scher Innenwiderstand und (v) induktives Verhalten. In Abbildung 2.1 sind die Messdaten einer Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle gegen Graphit dargestellt. Aufgrund der Zellchemie ist die SEI nicht erkennbar.

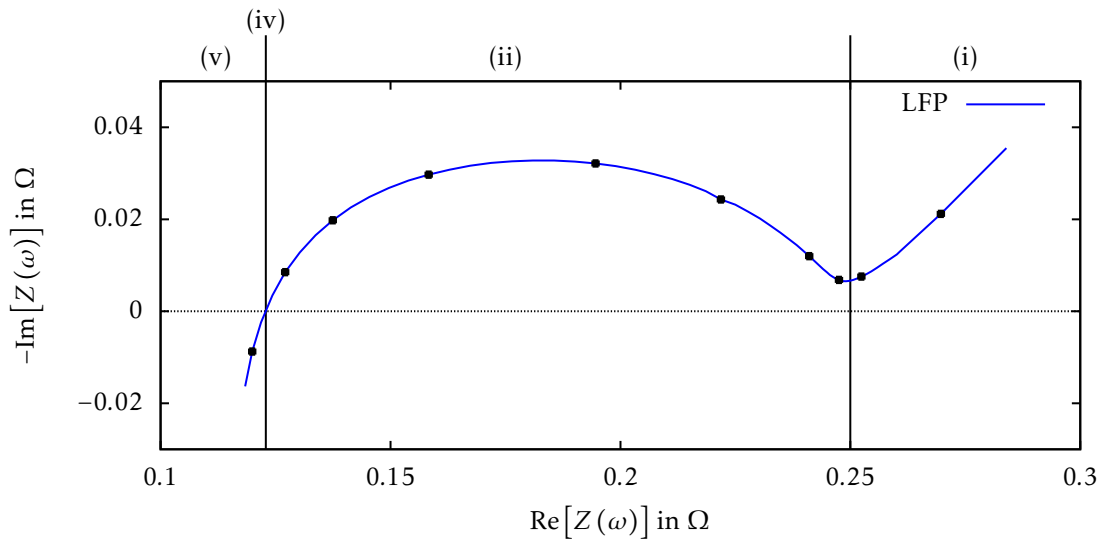


Abbildung 2.1: Nyquist-Diagramm einer Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle gegen Graphit mit der Diffusion (i), dem Ladungsdurchtritt und der Doppelschicht (ii), dem Ohm'schen Innenwiderstand (iv) und dem induktiven Verhalten (v). Der Einfluss der SEI (iii) ist hier nicht erkennbar.

2.1.2.2 Chronopotentiometrie

Analog zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich können Batteriezellen auch im Zeitbereich vermessen werden. Hierzu werden vorwiegend Strompulse mit einer vorgegebenen Zeitdauer und Amplitude bzw. Stromsprünge mit einer Amplitude an der Zelle angelegt. Diese Methode heißt Chronopotentiometrie oder auch galvanostatische Voltammetrie [3]. Die Messmethode bestimmt den Ohm'schen Widerstand der Zelle für verschiedene Zeiten. Darüber hinaus können auch elektrochemische Effekte vorwiegend an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt mit Zeitkonstanten im Bereich von einigen Millisekunden bis wenigen Minuten analysiert werden [3]. Hierzu zählen der Ladungsdurchtritt und die Diffusion in einer Batteriezelle [11].

Die Messergebnisse der Pulsmessung werden durch die Pulsdauer und die Amplitude beeinflusst [17], denn durch einen angelegten Strom wird die Temperatur und der Ladezustand einer Zelle verändert [12]. Die Temperaturänderung kann für Pulse kürzer als 10 Sekunden vernachlässigt werden [12], während die Änderung des Ladezustands berücksichtigt werden muss [18]. Ebenso kann ein lineares Verhalten der Zelle vorausgesetzt werden [19] [20].

2.1.3 Modellierung von elektrochemischen Systemen

Um die Vorgänge in einer Batteriezelle zu veranschaulichen und einzelne Prozesse zu separieren, werden Modelle entwickelt. Es folgt eine Gliederung der Modelle und anschließend eine Beschreibung zu den elektrischen Ersatzschaltbildern, die in dieser Arbeit im Vordergrund stehen.

2.1.3.1 Gliederung der Modelle

Die Modelle für elektrochemische Systeme können gemäß ihrer Beschreibungsgenauigkeit in die drei Gruppen White-Box-, Grey-Box- und Black-Box-Modelle unterteilt werden [21]. Die detaillierteste Betrachtung ist das White-Box-Modell. Hier wird die Bewegung der Teilchen im System auf mikroskopischer Ebene beschrieben. Dazu werden partielle Differentialgleichungen genutzt, deren Randbedingungen zum Beispiel durch das Verhalten an Grenzflächen bestimmt wird [9], vgl. Abschnitt 2.2.2. Die elektrischen Ersatzschaltbilder werden als Grey-Box-Modell bezeichnet. Hierbei werden die Messdaten durch Verschaltungen von idealen elektrischen Bauteilen nachgebildet und daraus der physikalische und chemische Prozess im System interpretiert [15]. Schließlich beinhalten Black-Box-Modelle unter anderem Modelle, die mit Hilfe der künstlichen Intelligenz das Verhalten und Zustandsgrößen, basierend auf einer großen Datenmenge, bestimmen. Hierzu zählen neuronale Netze oder die Fuzzy Logic. Allerdings liegen hier keine physikalischen oder chemischen Prozesse zugrunde und auch die verwendeten Parameter haben keine physikalische Bedeutung [22].

2.1.3.2 Elektrische Ersatzschaltbilder

Die Modellierung von elektrochemischen Systemen durch elektrische Ersatzschaltbilder war bereits in den 1930er Jahren weit verbreitet [23]. Dabei ist es das Ziel, die Messdaten, vorwiegend von der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, durch elektrische Schaltkreise nachzubilden. Hierzu werden ideale passive elektrische Bauteile verwendet, deren Verhalten bekannt ist [9]. Demnach bildet ein idealer Ohm'scher Widerstand die Leitfähigkeit eines Mediums bzw. eine elektrochemische Reaktion ab. Eine Kapazität und eine Induktivität stellen eine Adsorption, eine elektrische Polarisierung oder die Bildung von Kristallen an einer Grenzschicht dar [9]. Der Unterschied zu endlich ausgedehnten realen elektrischen Bauteilen, die eine Verteilung im elektrischen Ersatzschaltbild wiedergeben, ist hier zu vernachlässigen [9]. Anhand des erstellten elektrischen Ersatzschaltbildes können dann die physikalischen und elektrochemischen Effekte interpretiert werden. Hierzu haben beispielsweise Barsoukov [9], Lasia [15] und Orazem [7] verschiedene Prozesse an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche theoretisch untersucht und die zugehörigen Ersatzschaltbilder entwickelt. Jedoch sind auch diese Modelle nur Näherungen und keine exakten Abbildungen. Als Grundlage dienen dabei die Modelle von Fricke [23] für die Polarisierung und Randles [24], Debye [25] und Cole und Cole [26] für den Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche. Außerdem ist die von Warburg entdeckte Warburg-Impedanz zur Beschreibung der Diffusion ein fester Bestandteil dieser Modelle [27].

Die oben beschriebenen ersatzschaltbild-basierten Modelle sind weder orts aufgelöst, noch können damit einzelne Prozesse herausgefiltert werden. Zudem ist die Darstellung nicht eindeutig. So weisen unterschiedliche Modelle trotzdem identische Impedanzen auf. Allerdings können die Ersatzschaltbilder leicht und schnell generiert werden. Die anschließende einfache Implementierung in z.B. Kalman Filter [28] [29] [30] oder Batterie-Management-Systeme zur Überwachung der Zellen [31] [32] begründet den Nutzen dieser Art der Modellierung. Zudem unterscheiden die elektrischen Ersatzschaltbilder, im Vergleich zur physikochemischen Modellierung, nicht zwischen elektrischer und ionischer Leitfähigkeit [9].

2.1.3.3 Unterschiedliche Darstellungsweisen der elektrischen Ersatzschaltbilder

In der Fachliteratur wird mit dem Begriff *network synthesis* die Vorgehensweise beschrieben, aus einer gegebenen Impedanz eine elektrische Schaltung abzuleiten. Bereits 1924 zeigte Foster in [33] zwei Möglichkeiten, indem er die Impedanz bzw. die Admittanz in Partialbrüche zerlegte. Den so entstandenen einzelnen Impedanzen ordnete er passive elektrische Bauelemente zu. Im Jahr 1926 entwickelte Cauer in [34] eine weitere Methode, wobei er die Impedanz bzw. die Admittanz in Kettenbrüche umformte. Diese vier Formen sind unter der Verwendung von Ohm'schen Widerständen und Kapazitäten in Abbildung 2.2 dargestellt. Hierbei steht die Methode I jeweils für die Verwendung der Impedanz und II für die Umformung der Admittanz. Die Schaltungen können sowohl aus endlich vielen, aber auch unendlich vielen elektrischen Bauelementen bestehen. Dabei dürfen die Parameter der Bauelemente positive und negative Werte und vereinzelt auch 0 und $\pm\infty$ annehmen.

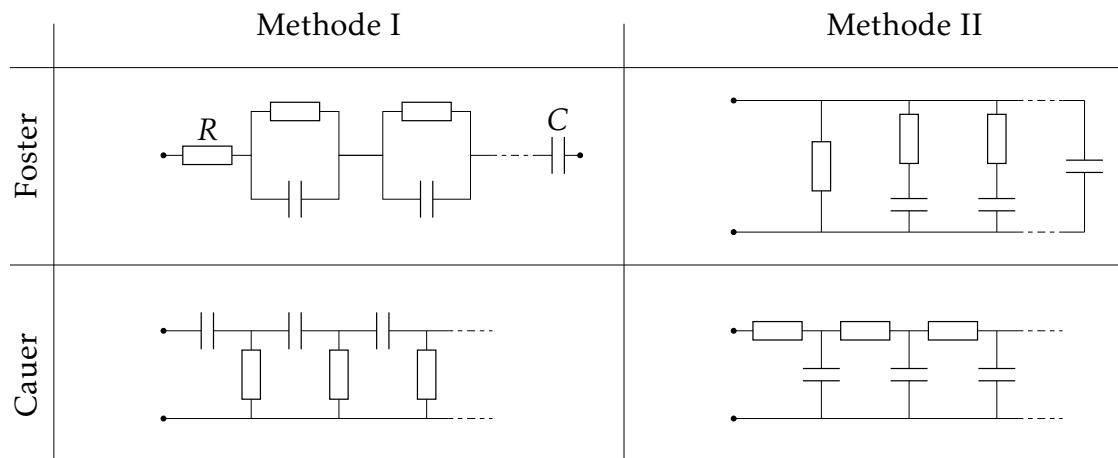


Abbildung 2.2: Darstellung von Impedanzen in unterschiedlichen elektrischen Ersatzschaltbildern nach Foster und Cauer mit Ohm'schem Widerstand R und Kapazität C .

2.2 Der Zusammenhang zwischen Impedanz, Laplace-Transformation und Kramers-Kronig-Relation

In diesem Abschnitt wird die Impedanz als Grundlage der elektrochemischen Impedanzspektroskopie definiert. Dabei wird auch auf die Laplace-Transformation als wichtiges Hilfsmittel eingegangen. Außerdem wird gezeigt, dass die Einführung der Impedanz mit verschiedenen Anforderungen behaftet ist, die anhand der Kramers-Kronig-Relation überprüft werden können.

2.2.1 Definition der Impedanz

Oliver Heaviside definierte 1886 die *Impedanz* als eine physikalische Größe, die die Anregung eines elektrischen Systems mit dessen Antwort verknüpft. Als Motivation für die Definition diente das Ohm'sche Gesetz $U = R \cdot I$ und die Kirchhoff'schen Regeln. Die Wortschöpfung des englischen Wortes *impedance* von *to impede* - behindern, erschweren, aufhalten - begründet Heaviside mit der Ableitung des Wortes *resistance* von *to resist* - widerstehen, standhalten, aushalten. Dabei legte er auf die Betonung der zweiten Silbe großen Wert. [35] [36]

Die Definition von Heaviside determiniert gleichzeitig fünf weitere Anforderungen an die Impedanz eines Systems [37] [38] [39] [40] [41] [42]:

Endlichkeit

Der Absolutbetrag der Impedanz als komplexe Funktion ist endlich.

Stabilität

Das System kehrt nach der Anregung wieder in den Ausgangszustand zurück. Es beginnt weder zu schwingen, noch nimmt es einen anderen Zustand ein.

Kausalität

Die Antwort eines Systems auf eine Anregung kann zeitlich nicht vor der Anregung stattfinden.

Zeitinvarianz

Ein System ist zeitinvariant, wenn die zeitliche Verzögerung einer Anregung die gleiche zeitliche Verzögerung der Antwort auslöst.

Linearität

Das System muss dem Superpositionsprinzip gehorchen, sodass die Systemantwort auf eine Linearkombination von einzelnen Anregungen gleich der Linearkombination der Einzelantworten ist.

Da das Ohm'sche Gesetz in der Impedanz enthalten sein soll [36], wird als Anregung der Strom $I(t)$ und als Antwortsignal die Spannung $U(t)$ gewählt. Sei $T(t)$ die Spannungsantwort zum Zeitpunkt t auf eine Einheitsanregung zum Zeitpunkt 0. Die Einheitsanregung wird dabei durch die Dirac-Delta-Funktion $\delta(t-0)$ beschrieben. Sei $T(t)$ zusätzlich nicht stärker als eine Exponentialfunktion ansteigend, endlich und gemäß der Stabilität ohne Singularitäten. Darüber hinaus fordert die Kausalität, dass $T(t) = 0$ für $t < 0$ gilt. Aufgrund der Zeitinvarianz ist die Antwort auf eine Einheitsanregung zu einem späteren Zeitpunkt $t_0 > 0$ folglich um $t - t_0$ verschoben und daher $T(t - t_0)$. Da jede beliebige Anregung als Superposition von Einheitsanregungen geschrieben werden kann, folgt schließlich der Zusammenhang

$$U(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(t-\tilde{t}) I(\tilde{t}) d\tilde{t} = \int_0^t T(t-\tilde{t}) I(\tilde{t}) d\tilde{t} = (T * I)(t) \quad (2.2)$$

zwischen einer beliebigen Anregung $I(t)$ und der Antwort $U(t)$, wobei $*$ die Faltung bezeichnet. Die Integralgrenzen können angepasst werden, weil $T(t)$ kausal ist und angenommen wird, dass die Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$ beginnt. [37]

Die Funktion $T(t)$ verknüpft in (2.2) die Stromanregung mit der Spannungsantwort nur für infinitesimale Zeiten. Daher hat $T(t)$ zunächst wenig Bedeutung. Außerdem erfüllt die Funktion nicht die Motivation von Heaviside, nämlich eine allgemeine Verknüpfung zwischen Anregung und Antwort zu definieren.

Zur Lösung des Problems nutzte Heaviside eine Erkenntnis aus der Integraltransformation, die besagt, dass die Fourier- bzw. Laplace-Transformation einer Faltung gleich dem Produkt der Fourier- bzw. Laplace-Transformierten ist. Diese ausführliche Rechnung folgt in (2.8). Mit diesem Verfahren begründet Heaviside den *operational calculus* [41]. Das Verfahren dient zur Umwandlung von analytischen Problemen in algebraische Gleichungen, deren Lösungen häufig sehr viel einfacher sind. Die anschließende Rücktransformation bildet dann das analytische Ergebnis. In Abschnitt 3.1.3 wird diese Methode zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen genutzt.

Die Laplace-Transformation wird in der Elektrotechnik der Fourier-Transformation vorgezogen, da diese zusätzlich Funktionen mit exponentiellem Wachstum einbezieht und somit ein größeres Anwendungsgebiet als die Fourier-Transformation aufweist. Demnach folgt

$$\mathcal{L}\{U(t)\}_{(z)} = \mathcal{L}\{(T * I)(t)\}_{(z)} = \mathcal{L}\{T(t)\}_{(z)} \cdot \mathcal{L}\{I(t)\}_{(z)} \quad (2.3)$$

und mit $Z(z) := \mathcal{L}\{T(t)\}_{(z)}$ ist die Impedanz eines Systems durch

$$Z(z) := \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}_{(z)}}{\mathcal{L}\{I(t)\}_{(z)}} \quad (2.4)$$

definiert. Im Vergleich zu (2.2) gibt die Impedanz $Z(z)$ den Zusammenhang zwischen Anregung und Antwort als Quotienten wieder und wird auch wie gefordert dem Ohm'schen Gesetz gerecht.

In den Bedingungen zu Beginn des Abschnitts wird die Endlichkeit der Impedanz gefordert. MacDonald zeigt in [43] dass die Verletzung der Endlichkeit an den Rändern der Definitionsmenge bei den passiven Bauteilen Kapazität und Induktivität trotzdem die Definition der Impedanz erfüllt. Die zugehörigen Impedanzen lauten $Z_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C}$ und $Z_L(\omega) = i\omega L$. Sie divergieren nur für die Limiten $\omega \rightarrow 0$ bzw. $\omega \rightarrow \infty$, erfüllen aber trotzdem die übrigen Eigenschaften der Impedanz.

2.2.2 Impedanz in einer Batteriezelle

Eine endliche Impedanz, wie sie in (2.4) definiert ist, tritt in einem System auf, wenn gleichzeitig eine endliche Potentialdifferenz existiert und ein endlicher Strom fließt. In einer Batteriezelle treten während des Betriebes verschiedene Impedanzen auf. Die drei deutlich messbaren Impedanzen Ohm'sche Überspannung, Aktivierungsüberspannung und Konzentrationsüberspannung werden in Abschnitt 2.1.1 benannt. Die Ohm'sche Überspannung wird mit dem Ohm'schen Innenwiderstand der Batteriezelle in Verbindung gebracht. Darüber hinaus ist die Aktivierungsüberspannung der Verlust, der beim Ladungsdurchtritt entsteht. Hierbei überwinden die elektrisch geladenen Lithium-Ionen die Potentialdifferenz an der Doppelschicht wodurch eine Impedanz gebildet wird. Schließlich gibt es eine Impedanz aufgrund der Diffusion. Da die Konzentration der Lithium-Ionen nach der Oxidation an der Anode größer ist als im restlichen Elektrolyten, findet ein Konzentrationsausgleich der geladenen Teilchen statt. Gemäß der Nernst-Gleichung löst der Konzentrationsunterschied gleichzeitig eine Potentialdifferenz aus. Der Verlust ist die Konzentrationsüberspannung. [8]

Diese stark vereinfacht beschriebenen Impedanzen decken einen Großteil der Gesamtimpedanz einer Zelle ab [9]. Daher werden in den nachfolgenden Kapiteln ersatzschaltbild-basierte Modelle für den Ladungsdurchtritt und die Diffusion entwickelt.

2.2.3 Laplace-Transformation

Die Laplace-Transformation bildet eine stückweise glatte Funktion $f(t)$ auf die Bildfunktion $F(z)$ ab [44]. Hierbei ist die Originalfunktion $f(t)$ auf \mathbb{R}_0^+ definiert. Außerdem wird die Funktion für $t \rightarrow \infty$ durch die Majorante $Ke^{\alpha t}$ beschränkt, wobei $K, \alpha > 0$ ist. Dadurch, dass t die Zeiteinheit Sekunde besitzt, trägt das Argument der Bildfunktion F , $z = \sigma + i\omega \in \mathbb{C}$ die Einheit einer Frequenz: Hertz. Dabei ist σ eine Dämpfung, während ω eine harmonische Schwingung impliziert.

Die Abbildungsvorschrift lautet:

$$F(z) = \mathcal{L}\{f(t)\}(z) = \int_0^{\infty} e^{-zt} f(t) dt. \quad (2.5)$$

Die Umkehrung ist die inverse Laplace-Transformation und geschieht gemäß

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}\{F(z)\}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{zt} F(z) dz. \quad (2.6)$$

Die Integration erfolgt entlang einer Parallelen zur imaginären Achse mit dem Abstand $c > \alpha$. Dabei kann der Wert des Integrals in der komplexen Ebene mit dem Residuensatz bestimmt werden [45]. Hierbei wird das Wegintegral so erweitert, dass der endgültige Pfad Γ geschlossen ist. Dies geschieht häufig indem gezeigt wird, dass der Ringschluss nicht zum Wert des Integrals beiträgt. Schließlich besagt der Residuensatz, dass das geschlossene Wegintegral die Summe der eingeschlossenen Residuen z_n ist, wobei jeder Summand mit dem Produkt aus $2\pi i$ und der Anzahl der Umrundungen von z_n , ind_{Γ} , multipliziert wird,

$$\oint_{\Gamma} g(z) dz = 2\pi i \sum_{n \in M} \text{ind}_{\Gamma} \text{Res}(g(z), z_n). \quad (2.7)$$

Darüber hinaus ist die Funktion $F(z)$ in der rechten Halbebene $\text{Re}[z] \geq c > \alpha$ eine analytische Funktion und somit ergibt jedes geschlossene Pfadintegral in der rechten Halbebene den Wert 0.

Da die Laplace-Transformation der Faltung essentiell für die Definition der Impedanz ist, wird die Rechnung (2.3) ausführlich gezeigt,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{U(t)\}(z) &= \mathcal{L}\{(T \star I)(t)\}(z) \\ &= \int_0^{+\infty} e^{-zt} \int_0^t T(t-\tilde{t}) I(\tilde{t}) d\tilde{t} dz \\ &= \int_0^{+\infty} \int_0^t e^{-z(t-\tilde{t})} T(t-\tilde{t}) e^{-z\tilde{t}} I(\tilde{t}) d\tilde{t} dt \\ &= \int_0^{+\infty} \left(\int_{\tilde{t}}^{+\infty} e^{-z(t-\tilde{t})} T(t-\tilde{t}) dt \right) e^{-z\tilde{t}} I(\tilde{t}) d\tilde{t} \\ &= \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{+\infty} e^{-zu} T(u) du \right) e^{-z\tilde{t}} I(\tilde{t}) d\tilde{t} \\ &= \left(\int_0^{+\infty} e^{-zu} T(u) du \right) \left(\int_0^{+\infty} e^{-z\tilde{t}} I(\tilde{t}) d\tilde{t} \right) = \mathcal{L}\{T(t)\}(z) \cdot \mathcal{L}\{I(t)\}(z). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dabei erlaubt der Satz von Fubini das Vertauschen der Integrale, da die einzelnen Integrale existieren. Zudem kann mit (2.8) die Spannungsantwort einer bekannten Impedanz $Z(z)$ auf einen Stromsprung um I_0 bei $t = 0$, mit der Funktionsgleichung $I(t) = I_0 \Theta(t)$ bestimmt werden, denn

$$\begin{aligned}
U(t) &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(z) \cdot \mathcal{L} \left\{ I(\tilde{t}) \right\} (z) \right\} (t) \\
&= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \mathcal{L} \left\{ \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(\tilde{z}) \right\} (\tilde{t}) \right\} (z) \cdot \mathcal{L} \left\{ I(\tilde{t}) \right\} (z) \right\} (t) \\
&= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \mathcal{L} \left\{ \left(\mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(\tilde{z}) \right\} \star I \right) (\tilde{t}) \right\} (z) \right\} (t) \\
&= \left(\mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(z) \right\} \star I \right) (t) = \left(I \star \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(z) \right\} \right) (t) \\
&= \int_0^t \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(z) \right\} (\tilde{t}) \cdot I_0 \Theta(t - \tilde{t}) \, d\tilde{t} = I_0 \int_0^t \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(z) \right\} (\tilde{t}) \, d\tilde{t}. \tag{2.9}
\end{aligned}$$

Wobei $\Theta(t)$ die Sprungfunktion ist, die für $t < 0$ den Wert 0 und für $t \geq 0$ den Wert 1 annimmt. Somit gilt weiterhin der Zusammenhang

$$\frac{dU(t)}{dt} = I_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z(z) \right\} (t). \tag{2.10}$$

2.2.4 Kramers-Kronig-Relation

Die Definition der Impedanz nach Heaviside (2.4) stellt die Anforderungen Endlichkeit, Stabilität, Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität an die komplexe Funktion $Z(z)$. Um im Umkehrschluss zu überprüfen, ob eine komplexe Funktion $f(z)$ diesen Bedingungen gehorcht, wird die Kramers-Kronig-Relation genutzt. Diese verknüpft den Realteil mit dem Imaginärteil der komplexen Funktion genau dann, wenn obige Voraussetzungen erfüllt sind. Die Integraltransformationen

$$\operatorname{Re} [f(z)] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} [f(z')]}{z' - z} \, dz' \tag{2.11}$$

$$\operatorname{Im} [f(z)] = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} [f(z')]}{z' - z} \, dz' \tag{2.12}$$

entwickelten Kramers [46] [47] und Kronig [48] [49] unabhängig voneinander in den 1920er Jahren. Hierbei steht das \mathcal{P} für das *Cauchy principle value*, bzw. den Cauchy'schen Hauptwert, der es erlaubt über Definitionslücken hinweg zu integrieren, wenn sich die divergenten Abschnitte gegenseitig aufheben. Als Beispiel ist hier der Cotangens zu nennen. Dieser kann von $-\frac{\pi}{2}$ bis $+\frac{\pi}{2}$ nicht integriert werden, weil er bei 0 eine Definitionslücke aufweist. Allerdings ist der Cauchy'sche Hauptwert wegen der Punktsymmetrie des Cotangens zum Koordinatenursprung 0 und damit bestimmbar. Kramers und Kronig beschrieben mit (2.11) und (2.12) elektromagnetische Felder in Medien unter Verwendung der Maxwell-Gleichungen [50]. Bode zeigte später, dass die Gleichungen ebenfalls für die Impedanz gelten [51].

Zusätzlich kann mit (2.11) und (2.12) überprüft werden ob Messdaten fehlerbehaftet sind. Dazu werden aus den Realteilen der Messerwerte die Imaginärteile bestimmt und mit den gemessenen Imaginärteilen verglichen, und umgekehrt die Imaginärteile genutzt um die Realteile zu berechnen [38] [39] [52] [53] [54] [55]. Somit kann die Qualität der Messung bestimmt werden [39]. Da bei der

Messung zuerst davon ausgegangen wird, dass das betrachtete System die Kramers-Kronig-Relation erfüllt, ist bei Abweichungen der Fehler zunächst im Aufbau des Experiments zu suchen [7].

Bei einer Übereinstimmung der Messdaten mit den berechneten Werten kann keine Aussage über die Sensibilität des Experiments gegenüber einer Verletzung einer der Bedingungen Endlichkeit, Stabilität, Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität getroffen werden. Es ist also möglich, dass eine Nichtlinearität im System vorliegt, die Kramers-Kronig-Relation aber trotzdem gültig ist. Dies fanden Urquidi-Macdonald [40] und Hirschorn [14] heraus. Darüber hinaus zeigte Hirschorn die Existenz von Systemen in denen Nichtlinearitäten durch die Kramers-Kronig-Relation nur in bestimmten Frequenzbereichen detektierbar sind.

Zudem gibt es bei Abweichungen keine Möglichkeit, die nicht eingehaltene Bedingung festzustellen. Eine analytische Betrachtung der Kramers-Kronig-Relation in Hinblick auf Verletzungen der Voraussetzungen ist nicht möglich. [39]

Die Berechnungen der Kramers-Kronig-Relationen (2.11) und (2.12) sind händisch sehr aufwendig. Zur Erleichterung werden Sätze aus der Funktionentheorie benutzt. So kann mit Hilfe des Satzes von Titchmarsh [56] gezeigt werden, dass eine komplexe Funktion $f(z) = f(x + iy) = f_1(x, y) + if_2(x, y)$ mit $x, y \in \mathbb{R}$ und den beiden reellen Funktionen f_1 und f_2 die Kramers-Kronig-Relation erfüllt, wenn diese analytisch ist und somit die Cauchy-Riemann'schen Differentialgleichungen

$$\frac{\partial f_1}{\partial x} = \frac{\partial f_2}{\partial y} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = -\frac{\partial f_2}{\partial x} \quad (2.14)$$

erfüllt [40]. Am Beispiel der Funktion $f(x, y) = \frac{1}{x+iy} = \frac{x}{x^2+y^2} - i\frac{y}{x^2+y^2}$ wird gezeigt, dass die Impedanz einer Kapazität die Kramers-Kronig-Relation bis auf den Punkt $z = 0$ erfüllt,

$$\frac{\partial f_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{x^2+y^2} = \frac{x^2+y^2-2x^2}{(x^2+y^2)^2} = \frac{y^2-x^2}{(x^2+y^2)^2} = -\frac{x^2+y^2-2y^2}{(x^2+y^2)^2} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{-y}{x^2+y^2} = \frac{\partial f_2}{\partial y} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{x}{x^2+y^2} = \frac{-2xy}{(x^2+y^2)^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{-y}{x^2+y^2} = -\frac{\partial f_2}{\partial x}. \quad (2.16)$$

Boukamp [53] fügte hinzu, dass die Endlichkeit der Impedanz in der praktischen Anwendung im Hinblick auf Grenzwerte, wie bei der Kapazität $z = 0$, vernachlässigt werden kann.

2.3 Zusammenfassung

Eine Lithium-Ionen-Zelle ist ein elektrochemischer Energiespeicher, der chemisch gespeicherte Energie in einer Redoxreaktion in elektrische Energie umwandelt. Dabei sind die zwei wichtigsten Prozesse der Teilchentransport und der Ladungsdurchtritt. Die Vermessung der beiden Vorgänge, sowie die Untersuchung des generellen Verhaltens einer Batteriezelle erfolgt häufig durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich und die Chronopotentiometrie im Zeitbereich. Die so gewonnen Messdaten können durch elektrische Ersatzschaltbilder nachgebildet werden. Dabei können mit dem entwickelten Ersatzschaltbild Rückschlüsse auf die Prozesse in der Batteriezelle gezogen werden. Allerdings zeigten Foster und Cauer, dass elektrische Ersatzschaltbilder nicht eindeutig sind. Durch die Partialbruchzerlegung und die Kettenbruchentwicklung von Impedanz und Admittanz kann jede Impedanz durch unterschiedliche elektrische Ersatzschaltbilder mit passiven Bauteilen nachgebildet werden.

In der Untersuchung von Lithium-Ionen-Zellen ist die Impedanz ein wichtiger Bestandteil. Oliver Heaviside definierte 1886 die Impedanz und stellte damit gleichzeitig fünf Anforderungen an die physikalische Größe und das beschriebene System. Diese sind Endlichkeit, Stabilität, Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität. Die Erfüllung aller Eigenschaften kann mit der Kramers-Kronig-Relation überprüft werden. Einerseits kann mit der Integraltransformation eine bekannte Impedanz untersucht werden. Andererseits wird mit der Anwendung auf Messdaten überprüft ob ein System die Anforderungen erfüllt. Bei einer Verletzung der Kramers-Kronig-Relation kann allerdings kein Rückschluss auf die nicht eingehaltene Bedingung gezogen werden.

In der Literatur wurde gezeigt, dass Lithium-Ionen-Zellen alle Bedingungen der Impedanz, bis auf die Linearität erfüllen. Dabei beruht das nicht-lineare Verhalten auf der Spannungsabhängigkeit der chemischen Reaktionen. Bei kleinen Anregungen im Frequenzbereich und kurzen Auslenkungen im Zeitbereich kann dennoch von einem linearen Verhalten der Batteriezelle ausgegangen werden.

3 DIE WARBURG-IMPEDANZ

Die Warburg-Impedanz modelliert den ionischen Teilchentransport aufgrund von Konzentrationsunterschieden innerhalb einer Batteriezelle im elektrischen Ersatzschaltbild. Dabei erzeugt der Konzentrationsunterschied einer Spezies im Betrieb einer Lithium-Ionen-Zelle sowohl eine Potentialdifferenz als auch einen Strom.

Aufgrund der Redoxreaktion entstehen ständig Konzentrationsunterschiede von geladenen, ionischen Teilchen innerhalb der Zelle. Diese Unterschiede erzeugen eine Potentialdifferenz deren Wert mit der Nernst-Gleichung bestimmt wird. Zusätzlich strebt eine bewegliche, heterogen verteilte Spezies nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik eine homogene Verteilung an. Daher versucht das System die Konzentration im Medium auszugleichen. So entsteht ein Transport von geladenen Teilchen und damit ein Strom.

Der Teilchentransport hängt wie jede Bewegungsgleichung von äußeren Randbedingungen ab. Aufgrund der Prozesse in einer Batteriezelle sind zwei Bedingungen für die Warburg-Impedanz denkbar. Einerseits kann ein ideales Reservoir mit konstanter Teilchenkonzentration vorhanden sein, mit dem der Konzentrationsausgleich stattfindet. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass eine undurchlässige Grenzschicht den Teilchentransport verhindert. In der Literatur heißen die beiden zugehörigen Impedanzen Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir bzw. Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht [57].

In diesem Kapitel wird zuerst die Warburg-Impedanz ohne Randbedingungen hergeleitet. Hierzu wird die Nernst-Gleichung für die Spannung und der durch die Diffusion ausgelöste Teilchenstrom verwendet. Anschließend werden die Impedanzen mit den zwei Randbedingungen explizit berechnet. Es folgt eine Diskussion der jeweils drei elektrischen Ersatzschaltbilder, die aufgrund ihres Aufbaus Reihen-, Leiter- und Treppenstruktur genannt werden. Da die Modelle aus unendlich vielen passiven Bauelementen bestehen, werden zusätzlich zu jeder Struktur eine Approximation und deren Vergleich präsentiert. Schließlich wird das zeitliche Verhalten der einzelnen Modelle analysiert und verglichen.

3.1 Allgemeine Herleitung der Warburg-Impedanz

3.1.1 Nernst-Gleichung

Walther Nernst führte 1889 die nach ihm benannte Gleichung

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{k_B T}{z' e} \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad (3.1)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T und der Ladung $z'e$ je Teilchen, ein.

Der Ausdruck beschreibt die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen der gleichen Teilchensorte aber mit unterschiedlichen Konzentrationen c_1 und c_2 im elektrochemischen Gleichgewicht. Das elektrochemische Gleichgewicht in einer Batteriezelle wird dann erreicht, wenn in der Zelle eine Potentialdifferenz ausgebildet ist, aber kein Strom fließt. Nernst definiert seine Gleichung so, dass der durch die Potentialdifferenz angetriebene Strom von der Lösung mit der höheren Konzentration zur niedrigeren Konzentration, ein positives Vorzeichen besitzt [58].

In Anhang A wird der Zusammenhang zwischen der Nernst-Gleichung und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ausführlich diskutiert.

3.1.2 Diffusionsstrom

Im Folgenden wird in Anlehnung an [59] die Abhängigkeit der Teilchenstromdichte von der Konzentration einer Teilchensorte in Lösung hergeleitet. Dabei wird zunächst die osmotische Kraft auf ein Teilchen bei Druckunterschieden beschrieben. Die osmotische Kraft wirkt in der Lösung der Stokes'schen Reibungskraft entgegen. Aus dem Kräftegleichgewicht kann die Abhängigkeit der Teilchenstromdichte von der Konzentration abgelesen werden.

Es wird ein System aus Teilchen in Lösung betrachtet, die aufgrund der Brown'schen Bewegung bei endlicher Temperatur im vorhandenen Volumen umherströmen. Die Teilchenstromdichte ist die Anzahl der Teilchen in der Einheit mol, die pro Zeiteinheit eine Einheitsfläche passieren. In anderen Worten ist sie ein Einheitsvolumen mit einer gewissen Anzahl von Teilchen, das sich mit einer mittleren Geschwindigkeit \vec{v} bewegt. Sie lautet am Ort \vec{x}

$$\vec{j}(\vec{x}) = c(\vec{x}) \vec{v}(\vec{x}), \quad (3.2)$$

wobei c die Stoffmengenkonzentration der Teilchen am Ort \vec{x} ist. Im weiteren Verlauf wird zur leichteren Erläuterung davon ausgegangen, dass sich die Teilchen nur in x -Richtung bewegen. Eine weitere Schreibweise der Teilchenstromdichte wird über das Kräftegleichgewicht von osmotischer Kraft und Stokes'scher Reibung hergeleitet. Hierbei ist die Annahme, dass sich zwischen zwei parallelen Flächen der Größe A mit dem Abstand dx N Teilchen befinden und ein Druckunterschied von dP herrscht. Die Kraft, die aufgrund des Druckunterschieds wirkt, wird osmotische Kraft genannt. Pro Volumenelement Adx tritt die Kraft

$$\frac{F}{Adx} = \frac{AdP}{Adx} = \frac{dP}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{N}{Adx} k_B T = \frac{dc}{dx} N_A k_B T \quad (3.3)$$

auf. Hierbei wird angenommen, dass nach dem Raoult'schen Gesetz die ideale Gasgleichung

$$PA dx = N k_B T \quad (3.4)$$

auch für Lösungen gilt und die Stoffmengenkonzentration durch

$$c = \frac{N}{Adx N_A} \quad (3.5)$$

definiert ist. Im weiteren Verlauf wird wegen der Übersichtlichkeit nur die Ortsabhängigkeit der Stoffmengenkonzentration angegeben. Allerdings ist zusätzlich zu beachten, dass sich die Konzentration auch zeitlich verändern kann. Die Avogadro-Konstante wird mit N_A abgekürzt.

Auf ein einzelnes Teilchen im Volumenelement wirkt aufgrund des Druckunterschieds die Kraft F_1

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{F}{Adx} \cdot \frac{Adx}{N} = \frac{Adx}{N} N_A \frac{dc}{dx} k_B T \\ &= \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} k_B T. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Neben der osmotischen Kraft erfährt jedes Teilchen in Lösung auch die Stokes'sche Reibungskraft, die proportional zur Geschwindigkeit v der Teilchen ist. Im Kräftegleichgewicht gilt

$$-\gamma v = \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} k_B T \quad (3.7)$$

mit dem materialabhängigen Reibungskoeffizienten γ . Durch Umformung ergibt sich ein weiterer Ausdruck für die Teilchenstromdichte,

$$j(x) = c(x) v(x) = -\frac{k_B T}{\gamma} \frac{dc}{dx}, \quad (3.8)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor $\frac{k_B T}{\gamma}$ häufig durch den Diffusionskoeffizienten D abgekürzt wird. Die Teilchenstromdichte hängt von der räumlichen Änderung der Konzentration ab. Dabei fließen die Teilchen vom Ort der höheren Konzentration zum Ort der niedrigeren Konzentration. Dieser Effekt des Konzentrationsausgleiches ist die Diffusion. Die treibende physikalische Größe und der Grund für den Teilchenfluss ist die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, wie sie in Anhang A diskutiert werden.

Die Teilchenstromdichte ist verallgemeinert im dreidimensionalen Fall

$$\vec{j}(\vec{x}) = -D \text{grad}(c(\vec{x})). \quad (3.9)$$

Sind die Teilchen elektrisch geladen, so ist der elektrische Strom das Integral der Teilchenstromdichte über die Fläche, durch welche die Teilchen strömen

$$I = z' e N_A \int \vec{j} d\vec{A} \quad (3.10)$$

multipliziert mit der Ladung $q = z' e$ eines jeden Teilchens. z' ist die Ladungszahl und e die Elementarladung. Die Avogadro-Konstante N_A dient als Umrechnungsfaktor zwischen der Einheit mol und der Teilchenzahl. In der Physik wird dieser Strom auch mit Diffusionsstrom bezeichnet.

Neben dem Diffusionsstrom kann aus der Teilchenstromdichte (3.8) die Diffusionsgleichung bzw. das Fick'sche Gesetz hergeleitet werden. Hierzu wird die Kontinuitätsgleichung verwendet, die die Erhaltung der Teilchenanzahl angibt. In einer Dimension folgt

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}. \quad (3.11)$$

3.1.3 Warburg-Impedanz ohne Randbedingungen

Ein Konzentrationsunterschied in einer Lösung mit geladenen Teilchen ruft eine Potentialdifferenz und einen elektrischen Strom hervor. Die Impedanz, die diese beiden physikalischen Größen verknüpft heißt Warburg-Impedanz. Sie wird mit Hilfe der Diffusionsgleichung (3.11) hergeleitet.

In Abschnitt 2.2.1 wird die Impedanz durch

$$Z(z) = \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}_{(z)}}{\mathcal{L}\{I(t)\}_{(z)}} \quad (3.12)$$

definiert. Mit der Nernst-Gleichung (3.1) und dem Diffusionsstrom (3.10) ist die Impedanz von den Laplace-Transformierten der Konzentration und ihrer örtlichen Ableitung abhängig. Aus diesem Grund muss zunächst die Konzentration im Frequenzbereich berechnet werden. Im Anschluss wird die Warburg-Impedanz hergeleitet.

Zur Bestimmung der Laplace-Transformierten der Stoffmengenkonzentration wird die Laplace-Transformation auf das Fick'sche Gesetz (3.11) angewendet. Aufgrund der Definition der Transformation wird eine zeitliche Ableitung einer Laplace-transformierbaren Funktion $f(t)$ in eine Multiplikation umgeformt,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{\partial_t f(t)\}_{(z)} &= \int_0^{\infty} e^{-zt} \partial_t f(t) dt \\ &= [e^{-zt} f(t)]_0^{\infty} + z \int_0^{\infty} e^{-zt} f(t) dt \\ &= -f(0) + z \mathcal{L}\{f(t)\}_{(z)} \\ &= -z \int_0^{\infty} e^{-zt} f(0) dt + z \mathcal{L}\{f(t)\}_{(z)} \\ &= z \mathcal{L}\{f(t) - f(0)\}_{(z)}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

wobei die Rechenregel $\int f g' = [f g] - \int f' g$ für die Integration angewendet wird. Die linke Seite des Fick'schen Gesetzes (3.11) berechnet sich somit zu

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{\partial_t c(x, t)\} &= z \mathcal{L}\{c(x, t) - c(x, 0)\}_{(z)} \\ &= z \mathcal{L}\{c(x, t) - c_0\}_{(z)} \\ &= z \mathcal{L}\{\Delta c\}_{(z)}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

während die rechte Seite folgendes ergibt,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{D \partial_x^2 c(x, t)\}_{(z)} &= D \mathcal{L}\{\partial_x^2 [c(x, t) - c_0]\}_{(z)} \\ &= D \mathcal{L}\{\partial_x^2 \Delta c\}_{(z)} \\ &= D \partial_x^2 \mathcal{L}\{\Delta c\}_{(z)}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Hierbei verändert die Einführung der konstanten Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$, $c_0 = c(x, 0)$ in der Zeitableitung den Wert nicht und es muss darauf geachtet werden, dass die Ortsableitungen nicht-trivialerweise aus dem Integral herausgezogen werden dürfen. Allerdings ist es nach einem Korollar möglich, welches auf dem Satz von Lebesgue beruht, Ableitung und Integral zu vertauschen, solange eine integrierbare Majorante der abgeleiteten Funktion existiert [60]. Hier wird davon ausgegangen. Andernfalls müsste eine exponentiell anwachsende Konzentration auf \mathbb{R}_0^+ existieren, die unphysikalisch ist und deshalb lautet das Fick'sche Gesetz (3.11) nach der Laplace-Transformation

$$\mathcal{L}\{\Delta c\}(z) = \frac{D}{z} \partial_x^2 \mathcal{L}\{\Delta c\}(z). \quad (3.16)$$

Es ist zusätzlich die Abkürzung $\Delta c(x, t) = c(x, t) - c_0$ für die Änderung der Stoffmengenkonzentration von der ursprünglichen Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeführt worden. Da es sich um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt, kann die Lösung durch eine Aufspaltung in zwei Dimensionen ermittelt werden. Hier wird eine alternative Lösungsmethode über eine Erweiterung benutzt, vgl. [61]. Sei das Anfangswertproblem zweiter Ordnung in der Form

$$y'' = f(y) = a^2 y \quad (3.17)$$

und seien die Anfangsbedingungen $y(x_0) = y_0$ und $y'(x_0) = y'_0$ zum Wert x_0 vorgegeben. Die Differentialgleichung zweiter Ordnung kann zu einem Anfangswertproblem erster Ordnung umgewandelt werden, denn aus

$$\left(y'^2\right)' = 2y'y'' = 2y'f(y) = 2\frac{dy}{dx} \cdot \frac{d}{dy} \left(\int f(y) dy\right) = 2\frac{d}{dx} \int f(y) dy \quad (3.18)$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{dy'^2}{dx} &= 2\frac{d}{dx} \int f(y) dy \\ y'^2 &= 2 \int f(y) dy + y_0'^2 \\ y' &= \sqrt{2 \int f(y) dy + y_0'^2}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

woraus im Fall von (3.17) folgender Ausdruck

$$\begin{aligned} y' &= \sqrt{2 \int_{y_0}^y a^2 \tilde{y} d\tilde{y} + y_0'^2} \\ &= \sqrt{a^2 (y^2 - y_0^2) + y_0'^2} \end{aligned} \quad (3.20)$$

hergeleitet wird. Die Lösung des umgewandelten Anfangswertproblems erster Ordnung erfordert das Integral

$$\begin{aligned}
\int_{x_0}^x dx &= \frac{1}{a} \int_{y_0}^y \frac{d\tilde{y}}{\sqrt{b^2 + \tilde{y}^2}} \quad \text{mit } \tilde{y} = b \sinh(u) \text{ und } d\tilde{y} = b \cosh(u) du \\
a(x - x_0) &= \int_{\operatorname{arsinh}\left(\frac{y_0}{b}\right)}^{\operatorname{arsinh}\left(\frac{y}{b}\right)} \frac{b \cosh(u)}{\sqrt{b^2 + b^2 \sinh^2(u)}} du = \int_{\operatorname{arsinh}\left(\frac{y_0}{b}\right)}^{\operatorname{arsinh}\left(\frac{y}{b}\right)} du \\
&= \operatorname{arsinh}\left(\frac{y}{b}\right) - \operatorname{arsinh}\left(\frac{y_0}{b}\right) \\
y &= b \sinh\left(a(x - x_0) + \operatorname{arsinh}\left(\frac{y_0}{b}\right)\right) \\
&= b \sinh(a(x - x_0)) \cosh\left(\operatorname{arsinh}\left(\frac{y_0}{b}\right)\right) + b \cosh(a(x - x_0)) \sinh\left(\operatorname{arsinh}\left(\frac{y_0}{b}\right)\right) \\
&= y_0 \cosh(a(x - x_0)) + b \sinh(a(x - x_0)) \cosh\left(\operatorname{arcosh}\left(\sqrt{1 + \left(\frac{y_0}{b}\right)^2}\right)\right) \\
&= y_0 \cosh(a(x - x_0)) + \sqrt{b^2 + y_0^2} \sinh(a(x - x_0)), \tag{3.21}
\end{aligned}$$

weshalb nach der Methode der Trennung der Variablen aus (3.20)

$$dx = \frac{dy}{\sqrt{y_0'^2 - a^2 y_0^2 + a^2 y^2}} \tag{3.22}$$

und damit

$$y = y_0 \cosh(a(x - x_0)) + \frac{y_0'}{a} \sinh(a(x - x_0)) \tag{3.23}$$

folgt. In der Rechnung sind zusätzlich die drei Identitäten der Hyperbelfunktionen und ihrer Inversen

$$\cosh^2(x) = 1 + \sinh^2(x) \tag{3.24}$$

$$\sinh(x \pm y) = \sinh(x) \cdot \cosh(y) \pm \cosh(x) \cdot \sinh(y) \tag{3.25}$$

$$\operatorname{arsinh}(x) = \operatorname{arcosh}\left(\sqrt{1 + x^2}\right) \tag{3.26}$$

angewendet worden. Schließlich ist die Lösung der Differentialgleichung (3.16)

$$\begin{aligned}
&\mathcal{L}\{\Delta c(x,t)\}_{(z)} \\
&= \mathcal{L}\{\Delta c(x_0,t)\}_{(z)} \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c(x_0,t)\}_{(z)}}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) \\
&= \mathcal{L}\{\Delta c_0\}_{(z)} \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) + \frac{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}_{(z)}}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) \tag{3.27}
\end{aligned}$$

mit $\mathcal{L}\{\Delta c(x_0, t)\}_{(z)} = \mathcal{L}\{\Delta c_0\}_{(z)}$ und $\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c(x_0, t)\}_{(z)} = \partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}_{(z)}$ als Anfangsbedingungen am Ort $x = x_0$.

In der vorhergehenden Betrachtung wird der Einfachheit mit $\Delta c(x, t)$ gerechnet, weil die Anwendung der Laplace-Transformation auf eine Zeitableitung eine Differenz ergibt. Jedoch wird bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie davon ausgegangen, dass das untersuchte System nur wenig gestört wird und sich somit die Stoffmengenkonzentration nur gering verändert, $\Delta c(x, t) \ll c_0$. Dies ist auch für die weitere mathematische Betrachtung hilfreich.

Zur Bestimmung der Impedanz, die aufgrund von Konzentrationsunterschieden auftritt, werden jeweils die Laplace-Transformierten der Nernst-Gleichung und des Diffusionsstroms aus den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 verwendet. Somit lautet die Impedanz

$$Z(z) = \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}_{(z)}}{\mathcal{L}\{I(t)\}_{(z)}} = \frac{\mathcal{L}\left\{\frac{k_B T}{ze} \ln\left(\frac{c_0 + \Delta c(x, t)}{c_0}\right)\right\}_{(z)}}{\mathcal{L}\{z' e N_A \int -D \partial_x c(x, t) dA\}_{(z)}}. \quad (3.28)$$

Unter der Annahme, dass die Änderung der Stoffmengenkonzentration klein ist, sodass $\ln(1+x) \approx x$ angenähert werden kann und die Fläche A senkrecht zur Teilchenstromdichte ist, folgt

$$\begin{aligned} Z(z) &= -\frac{k_B T}{(z'e)^2 N_A A D} \frac{\mathcal{L}\left\{\ln\left(1 + \frac{\Delta c(x, t)}{c_0}\right)\right\}_{(z)}}{\mathcal{L}\{\partial_x c(x, t)\}_{(z)}} \\ &\approx -\frac{k_B T}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \frac{\mathcal{L}\{\Delta c(x, t)\}_{(z)}}{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c(x, t)\}_{(z)}} \\ &= -\frac{k_B T}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \frac{\mathcal{L}\{\Delta c_0\}_{(z)} \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x-x_0)\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}_{(z)}}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x-x_0)\right)}{\sqrt{\frac{z}{D}} \left(\mathcal{L}\{\Delta c_0\}_{(z)} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x-x_0)\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}_{(z)}}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x-x_0)\right) \right)}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Aufgrund des auftretenden Quotienten zwischen $\mathcal{L}\{\Delta c(x, t)\}_{(z)}$ und $\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c(x, t)\}_{(z)}$ im obigen Ausdruck wird statt zwei Anfangswerten nur einer benötigt um die Impedanz vollständig zu bestimmen. Zur weiteren Berechnung der exakten Lösungen wird angenommen, dass die Diffusionsschicht die Länge l besitzt. Dabei ist die Diffusionsschicht der Längenabschnitt, in welcher der Konzentrationsgradient auftritt [3]. Im Anschluss an die Diffusionsschicht sind zwei Szenarien vorstellbar. Einerseits kann sich ein Medium anschließen, das sehr viel größer als die Diffusionsschicht ist und in dem eine homogene Verteilung der transportierten Teilchen herrscht. In der Batteriezelle gibt es einen derartigen Prozess nach dem Ladungsdurchtritt an der Anode. Hier entsteht eine erhöhte Konzentration der Kationen, die sich im Elektrolyten gleichmäßig verteilen. Andererseits kann am Rand der Diffusionsschicht eine für die Teilchen unüberwindbare Grenze sein. Dies ist in der Zelle beispielsweise dann der Fall, wenn an der Anode kein Ladungsdurchtritt stattfindet sondern die Doppelschicht geladen wird [7] [15].

Somit gibt es zwei Randbedingungen. Zum Einen kann sich an das Ende der Diffusionsschicht ein ideales Reservoir anschließen, in dem eine konstante Konzentration der Teilchen herrscht. Zum Anderen kann das Ende der Diffusionsschicht aber auch undurchlässig, also nicht-permeabel, für die betrachtete Teilchensorte sein.

3.2 Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir

3.2.1 Herleitung und Eigenschaften

Die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt sei bei $x = 0$. Sei ferner die Diffusionsschicht der Länge l in x -Richtung ausgedehnt. Zur Vereinfachung der Schreibweise beginnt sie bei $x = 0$ und endet bei $x = l$. Unter der Annahme, dass sich ein ideales Reservoir bei $x = l$ mit der konstanten Konzentration c_0 anschließt lautet die Randbedingung

$$c(x, t) = c_0 \quad \forall t \in \mathbb{R}_0^+ \quad \forall x \geq l, \quad (3.31)$$

die in der Mathematik den Namen *Dirichlet-Randbedingung* trägt und einen Funktionswert auf dem Rand der Definitionsmenge festlegt. Aus diesem Grund folgt $\Delta c(x, t) = 0$ zu jeder beliebigen Zeit am Ort $x = l$. Mit der Gleichung (3.27) können die beiden Anfangswerte relativ zueinander angegeben werden,

$$\begin{aligned} 0 &= \mathcal{L}\{\Delta c(l, t)\}(z) = \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z) \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} l\right) + \frac{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} l\right) \\ \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z) &= -\frac{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \tanh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} l\right). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Mit diesem Zusammenhang ergibt die Impedanz ausgelöst durch die Diffusion direkt bei $x = 0$, also zu Beginn einer endlichen Diffusionsschicht mit angrenzendem idealem Reservoir

$$\begin{aligned} Z_{\text{id}}(z) &= -\frac{k_B T}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \frac{-\frac{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \tanh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} l\right) \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} \cdot 0\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} \cdot 0\right)}{\sqrt{\frac{z}{D}} \left(-\frac{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \tanh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} l\right) \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} \cdot 0\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}} \cdot 0\right)\right)} \\ &= -\frac{k_B T l}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \frac{-\frac{\partial_x \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \tanh\left(\sqrt{\frac{l^2}{D}} z\right)}{\sqrt{\frac{l^2}{D}} z \left(\frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}}\right)} \\ &= \frac{Z_0}{\sqrt{\tau z}} \tanh(\sqrt{\tau z}) \end{aligned} \quad (3.33)$$

mit den beiden Größen

$$Z_0 = \frac{k_B T l}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \quad (3.34)$$

$$\tau = \frac{l^2}{D}. \quad (3.35)$$

Der Faktor Z_0 ist der Gleichstromwiderstand, der durch die Diffusionseffekte an der Grenzschicht entsteht. Er berechnet sich gemäß dem Ohm'schen Gesetz aus dem Quotienten von Spannung und Stromstärke,

$$Z_0 = \frac{\overbrace{k_B T}^{\text{Spannung}}}{z'e} \cdot \frac{1}{\underbrace{z'e N_A c_0}_{\text{Ladungsdichte}} \cdot \underbrace{\frac{AD}{l}}_{\text{Volumenfluss}}}. \quad (3.36)$$

Strom

Dabei wird die Spannung aus dem Quotienten der thermischen Energie und der Ladungsmenge determiniert. Der Strom ist das Produkt aus dem Volumenfluss und der Ladungsdichte.

In Lithium-Ionen-Zellen liegt der Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen im Bereich von $10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [62] bei einer Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ im Elektrolyten [63]. Da die Elektroden und der Separator einer Lithium-Ionen-Zelle eine Dicke zwischen einigen zehn bis hundert Mikrometern haben [64] und die Diffusionsschicht nur einen Teil davon einnimmt, wird hier eine Länge l von $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ angenommen. Die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt kann bei einer herkömmlichen Zelle des Formats 18650 in einer Größenordnung von 10 m^2 abgeschätzt werden [65]. Daher haben die beiden charakteristischen Größen bei Raumtemperatur die Größenordnung

$$\tau \approx \frac{(5 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2}{10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 25 \cdot 10^3 \text{ s} \quad (3.37)$$

$$Z_0 \approx \frac{1.4 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{(1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ As})^2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 1 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 10 \text{ m}^2 \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} \approx 140 \text{ m}\Omega. \quad (3.38)$$

Der Diffusionskoeffizient ist gemäß Einstein [66]

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} \quad (3.39)$$

der Quotient aus dem mittleren Quadrat der zurückgelegten Weglänge $\langle x^2 \rangle$ und der zugehörigen Zeit. Damit ist τ die doppelte Zeit, die ein Teilchen benötigt, um die Weglänge l zu überwinden, denn nach (3.35) gilt

$$D = \frac{l^2}{\tau} = \frac{l^2}{2 \cdot \frac{\tau}{2}}. \quad (3.40)$$

Die komplexe Variable $z = \sigma + i\omega$ in (3.41) gibt die Änderung der Amplitude und die Frequenz ω an. Da im betrachteten Fall der elektrochemischen Impedanzspektroskopie die Anregung periodisch und mit konstanter Amplitude erfolgt, wird $\sigma = 0$ gesetzt. Somit lautet die Impedanz

$$Z_{\text{id}}(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}). \quad (3.41)$$

Um den Realteil und den Imaginärteil von obiger Formel klar ablesen zu können, werden die beiden Wurzeln und der Tangens hyperbolicus einer komplexen Zahl $x + iy$ mit $x, y \in \mathbb{R}$ in Real- und Imaginärteil zerlegt,

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{x+iy}} &= \frac{1}{\sqrt{\sqrt{x^2+y^2} e^{i \arctan\left(\frac{y}{x}\right)}}} \\ &= \frac{e^{-\frac{i}{2} \arctan\left(\frac{y}{x}\right)}}{\sqrt{\sqrt{x^2+y^2}}}\end{aligned}\quad (3.42)$$

$$\sqrt{x+iy} = \sqrt{\sqrt{x^2+y^2}} e^{\frac{i}{2} \arctan\left(\frac{y}{x}\right)} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned}\tanh(x+iy) &= \frac{e^{x+iy} - e^{-x-iy}}{e^{x+iy} + e^{-x-iy}} \\ &= \frac{(e^{x+iy} - e^{-x-iy})(e^{x-iy} + e^{-x+iy})}{(e^{x+iy} + e^{-x-iy})(e^{x-iy} + e^{-x+iy})} \\ &= \frac{e^{2x} + e^{2iy} - e^{-2iy} - e^{-2x}}{e^{2x} + e^{2iy} + e^{-2iy} + e^{-2x}} \\ &= \frac{\sinh(2x) + i \sin(2y)}{\cosh(2x) + \cos(2y)}\end{aligned}\quad (3.44)$$

mit den Definitionen

$$\cos(x) = \frac{1}{2} (e^{ix} + e^{-ix}) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} \quad (3.45)$$

$$\sin(x) = \frac{1}{2i} (e^{ix} - e^{-ix}) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \quad (3.46)$$

$$\cosh(x) = \frac{1}{2} (e^{ix} + e^{-ix}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \quad (3.47)$$

$$\sinh(x) = \frac{1}{2} (e^{ix} - e^{-ix}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}. \quad (3.48)$$

Schließlich wird (3.41) zu

$$\begin{aligned}
Z_{\text{id}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \\
&= \frac{Z_0}{\sqrt{\omega\tau}} \cdot \frac{e^{-\frac{i}{2}\arctan(\infty)}}{\sqrt{\sqrt{1}}} \cdot \tanh\left(\sqrt{\omega\tau}\sqrt{\sqrt{1}} e^{\frac{i}{2}\arctan(\infty)}\right) \\
&= \frac{Z_0}{\sqrt{\omega\tau}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \cdot \tanh\left(\sqrt{\omega\tau} e^{i\frac{\pi}{4}}\right) \\
&= \frac{Z_0}{\sqrt{\omega\tau}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(1-i) \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{\omega\tau}{2}}(1+i)\right) \\
&\stackrel{(3.44)}{=} \frac{Z_0}{\sqrt{\omega\tau}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(1-i) \cdot \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + i \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\
&= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\left(\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})\right) + i\left(\sin(\sqrt{2\omega\tau}) - \sinh(\sqrt{2\omega\tau})\right)}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \tag{3.49}
\end{aligned}$$

umgeformt. Daher kann der Realteil und Imaginärteil folglich

$$\text{Re}[Z_{\text{id}}(\omega)] = \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \tag{3.50}$$

$$\text{Im}[Z_{\text{id}}(\omega)] = -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \tag{3.51}$$

geschrieben werden. Die Graphen der beiden Funktionen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

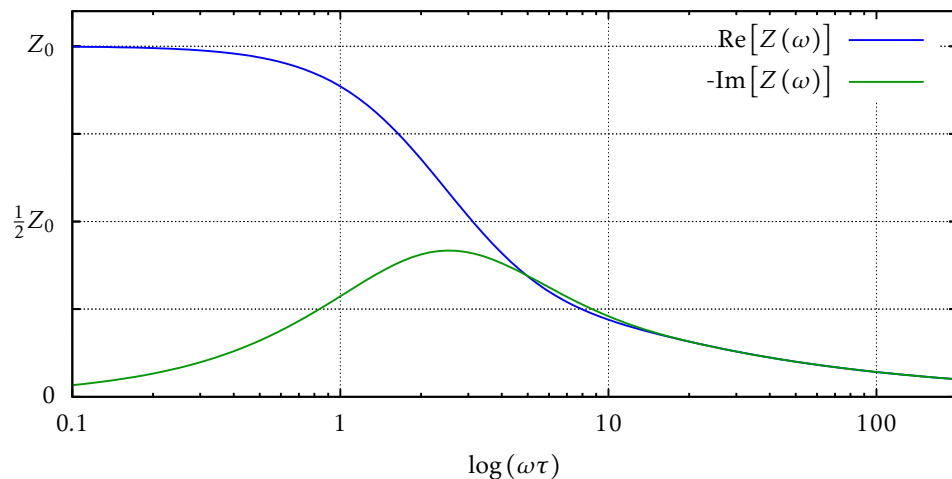


Abbildung 3.1: Nyquist-Diagramm der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir.

Hierbei ist ersichtlich, dass der Realteil für kleine $\omega\tau$ gegen Z_0 konvergiert und der Imaginärteil ein lokales Extremum im Intervall $[2;3]$ annimmt. Für große $\omega\tau$ gleichen sich die Beträge beider Funktionen an und konvergieren mit $\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}}$ gegen 0.

In der nachfolgenden mathematischen Diskussion werden diese Eigenschaften bewiesen. Für die Beweise ist die Summenschreibweise der trigonometrischen und hyperbolischen Funktionen sowie die Exponentialschreibweise (3.45) - (3.48) hilfreich. Es gilt

$$\sinh(x) \pm \sin(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1} \pm (-1)^n x^{2n+1}}{(2n+1)!} = \begin{cases} 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2(2k)+1}}{(2(2k)+1)!} & \text{„+“} \\ 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2(2k+1)+1}}{(2(2k+1)+1)!} & \text{„-“} \end{cases} = \begin{cases} 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{4k+1}}{(4k+1)!} & \text{„+“} \\ 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{4k+3}}{(4k+3)!} & \text{„-“} \end{cases} \quad (3.52)$$

und

$$\cosh(x) \pm \cos(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n} \pm (-1)^n x^{2n}}{(2n)!} = \begin{cases} 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2(2k)}}{(2(2k))!} & \text{„+“} \\ 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2(2k+1)}}{(2(2k+1))!} & \text{„-“} \end{cases} = \begin{cases} 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{4k}}{(4k)!} & \text{„+“} \\ 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{4k+2}}{(4k+2)!} & \text{„-“}. \end{cases} \quad (3.53)$$

Damit werden Realteil und Imaginärteil der Impedanz zu

$$\operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(\omega)] = \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k+1}}{(4k+1)!}}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} \quad (3.54)$$

$$\operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(\omega)] = -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k+3}}{(4k+3)!}}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} \quad (3.55)$$

umformuliert. Somit verhält sich für kleine $\omega\tau$ der Realteil wie

$$\begin{aligned} \lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(\omega)] &= \lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k+1}}{(4k+1)!}}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} = Z_0 \lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k+1)!}}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} \\ &= Z_0 \frac{\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k+1)!}}{\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} \\ &= Z_0 \frac{\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \left(\frac{1}{1!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^4}{5!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^8}{9!} + \dots \right)}{\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \left(\frac{1}{0!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^4}{4!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^8}{8!} + \dots \right)} = Z_0 \quad (3.56) \end{aligned}$$

und der Imaginärteil wie

$$\begin{aligned}
\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(\omega)] &= - \lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k+3}}{(4k+3)!}}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} = -Z_0 \lim_{\omega\tau \rightarrow 0} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k+2}}{(4k+3)!}}{\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4k}}{(4k)!}} \\
&= -Z_0 \frac{\left(\frac{(\sqrt{2\omega\tau})^2}{3!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^6}{7!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{10}}{11!} + \dots \right)}{\left(\frac{1}{0!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^4}{4!} + \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^8}{8!} + \dots \right)} = 0. \tag{3.57}
\end{aligned}$$

Währenddessen verhalten sich die Beträge der beiden Funktionen für große $\omega\tau$ identisch,

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(\omega)] &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\
&= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) - i(e^{i\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})}{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) + (e^{i\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})} \xrightarrow{\omega\tau \rightarrow \infty} \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \tag{3.58}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(\omega)] &= - \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\
&= - \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) + i(e^{i\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})}{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) + (e^{i\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})} \xrightarrow{\omega\tau \rightarrow \infty} - \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}}. \tag{3.59}
\end{aligned}$$

Das globale Extremum des Imaginärteils ist ein Minimum. In [67] wird die Lage und der Wert des Minimums durch Parametervariationen bestimmt. Ein genauerer Weg ist die Bestimmung der Nullstelle der Ableitung des Imaginärteils mit Hilfe des Newton-Verfahrens. Mit der so berechneten Lage des Extremums kann dann der exakte Wert bestimmt werden. Hierzu wird zunächst die Ableitung von (3.51) gebildet. Da die Wurzelfunktion stetig differenzierbar und streng monoton steigend ist, wird angesichts der übersichtlicheren Schreibweise $x = \sqrt{2\omega\tau}$ und $Z_0 = 1$ gesetzt. Zusätzlich werden die beiden Eigenschaften

$$\cos^2(x) + \sin^2(x) = 1 \tag{3.60}$$

$$\cosh^2(x) - \sinh^2(x) = 1 \tag{3.61}$$

der trigonometrischen und hyperbolischen Funktionen verwendet.

Für die Ableitung folgt

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\sin(x) - \sinh(x)}{\cosh(x) + \cos(x)} \right) \\
 &= \frac{x(\cosh(x) + \cos(x))(\cos(x) - \cosh(x))}{x^2(\cosh(x) + \cos(x))^2} \\
 &\quad - \frac{(\sin(x) - \sinh(x))[\cosh(x) + \cos(x) + x(\sinh(x) - \sin(x))]}{x^2(\cosh(x) + \cos(x))^2} \\
 &= \frac{\overbrace{x(\cos^2(x) + \sin^2(x))}^{=1} - \overbrace{\cosh^2(x) + \sinh^2(x)}^{=-1} - 2\sin(x)\sinh(x)}{x^2(\cosh(x) + \cos(x))^2} \\
 &\quad + \frac{(\sinh(x) - \sin(x))(\cosh(x) + \cos(x))}{x^2(\cosh(x) + \cos(x))^2} \\
 &= \frac{-2x\sin(x)\sinh(x) + (\sinh(x) - \sin(x))(\cosh(x) + \cos(x))}{x^2(\cosh(x) + \cos(x))^2}. \tag{3.62}
 \end{aligned}$$

Es reicht aus, die Nullstellen des Zählers zu betrachten, der mit $g(x)$ abgekürzt wird. In Abbildung 3.2 ist der Graph von $g(x)$ zu sehen. Neben der Nullstelle bei $x = 0$ gibt es eine weitere Nullstelle im Intervall $[2;3]$.

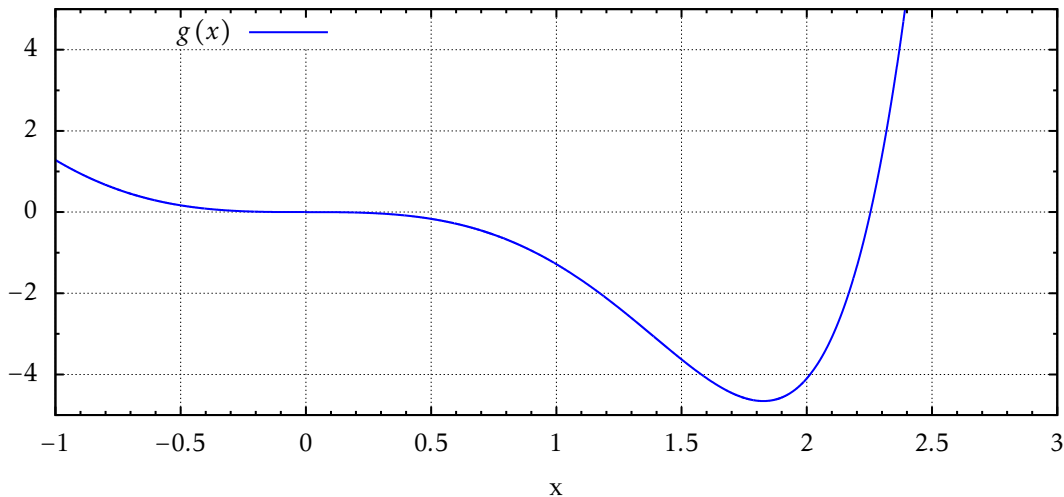


Abbildung 3.2: Zähler der Ableitung des Imaginärteils der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir.

Für das Newton-Verfahren muss die betrachtete Funktion stetig differenzierbar sein. Das Ziel des Verfahrens ist es, durch eine geeignete Wahl des Startwerts die Nullstelle der Funktion zu finden. Dabei wird eine Tangente im Funktionswert des Startwerts an den Graphen gebildet. Deren Schnittpunkt mit der x-Achse ergibt den neuen Startwert.

Der Algorithmus lautet somit

$$0 = g(x_k) + g'(x_k)(x_{k+1} - x_k)$$

$$x_{k+1} = x_k - \frac{g(x_k)}{g'(x_k)}. \quad (3.63)$$

Im vorliegenden Fall ist $g(x)$ und $g'(x)$ durch

$$g(x) = -2x \sin(x) \sinh(x) + (\sinh(x) - \sin(x))(\cosh(x) + \cos(x)) \quad (3.64)$$

$$g'(x) = -2 \sin(x) \sinh(x) - 2x \cos(x) \sinh(x) - 2x \sin(x) \cosh(x)$$

$$+ (\cosh(x) - \cos(x))(\cosh(x) + \cos(x))$$

$$+ (\sinh(x) - \sin(x))(\sinh(x) - \sin(x))$$

$$= -2 \sin(x) \sinh(x) - 2x(\cos(x) \sinh(x) + \sin(x) \cosh(x))$$

$$+ \cosh^2(x) - \cos^2(x) + \sinh^2(x) - 2 \sin(x) \sinh(x) + \sin^2(x)$$

$$= -4 \sin(x) \sinh(x) - 2x(\cos(x) \sinh(x) + \sin(x) \cosh(x))$$

$$+ \sinh^2(x) + \cosh^2(x) + \sin^2(x) - \cos^2(x) \quad (3.65)$$

gegeben. Da beide Funktionen Summen von Produkten von stetig differenzierbaren Funktionen sind, sind auch beide Funktionen stetig differenzierbar und das Newton-Verfahren anwendbar. Für den Startwert $x_0 = 2$ werden sieben Iterationen benötigt, nach denen der Algorithmus auf eine Abweichung in der Größenordnung von nur noch 10^{-15} stößt. Die Werte der einzelnen Schritte sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Schritt k	Startwert x_k	berechneter Wert x_{k+1}	Funktionswert $g(x_{k+1})$
0	2.000000000000000	2.57533006294641	16.4898823705059
1	2.57533006294641	2.37415571664627	4.19841108864953
2	2.37415571664627	2.27699607598846	0.658557186258825
3	2.27699607598846	2.25517490905045	0.0276763780194287
4	2.25517490905045	2.25417455709977	$5.59674454905235 \cdot 10^{-5}$
5	2.25417455709977	2.25417252596695	$2.30329533223994 \cdot 10^{-10}$
6	2.25417252596695	2.25417252595859	$-7.10542735760100 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 3.1: Die Werte des Newton-Verfahrens zur Bestimmung der Nullstelle der Funktion (3.64).

Der Zahlenwert für $\omega\tau$ ist am Minimum des Imaginärteils

$$(\omega\tau)_0 = \frac{(2.25417252595859)^2}{2} = 2.540646888393275. \quad (3.66)$$

Mit diesem Wert berechnet sich die Impedanz (3.41) zu

$$Z_{\text{id}}((\omega\tau)_0) = 0.581634422022375 \cdot Z_0 - 0.417226557634417i \cdot Z_0 \quad (3.67)$$

an dem sich das Extremum des Imaginärteils befindet.

Aus der vorhergehenden Diskussion kann der Verlauf der Impedanz aus (3.41) im Nyquist-Diagramm teilweise beschrieben werden. Das Nyquist-Diagramm ist ein Parameter-Plot der Impedanz mit den Achsen Realteil und negativer Imaginärteil. Die Frequenz ω läuft von 0 bis $+\infty$.

Der Graph startet für $\omega = 0$ im Punkt $(Z_0, 0)$, nimmt das Minimum bei (3.67) an und wird anschließend zu einer Ursprungsgeraden mit Steigung 1 bzw. mit dem Winkel von $\frac{\pi}{4}$. Das Verhalten für große $\omega\tau$ ist bis auf das Vorzeichen identisch, wie es (3.172) und (3.173) beweisen. Die Abbildung 3.3 zeigt den exakten Verlauf.

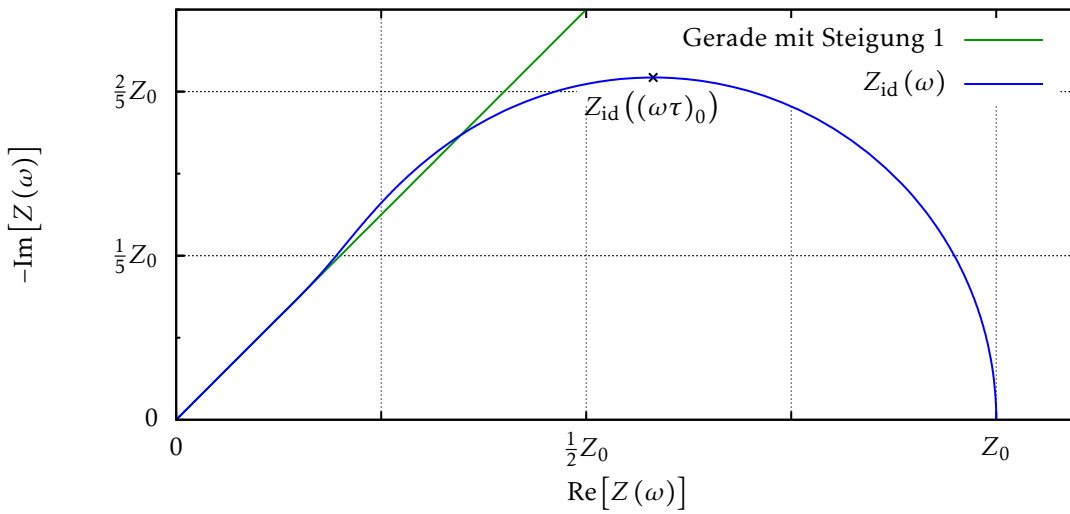


Abbildung 3.3: Nyquist-Diagramm der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir, zusätzlich ist das Minimum des Imaginärteils und eine Ursprungsgerade mit Steigung 1 eingezeichnet.

Der Nyquist-Plot von $Z_{id}(\omega)$ und die Abschätzung des Real- und Imaginärteils in (3.172) und (3.173) lassen darauf schließen, dass der Graph für große Frequenzen zur Ursprungsgerade mit Steigung 1 wird. Bei genauer Betrachtung stellt sich heraus, dass $Z_{id}(\omega)$ um die Gerade oszilliert. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Vorzeichen des Sinus im Zähler von $\text{Re}[Z_{id}(\omega)]$, (3.50), und $\text{Im}[Z_{id}(\omega)]$, (3.51). Durch Gleichsetzen der beiden Teile folgen die Schnittpunkte,

$$\begin{aligned} \text{Re}[Z_{id}(\omega)] &= -\text{Im}[Z_{id}(\omega)] \\ \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ \sin(\sqrt{2\omega\tau}) &= 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{2\omega\tau} = n \cdot \pi \quad n \in \mathbb{N} \end{aligned} \quad (3.68)$$

und die Fallunterscheidung

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(x)] < -\operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(x)] &\Leftrightarrow \sin(x) < 0 \Leftrightarrow x \in ((2n+1)\pi; (2n+2)\pi) \quad \forall n \in \mathbb{N} \\
 \operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(x)] = -\operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(x)] &\Leftrightarrow \sin(x) = 0 \Leftrightarrow x = n \cdot \pi \quad \forall n \in \mathbb{N} \\
 \operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(x)] > -\operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(x)] &\Leftrightarrow \sin(x) > 0 \Leftrightarrow x \in (2n\pi; (2n+1)\pi) \quad \forall n \in \mathbb{N}.
 \end{aligned} \tag{3.69}$$

Daher oszilliert die Warburg-Impedanz um die Gerade mit Steigung 1 im Nyquist-Diagramm. Eine detaillierte Untersuchung der Schwingung ist in Appendix B.1 zu finden.

3.2.2 Elektrische Ersatzschaltbilder

In Abschnitt 2.1.3 wurde bereits auf die Modellierung von elektrischen Effekten durch elektrische Ersatzschaltbilder hingewiesen. Die Warburg-Impedanz mit endlicher Diffusionsschicht und idealem Reservoir besitzt nach Foster und Cauer, vgl. Abschnitt 2.1.3.3, ebenfalls unterschiedliche elektrische Ersatzschaltbilder. Da der Cotangens hyperbolicus eine Kettenbruchschreibweise aufweist, die nicht durch passive elektrische Bauteile gebildet werden kann, vgl. Anhang C, fällt die Darstellung Cauer II, vgl. Abbildung 2.2 (d), weg. Zur leichteren Unterscheidung werden die einzelnen Schreibweisen nach ihrem Aussehen mit

- Reihenstruktur (Foster I)
- Leiterstruktur (Foster II)
- Treppenstruktur (Cauer I)

benannt. Dabei haben alle drei Darstellungen gemeinsam, dass sie jeweils aus unendlich vielen Elementen bestehen.

In diesem Abschnitt folgen die mathematischen Beweise für die unterschiedlichen elektrischen Ersatzschaltbilder und deren Identität. Alle beruhen darauf, dass der Tangens hyperbolicus drei Schreibweisen besitzt. Er kann sowohl als zwei unterschiedliche unendliche Summen als auch als Kettenbruch ausgedrückt werden.

3.2.2.1 Reihenstruktur

Der Tangens hyperbolicus kann als eine Reihe geschrieben werden,

$$\tanh(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{z - i \frac{2n+1}{2} \pi} + \frac{1}{z + i \frac{2n+1}{2} \pi} \right). \tag{3.70}$$

Wird diese in die Gleichung für die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir eingesetzt, kann der Ausdruck so formuliert werden, dass die Impedanz einer seriellen Verschaltung von unendlich vielen RC-Gliedern gleicht. Wobei alle Kapazitäten C den gleichen Wert besitzen und eine Vorschrift für die Ohm'schen Widerstände abgeleitet werden kann. Insgesamt sind die unendlich vielen elektrischen Bauteile nur von zwei Parametern abhängig. Der Beweis dieser Gleichheit für den Tangens hyperbolicus erfolgt über den verwandten Tangens und lehnt sich an [68] an.

Satz:

Sei $X = \mathbb{R} \setminus \left\{ n \in \mathbb{Z} : \frac{2n+1}{2} \right\}$, sei

$$f : X \rightarrow \mathbb{R}$$

$$x \mapsto f(x) = \pi \tan(\pi x)$$

und

$$g_N : X \rightarrow \mathbb{R}$$

$$x \mapsto g_N(x) = - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} \right) = - \sum_{n=0}^N \frac{2x}{x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4}},$$

dann ist f der Limes von g_N ,

$$f(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} g_N(x) = g(x). \quad (3.71)$$

Beweis:

Der Beweis verläuft zunächst so, dass vier gemeinsame Eigenschaften der beiden Funktionen f und g bewiesen werden mit Hilfe derer anschließend die Identität bewiesen wird. Diese Vorgehensweise wird auch der *Herglotz-Trick* genannt. Die vier Eigenschaften sind:

1. f und g sind wohldefiniert und stetig auf X
2. f und g sind periodisch mit der Periode 1
3. f und g sind ungerade Funktionen
4. f und g erfüllen die gleiche Funktionalgleichung

1. Wohldefiniert und stetig auf X

Aufgrund der Definitionsmenge X sind f und g_N wohldefiniert und stetig. Die Glieder der Funktionenfolge g_N sind auf X stetig, weil sie jeweils eine aus endlich vielen Summanden von auf X stetigen Funktionen bestehen. Es bleibt zu zeigen, dass auch g auf X stetig ist. Hierzu wird die betrachtete Funktion zunächst zu

$$\tilde{g}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4}} \quad (3.72)$$

vereinfacht. Sei $x \in X$ beliebig, dann gibt es ein $\tilde{N} \in \mathbb{N}$ so, dass

$$(\tilde{N} - 1) + \frac{1}{4} \leq x^2 < \tilde{N} + \frac{1}{4}. \quad (3.73)$$

Aus der Bestimmung von \tilde{N} folgt für jedes $n \geq \tilde{N}$

$$\begin{aligned}
 x^2 &< n + \frac{1}{4} \leq n + \frac{1}{4} + n^2 = \frac{(2n+1)^2}{4} \\
 x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4} &< n + \frac{1}{4} - \frac{(2n+1)^2}{4} \leq 0 \\
 x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4} &< -n^2 \leq 0 \\
 0 &\leq n^2 < \frac{(2n+1)^2}{4} - x^2 \\
 |n^2| &< \left| \frac{(2n+1)^2}{4} - x^2 \right| = \left| x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4} \right| \\
 \frac{1}{\left| x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4} \right|} &< \frac{1}{|n^2|}. \tag{3.74}
 \end{aligned}$$

Diese Abschätzung wird gebraucht um die Stetigkeit von \tilde{g} zu zeigen. Zwar ist jeder Summand von \tilde{g} auf X stetig. Allerdings handelt es sich um unendlich viele Summanden, weshalb die Stetigkeit explizit geprüft werden muss. Die Funktion \tilde{g} kann für jedes x geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
 \tilde{g}(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4}} \\
 &= \sum_{n=0}^{\tilde{N}-1} \frac{1}{x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4}} + \sum_{n=\tilde{N}}^{\infty} \frac{1}{x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4}}. \tag{3.75}
 \end{aligned}$$

Das erste Summenzeichen ist eine endliche Summe von auf X stetigen Funktionen. Nach dem Konvergenzkriterium von Weierstrass ist die zweite Summe gleichmäßig auf X konvergent, da jeder Summand durch (3.74) betragsweise nach oben abgeschätzt werden kann und

$$\sum_{n=\tilde{N}}^{\infty} \left| \frac{1}{x^2 - \frac{(2n+1)^2}{4}} \right| < \sum_{n=\tilde{N}}^{\infty} \frac{1}{n^2} \tag{3.76}$$

die Reihe absolut konvergiert, denn

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}. \tag{3.77}$$

Nach einem Satz in der Analysis ist jede gleichmäßig konvergente Funktionenfolge auf einer Menge auch gleichzeitig stetig auf dieser Menge [69]. Aus diesem Grund ist die Funktion $\tilde{g}(x)$ auf X stetig. Denn die Addition zweier stetiger Funktionen ergibt immer eine stetige Funktion. Schließlich folgt die Stetigkeit von $g(x)$ aus

$$g(x) = -2x\tilde{g}(x) \tag{3.78}$$

dem Produkt zweier stetiger Funktionen.

2. Periodizität

Die Funktionen f und g sind periodisch mit der Periode 1. Beim Tangens ist es offensichtlich, denn der Sinus und Cosinus sind 2π periodisch.

$$\begin{aligned} f(x+1) &= \pi \tan(\pi(x+1)) = \pi \frac{\sin(\pi x + \pi)}{\cos(\pi x + \pi)} = \pi \frac{-\sin(\pi x)}{-\cos(\pi x)} \\ &= \pi \frac{\sin(\pi x)}{\cos(\pi x)} = \pi \tan(\pi x) = f(x). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Für die Funktion g bedeutet die Verschiebung des Arguments um +1 eine Indexverschiebung in der Summe,

$$\begin{aligned} g_N(x+1) &= - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{(x+1) - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{(x+1) + \frac{2n+1}{2}} \right) \\ &= - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n-1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+3}{2}} \right) \\ &= - \left(\frac{1}{x + \frac{1}{2}} + \frac{1}{x - \frac{1}{2}} + \frac{1}{x - \frac{3}{2}} + \dots + \frac{1}{x - \frac{2N-1}{2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{x + \frac{3}{2}} + \frac{1}{x + \frac{5}{2}} + \frac{1}{x + \frac{7}{2}} + \dots + \frac{1}{x + \frac{2N+3}{2}} \right) \\ &= - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} \right) + \frac{1}{x - \frac{2N+1}{2}} - \frac{1}{x + \frac{2N+3}{2}} \\ &= g_N(x) + \frac{2x + 2N + 3 - 2x + 2N + 1}{(2x - (2N + 1))(2x + (2N + 3))} \\ &= g_N(x) - \frac{4(N + 1)}{((2N + 1) - 2x)((2N + 3) + 2x)} \end{aligned} \quad (3.80)$$

und daher

$$\begin{aligned} g(x+1) &= \lim_{N \rightarrow \infty} g_N(x+1) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(g_N(x) - \frac{4(N + 1)}{((2N + 1) - 2x)((2N + 3) + 2x)} \right) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} g_N(x) = g(x). \end{aligned} \quad (3.81)$$

3. Ungerade Funktionen

Die beiden gegebenen Funktionen sind ungerade und somit punktsymmetrisch zum Ursprung. Es ist offensichtlich für die Funktion f , denn der Tangens ist punktsymmetrisch,

$$\begin{aligned} f(-x) &= \pi \tan(-\pi x) = \pi \frac{\sin(-\pi x)}{\cos(-\pi x)} \\ &= \pi \frac{-\sin(\pi x)}{\cos(\pi x)} = -\pi \tan(\pi x) = -f(x). \end{aligned} \quad (3.82)$$

Ebenso ist auch g_N aufgrund der Definition eine ungerade Funktion und deshalb auch g , denn

$$\begin{aligned} g(-x) &= \lim_{N \rightarrow \infty} g_N(-x) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{-x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{-x + \frac{2n+1}{2}} \right) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} - \sum_{n=0}^N \left(-\frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} - \frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} \right) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} \right) \\ &= - \lim_{N \rightarrow \infty} - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} \right) \\ &= - \lim_{N \rightarrow \infty} - \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} \right) = -g(x). \end{aligned} \quad (3.83)$$

4. Erfüllen der gleichen Funktionalgleichung

Auch die Funktionalgleichungen

$$f(x) + f\left(x + \frac{1}{2}\right) = 2f\left(2x + \frac{1}{2}\right) \quad (3.84)$$

$$g(x) + g\left(x + \frac{1}{2}\right) = 2g\left(2x + \frac{1}{2}\right) \quad (3.85)$$

werden erfüllt. Für die Gleichung (3.84) wird ein Additionstheorem des Tangens

$$\tan(x) + \tan(y) = \frac{2 \sin(x+y)}{\cos(x+y) + \cos(x-y)} \quad (3.86)$$

benutzt. Daher gilt

$$\begin{aligned} f(x) + f\left(x + \frac{1}{2}\right) &= \pi \left(\tan(\pi x) + \tan\left(\pi x + \frac{\pi}{2}\right) \right) = \pi \frac{2 \sin\left(2\pi x + \frac{\pi}{2}\right)}{\cos\left(2\pi x + \frac{\pi}{2}\right) + \cos\left(\frac{\pi}{2}\right)} \\ &= 2\pi \frac{\sin\left(\pi\left(2x + \frac{1}{2}\right)\right)}{\cos\left(\pi\left(2x + \frac{1}{2}\right)\right) + 0} = 2\pi \tan\left(\pi\left(2x + \frac{1}{2}\right)\right) = 2f\left(2x + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (3.87)$$

Um die Funktionalgleichung für g zu prüfen, wird zunächst gezeigt, dass g_N eine von der Struktur ähnliche Funktion erfüllt,

$$\begin{aligned}
& g_N(x) + g_N\left(x + \frac{1}{2}\right) \\
&= -\sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{1}{2} - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{1}{2} + \frac{2n+1}{2}} \right) \\
&= -2 \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) - \left(2n + \frac{3}{2}\right)} + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) + \left(2n + \frac{1}{2}\right)} + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) - \left(2n + \frac{1}{2}\right)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) + \left(2n + \frac{3}{2}\right)} \right) \\
&= -2 \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) - \frac{4n+1}{2}} + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) - \frac{4n+3}{2}} + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) + \frac{4n+1}{2}} + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) + \frac{4n+3}{2}} \right) \\
&= -2 \sum_{n=0}^{2N} \left(\frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{\left(2x + \frac{1}{2}\right) + \frac{2n+1}{2}} \right) \\
&= 2g_{2N}\left(2x + \frac{1}{2}\right). \tag{3.88}
\end{aligned}$$

Wird der Limes auf beide Seiten angewendet, folgt auch, dass g der Funktionalgleichung gehorcht,

$$\begin{aligned}
g(x) + g\left(x + \frac{1}{2}\right) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(g_N(x) + g_N\left(x + \frac{1}{2}\right) \right) \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(2g_{2N}\left(2x + \frac{1}{2}\right) \right) = 2g\left(2x + \frac{1}{2}\right). \tag{3.89}
\end{aligned}$$

Im weiteren Verlauf des Beweises wird die Funktion $h := f - g$ definiert. Da f und g die vier Eigenschaften auf X erfüllen, gelten diese Merkmale auch für h auf X . Das Ziel ist es, den Definitionsbereich auf ganz \mathbb{R} auszuweiten. Dafür wird h ohne Beschränkung der Allgemeinheit an einer beliebigen Definitionslücke untersucht. Aus der Periodizität der Funktion h kann dann auf das Verhalten von h an jeder Definitionslücke geschlossen werden. Es wird das Verhalten für $x \rightarrow \frac{1}{2}$ untersucht,

$$\begin{aligned}
\lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} h(x) &= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} (f(x) - g(x)) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \left(f(x) - \lim_{N \rightarrow \infty} g_N(x) \right) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \left(\pi \tan(\pi x) + \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} \right) \right) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \left(\pi \tan(\pi x) + \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{x - \frac{1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{1}{2}} + \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} \right) \right\} \right) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \left(\pi \tan(\pi x) + \frac{1}{x - \frac{1}{2}} \right) + 1 + \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{2n+1}{2}} \right) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \frac{\pi \left(x - \frac{1}{2} \right) \sin(\pi x) + \cos(\pi x)}{\left(x - \frac{1}{2} \right) \cos(\pi x)} + 1 + \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \left(-\frac{1}{n} + \frac{1}{n+1} \right) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \frac{\pi \sin(\pi x) + \pi^2 \left(x - \frac{1}{2} \right) \cos(\pi x) - \pi \sin(\pi x)}{\cos(\pi x) - \pi \left(x - \frac{1}{2} \right) \sin(\pi x)} + 1 + \lim_{N \rightarrow \infty} \left(-1 + \frac{1}{N+1} \right) \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \frac{\pi^2 \left(x - \frac{1}{2} \right) \cos(\pi x)}{\cos(\pi x) - \pi \left(x - \frac{1}{2} \right) \sin(\pi x)} \\
&= \lim_{x \rightarrow \frac{1}{2}} \frac{\pi^2 \cos(\pi x) - \pi^3 \left(x - \frac{1}{2} \right) \sin(\pi x)}{-\pi \sin(\pi x) - \pi \sin(\pi x) - \pi^2 \left(x - \frac{1}{2} \right) \cos(\pi x)} = 0. \tag{3.90}
\end{aligned}$$

Die beiden Limiten können in obiger Rechnung vertauscht werden, da die Funktionenfolge $\{g_N\}_{N \in \mathbb{N}}$ gleichmäßig konvergiert. Schließlich folgt noch die zweifache Anwendung der Regel von de L'Hôpital. Aufgrund des periodischen Verhaltens von h mit der Periode 1, gilt $h\left(\frac{2n+1}{1}\right) = 0$ für alle $n \in \mathbb{Z}$. Somit ist die Funktion h auf ganz \mathbb{R} wohldefiniert, denn an den Definitionslücken von f und g nimmt sie jeweils den Wert 0 an. Da die Funktion h stetig, ungerade und periodisch ist und zusätzlich unendlich viele Nullstellen besitzt, muss die Funktion zwischen zwei Nullstellen ein lokales Extremum annehmen. Sei der Wert des lokalen Maximums $m \in \mathbb{R}$, dann gibt es ein $x_0 \in \mathbb{R}$, sodass

$$h\left(x_0 + \frac{1}{2}\right) = m. \tag{3.91}$$

Aufgrund der vierten Eigenschaft, erfüllt auch h die Funktionalgleichung und es gilt

$$2m = 2h\left(x_0 + \frac{1}{2}\right) = h\left(\frac{x_0}{2}\right) + h\left(\frac{x_0}{2} + \frac{1}{2}\right). \tag{3.92}$$

Da m das lokale Maximum ist, gibt es keinen Funktionswert, der größer ist. Deshalb gibt es zwei weitere Punkte, an denen der Wert des lokalen Maximums angenommen wird,

$$h\left(x_0 + \frac{1}{2}\right) = m = h\left(\frac{x_0}{2} + \frac{1}{2}\right) = h\left(\frac{x_0}{2}\right). \quad (3.93)$$

Bei rekursivem Verwenden der Funktionalgleichung erfolgt im k -ten Schritt

$$m = h\left(\frac{x_0}{2^k} + \frac{1}{2}\right). \quad (3.94)$$

Da die Funktion h auf ganz \mathbb{R} stetig ist, kann der Limes für $k \rightarrow \infty$ gebildet werden und es folgt

$$m = \lim_{k \rightarrow \infty} h\left(\frac{x_0}{2^k} + \frac{1}{2}\right) = h\left(\lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{x_0}{2^k} + \frac{1}{2}\right)\right) = h\left(\frac{1}{2}\right) = 0. \quad (3.95)$$

Somit gilt generell für die Funktion

$$h(x) \leq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}. \quad (3.96)$$

Jedoch ist die Funktion h auch ungerade und deswegen erfüllt sie die Eigenschaft

$$h(-x) = -h(x) \quad (3.97)$$

aus der zusammen mit (3.96) gefolgert wird, dass h die Nullfunktion ist, denn

$$\left. \begin{array}{l} h(x) \leq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} \\ h(-x) \geq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} \Rightarrow h(x) \geq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R} \end{array} \right\} \Rightarrow h(x) = 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}. \quad (3.98)$$

Damit ist bewiesen, dass f und g identische Funktionen sind und somit gilt

$$\pi \tan(\pi x) = - \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{x - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{x + \frac{2n+1}{2}} \right). \quad (3.99)$$

Zwischen dem Tangens und dem hyperbolischen Tangens gilt für alle $z \in X_{\mathbb{C}} = \mathbb{C} \setminus \left\{ n \in \mathbb{Z} : \frac{2n+1}{2} \right\}$ der Zusammenhang

$$\tanh(z) = \frac{\sinh(z)}{\cosh(z)} = \frac{\frac{1}{2}(e^z - e^{-z})}{\frac{1}{2}(e^z + e^{-z})} = i \frac{\frac{1}{2i}(e^{-i(iz)} - e^{i(iz)})}{\frac{1}{2}(e^{-i(iz)} + e^{i(iz)})}} = -i \frac{\sin(iz)}{\cos(iz)} = -i \tan(iz), \quad (3.100)$$

woraus die Behauptung (3.70) abgeleitet wird,

$$\begin{aligned} \tanh(z) &= -i \tan(iz) = -i \left(-\frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{\frac{iz}{\pi} - \frac{2n+1}{2}} + \frac{1}{\frac{iz}{\pi} + \frac{2n+1}{2}} \right) \right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{z + i \frac{2n+1}{2} \pi} + \frac{1}{z - i \frac{2n+1}{2} \pi} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{2z}{z^2 + \frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2} \right). \end{aligned} \quad (3.101)$$

q. e. d.

Schließlich ist die Warburg-Impedanz mit endlicher Diffusionsschicht und idealem Reservoir von Gleichung (3.41) in der Summenschreibweise

$$\begin{aligned}
Z_{\text{id}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \\
&= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\sqrt{i\omega\tau}}{i\omega\tau + \frac{(2n+1)^2}{4}\pi^2} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8Z_0}{4i\omega\tau + (2n+1)^2\pi^2} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2}}{1 + i\omega \frac{4\tau}{(2n+1)^2\pi^2}} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2}}{1 + i\omega \frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2} \cdot \frac{\tau}{2Z_0}} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R_n}{1 + i\omega R_n C} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{R_n} + i\omega C \right)^{-1} \tag{3.102}
\end{aligned}$$

mit

$$R_n = \frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2} \quad \forall n \in \mathbb{N} \tag{3.103}$$

$$C = \frac{\tau}{2Z_0}. \tag{3.104}$$

Die definierten Größen tragen die Einheiten Ohm und Farad und verkörpern Ohm'sche Widerstände beziehungsweise eine Kapazität. Der Bruch in (3.102) bildet die Impedanz eines RC-Gliedes ab, während die unendliche Summe gemäß der Kirchhoff'schen Regeln eine serielle Verschaltung der RC-Glieder ausdrückt. Somit ist die Warburg-Impedanz einer endlichen Diffusionsschicht mit idealem Reservoir eine serielle Verschaltung von unendlich vielen RC-Gliedern, vgl. Abbildung 3.4.

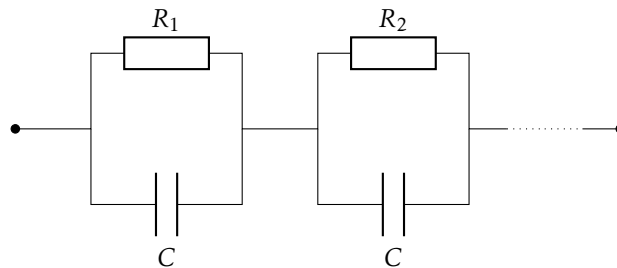


Abbildung 3.4: Die Warburg-Impedanz in der Reihenstruktur.

Die serielle Verschaltung gibt dieser Art der Darstellung den Namen Reihenstruktur. Zur Bestimmung der unendlich vielen elektrischen Bauelemente sind jedoch nur zwei charakteristische Größen, Z_0 und τ , nötig. Diese Eigenschaft ist so nicht zu erwarten und erleichtert die weitere Handhabung.

Da die Ohm'schen Widerstände in der Warburg-Impedanz aufgrund von (3.103) mit zunehmendem n kleiner werden, kann der Effekt der Diffusion in einer endlichen Diffusionsschicht mit angrenzendem idealem Reservoir zeitlich begrenzt werden. Die Zeitkonstanten berechnen sich zu

$$\tau_n = R_n C = \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \frac{\tau}{2Z_0} = \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \frac{\tau}{2} \quad (3.105)$$

wobei sich die Summe über alle Zeitkonstanten zu

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \frac{\tau}{2} = \frac{\tau}{2} \quad (3.106)$$

addiert. Hierbei wird die Endlichkeit der Summe über $\frac{1}{n^2}$ verwendet,

$$\frac{\pi^2}{6} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n-1)^2} + \frac{1}{(2n)^2} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \right) \frac{\pi^2}{6}. \quad (3.107)$$

Ein Vergleich mit der Definition des Diffusionskoeffizienten $D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}$ (3.39) und der Definition von $\tau = \frac{l^2}{D}$ (3.35) zeigt, dass (3.106) die mittlere Zeit ist, die ein Teilchen zum Durchqueren der Diffusionsschicht mit der Länge l benötigt, denn $D = \frac{l^2}{2 \cdot \frac{\tau}{2}}$. Somit stellt die Warburg-Impedanz Z_{id} ein dynamisches Bauteil im elektrischen Schaltkreis dar, das rein statistisch eine homogene Verteilung der Teilchen in der Diffusionsschicht in der Zeit τ ermöglicht.

Die Summenschreibweise der Impedanz erlaubt es auch den Real- und den Imaginärteil explizit anzugeben,

$$\begin{aligned} Z_{id}(\omega) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8Z_0}{4i\omega\tau + (2n+1)^2 \pi^2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8Z_0 \left(-4i\omega\tau + (2n+1)^2 \pi^2 \right)}{\left(4i\omega\tau + (2n+1)^2 \pi^2 \right) \left(-4i\omega\tau + (2n+1)^2 \pi^2 \right)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{8(2n+1)^2 \pi^2}{(2n+1)^4 \pi^4 + (4\omega\tau)^2} - i \frac{32\omega\tau}{(2n+1)^4 \pi^4 + (4\omega\tau)^2} \right) Z_0. \end{aligned} \quad (3.108)$$

Durch Vergleich mit (3.50) und (3.51) gilt somit,

$$\operatorname{Re}[Z_{id}(\omega)] = \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} = Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8(2n+1)^2 \pi^2}{(2n+1)^4 \pi^4 + 4(\sqrt{2\omega\tau})^4} \quad (3.109)$$

$$\operatorname{Im}[Z_{id}(\omega)] = -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} = -Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{16(\sqrt{2\omega\tau})^2}{(2n+1)^4 \pi^4 + 4(\sqrt{2\omega\tau})^4}. \quad (3.110)$$

3.2.2.2 Leiterstruktur

Zudem kann der Kehrwert der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir als Reihe entwickelt werden. Hierfür wird zunächst die Reihe des Cotangens hyperbolicus benötigt. Sie kann von der des Cotangens abgeleitet werden, die Aigner in [68] beweist,

$$\cot(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{x + n\pi}. \quad (3.111)$$

Da der Cotangens hyperbolicus und der Cotangens durch

$$\coth(z) = \frac{\cosh(z)}{\sinh(z)} = \frac{\frac{1}{2}(e^z + e^{-z})}{\frac{1}{2}(e^z - e^{-z})} = \frac{\frac{1}{2}(e^{-i(iz)} + e^{i(iz)})}{\frac{i}{2}(e^{-i(iz)} - e^{i(iz)})} = \frac{\cos(iz)}{-i \sin(iz)} = i \cot(iz) \quad (3.112)$$

verknüpft sind, folgt somit der Cotangens hyperbolicus als Reihe,

$$\coth(z) = i \cot(iz) = i \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{iz + n\pi} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{z + in\pi}, \quad (3.113)$$

für alle $z \in \mathbb{C} \setminus \{in\pi, n \in \mathbb{Z}\}$. Mit dem Kehrbruch von $Z_{\text{id}}(\omega)$ folgt somit,

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_{\text{id}}(\omega)} &= \frac{\sqrt{i\omega\tau}}{Z_0} \coth(\sqrt{i\omega\tau}) \\ &= \frac{\sqrt{i\omega\tau}}{Z_0} \left(\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} - in\pi} + \frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} + in\pi} \right) \right) \\ &= \frac{1}{Z_0} \left(1 + \sqrt{i\omega\tau} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\sqrt{i\omega\tau}}{(i\omega\tau) + n^2\pi^2} \right) \\ &= \frac{1}{Z_0} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{n^2\pi^2}{2(i\omega\tau)}} \right) \\ &= \frac{1}{Z_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{Z_0}{2} + \frac{n^2\pi^2}{2(i\omega\tau)} Z_0} \\ &= \frac{1}{Z_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{Z_0}{2} + \frac{1}{i\omega \frac{2\tau}{n^2\pi^2 Z_0}}}. \end{aligned} \quad (3.114)$$

Dieser Ausdruck zeigt, dass die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir ebenso als eine Parallelverschaltung dargestellt werden kann. Hierbei ist ein Strang ein einzelner Ohm'scher Widerstand, während alle anderen aus einer seriellen Verschaltung eines Ohm'schen Widerstandes mit einem Kondensatoren bestehen. Dabei können die einzelnen Elemente nur durch die beiden Materialkonstanten Z_0 und τ bestimmt werden. In umgeschriebener Form lautet obige Gleichung

$$\frac{1}{Z_{\text{id}}(\omega)} = \frac{1}{R_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{R_n + \frac{1}{i\omega C_n}}, \quad (3.115)$$

wobei

$$\begin{aligned}
 R_0 &= Z_0 \\
 R_n &= \frac{Z_0}{2} \\
 C_n &= \frac{2\tau}{n^2\pi^2 Z_0}
 \end{aligned}
 \tag{3.116}$$

für $n \geq 1$ gilt. Das zugehörige elektrische Ersatzschaltbild ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

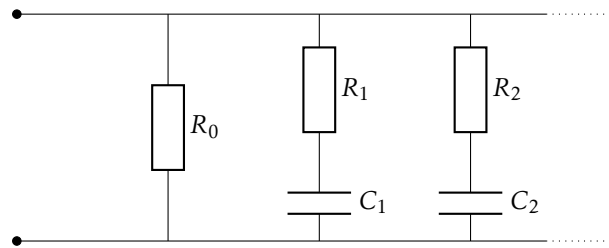


Abbildung 3.5: Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Leiterstruktur.

3.2.2.3 Treppenstruktur

Neben der Reihenschreibweise kann der Tangens hyperbolicus auch eindeutig als Kettenbruch geschrieben werden. Bereits 1768 entdeckte Johann Heinrich Lambert diese Schreibweise für den Tangens [70]. Nachfolgend wird der Kettenbruch des Tangens hyperbolicus berechnet. Hierzu wird die Gleichheit

$$\frac{a+b}{c+d} = \frac{\frac{a(c+d)}{c} + b - \frac{ad}{c}}{c+d} = \frac{a}{c} + \frac{b - \frac{ad}{c}}{c+d}
 \tag{3.117}$$

für die vier Variablen $a, b, c, d \in \mathbb{R}$, wobei $c, c+d \neq 0$ und die Reihenschreibweise des Sinus hyperbolicus (3.47) und des Cosinus hyperbolicus (3.48) genutzt,

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!}} = \frac{1}{\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \right) : \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right)}.
 \tag{3.118}$$

Mit Hilfe von (3.117) folgt aus dem Nenner,

$$\begin{aligned}
& \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \right) : \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \\
&= \frac{1}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} - \frac{1}{x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) : \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \\
&= \frac{1}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)x^{2n}}{(2n+1)!} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n+1)!} \right) : \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \\
&= \frac{1}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1-1}{(2n+1)!} x^{2n} \right) : \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \\
&= \frac{1}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) : \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \\
&= \frac{1}{x} + \frac{1}{\left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) : \left(\frac{2}{3!} x^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right)}. \tag{3.119}
\end{aligned}$$

Der Nenner des zweiten Summanden kann ebenfalls umformuliert werden zu

$$\begin{aligned}
& \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) : \left(\frac{2}{3!} x^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3!}{2x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} - \frac{3!}{2x} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3!(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n+1)!} - \frac{3!(n+1)}{(2n+3)!} \right] x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+3)(2n+2) - 3!(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+3)(2n+2) - 3(2n+2)}{(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)(2n+2)}{(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{3}{x} + \frac{1}{\left(\frac{2}{3!x} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n} \right) : \left(\frac{8}{5!x} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n+1} \right)}. \tag{3.120}
\end{aligned}$$

Ebenso wird erneut der Nenner des zweiten Summanden zu

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{2}{3!}x^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!}x^{2n} \right) : \left(\frac{8}{5!}x^3 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{2}{3!} \cdot \frac{5!}{8x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!}x^{2n} - \frac{2}{3!} \cdot \frac{5!}{8x} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \left[\frac{2n}{(2n+1)!} - \frac{5 \cdot 2^2 n(n+1)}{(2n+3)!} \right] x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \left[\frac{(2n)(2n+2)(2n+3)}{(2n+3)!} - \frac{5 \cdot 4 \cdot n(n+1)}{(2n+3)!} \right] x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{(2n+3) \cdot 4n(n+1) - 5 \cdot 4 \cdot n(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{(2n-2) \cdot 4n(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 (n-1) \cdot n \cdot (n+1)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n \cdot (n+1) \cdot (n+2)}{(2n+5)!} x^{2n+2} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{5}{x} + \frac{1}{\left(\frac{8}{5!}x^3 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^2 n(n+1)}{(2n+3)!}x^{2n+1} \right) : \left(\frac{48}{7!}x^4 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n \cdot (n+1) \cdot (n+2)}{(2n+5)!}x^{2n+2} \right)} \tag{3.121}
\end{aligned}$$

berechnet.

Für die weitere Berechnung wird nun die Gültigkeit des verallgemeinerten Ausdrucks

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k,n} x^{2n+k-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \\ &= \frac{2k+3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+2,n} x^{2n+(k+2)-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \end{aligned} \quad (3.122)$$

mit

$$a_{k,n} = \frac{2^k \prod_{l=1}^k (n+l-1)}{(2n+2k-1)!} = \frac{2^k (n+k-1)!}{(2n+2k-1)! (n-1)!} \quad (3.123)$$

gezeigt. Der Vorfaktor folgt aus den Rechnungen (3.120) und (3.121) für $k = 0$ bzw. $k = 1$. Hierzu wird

$$\begin{aligned} \frac{a_{k,1}}{a_{k+1,1}} &= \frac{\frac{2^k k!}{(2k+1)!}}{\frac{2^{k+1} (k+1)!}{(2k+3)!}} = \frac{2^k k! (2k+3)!}{(2k+1)! 2^{k+1} (k+1)!} \\ &= \frac{(2k+3)!}{2 (k+1) (2k+1)!} = \frac{(2k+3)!}{(2k+2) (2k+1)!} = 2k+3 \end{aligned} \quad (3.124)$$

sowie

$$\begin{aligned} a_{k,n} - \frac{a_{k,1}}{a_{k+1,1}} a_{k+1,n} &= a_{k,n} - (2k+3) a_{k+1,n} \\ &= \frac{2^k (n+k-1)!}{(2n+2k-1)! (n-1)!} - (2k+3) \frac{2^{k+1} (n+k)!}{(2n+2k+1)! (n-1)!} \\ &= \frac{2^k (2n+2k) (2n+2k+1) (n+k-1)!}{(2n+2k+1)! (n-1)!} - \frac{2^{k+1} (2k+3) (n+k)!}{(2n+2k+1)! (n-1)!} \\ &= \frac{2^{k+1} (n+k)! [2n+2k+1-2k-3]}{(2n+2k+1)! (n-1)!} \\ &= \frac{2^{k+2} (n+k)! (n-1)}{(2n+2k+1)! (n-1)!} \\ &= \frac{2^{k+2} (n+k)!}{(2n+2k+1)! (n-2)!} \\ &= \frac{2^{k+2} ((n-1) + (k+2) - 1)!}{(2(n-1) + 2(k+2) - 1)! ((n-1) - 1)!} = a_{k+2,n-1}, \end{aligned} \quad (3.125)$$

die für alle $k \in \mathbb{N}$ und für $n \geq 1$ gelten, benötigt.

Schließlich kann (3.122) berechnet werden,

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k,n} x^{2n+k-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \\
&= \left(a_{k,1} x^{k+1} + \sum_{n=2}^{\infty} a_{k,n} x^{2n+k-1} \right) : \left(a_{k+1,1} x^{k+2} + \sum_{n=2}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \\
&= \frac{a_{k,1}}{a_{k+1,1} x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \left[a_{k,n} - \frac{a_{k,1}}{a_{k+1,1}} a_{k+1,n} \right] x^{2n+k-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \\
&= \frac{2k+3}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} [a_{k,n} - (2k+3) a_{k+1,n}] x^{2n+k-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \\
&= \frac{2k+3}{x} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} a_{k+2,n-1} x^{2n+k-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right) \\
&= \frac{2k+3}{x} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+2,n} x^{2n+(k+2)-1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{k+1,n} x^{2n+(k+1)-1} \right). \tag{3.126}
\end{aligned}$$

Diese Rechnung wurde bereits in (3.120) für $k = 0$ und in (3.121) für $k = 1$ durchgeführt und ist für alle $k \in \mathbb{N}$ gültig. Daher kann mit (3.119) und (3.126) der Tangens hyperbolicus ebenfalls als Kettenbruch

$$\begin{aligned}
\tanh(x) &= \frac{1}{\frac{1}{x} + \frac{1}{\frac{3}{x} + \frac{1}{\frac{5}{x} + \frac{1}{\frac{7}{x} + \frac{1}{\frac{9}{x} + \dots}}}}} \tag{3.127}
\end{aligned}$$

geschrieben werden. Ein zusätzlicher Vorfaktor $a \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$ verändert dies zu

$$\begin{aligned}
a \tanh(x) &= \frac{1}{\frac{1}{ax} + \frac{1}{\frac{3a}{x} + \frac{1}{\frac{5}{ax} + \frac{1}{\frac{7a}{x} + \frac{1}{\frac{9}{ax} + \dots}}}}} \tag{3.128}
\end{aligned}$$

Damit gilt für die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{id}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{Z_0} + \frac{1}{3Z_0 + \frac{1}{i\omega\tau + \frac{1}{Z_0 + \frac{1}{7Z_0 + \frac{1}{i\omega\tau + \frac{1}{9Z_0 + \dots}}}}}}} \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{Z_0} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega\frac{\tau}{3Z_0}} + \frac{1}{\frac{Z_0}{5} + \frac{1}{i\omega\frac{\tau}{7Z_0} + \frac{1}{\frac{Z_0}{9} + \dots}}}}}}. \tag{3.129}
 \end{aligned}$$

Durch den Vergleich mit der allgemeinen Notation eines Kettenbruches

$$z = \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \frac{1}{a_3 + \frac{1}{a_5 + \frac{1}{a_6 + \dots}}}}}, \tag{3.130}$$

folgt für die einzelnen Parameter

$$a_{2n-1} = \frac{4n-3}{Z_0} \tag{3.131}$$

$$a_{2n} = \frac{(4n-1)Z_0}{i\omega\tau} \tag{3.132}$$

für $n \geq 1$. Daher hat die Teilfolge mit den ungeraden Indizes die Einheit $\frac{1}{\Omega}$ während die Teilfolge mit geraden Indizes die Einheit Ω trägt. Aufgrund der Struktur können die beiden Teilfolgen mit einem Ohm'schen Widerstand bzw. mit der Impedanz eines Kondensators identifiziert werden,

$$a_{2n-1} = \frac{1}{R_n} \text{ mit } R_n = \frac{Z_0}{4n-3} \tag{3.133}$$

$$a_{2n} = \frac{1}{i\omega C_n} \text{ mit } C_n = \frac{\tau}{(4n-1)Z_0}. \tag{3.134}$$

Folglich ist die Impedanz

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{id}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_1} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_2} + \frac{1}{\frac{1}{R_3} + \dots}}}}}
 \end{aligned} \tag{3.135}$$

Die unendlich vielen elektrischen Elemente sind, wie schon in der Reihen- und der Treppenstruktur, nur von den beiden charakteristischen Größen Z_0 und τ abhängig. Das zugehörige elektrische Schaltbild wird in Abbildung 3.6 dargestellt, das aufgrund seiner Form den Namen Treppenstruktur trägt.

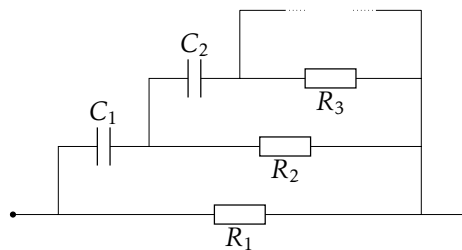


Abbildung 3.6: Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Treppenstruktur.

Die Abbildung 3.7 zeigt die gleiche Impedanz in einer übersichtlicheren Darstellung,

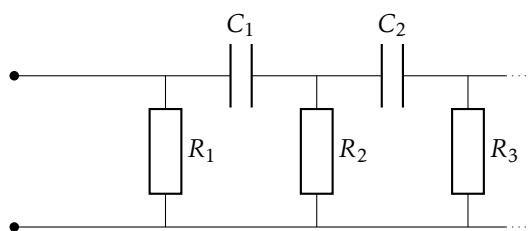


Abbildung 3.7: Umgeformter elektrischer Schaltplan der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Treppenstruktur.

3.2.3 Approximation mit endlich vielen Elementen

Der vorhergehende Abschnitt zeigt die detaillierte Herleitungen der drei unterschiedlichen elektrischen Ersatzschaltbilder der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir mit unendlich vielen Elementen. Um den Rechenaufwand in der Anwendung gering zu halten, werden nachfolgend zu den Ersatzschaltbildern Approximationen und deren Abweichungen von der Warburg-Impedanz diskutiert und verglichen.

3.2.3.1 Reihenstruktur

Die Approximation der Reihenstruktur erfolgt durch den Abbruch der Reihe nach N RC-Gliedern. Um zu garantieren, dass für $\omega = 0$ die Impedanz trotzdem den Wert Z_0 annimmt, wird ein weiterer Ohm'scher Widerstand $\tilde{R}_{id, N}$ der Größe

$$\tilde{R}_{id, N} = \sum_{n=N}^{\infty} \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2} = \frac{8Z_0}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{8} - \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{(2n+1)^2} \right) \quad (3.136)$$

in Serie dazu geschaltet. Die Approximation basierend auf der Reihenstruktur lautet daher

$$\tilde{Z}_{id, Reihe, N}(\omega) = \tilde{R}_{id, N} + \sum_{n=0}^{N-1} \frac{R_n}{1 + i\omega R_n C_n} \quad (3.137)$$

mit

$$R_n = \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} Z_0 \quad (3.138)$$

$$C_n = \frac{\tau}{2Z_0} \quad (3.139)$$

für $0 \leq n \leq N-1$. Das elektrische Schaltbild ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

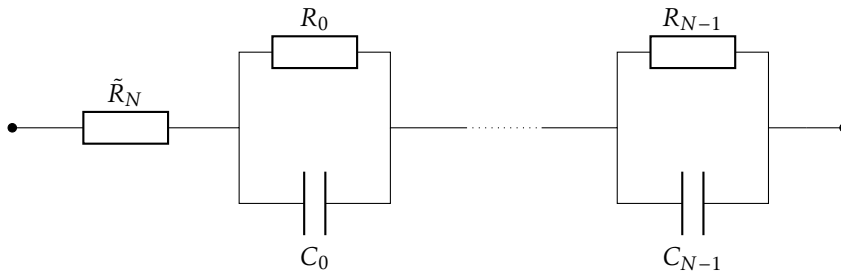


Abbildung 3.8: Approximation der Warburg-Impedanz mittels der Reihenstruktur.

Im Nyquist-Diagramm beginnt der Graph von $\tilde{Z}_{id, Reihe, N}(\omega)$ für $\omega = 0$ bei Z_0 und überdeckt für kleine Frequenzen die Warburg-Impedanz vollständig. Mit zunehmendem ω steigt die Abweichung und für $\omega \rightarrow \infty$ endet der Graph im Punkt $(\tilde{R}_N; 0)$. Die Abbildung 3.9 (a) zeigt den Vergleich der Approximation basierend auf der Reihenstruktur mit der Warburg-Impedanz im Nyquist-Diagramm für verschiedene N . Anhand der markierten Frequenzpunkte sind die Abweichungen der Impedanzen untereinander ersichtlich. Zusätzlich wird in Abbildung 3.9 (b) $|\tilde{Z}_{id, Reihe, N}(\omega) - Z_{id}(\omega)|$ dargestellt. Generell konvergiert der Betrag der Abweichung gegen das zugehörige $\tilde{R}_{id, N}$, das mit zunehmendem N abnimmt.

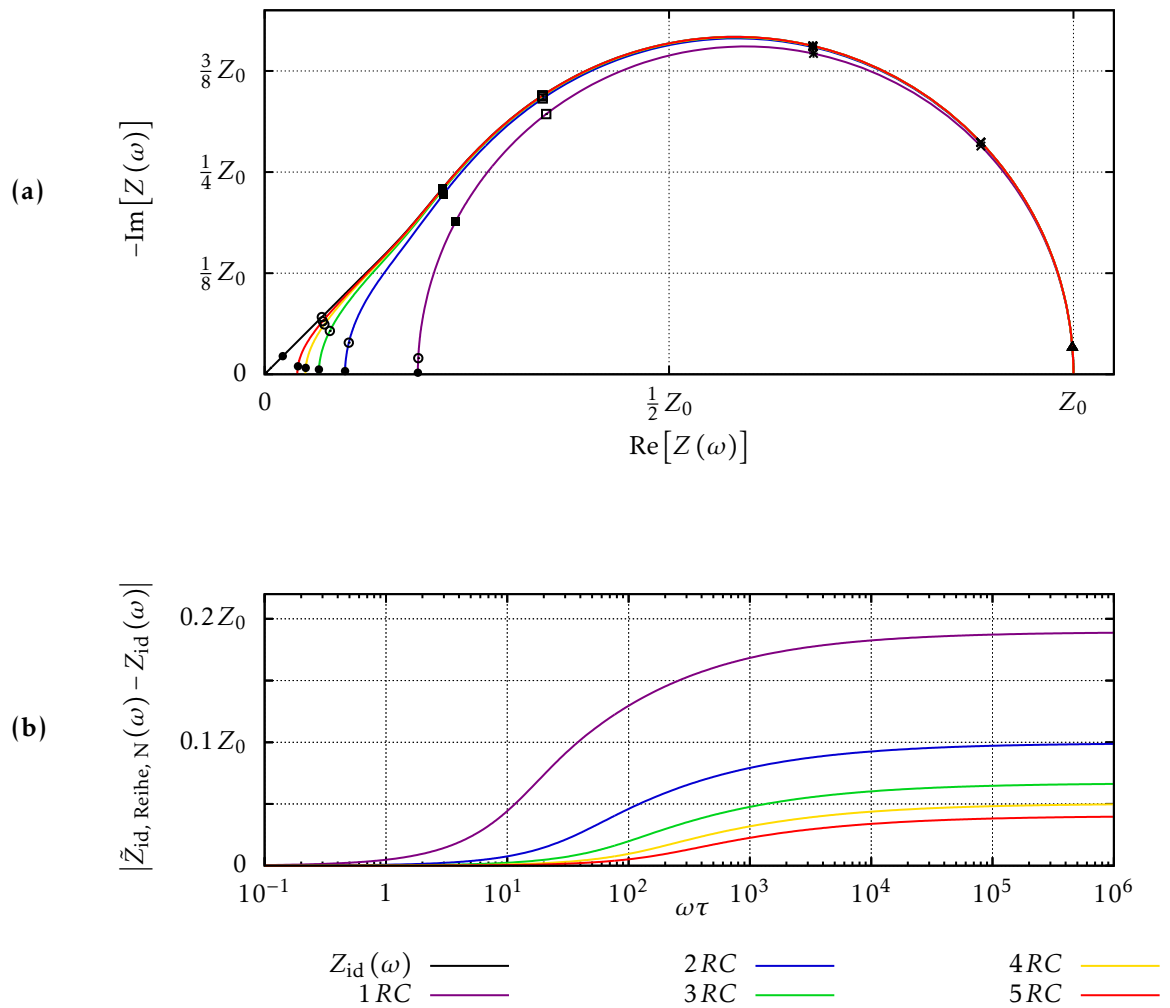


Abbildung 3.9: (a) Nyquist-Diagramm der Approximationen $\tilde{Z}_{id, Reihe, N}(\omega)$ mittels Reihenstruktur. Die markierten Punkte besitzen von rechts nach links die Werte $\omega\tau = \{0.1, 1, 2, 5, 10, 100, 1000\}$.

(b) Der Betrag der Abweichung $|\tilde{Z}_{id, Reihe, N}(\omega) - Z_{id}(\omega)|$ von der Warburg-Impedanz.

3.2.3.2 Leiterstruktur

Bei der Approximation der Warburg-Impedanz mit Hilfe der Leiterstruktur wird ein paralleler Strang so gewählt, dass dieser nur einen Kondensator enthält. Somit ist sichergestellt, dass die Impedanz für $\omega \rightarrow \infty$ gegen 0 konvergiert. Das elektrische Schaltbild wird daher wie in Abbildung 3.10 gewählt.

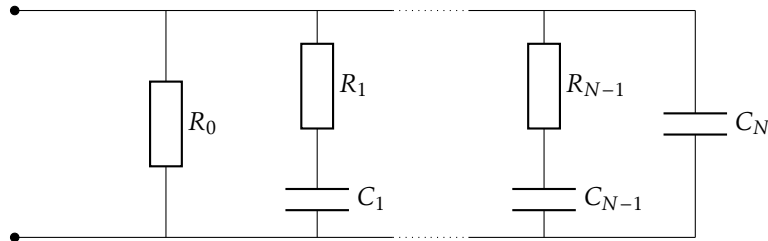


Abbildung 3.10: Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir durch der Leiterstruktur.

Deshalb ergibt sich für die Impedanz

$$\frac{1}{\tilde{Z}_{\text{id, Leiter, N}}(\omega)} = \frac{1}{R_0} + \sum_{n=1}^{N-1} \frac{1}{R_n + \frac{1}{i\omega C_n}} + i\omega C_N \quad (3.140)$$

mit

$$\begin{aligned} R_0 &= Z_0 \\ R_n &= \frac{Z_0}{2} \\ C_n &= \frac{2\tau}{n^2\pi^2 Z_0} \end{aligned} \quad (3.141)$$

für $1 \leq n \leq N$. Die Abbildung 3.11 (a) zeigt, dass der Realteil der approximierenden Impedanz alle Werte von 0 bis Z_0 annimmt und die Warburg-Impedanz für kleine Frequenzen sehr gut annähert. Auch hier wird die Abweichung für große Frequenzen kleiner, je größer N ist. In Abbildung 3.11 (b) ist der Fehler für unterschiedliche N dargestellt.

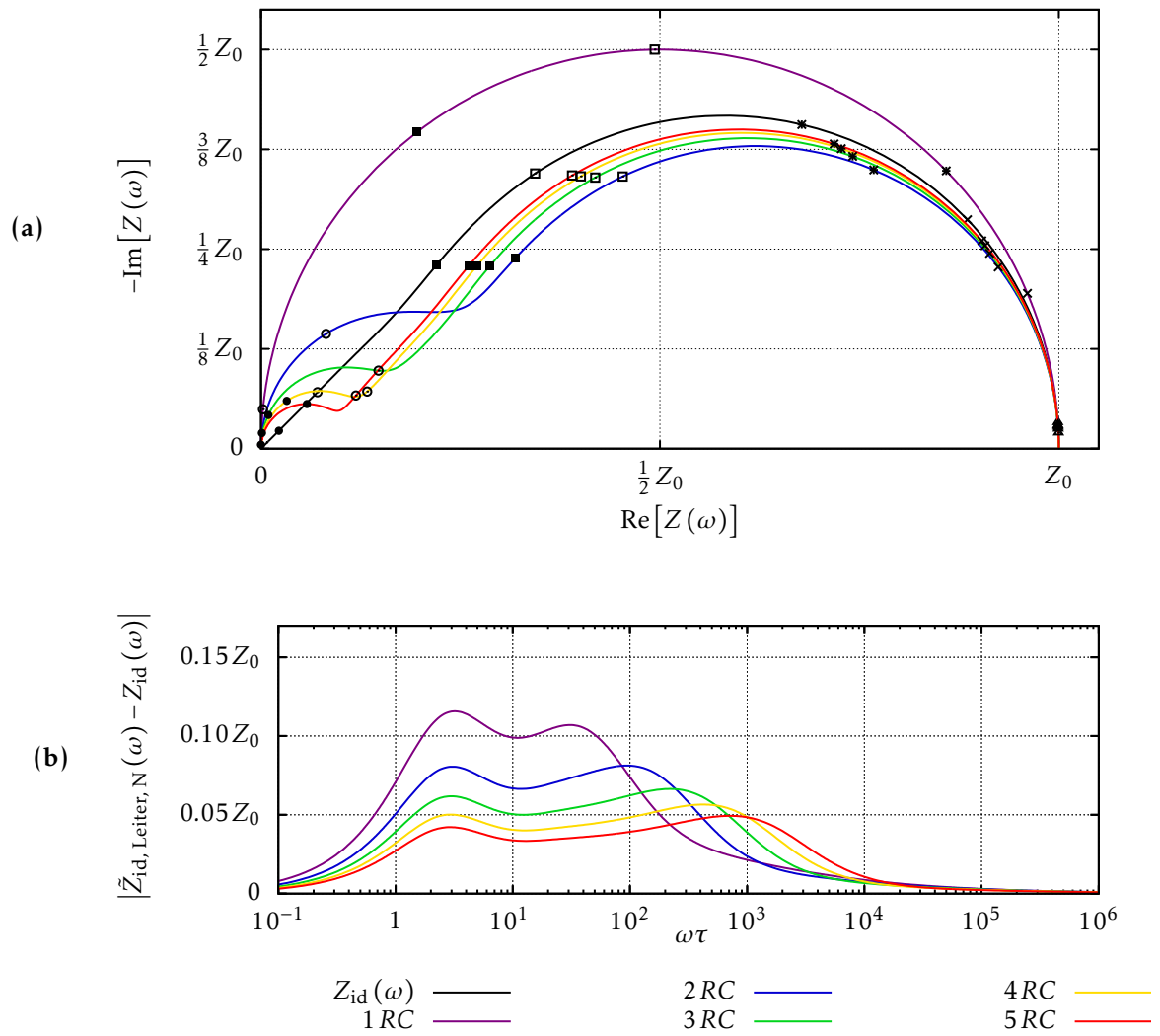


Abbildung 3.11: (a) Nyquist-Diagramm der Approximationen $\tilde{Z}_{id, Leiter, N}(\omega)$ mittels Leiterstruktur. Die markierten Punkte besitzen von rechts nach links die Werte $\omega\tau = \{0.1, 1, 2, 5, 10, 100, 1000\}$.
 (b) Der Betrag der Abweichung $|\tilde{Z}_{id, Leiter, N}(\omega) - Z_{id}(\omega)|$ von der Warburg-Impedanz.

3.2.3.3 Treppenstruktur

Der Abbruch der Treppenstruktur erfolgt so, dass die Impedanz für $\omega \rightarrow \infty$ gegen den Koordinatenursprung konvergiert. Deshalb wird das elektrische Schaltbild so gewählt, dass ein Strang nur aus seriell verschalteten Kondensatoren besteht, deren Gesamtimpedanz bei hohen Frequenzen gegen 0 geht, vgl. Abbildung 3.12 und 3.13.

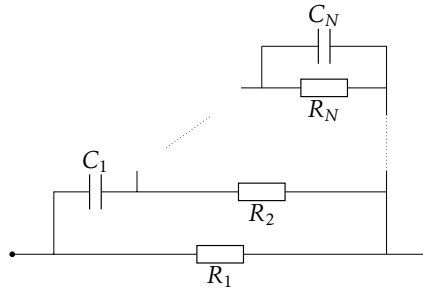


Abbildung 3.12: Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir durch die Treppenstruktur.

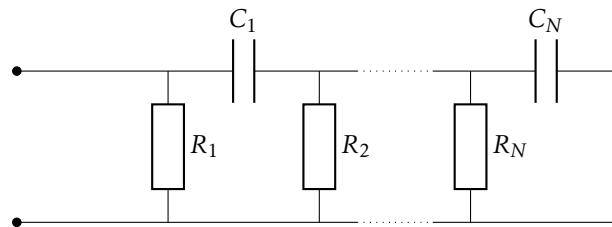


Abbildung 3.13: Umgeformtes elektrisches Schaltbild zur Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir in Treppenstruktur.

Die zugehörige Impedanz lautet:

$$\tilde{Z}_{\text{id, Treppe, } N}(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_1} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{1}{\ddots + \frac{1}{\frac{1}{R_N} + i\omega C_N}}}}}. \quad (3.142)$$

mit $1 \leq n \leq N$ und

$$R_n = \frac{Z_0}{4n-3} \quad (3.143)$$

$$C_n = \frac{\tau}{(4n-1)Z_0}. \quad (3.144)$$

In Abbildung 3.14 (a) und (b) sind das Nyquist-Diagramm mit Frequenzpunkten und die absolute Abweichung zur Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir für unterschiedliche N dargestellt. Aufgrund der Wahl der Approximation $\tilde{Z}_{\text{id, Treppe, } N}(\omega)$ beginnt die Kurve im Nyquist-Diagramm bei $(Z_0; 0)$ und endet im Koordinatenursprung. Dabei wird die Kurve am Koordinatenursprung deutlich durch das $R_N C_N$ -Glied beeinflusst.

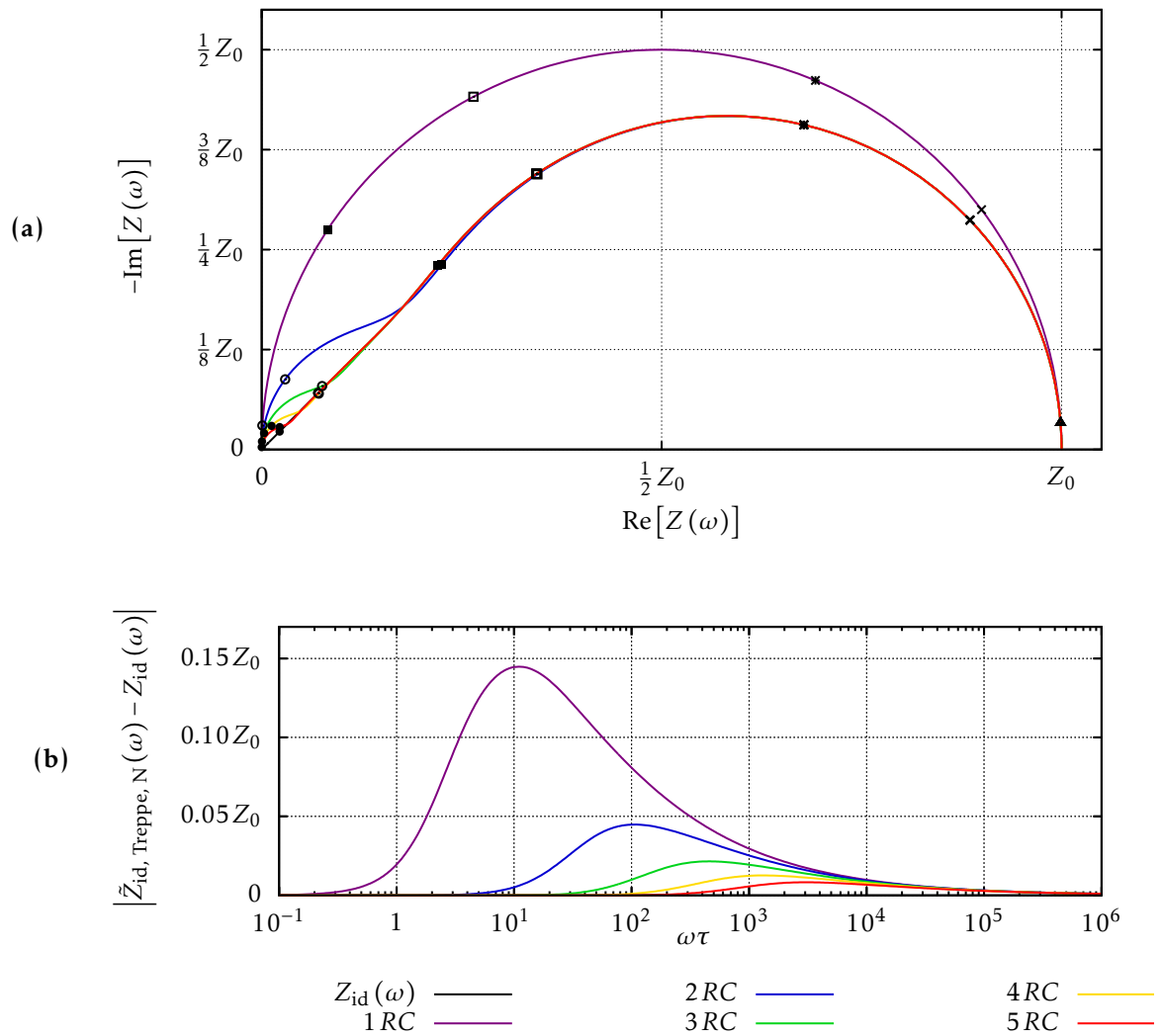


Abbildung 3.14: (a) Nyquist-Diagramm der Approximationen $\tilde{Z}_{id, \text{Treppe}, N}(\omega)$ mittels Treppenstruktur. Die markierten Punkte besitzen von rechts nach links die Werte $\omega\tau = \{0.1, 1, 2, 5, 10, 100, 1000\}$.

(b) Der Betrag der Abweichung $|\tilde{Z}_{id, \text{Treppe}, N}(\omega) - Z_{id}(\omega)|$ von der Warburg-Impedanz.

3.2.3.4 Vergleich der unterschiedlichen Ansätze zur Approximation

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Approximationsansätze der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir mit der gleichen Anzahl an elektrischen Bauteilen verglichen. Dabei wird die Verschiebung \tilde{R}_N in der Reihenstruktur nicht als neues Bauteil gewertet, da sie aus den verwendeten Ohm'schen Widerständen berechnet werden kann. Generell ist auffällig, dass die Zeitkonstanten aller drei Strukturen mit dem Faktor $\frac{1}{n^2}$ gegen 0 konvergieren. Der Grund hierfür ist die zweifache Ortsableitung der Konzentration im Fick'schen Gesetz in (3.11) und der daraus resultierende Tangens hyperbolicus in der Impedanz. Die Kehrwerte der Pole des Tangens hyperbolicus $z_n = i \frac{2n+1}{2} \pi$ mit $n \in \mathbb{Z}$ ergeben in ihrer Addition für $\pm n$ die Größenordnung $\frac{1}{n^2}$.

In Abbildung 3.15 sind die Nyquist-Diagramme für $N = 2$ und die zugehörigen Abweichungen dargestellt. Die Reihenstruktur zeigt für große $\omega\tau$ immer die größte Abweichung, da sie den Koordinatenursprung nicht erreicht. Die Treppen- und Leiterstruktur decken den gesamten Realteil von 0 bis Z_0 ab. Dabei nähert sich die Leiterstruktur langsam von innen an die Warburg-Impedanz an, während die Treppenstruktur nur für sehr große Frequenzen abweicht. Die Leiterstruktur konvergiert im mittleren Frequenzbereich sehr langsam. Hier stimmt zwar der imaginäre Anteil bereits ab $N = 3$ mit einem maximalen Fehler von 1 % überein. Allerdings nimmt der gesamte Ohm'sche Anteil durch die parallele Verknüpfung von identischen Ohm'schen Widerständen nur sehr langsam ab.

Demzufolge wird eine Approximation der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir durch die Treppenstruktur mit $N = 4$ empfohlen, um die Diffusion mit einem Fehler von weniger als $10^{-2} Z_0$ bzw. 1 % abzubilden.

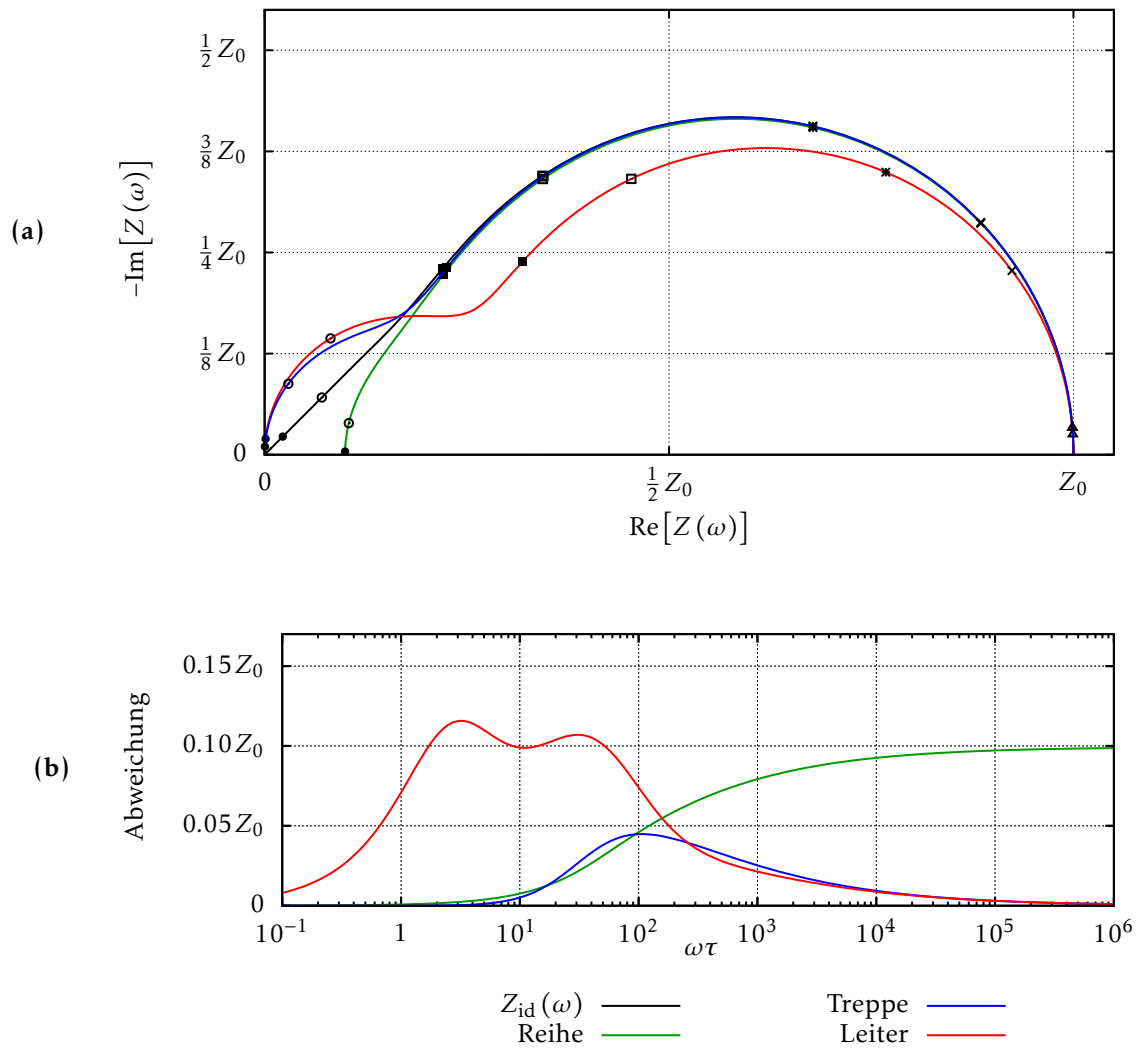


Abbildung 3.15: (a) Vergleich der Nyquist-Diagramme der verschiedenen Approximationen $\tilde{Z}_{id, Reihe, 2}(\omega)$, $\tilde{Z}_{id, Treppe, 2}(\omega)$ und $\tilde{Z}_{id, Leiter, 2}(\omega)$. Die markierten Punkte besitzen von rechts nach links die Werte $\omega\tau = \{0.1, 1, 2, 5, 10, 100, 1000\}$.
 (b) Betrag der einzelnen Abweichungen von der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir.

3.2.4 Verhalten im Zeitbereich

In der Anwendung wird der Einfluss der Diffusion auch im Zeitbereich genutzt um zum Beispiel die Reaktion einer Zelle auf einen Stromsprung zu analysieren. Aus diesem Grund wird die aus (2.6) bekannte inverse Laplace-Transformation genutzt, um die komplexe Funktion $Z_{id}(\omega)$ aus (3.41) in eine zeitliche, reelle Darstellung umzuwandeln. Zudem wird die komplexe Variable $z = \sigma + i\omega \in \mathbb{C}$ wieder eingeführt. Die zu transformierende Funktion lautet vereinfacht

$$F(z) = \frac{1}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}). \quad (3.145)$$

Das Integral, das hier auszuwerten ist,

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz, \quad (3.146)$$

kann analytisch nur schwer berechnet werden. Zur einfacheren Bestimmung des Integrals wird hier der Residuensatz verwendet. Dieser besagt, dass das Integral einer komplexen Funktion $g(z)$ über eine geschlossene in mathematischer Richtung orientierte Kurve, die Summe der eingeschlossenen Residuen multipliziert mit der Anzahl der jeweiligen Umrundungen und $2\pi i$ ist. In Formeln ausgedrückt heißt dies

$$\oint_{\Gamma} g(z) dz = 2\pi i \sum_{k \in M} \text{Res}(g(z), z_k) \cdot n(\Gamma), \quad (3.147)$$

mit der Indexmenge M , die die Residuen indiziert. Um eine geeignete Kurve Γ für das Integral zu finden, werden zuerst die Polstellen von $e^{zt}F(z)$ bestimmt, um nachfolgend daraus die jeweiligen Residuen mit

$$\text{Res}(e^{zt}F(z), z_0) = \lim_{z \rightarrow z_0} (z - z_0) e^{zt} F(z) \quad (3.148)$$

abzuleiten. Mit der Reihenentwicklung

$$\tanh(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 \mp \dots + \frac{(-1)^n 2^{2n} (2^{2n} - 1)}{(2n)!} B_n x^{2n-1} \pm \dots \quad (3.149)$$

mit der Bernoulli-Zahl B_n [44] kann gezeigt werden, dass $z = 0$ keine Singularität von (3.145) ist [44]. Jedoch weist der $\cosh(\sqrt{z\tau})$ in der komplexen Ebene Nullstellen auf.

$$0 = \cosh(\sqrt{z\tau}) = \frac{1}{2} \left(e^{\sqrt{z\tau}} + e^{-\sqrt{z\tau}} \right)$$

$$e^{2\sqrt{z_n\tau}} = -1 = e^{i(2n-1)\pi} \quad \Rightarrow \quad z_n = -\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4\tau} \quad \forall n \in \mathbb{Z}. \quad (3.150)$$

Weil nur paarweise verschiedene Singularitäten in der Berechnung zählen, wird

$$z_n = -\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4\tau} \quad \forall n \in \mathbb{N}, \quad (3.151)$$

gewählt. Damit lassen sich die jeweiligen Residuen zu

$$\begin{aligned} \text{Res}(e^{zt}F(z), z_n) &= \lim_{z \rightarrow z_n} (z - z_n) e^{zt} \frac{1}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) \\ &= \frac{e^{z_n t} \sinh(\sqrt{z_n \tau})}{\sqrt{z_n \tau}} \lim_{z \rightarrow z_n} \frac{z - z_n}{\cosh(\sqrt{z\tau})} \\ &= \frac{e^{z_n t} \sinh(\sqrt{z_n \tau})}{\sqrt{z_n \tau}} \lim_{z \rightarrow z_n} \frac{1}{\sinh(\sqrt{z\tau}) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau}{z}}} \\ &= \frac{e^{z_n t} \sinh(\sqrt{z_n \tau})}{\sqrt{z_n \tau}} \cdot \frac{2\sqrt{z_n}}{\sqrt{\tau} \sinh(\sqrt{z_n \tau})} \\ &= \frac{2}{\tau} e^{z_n t} = \frac{2}{\tau} e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4\tau} t} \end{aligned} \quad (3.152)$$

berechnen, wobei im zweiten Schritt $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n b_n = \left(\lim_{n \rightarrow \infty} a_n \right) \left(\lim_{n \rightarrow \infty} b_n \right)$ für beschränkte Folgen $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, $\{b_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ und im dritten Schritt der Satz von de L'Hôpital angewendet worden sind.

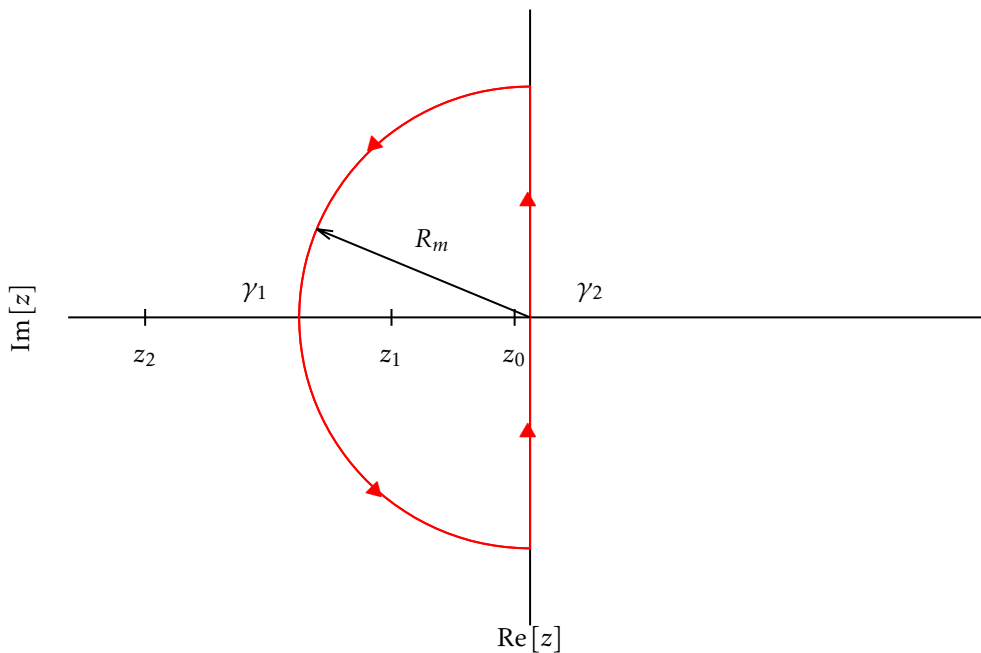


Abbildung 3.16: Integrationsweg zur Berechnung des Integrals aus (3.49), wobei γ_1 der Halbkreis ist und γ_2 entlang der Imaginärteilachse führt und z_n die Polstellen bezeichnen.

Die Abbildung 3.16 zeigt die geschlossene Kurve des Integrationsweges. Es ist darauf zu achten, dass die zu integrierende Funktion sowohl auf dem Halbkreis γ_1 als auch auf der Strecke γ_2 holomorph ist. Infolgedessen kann der Radius $R_m = \frac{(2m)^2\pi^2}{4\tau}$ gewählt werden. Da der Residuensatz den Wert der geschlossenen Kurve $\Gamma = \gamma_1 \cup \gamma_2$ zurückgibt, muss zusätzlich im Fall von (3.146) der Beitrag des

Halbkreis zum Integral für $R_m \rightarrow \infty$ bestimmt werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Grenzen nicht zum Integral über den Halbkreis gehören, denn diese zwei Punkte werden dem Integral über die Gerade zugerechnet. Diese Anmerkung wird durch das beliebig kleine $\varepsilon > 0$ angegeben.

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_1} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz \\
&= \frac{1}{2\pi i} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \frac{e^{R_m e^{i\varphi} t}}{\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}} \tanh\left(\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}\right) i R_m e^{i\varphi} d\varphi \\
&= \frac{1}{2\pi\sqrt{\tau}} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \underbrace{e^{i\left(tR_m \sin(\varphi) + \frac{\varphi}{2}\right)}}_{|\cdot|=1} \underbrace{\sqrt{R_m} e^{tR_m \cos(\varphi)}}_{\xrightarrow{R_m \rightarrow \infty} 0} \overbrace{\tanh\left(\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}\right)}^{<0} d\varphi \xrightarrow{R_m \rightarrow \infty} 0. \tag{3.153}
\end{aligned}$$

Hierbei kann der Limes des Tangens hyperbolicus mit $x, y \in \mathbb{R}$ durch

$$\begin{aligned}
|\tanh(x+iy)| &= \left| \frac{\sinh(x+iy)}{\cosh(x+iy)} \right| = \left| \frac{\frac{1}{2}(e^{x+iy} - e^{-x-iy})}{\frac{1}{2}(e^{x+iy} + e^{-x-iy})} \right| \\
&= \frac{|e^{x+iy} - e^{-x-iy}|}{|e^{x+iy} + e^{-x-iy}|} \leq \frac{|e^{x+iy}| + |e^{-x-iy}|}{\left| |e^{x+iy}| - |e^{-x-iy}| \right|} = \frac{|e^x| + |e^{-x}|}{\left| |e^x| - |e^{-x}| \right|} \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 1 \tag{3.154}
\end{aligned}$$

ausgedrückt werden. Die Rechnung (3.153) zeigt, dass das Integral über den Halbkreis für große Radien gegen den Wert 0 konvergiert. Aus diesem Grund vereinfacht sich (3.146) zu

$$\begin{aligned}
f(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz + 0 \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{-iR_m}^{+iR_m} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz \\
&\quad + \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \frac{e^{R_m e^{i\varphi} t}}{\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}} \tanh\left(\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}\right) i R_m e^{i\varphi} d\varphi \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma_1 \cup \gamma_2} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz = \sum_{n \in M} \operatorname{Res} \left(\frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}), z_n \right) \\
&= \frac{2}{\tau} \sum_{n \in \mathbb{N}} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4\tau} t} = \frac{2}{\tau} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4\tau} t}. \tag{3.155}
\end{aligned}$$

Demzufolge gilt für die inverse Laplace-Transformation der Warburg-Impedanz mit den Randbedingungen einer endlichen Diffusionsschicht mit idealem Reservoir im Zeitbereich

$$\begin{aligned}
\hat{Z}_{\text{id}}(t) &= \mathcal{L}^{-1}\{Z_{\text{id}}(\omega)\}(t) \\
&= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} e^{i\omega t} \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) d(i\omega) \\
&= \frac{2Z_0}{\tau} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4\tau}t}.
\end{aligned} \tag{3.156}$$

Das Ergebnis ist bei einem Stromsprung mit der Amplitude I_0 laut Abschnitt 2.2.3 und (2.10) proportional zur zeitlichen Ableitung der Spannungsantwort, und damit

$$\begin{aligned}
\frac{dU(t)}{dt} &= I_0 \mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}(t) \\
U(t) &= \left(\mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\} * I\right)(t) = I_0 \int_0^t \mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}(\tilde{t}) d\tilde{t} \\
&= \frac{2I_0Z_0}{\tau} \int_0^t \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4\tau}\tilde{t}} d\tilde{t} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{2Z_0}{\tau} \frac{4\tau}{(2n+1)^2\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4\tau}t}\right) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{8Z_0} \frac{2Z_0}{\tau}t}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n I_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{R_n C}}\right)
\end{aligned} \tag{3.157}$$

mit

$$R_n = \frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2} \tag{3.158}$$

$$C = \frac{\tau}{2Z_0} \tag{3.159}$$

für $n \in \mathbb{N}$. Das Produkt der Parameter ergibt die Zeitkonstanten der RC-Glieder

$$\tau_n = R_n C = \frac{4\tau}{(2n+1)^2\pi^2}, \tag{3.160}$$

die für $n \rightarrow \infty$ gegen 0 konvergieren. In diesem Zusammenhang wird deshalb vermutet, dass die Diffusion bereits bei kleinsten Konzentrationsunterschieden ohne eine benötigte Aktivierungsenergie E_A abläuft. Ein Argumentationsansatz könnte die Arrhenius-Gleichung sein, welche die Reaktionsgeschwindigkeit von physikalischen und chemischen Prozessen in Abhängigkeit von der Temperatur angibt,

$$k \propto e^{-\frac{E_A}{RT}}, \tag{3.161}$$

mit der universalen Gaskonstante R und der Temperatur T . Weil die Dauer eines Prozesses mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, sinkt damit auch die Aktivierungsenergie, sodass im Grenzfall einer infinitesimal kurzen Dauer auch die Aktivierungsenergie klein wird.

Die größte Zeitkonstante ist $\tau_0 = \frac{4\tau}{\pi^2}$, die durch ihre Endlichkeit das Abklingen der Diffusion nach endlicher Zeit ausdrückt.

Zusätzlich ist die Rechnung unabhängig von der Darstellung des Tangens hyperbolicus wie sie in Abschnitt 3.2.2 bewiesen wurde, denn die Reihen-, Leiter- und Treppenstruktur besitzen die gleichen Residuen. Die Residuen der Approximationen unterscheiden sich jedoch, sodass in diesem Fall die Spannungsantworten voneinander abweichen.

Die Berechnung der Spannungsantworten der einzelnen Approximationen auf einen Stromsprung ist für $N > 1$ analytisch sehr aufwendig, da es sich hierbei um die Lösung von inhomogenen gewöhnlichen Differentialgleichungen der Ordnung N handelt. Deshalb wurden die Spannungsantworten mit MATLAB® & SIMULINK® für $N = 2$ generiert. In Abbildung 3.17 (a) werden diese mit der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir und einem einzelnen RC-Glied verglichen, welches die einfachste Approximation der Warburg-Impedanz ist. Dabei besitzt das RC-Glied den Ohm'schen Widerstand Z_0 und die Kapazität $\frac{\tau}{2Z_0}$. Bei allen Kurven gibt der Parameter $Z_0 I_0$ im Produkt $Z_0 I_0$ den maximalen Spannungshub für $t \rightarrow \infty$ an. τ hingegen bestimmt die Krümmung des Spannungsverlaufs; je größer τ ist, desto langsamer nimmt die Spannung zu. Die Zahl N hat einen Einfluss auf den Spannungsverlauf für kleine Zeiten. Mit zunehmendem N werden Elemente mit immer kleineren Zeitkonstanten hinzugefügt, die die Spannung für kleine Zeiten abbilden.

Der Vergleich der Spannungsantworten in Abbildung 3.17 (b) zeigt die Überlagerung der Warburg-Impedanz mit den Approximationen durch die Reihen- und Treppenstruktur. Allerdings weicht bei letzterem das Einschwingverhalten zu Beginn leicht ab. Die Leiterstruktur unterscheidet sich von den anderen Kurven, da der Einfluss der einzelnen Kapazität C_2 im parallelen Strang auf die Gesamtkapazität und demzufolge auf die Zeitkonstante der Schaltung zu klein ist.

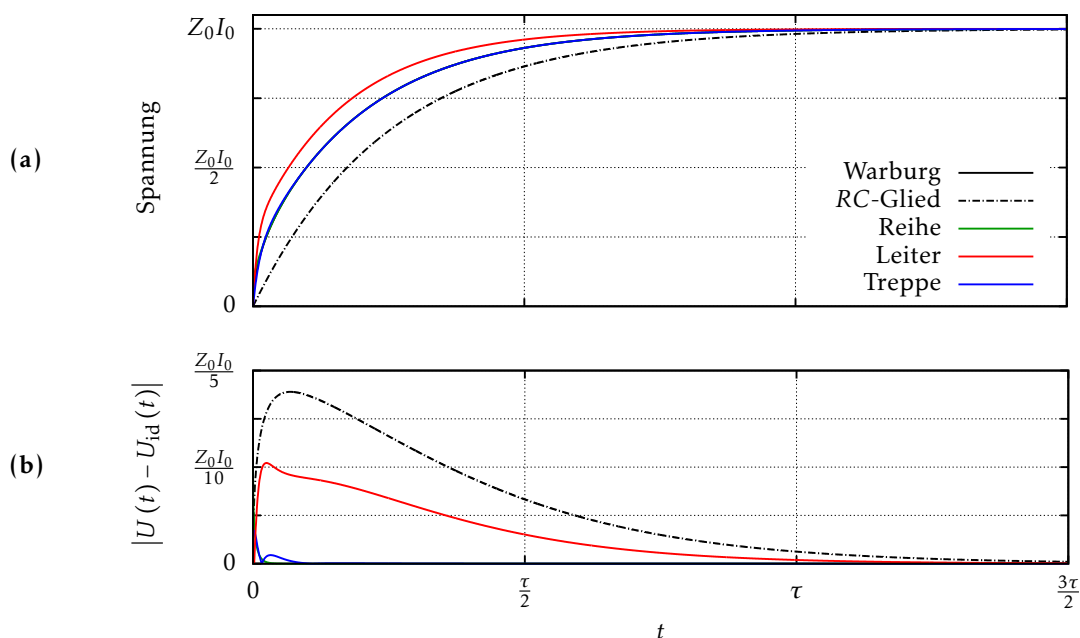


Abbildung 3.17: (a) Vergleich der Spannungsantworten auf einen Stromsprung mit Amplitude I_0 der verschiedenen Approximationen für $N = 2$; Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir, Reihe und Treppe liegen übereinander. (b) Abweichung von der Spannungsantwort der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir.

3.3 Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht

Die zweite bekannte Warburg-Impedanz besitzt die Randbedingung der nicht-permeablen Grenzschicht. Es wird wieder angenommen, dass sich die Diffusionsschicht an der Elektrode-Elektrolyt-Grenze anschließt. Die Impedanz beschreibt die Diffusion von Ladungsträgern in der Diffusionsschicht, an die eine undurchlässige Schicht angrenzt.

In diesem Abschnitt wird analog zu Abschnitt 3.2 die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht untersucht. Zunächst erfolgt die Herleitung der Impedanz. Anschließend werden die unterschiedlichen elektrischen Ersatzschaltbilder begründet und deren Approximation vorgestellt. Das zeitliche Verhalten der Ersatzschaltbilder schließt die Untersuchung ab.

3.3.1 Herleitung und Eigenschaften

Die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht wird nach der *Neumann-Randbedingung* festgelegt. Diese legt, im Vergleich zur Dirichlet-Randbedingung, den Wert der Ableitung am Rand der Definitionsmenge fest. Sei l wieder die Länge der Diffusionsschicht in x -Richtung, die bei $x = 0$ beginnt. Eine nicht-permeable Grenzschicht hat dann die Bedingung

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \quad \forall t \in \mathbb{R}_0^+. \quad (3.162)$$

Sie besagt, dass im Intervall $[l; l + dx]$ die örtliche Änderung der Stoffmengenkonzentration 0 ist. Das bedeutet, dass die Stoffmengenkonzentration an der Grenzschicht konstant bleibt und sich deshalb die Teilchenzahl nicht ändert. Somit ist dies gleichbedeutend zu einer Grenzschicht, die die Teilchen nicht überwinden können und daher nicht-permeabel ist. Mit dieser Randbedingung wird die Konstante $\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}(z) = \mathcal{L}\{\partial_x (c(x_0, t) - c_0)\} = 0$ in der allgemeinen Impedanz, ausgelöst durch die Diffusion,

$$Z(z) = -\frac{k_B T}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \times \frac{\mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z) \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right)}{\sqrt{\frac{z}{D}} \left(\mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z) \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) + \frac{\mathcal{L}\{\partial_x \Delta c_0\}(z)}{\sqrt{\frac{z}{D}}} \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(x - x_0)\right) \right)}, \quad (3.163)$$

eingesetzt, vgl. Abschnitt 3.1.3. Es gilt wieder $x_0 = l$ und die Impedanz wird an der Stelle $x = 0$, dem Elektrode-Elektrolyt-Übergang, untersucht. Demnach wird die Impedanz zu

$$\begin{aligned} Z(z) &= -\frac{k_B T}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \frac{\mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z) \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(-l)\right)}{\sqrt{\frac{z}{D}} \mathcal{L}\{\Delta c_0\}(z) \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{z}{D}}(-l)\right)} \\ &= \frac{k_B T l}{(z'e)^2 N_A A D c_0} \frac{1}{\sqrt{\frac{l^2}{D} z}} \coth\left(\sqrt{\frac{l^2}{D} z}\right) = \frac{Z_0}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) \end{aligned} \quad (3.164)$$

mit den beiden Konstanten Z_0 und τ aus (3.34) bzw. (3.35) und dem Cotangens hyperbolicus. Mit $z = i\omega$ für eine sinusförmige Anregung folgt

$$Z_{\text{nper}}(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau}) \quad (3.165)$$

als Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht. Dabei lassen sich auch hier der Realteil und der Imaginärteil bestimmen. Mit Hilfe von (3.44) wird

$$\begin{aligned} \coth(x+iy) &= \frac{1}{\tanh(x+iy)} = \frac{\cosh(2x) + \cos(2y)}{\sinh(2x) + i\sin(2y)} \\ &= \frac{(\cosh(2x) + \cos(2y))(\sinh(2x) - i\sin(2y))}{(\sinh(2x) + i\sin(2y))(\sinh(2x) - i\sin(2y))} \\ &= \frac{(\cosh(2x) + \cos(2y))(\sinh(2x) - i\sin(2y))}{\sinh^2(2x) + \sin^2(2y)} \\ &= \frac{(\cosh(2x) + \cos(2y))(\sinh(2x) - i\sin(2y))}{\cosh^2(2x) - 1 + 1 - \cos^2(2y)} \\ &= \frac{\sinh(2x) - i\sin(2y)}{\cosh(2x) - \cos(2y)} \end{aligned} \quad (3.166)$$

für $x, y \in \mathbb{R}$ berechnet und daher folgt

$$\begin{aligned} Z_{\text{nper}}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1-i) \frac{Z_0}{\sqrt{\omega\tau}} \coth\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(1+i)\sqrt{\omega\tau}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1-i) \frac{Z_0}{\sqrt{\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - i\sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{(\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})) - i(\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau}))}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \end{aligned} \quad (3.167)$$

mit

$$\operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(\omega)] = \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \quad (3.168)$$

$$\operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(\omega)] = -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})}. \quad (3.169)$$

Für kleine Frequenzen gehen die beiden Funktionen

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(\omega)] &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4n+3}}{(4n+3)!}}{2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4n+2}}{(4n+2)!}} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} Z_0 \frac{\frac{1}{3!}}{\frac{1}{2!}} = \frac{Z_0}{3} \end{aligned} \quad (3.170)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(\omega)] &= -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ &= -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4n+1}}{(4n+1)!}}{2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2\omega\tau})^{4n+2}}{(4n+2)!}} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} -\infty \end{aligned} \quad (3.171)$$

mit der Summenschreibweise der Funktionen aus (3.52) und (3.53) hervor. Für große Frequenzen hingegen konvergiert auch die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht gegen

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(\omega)] &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) - i(e^{i\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})}{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) + (e^{i\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})} \xrightarrow{\omega\tau \rightarrow \infty} \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \end{aligned} \quad (3.172)$$

und

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(\omega)] &= -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ &= -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) + i(e^{i\sqrt{2\omega\tau}} - e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})}{(e^{\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega\tau}}) + (e^{i\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-i\sqrt{2\omega\tau}})} \xrightarrow{\omega\tau \rightarrow \infty} -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}}. \end{aligned} \quad (3.173)$$

Das zugehörige Nyquist-Diagramm ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

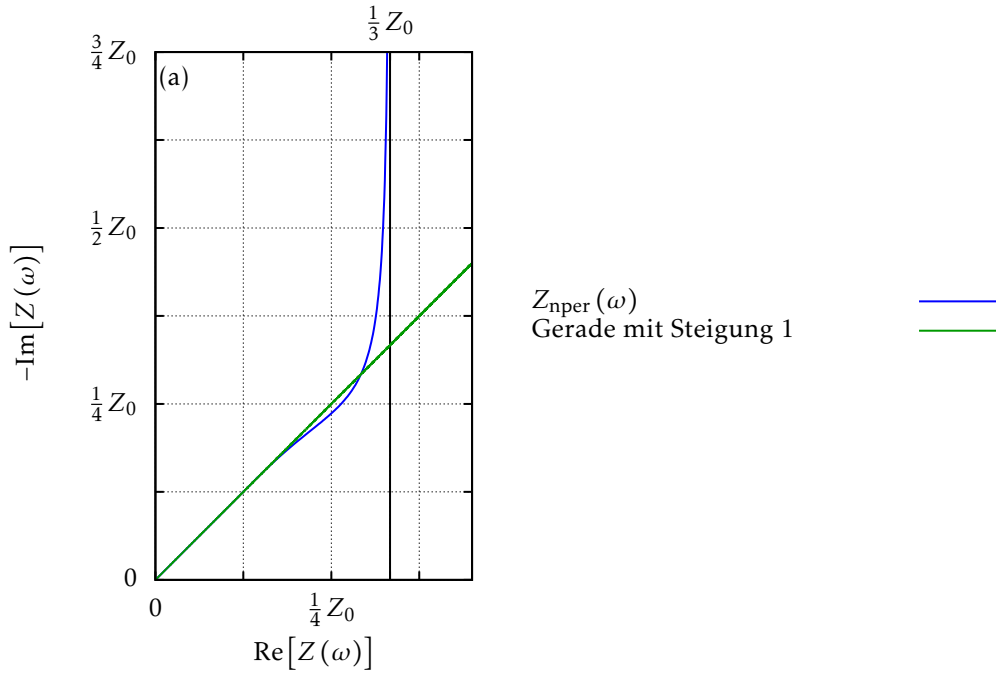


Abbildung 3.18: Nyquist-Diagramm der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht.

Auch die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht oszilliert für große Frequenzen im Nyquist-Diagramm um die Gerade mit der Steigung 1. Dies wird gezeigt, indem Real- und Imaginärteil gleichgesetzt werden,

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(\omega)] &= -\operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(\omega)] \\ \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \\ \sin(\sqrt{2\omega\tau}) &= 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{2\omega\tau} = n \cdot \pi \quad n \in \mathbb{N}. \end{aligned} \quad (3.174)$$

Daraus folgt die Fallunterscheidung

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(x)] < -\operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(x)] &\Leftrightarrow \sin(x) < 0 \Leftrightarrow x \in ((2n+1)\pi, (2n+2)\pi) \quad \forall n \in \mathbb{N} \\ \operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(x)] = -\operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(x)] &\Leftrightarrow \sin(x) = 0 \Leftrightarrow x = n \cdot \pi \quad \forall n \in \mathbb{N} \\ \operatorname{Re}[Z_{\text{nper}}(x)] > -\operatorname{Im}[Z_{\text{nper}}(x)] &\Leftrightarrow \sin(x) > 0 \Leftrightarrow x \in (2n\pi, (2n+1)\pi) \quad \forall n \in \mathbb{N}, \end{aligned} \quad (3.175)$$

welche die Oszillation angibt und die Frequenzen eindeutig zuordnet. Hierbei wird der Ausdruck $\cosh(x) - \cos(x) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{4k+2}}{(4k+2)!} > 0$ für alle $x > 0$ verwendet, vgl. (3.53). Die Schwingungsamplitude um die Gerade nimmt für $\omega\tau \rightarrow \infty$ ab. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Anhang B.2.

3.3.2 Elektrische Ersatzschaltbilder

Die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht kann ebenfalls durch drei verschiedene elektrische Ersatzschaltbilder dargestellt werden, vgl. Abschnitt 2.1.3.3. Auch hier fällt die Methode weg, bei der der Cotangens hyperbolicus als Kettenbruch entwickelt wird, da diese Form nicht aus passiven elektrischen Bauteilen gebildet werden kann, vgl. Anhang C. Diese verbleibenden drei Kombinationen sind ähnlich zu den Dreien der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir und werden aufgrund ihrer Form wieder mit

- Reihenstruktur (Foster I)
- Leiterstruktur (Foster II)
- Treppenstruktur (Cauer I)

benannt. Die Begründung der unterschiedlichen Darstellungsweisen erfolgt in diesem Abschnitt. Wie bereits in 3.2.2 sind auch hier die Parameter nur von den beiden charakteristischen Größen Z_0 und τ abhängig.

3.3.2.1 Reihenstruktur

Die Reihenstruktur basiert auf der Summenschreibweise des Cotangens hyperbolicus, wie sie in Abschnitt 3.2.2.1 bewiesen wird. Folglich gilt mit (3.113) für die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{nper}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau}) = \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} + in\pi} \\
 &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \left(\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} - in\pi} + \frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} + in\pi} \right) \right) \\
 &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \left(\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\sqrt{i\omega\tau}}{i\omega\tau + n^2\pi^2} \right) \\
 &= \frac{Z_0}{i\omega\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Z_0}{i\omega\tau + n^2\pi^2} = \frac{1}{i\omega \cdot 2\frac{\tau}{2Z_0}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{2Z_0}{n^2\pi^2}}{1 + i\omega \frac{2Z_0}{n^2\pi^2} \frac{\tau}{2Z_0}} \\
 &= \frac{1}{i\omega \cdot 2C} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{1 + i\omega R_n C} \tag{3.176}
 \end{aligned}$$

mit

$$R_n = \frac{2Z_0}{n^2\pi^2} \tag{3.177}$$

$$C = \frac{\tau}{2Z_0} \tag{3.178}$$

für $n \geq 1$. Damit kann die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht als einzelne serielle Verschaltung von unendlich vielen RC -Gliedern und einem einzelnen Kondensator geschrieben werden, vgl. Abbildung 3.19. Hierbei haben die Kondensatoren der RC -Glieder gleiche Kapazitäten und nur die Werte der Ohm'schen Widerstände variieren. Die serielle Kapazität besitzt den doppelten Wert.

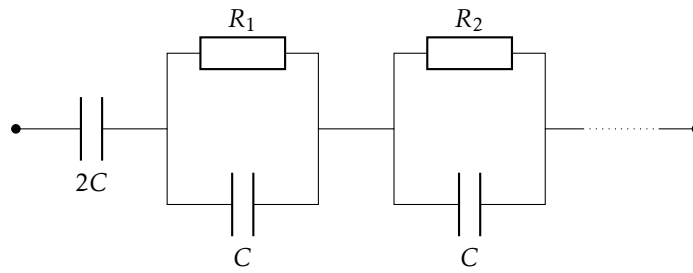


Abbildung 3.19: Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in der Reihenstruktur.

3.3.2.2 Leiterstruktur

Desweiteren kann auch die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Leiterstruktur geschrieben werden. Der Kehrwert von $Z_{\text{nper}}(\omega)$ kann durch die Reihe des Tangens hyperbolicus in (3.70) als

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_{\text{nper}}(\omega)} &= \frac{1}{\frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau})} = \frac{\sqrt{i\omega\tau}}{Z_0} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \\
 &= \frac{\sqrt{i\omega\tau}}{Z_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} + i\frac{2n+1}{2}\pi} + \frac{1}{\sqrt{i\omega\tau} - i\frac{2n+1}{2}\pi} \right) \\
 &= \frac{\sqrt{i\omega\tau}}{Z_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\sqrt{i\omega\tau}}{i\omega\tau + \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 \pi^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\frac{Z_0}{2} + \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8i\omega\tau}} Z_0 \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\frac{Z_0}{2} + \frac{1}{i\omega \frac{8\tau}{(2n+1)^2 \pi^2 Z_0}}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{R + \frac{1}{i\omega C_n}} \tag{3.179}
 \end{aligned}$$

ausgedrückt werden, mit

$$R = \frac{Z_0}{2}, \quad C_n = \frac{8\tau}{(2n+1)^2 \pi^2 Z_0} \tag{3.180}$$

und $n \in \mathbb{N}$. Die Leiterstruktur besteht aus einer Parallelschaltung von unendlich vielen Strängen, die aus einem seriell verschalteten Ohm'schen Widerstand und einem Kondensator bestehen. Dabei variiert nur die Kapazität in den Strängen, während der Ohm'sche Widerstand konstant bleibt. Das zugehörige elektrische Schaltbild ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

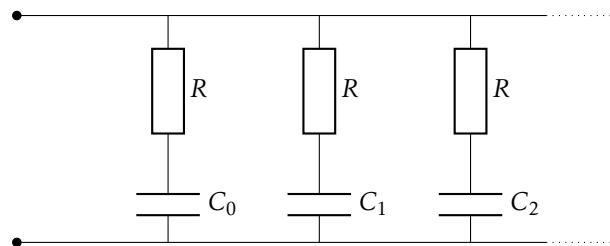


Abbildung 3.20: Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Leiterstruktur.

3.3.2.3 Treppenstruktur

Die Treppenstruktur beruht auf der Schreibweise des Cotangens hyperbolicus als Kettenbruch. In 3.2.2.3 wurde bereits der Kettenbruch für den Tangens hyperbolicus hergeleitet und mit (3.127) folgt für

$$\begin{aligned}
 a \coth(x) &= \frac{a}{\tanh(x)} \\
 &= \frac{a}{x} + \frac{1}{\frac{3}{ax} + \frac{1}{\frac{5a}{x} + \frac{1}{\frac{7}{ax} + \frac{1}{\frac{9a}{x} + \frac{1}{\frac{11}{ax} + \dots}}}}}
 \end{aligned} \tag{3.181}$$

woraus

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{nper}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau}) \\
 &= \frac{Z_0}{i\omega\tau} + \frac{1}{\frac{3}{Z_0} + \frac{1}{\frac{5Z_0}{i\omega\tau} + \frac{1}{\frac{7}{Z_0} + \frac{1}{\frac{9Z_0}{i\omega\tau} + \frac{1}{\frac{11}{Z_0} + \dots}}}}} \\
 &= \frac{1}{i\omega\frac{\tau}{Z_0}} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{Z_0}{3}} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega\frac{\tau}{5Z_0}} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{Z_0}{7}} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega\frac{\tau}{9Z_0}} + \frac{1}{\frac{Z_0}{11}} + \dots}}}}}
 \end{aligned} \tag{3.182}$$

abgeleitet wird.

Durch die Einführung von

$$R_n = \frac{Z_0}{4n-1} \quad (3.183)$$

$$C_n = \frac{\tau}{(4n-3)Z_0} \quad (3.184)$$

ist die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht

$$\begin{aligned} Z_{\text{nper}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau}) \\ &= \frac{1}{i\omega C_1} + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_2} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_3} + \frac{1}{\frac{1}{R_3} + \dots}}}}}} \end{aligned} \quad (3.185)$$

Sowohl die Kapazität als auch der Ohm'sche Widerstand wird in jeder Stufe verändert. Das zugehörige elektrische Schaltbild ist in Abbildung 3.21 und umgeformt in Abbildung 3.22 zu sehen.

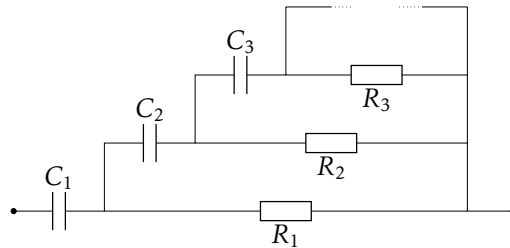


Abbildung 3.21: Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Treppenstruktur.

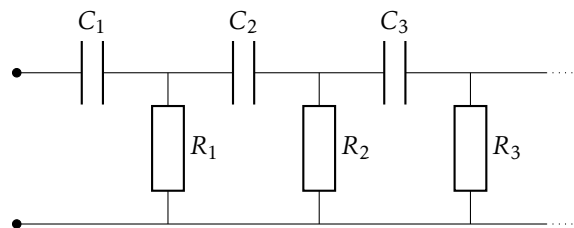


Abbildung 3.22: Umformung der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht in Treppenstruktur.

3.3.3 Approximation mit endlich vielen Elementen

Die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht kann ebenfalls durch die einzelnen Schreibweisen angenähert werden. In diesem Abschnitt werden die jeweiligen Approximationen beschrieben und für unterschiedlich viele elektrische Bauteile im Schaltbild mit der Warburg-Impedanz verglichen.

3.3.3.1 Reihenstruktur

Bei der Reihenstruktur wird die Reihe nach N RC -Gliedern abgebrochen und ein Ohm'scher Ersatzwiderstand eingeführt, der den Ohm'schen Anteil für $\omega = 0$ bei $\frac{Z_0}{3}$ festlegt. Der Ersatzwiderstand hat den Wert

$$\tilde{R}_{\text{nper}, N} = \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{2Z_0}{n^2\pi^2} = \frac{2Z_0}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^N \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.186)$$

und demnach ergibt sich für die Approximation die Impedanz

$$\tilde{Z}_{\text{nper, Leiter}, N}(\omega) = \tilde{R}_{\text{nper}, N} + \frac{1}{i\omega \cdot 2C} + \sum_{n=1}^N \frac{R_n}{1 + i\omega R_n C} \quad (3.187)$$

mit

$$R_n = \frac{2Z_0}{n^2\pi^2} \quad (3.188)$$

$$C = \frac{\tau}{2Z_0} \quad (3.189)$$

für $1 \leq n \leq N$ und das zugehörige elektrische Schaltbild ist in Abbildung 3.23 dargestellt.

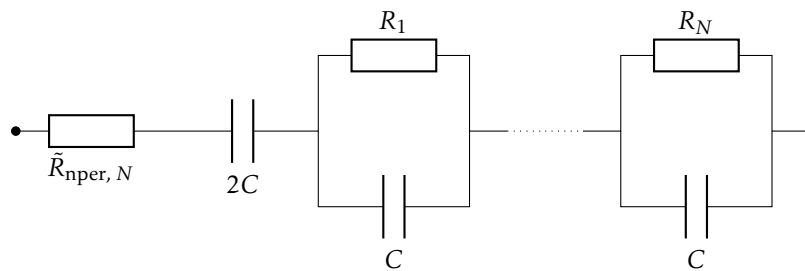


Abbildung 3.23: Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Reihenstruktur.

Im Nyquist-Diagramm in Abbildung 3.24 (a) ist zu erkennen, dass der Realteil der approximierenden Impedanz nur das Intervall $\left[\tilde{R}_{\text{nper}, N}; \frac{Z_0}{3} \right]$ abdeckt. Daher konvergiert die Abweichung in Abbildung 3.24 (b) für große ω gegen $\tilde{R}_{\text{nper}, N}$. Dieser Ohm'sche Ersatzwiderstand nimmt laut (3.186) mit jedem weiteren RC -Glied um $\frac{2Z_0}{(N+1)^2\pi^2}$ ab, weshalb gleichzeitig der Grenzwert der Abweichungen kleiner wird.

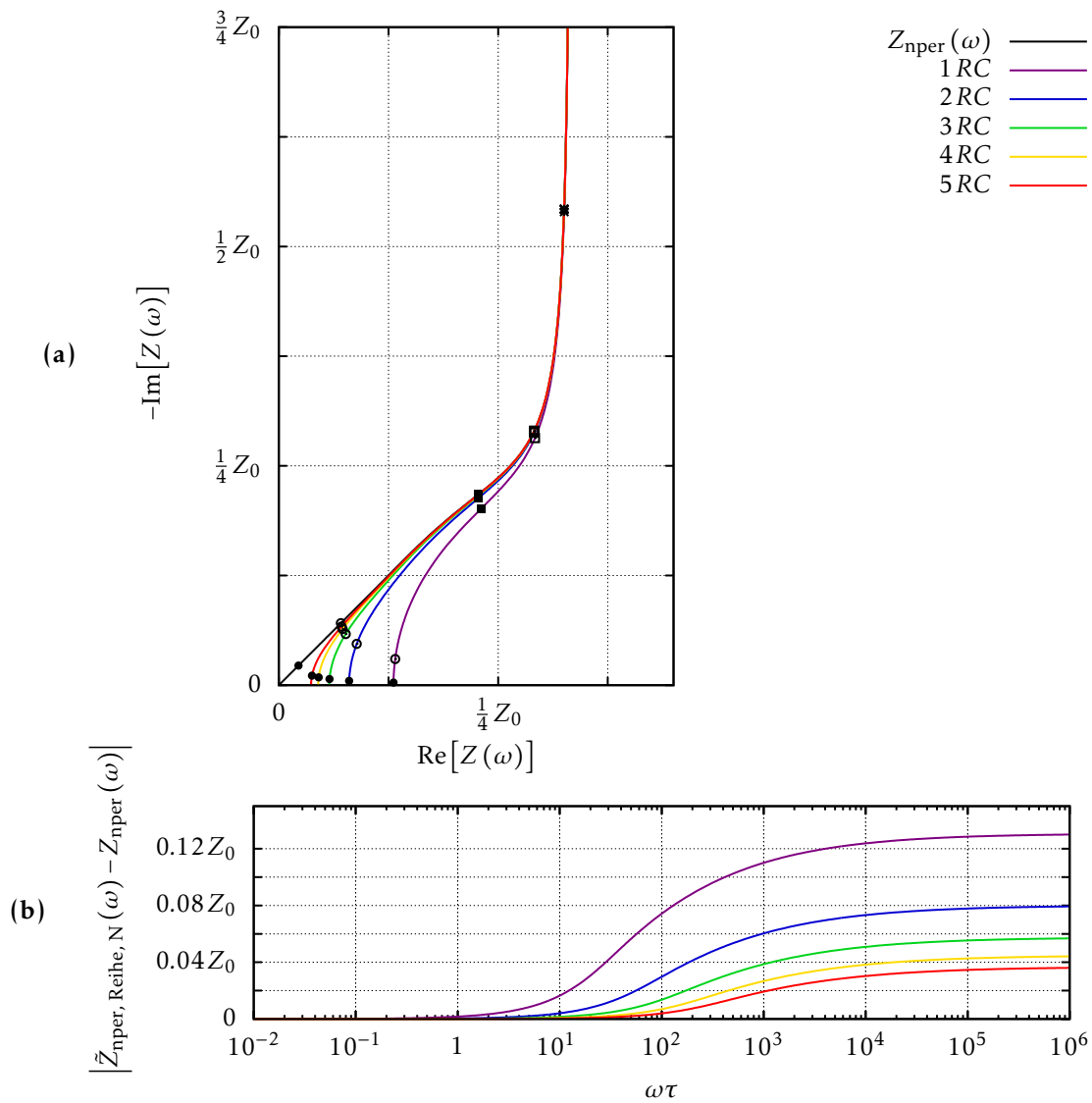


Abbildung 3.24: (a) Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Reihenstruktur. Die eingezeichneten Punkte liegen von oben nach unten bei $\omega\tau = \{2, 5, 10, 100, 1000\}$.
 (b) Betrag der Abweichung der Impedanzen zur Warburg-Impedanz.

3.3.3.2 Leiterstruktur

Die Leiterstruktur besteht aus parallel verschalteten Strängen, die je eine serielle Verknüpfung eines Ohm'schen Widerstands und eines Kondensators sind. Bei dieser Form der Impedanz wird die Approximation nach N Strängen abgebrochen und als letzten parallelen Strang der Kondensator C_N gewählt. Die daraus entstandene Impedanz

$$\frac{1}{\tilde{Z}_{\text{nper, Leiter, N}}(\omega)} = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{R + \frac{1}{i\omega C_n}} + i\omega C_N \quad (3.190)$$

mit

$$R = \frac{Z_0}{2} \quad (3.191)$$

$$C_n = \frac{8\tau}{(2n+1)^2 \pi^2 Z_0} \quad (3.192)$$

für $0 \leq n \leq N-1$ nimmt im Realteil alle Werte auf dem Intervall $\left[0; \frac{Z_0}{3}\right]$ an. Das zugehörige elektrische Schaltbild ist in Abbildung 3.25 zu sehen.

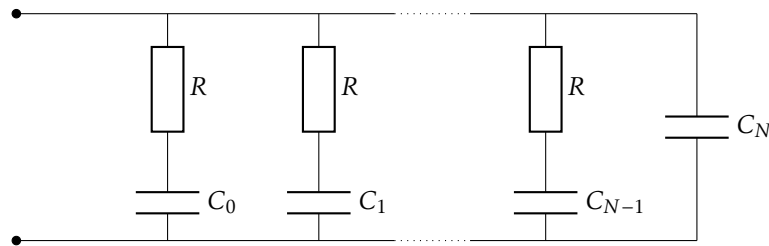


Abbildung 3.25: Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Leiterstruktur.

Im Nyquist-Diagramm, vgl. Abbildung 3.26 (a), nähert sich $\tilde{Z}_{\text{nper, Leiter, N}}$ der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht von unten an. Dabei ist auffällig, dass die Imaginärteile der Approximation für kleine und mittlere Frequenzen ähnlich sind. Allerdings weichen die Realteile von dem zugehörigen Realteil der Warburg-Impedanz ab und bilden somit den Hauptbestandteil von $|\tilde{Z}_{\text{nper, Leiter, N}}(\omega) - Z_{\text{nper}}(\omega)|$ wie in Abbildung 3.26 (b) zu sehen ist.

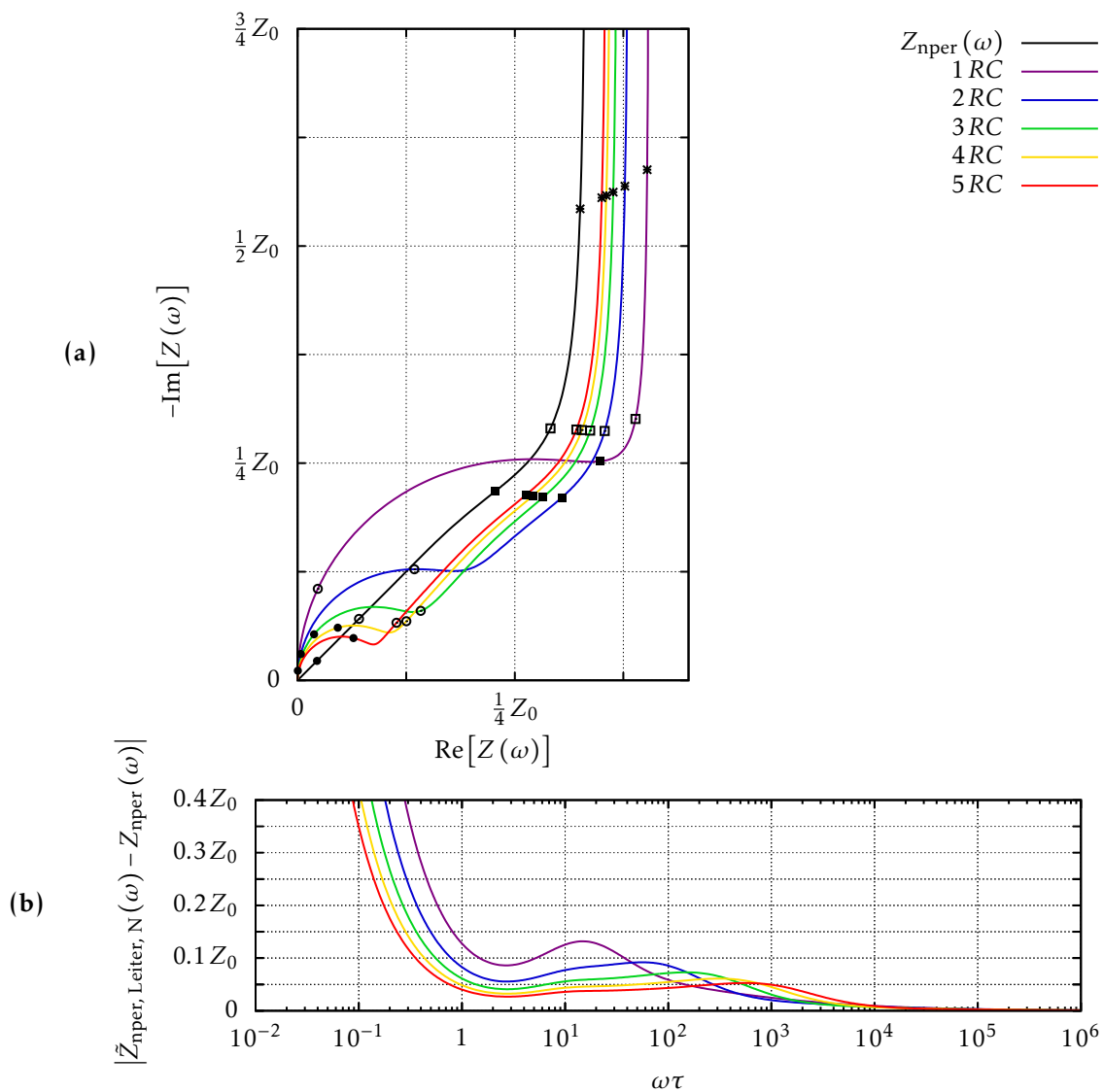


Abbildung 3.26: (a) Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Leiterstruktur. Die eingezeichneten Punkte liegen von oben nach unten bei $\omega\tau = \{2, 5, 10, 100, 1000\}$.
 (b) Betrag der Abweichung der Impedanzen zur Warburg-Impedanz.

3.3.3.3 Treppenstruktur

Die Approximation durch die Treppenstruktur wird analog zu 3.2.3.3 gewählt, indem der elektrische Schaltkreis mit einem RC -Glied abschließt. Dies sorgt dafür, dass der Realteil der Impedanz alle Werte im Intervall $\left[0; \frac{Z_0}{3}\right]$ annimmt. Daher ist der Ausdruck für die Impedanz mit N Gliedern,

$$\tilde{Z}_{\text{nper, Treppe, N}}(\omega) = \frac{1}{i\omega C_1} + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_2} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{1}{\ddots + \frac{1}{\frac{1}{R_{N-1}} + i\omega C_N}}}}}}. \quad (3.193)$$

mit

$$R_n = \frac{Z_0}{4n-1} \quad 1 \leq n \leq N-1 \quad (3.194)$$

$$C_n = \frac{\tau}{(4n-3)Z_0} \quad 1 \leq n \leq N. \quad (3.195)$$

Hierbei nimmt das elektrische Schaltbild die in Abbildung 3.27 bzw. 3.28 gezeigte Form an.

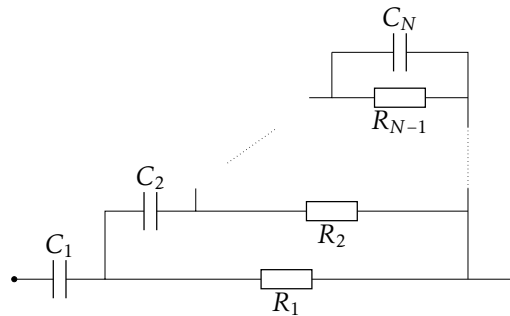


Abbildung 3.27: Approximation der Warburg Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Treppenstruktur.

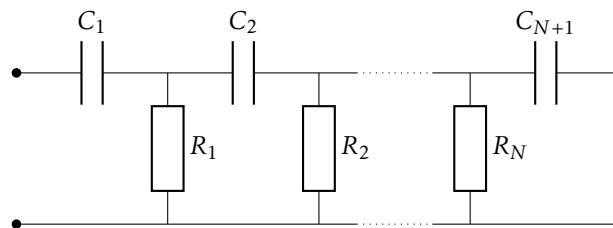


Abbildung 3.28: Umgeformtes elektrisches Schaltbild zur Approximation der Warburg Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht mit der Treppenstruktur.

Aufgrund des $R_{N-1}C_N$ -Glieds bildet die Approximation in Abbildung 3.29 (a) für große Frequenzen einen kreisförmigen Bogen. Der Betrag der Abweichung in Abbildung 3.29 (b) ist kleiner als $0.075 Z_0$ und tritt nur für mittlere Frequenzen auf.

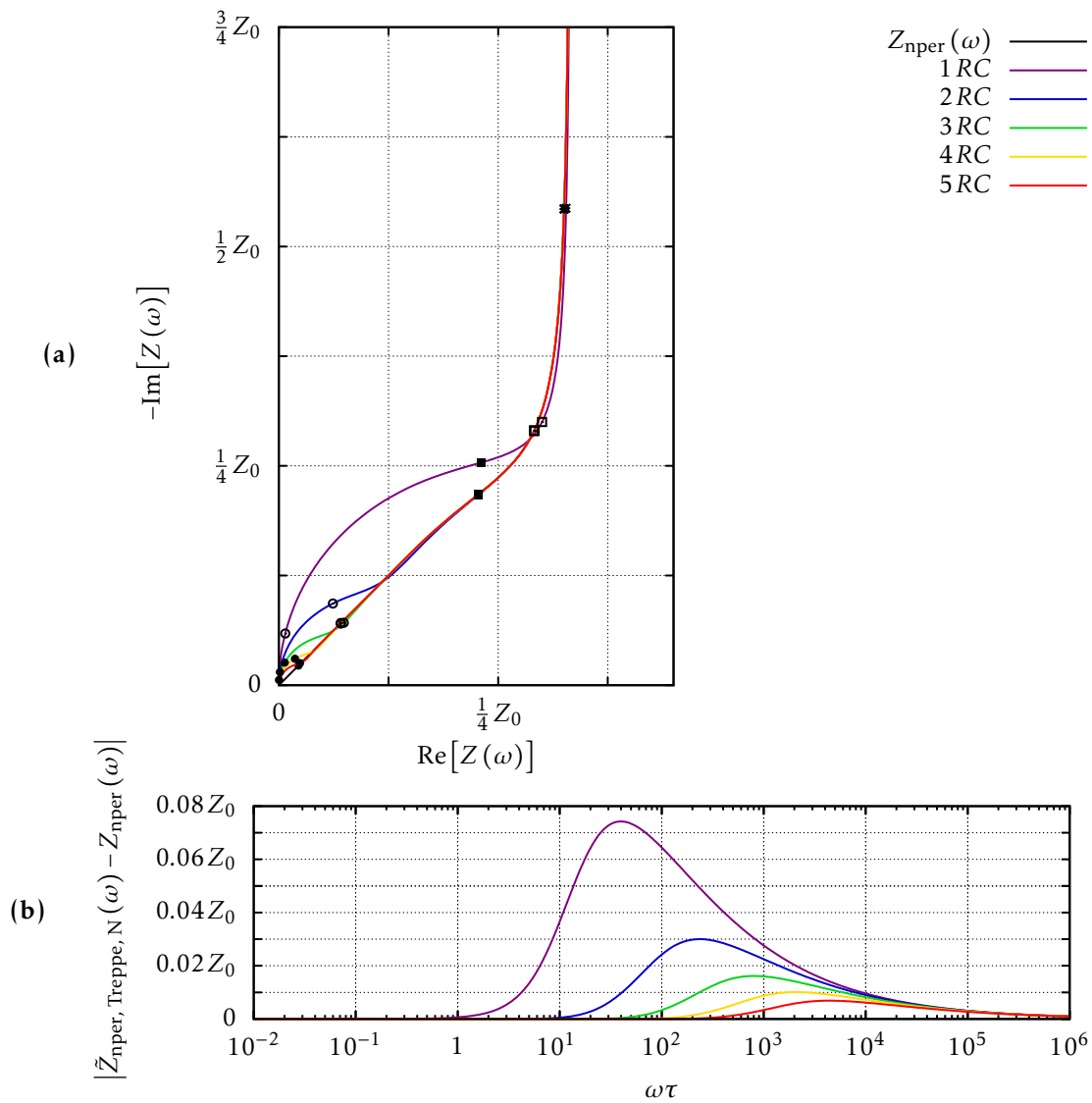


Abbildung 3.29: (a) Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht durch die Treppenstruktur. Die eingezeichneten Punkte liegen von oben nach unten bei $\omega\tau = \{2, 5, 10, 100, 1000\}$.
 (b) Betrag der Abweichung der Impedanzen zur Warburg-Impedanz.

3.3.3.4 Vergleich der verschiedenen Ansätze zur Approximation

Die verschiedenen Ansätze zur Approximation der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht werden für $N = 2$ in Abbildung 3.30 verglichen. Sowohl die Reihenstruktur als auch die Treppenstruktur weichen von der Warburg-Impedanz bis $\omega\tau \approx 10$ um höchstens 0.7% ab. Das entspricht einem Wert von $5.0 \cdot 10^{-4} Z_0$. Die Reihenstruktur konvergiert für zunehmende $\omega\tau$ gegen $0.08 Z_0$, während die Treppenstruktur ihre maximale Abweichung von 175% bzw. $0.03 Z_0$ bei $\omega\tau \approx 240$ erreicht. Da die Leiterstruktur sowohl im Realteil als auch im Imaginärteil für mittlere und kleine $\omega\tau$ stark von der Warburg-Impedanz abweicht, wird diese für kleine N nicht zur Approximation empfohlen.

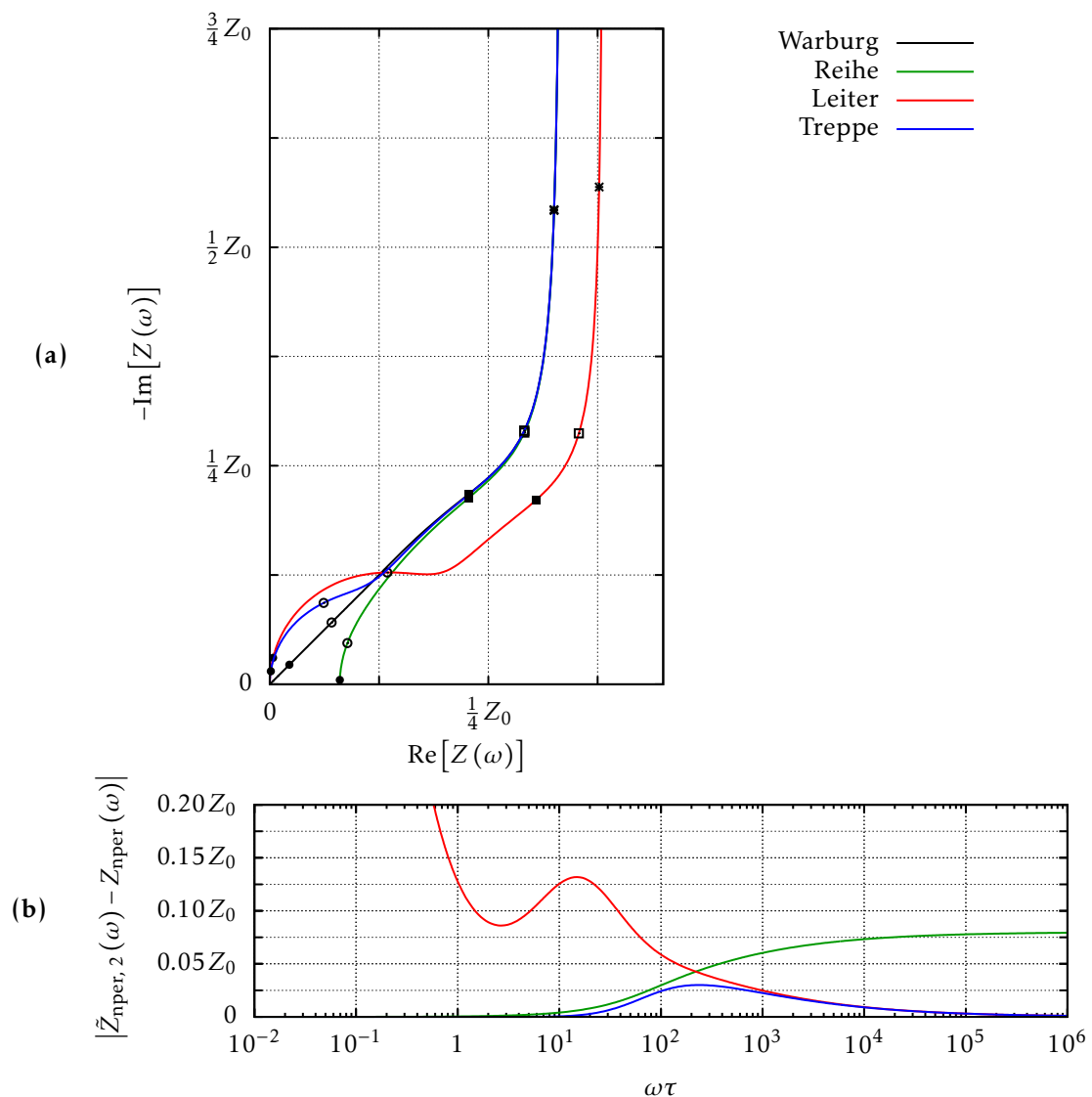


Abbildung 3.30: (a) Vergleich der Nyquist-Diagramme der drei sich unterscheidenden Approximationen $\tilde{Z}_{\text{nper},\text{Reihe},2}(\omega)$, $\tilde{Z}_{\text{nper},\text{Treppe},2}(\omega)$ und $\tilde{Z}_{\text{nper},\text{Leiter},2}(\omega)$. Die markierten Punkte besitzen von oben nach unten die Werte $\omega\tau = \{2, 5, 10, 100, 1000\}$.
(b) Betrag der einzelnen Abweichungen von der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht.

3.3.4 Verhalten im Zeitbereich

Das Zeitverhalten der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht wird analog zu Abschnitt 3.2.4 untersucht. Hierbei wird die inverse Laplace-Transformierte der Warburg-Impedanz mit Hilfe des Residuensatzes bestimmt und im Anschluss die Spannungsantwort auf einen Stromsprung berechnet. Allerdings weist diese Warburg-Impedanz ein kapazitives Verhalten auf, sodass die Spannung bei einem Stromsprung divergiert. Für die Anwendung ist es geeigneter eine Schaltung zu kreieren, deren Spannung begrenzt ist. Aus diesem Grund wird für den Vergleich der Spannungsantworten in den Approximationen zusätzlich zu jeder einzelnen Schaltung ein Ohm'scher Widerstand der Größe Z_0 parallel geschaltet.

Die inverse Laplace-Transformation von $Z_{\text{nper}}(\omega)$

$$\hat{Z}_{\text{nper}}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{Z_0 e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \quad (3.196)$$

kann nicht auf der Imaginärteilachse integriert werden, da der Integrand bei $z = 0$ eine Polstelle besitzt und deshalb nicht analytisch ist. Folglich wird ein beliebiges $c > 0$ gewählt, sodass der Integrand für alle z mit $\text{Re}[z] \geq c$ analytisch ist. Somit werden die Grenzen des Integrals $c \pm i\infty$ gewählt.

Zur Bestimmung der inversen Laplace-Transformation von $Z_{\text{nper}}(\omega)$ wird, wie im Fall der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir, der Residuensatz angewendet. Es wird zunächst gezeigt, dass das Integral zu einem geschlossenen Pfadintegral erweitert werden kann und damit im Anschluss die Residuen bestimmt.

Das geschlossene Pfadintegral wird wie in Abbildung 3.31 gewählt. Hierbei ist die Wahl des Radius $R_m = \frac{(2m+1)^2 \pi^2 Z_0}{\tau}$ so, dass keine Polstelle auf dem Kreis liegt.

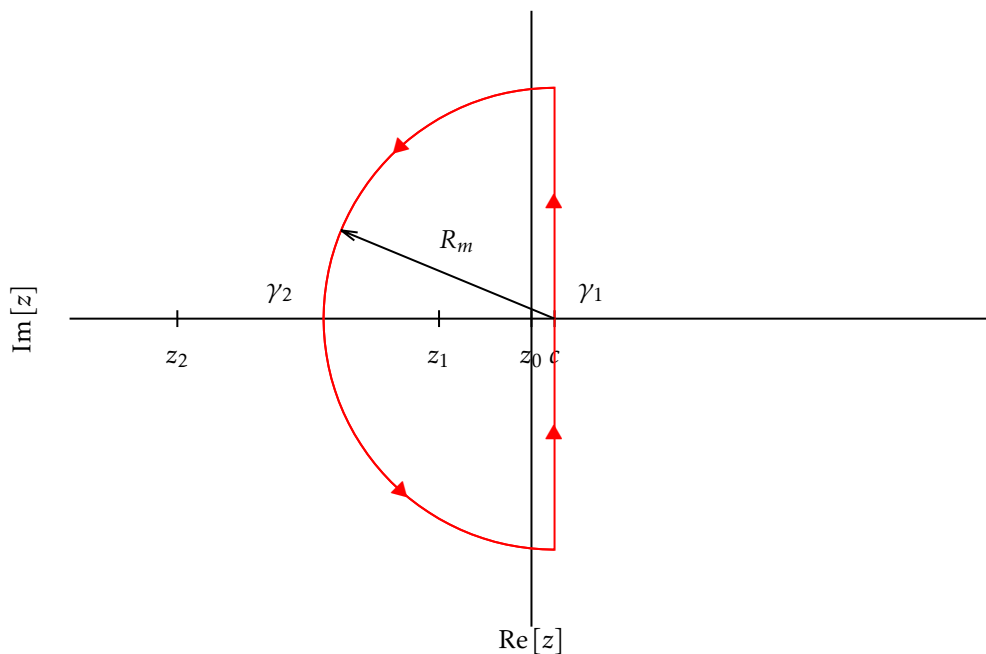


Abbildung 3.31: Integrationsweg zur Berechnung des Integrals aus (3.196), wobei γ_1 der Halbkreis ist und γ_2 um c verschoben parallel zur Imaginärteilachse führt. Die z_n bezeichnen die Polstellen.

Das geschlossene Pfadintegral

$$\begin{aligned}
& \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma_1 \cup \gamma_2} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_1} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz + \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_2} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{c-iR_m}^{c+iR_m} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \\
&\quad + \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \frac{e^{(c+R_m e^{i\varphi})t}}{\sqrt{(c+R_m e^{i\varphi})\tau}} \coth(\sqrt{(c+R_m e^{i\varphi})\tau}) i R_m e^{i\varphi} d\varphi \\
&= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \tag{3.197}
\end{aligned}$$

ist identisch zum Integral in (3.196), denn der Beitrag des Halbkreises verschwindet im Limes

$$\begin{aligned}
& \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_1} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \frac{e^{(c+R_m e^{i\varphi})t}}{\sqrt{(c+R_m e^{i\varphi})\tau}} \coth(\sqrt{(c+R_m e^{i\varphi})\tau}) i R_m e^{i\varphi} d\varphi \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \underbrace{\frac{R_m}{\sqrt{(c+R_m e^{i\varphi})\tau}}}_{|\cdot| \xrightarrow{R_m \rightarrow \infty} 0} e^{\overbrace{(c+R_m \cos(\varphi))t}^{<0}} \underbrace{\coth(\sqrt{(c+R_m e^{i\varphi})\tau})}_{|\cdot| \xrightarrow{R_m \rightarrow \infty} 1} \underbrace{e^{i(t R_m \sin(\varphi)+\varphi)}}_{|\cdot|=1} d\varphi \\
&= 0. \tag{3.198}
\end{aligned}$$

Dabei kann der Limes des Cotangens hyperbolicus mit $x, y \in \mathbb{R}$ abgeschätzt werden,

$$\begin{aligned}
|\coth(x+iy)| &= \left| \frac{\cosh(x+iy)}{\sinh(x+iy)} \right| = \left| \frac{\frac{1}{2}(e^{x+iy} + e^{-x-iy})}{\frac{1}{2}(e^{x+iy} - e^{-x-iy})} \right| \\
&= \frac{|e^{x+iy} + e^{-x-iy}|}{|e^{x+iy} - e^{-x-iy}|} \leq \frac{|e^{x+iy}| + |e^{-x-iy}|}{\left| |e^{x+iy}| - |e^{-x-iy}| \right|} = \frac{|e^x| + |e^{-x}|}{\left| |e^x| - |e^{-x}| \right|} \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 1. \tag{3.199}
\end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Polstellen wird zur leichteren Schreibweise die verallgemeinerte Funktion

$$G: \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$$

$$z \mapsto G(z) = \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) \quad (3.200)$$

eingeführt. Es gilt $z = \sigma + i\omega$, wobei in der späteren Rechnung $\sigma = 0$ gesetzt wird. Bei $z = 0$ besitzen sowohl die Wurzel als auch der Sinus hyperbolicus in (3.200) Nullstellen. Darüber hinaus hat der Sinus hyperbolicus zusätzlich die Nullstellen bei,

$$0 = \sinh(\sqrt{z\tau})$$

$$e^{2\sqrt{z_n\tau}} = 1 = e^{i2n\pi} \quad \forall n \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow z_n = -\frac{n^2\pi^2}{\tau} \quad \forall n \in \mathbb{Z}. \quad (3.201)$$

Da im Residuensatz nur paarweise verschiedene Nullstellen berücksichtigt werden, können diese zu

$$z_n = -\frac{n^2\pi^2}{\tau} \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (3.202)$$

zusammengefasst werden. Aus diesem Grund sind die Residuen für $z = 0$

$$\begin{aligned} \text{Res}(G(z), z=0) &= \lim_{z \rightarrow 0} (z-0) \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) = \cosh(0) \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{\sqrt{z\tau} \sinh(\sqrt{z\tau})} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\tau}} \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\sqrt{z}}{\sinh(\sqrt{z\tau})} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{2\sqrt{z}}}{\cosh(\sqrt{z\tau}) \frac{1}{2\sqrt{z\tau}} \tau} = \frac{1}{\tau} \end{aligned} \quad (3.203)$$

und für $z_n = -\frac{n^2\pi^2}{\tau}$ mit $n \geq 1$

$$\begin{aligned} \text{Res}(G(z), z_n) &= \lim_{z \rightarrow z_n} (z - z_n) \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) = \frac{e^{z_n t} \cosh(\sqrt{z_n \tau})}{\sqrt{z_n \tau}} \lim_{z \rightarrow z_n} \frac{z - z_n}{\sinh(\sqrt{z\tau})} \\ &= \frac{e^{z_n t} \cosh(\sqrt{z_n \tau})}{\sqrt{z_n \tau}} \lim_{z \rightarrow z_n} \frac{1}{\cosh(\sqrt{z\tau}) \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt{z}}} \\ &= \frac{e^{z_n t} \cosh(\sqrt{z_n \tau})}{\sqrt{z_n \tau}} \frac{2\sqrt{z_n}}{\sqrt{\tau} \cosh(\sqrt{z_n \tau})} = \frac{2}{\tau} e^{z_n t}. \end{aligned} \quad (3.204)$$

In beiden Rechnungen wird für die Bildung des Limes der Satz von de L'Hôpital angewendet.

Es ergibt sich für das Integral,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz &= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz + 0 \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{c-iR_m}^{c+iR_m} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \tanh(\sqrt{z\tau}) dz \\
&\quad + \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\frac{\pi}{2}+\varepsilon}^{\frac{3}{2}\pi-\varepsilon} \frac{e^{R_m e^{i\varphi} t}}{\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}} \coth\left(\sqrt{R_m e^{i\varphi} \tau}\right) i R_m e^{i\varphi} d\varphi \\
&= \lim_{R_m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma_1 \cup \gamma_2} \frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \\
&= \sum_{n \in M} \operatorname{Res} \left(\frac{e^{zt}}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}), z_n \right) = \frac{1}{\tau} + \frac{2}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{4\tau} t} \tag{3.205}
\end{aligned}$$

und deshalb ist die inverse Laplace-Transformierte der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht

$$\begin{aligned}
\hat{Z}_{W_{\text{nper}}}(t) &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z_{W_{\text{nper}}}(z) \right\} (t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{i\omega t} \frac{Z_0}{\sqrt{z\tau}} \coth(\sqrt{z\tau}) dz \\
&= \frac{Z_0}{\tau} + \frac{2Z_0}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\tau} t}. \tag{3.206}
\end{aligned}$$

Zudem gilt für die Spannungsantwort auf einen Stromsprung der Zusammenhang, vgl. (2.9),

$$\begin{aligned}
U_{\text{nper}}(t) &= \left(\mathcal{L}^{-1} \left\{ Z_{\text{nper}}(z) \right\} * I \right) (t) = I_0 \int_0^t \mathcal{L}^{-1} \left\{ Z_{\text{nper}}(z) \right\} (\tilde{t}) d\tilde{t} \\
&= \frac{I_0 Z_0}{\tau} \int_0^t \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\tau} \tilde{t}} \right) d\tilde{t} \\
&= \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + I_0 \frac{2Z_0}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau}{n^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\tau} t} \right) \\
&= \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} I_0 \frac{2Z_0}{n^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{n^2 \pi^2}{2Z_0} \frac{2Z_0}{\tau} t} \right) \\
&= \frac{I_0 t}{2C} + \sum_{n=1}^{\infty} I_0 R_n \left(1 - e^{-\frac{t}{R_n C}} \right) \tag{3.207}
\end{aligned}$$

mit

$$R_n = \frac{2Z_0}{n^2 \pi^2} \quad \forall n \geq 1, \quad C = \frac{\tau}{2Z_0}. \tag{3.208}$$

Die Spannungsantwort der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht auf einen Stromsprung ist unabhängig von der Darstellung, denn die Polstellen sind unabhängig von der Reihen-, Leiter- oder Treppenstruktur. Für große Zeiten steigt die Spannung, ausgelöst durch das kapazitive Verhalten, linear mit $\frac{I_0 t}{2C}$ an.

Zum Vergleich der Approximationen im Zeitbereich wird zu jedem elektrischen Schaltkreis ein Ohm'scher Widerstand der Größe Z_0 parallel geschaltet. Folglich konvergiert die Spannungsantwort auf einen Stromsprung gegen $Z_0 I_0$, wodurch die Schaltungen einfacher zu vergleichen sind. Für den Fall $N = 2$ werden die Spannungsantworten der einzelnen Approximationen mit MATLAB® & SIMULINK® simuliert, da eine analytische Berechnung sehr aufwendig ist. Die Abbildung 3.32 (a) zeigt die Spannungsantworten und (b) stellt den Fehler zur Spannungsantwort der Warburg-Impedanz dar. Zum Vergleich ist ein einfaches RC-Glied mit $R = Z_0$ und $C = \frac{\tau}{2Z_0}$ eingezeichnet. Für große Zeiten weichen die Approximationen, sowie das RC-Glied höchstens um 3% ab, vgl. Abbildung 3.32 (b). Der Vorteil der Approximationen gegenüber dem einfachen RC-Glied liegt in der genaueren Abbildung der kleinen Zeiten. Dies geschieht durch das Einbeziehen von Bauteilen mit kleinen Zeitkonstanten und ist durch die deutliche Abweichung zum RC-Glied zu erkennen. Im Vergleich der Approximationen zeigt die Spannungsantwort der Leiterstruktur die größte Abweichung. Die Ursache ist die Kapazität C_2 , die durch die Vorschrift (3.192) für unendlich viele Glieder, zu klein ist. Die Treppenstruktur hat eine maximale Abweichung von $4.2 \cdot 10^{-2} Z_0 I_0$ im Bereich $t \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \tau$. Für $t > \tau$ liegt der Fehler unter $4.0 \cdot 10^{-3} Z_0 I_0$. Bei allen Strukturen bestimmt das Produkt $Z_0 I_0$ den Wert gegen den die Spannung für $t \rightarrow \infty$ konvergiert. Der Parameter τ gibt die Krümmung der Kurve wieder.

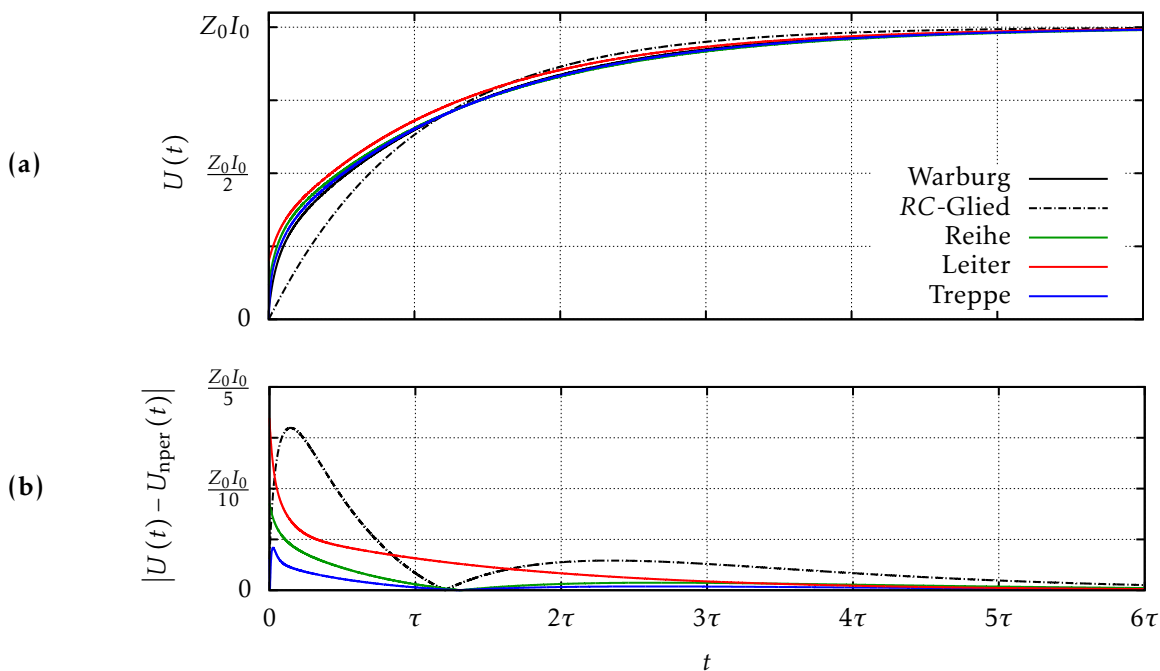


Abbildung 3.32: (a) Vergleich der Spannungsantworten auf einen Stromsprung mit Amplitude I_0 der verschiedenen Approximationen für $N = 2$.
(b) Abweichung von der Spannungsantwort der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht.

Da die Leiterstruktur sowohl im Frequenzbereich als auch im Zeitbereich deutlich abweicht, wird die Approximation der Warburg-Impedanz durch die Reihen- bzw. Treppenstruktur empfohlen.

3.4 Zusammenfassung

Die Warburg-Impedanz beschreibt den Transport von Ionen in einer Batteriezelle. Dieser findet hauptsächlich aufgrund von Konzentrationsunterschieden statt. Damit bildet die Warburg-Impedanz die Diffusion in einer Zelle ab. Die Impedanz wird mit Hilfe der Nernst-Gleichung, welche die Potentialdifferenz aufgrund von Konzentrationsunterschieden beschreibt, und dem Diffusionsstrom hergeleitet. Da es sich bei den Gleichungen um Differentialgleichungen handelt, müssen Randbedingungen aufgrund der Vorgänge in der Zelle festgelegt werden. Wegen der Effekte können zwei Randbedingungen aufgestellt werden. Einerseits erfolgt der Transport von Lithium-Ionen nach der Oxidation im Elektrolyten zwischen den Elektroden und der Transport nach der Reduktion von der Grenzfläche ins Aktivmaterial. Andererseits wandern die Lithium-Atome vor der Oxidation im Aktivmaterial zur Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Im ersten Fall wird von einer Diffusion in ein Medium mit konstanter Teilchenkonzentration ausgegangen, während es im zweiten Fall bei ausbleibender Reaktion zur Ladung der Doppelschicht kommt. Die beiden Randbedingungen sind nach Dirichlet und Neumann benannt. Sie bilden die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir und die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht. Erstere wird durch den Tangens hyperbolicus beschrieben, während letztere dem Cotangens hyperbolicus folgt.

Aufgrund der mathematischen Eigenschaften der Hyperbelfunktionen wird bewiesen, dass es gemäß Foster und Cauer unterschiedliche elektrische Ersatzschaltbilder mit passiven Bauteilen gibt, deren Impedanzen jedoch identisch sind. Dabei ist die Reihenstruktur die serielle Verschaltung von unendlich vielen RC -Gliedern. Während die Leiterstruktur unendlich viele parallel verschaltete Stränge, bestehend aus einem Ohm'schen Widerstand und einer Kapazität in Serie, besitzt. Die Treppenstruktur ist eine Parallelschaltung von unendlich vielen Ohm'schen Widerständen. Die Stränge sind jedoch auf einer Seite durch Kapazitäten verbunden. In jedem elektrischen Ersatzschaltbild sind die unendlich vielen Bauelemente von nur zwei charakteristischen Größen Z_0 und τ abhängig. In diese Größen fließen Temperatur, Konzentration und Ladung der transportierten Teilchen, Größe der Grenzfläche, Dicke der Diffusionsschicht und die Diffusionskonstante ein. Zudem ist die Boltzmann- und die Avogadro-Konstante enthalten.

Die Untersuchung der elektrischen Ersatzschaltbilder ergibt, dass die Zeitkonstanten einen maximalen Wert besitzen und mit $\frac{1}{n^2}$ gegen 0 konvergieren. Deswegen können die Diffusionsprozesse in einer Zelle zeitlich beschränkt werden.

Die beiden Warburg-Impedanzen können durch die unterschiedlichen elektrischen Ersatzschaltbilder mit endlich vielen Gliedern approximiert werden. Dabei ist die Treppenstruktur den anderen Approximationen, bei gleicher Anzahl an Bauelementen, überlegen.

Das Verhalten der Warburg-Impedanzen im Zeitbereich, zum Beispiel die Reaktion auf einen Stromsprung, kann mit der Laplace-Transformation berechnet werden. Auch hier hat die Approximation durch die Treppenstruktur mit endlich vielen Bauelementen die geringsten Abweichungen von der exakten Spannungsantwort.

4 DAS ZARC-ELEMENT

Die Gebrüder Cole entdeckten in den 1940er Jahren, dass der Ladungsdurchtritt einer Lithium-Ionen-Zelle wesentlich genauer durch ein ZARC-Element, als durch ein RC -Glied abgebildet wird. Dabei besteht das ZARC-Element aus der Parallelschaltung eines Ohm'schen Widerstands und eines konstanten Phasenelements. Während das mathematische Verhalten des ZARC-Elements sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich bekannt ist, ist bis heute die physikochemische Begründung des ZARC-Elements nicht eindeutig. Deshalb wird zu Beginn dieses Kapitels zunächst auf den geschichtlichen Ursprung des ZARC-Elements eingegangen und verschiedene Erklärungsansätze aus der Literatur diskutiert. Im Anschluss folgt eine mathematische Diskussion des ZARC-Elements im Frequenzbereich und die Transformation in den Zeitbereich.

Die Verwendung von elektrischen Ersatzschaltbildern bestehend aus passiven Bauteilen hat in der Vergangenheit dabei geholfen, Effekte in elektrochemischen Systemen interpretieren und verstehen zu können. Daher werden im zweiten Teil des Kapitels zwei Modelle entwickelt, mit denen das ZARC-Element durch RC -Glieder approximiert wird. Die Abbildungen bestehen aus drei bzw. aus unendlich vielen RC -Gliedern, wobei die einzelnen Größen eindeutig bestimmt werden können. Ein Vergleich der Modelle mit dem ZARC-Element schließt sich jeweils an die Unterkapitel an. Schließlich werden die Modelle auch im Zeitbereich miteinander verglichen.

Eine Analyse der bereits bestehenden Approximationen des ZARC-Elements im Frequenzbereich von Buller und Handschuh rundet das Kapitel ab.

4.1 Einführung und Ursprung

Im Jahr 1932 untersuchte Hugo Fricke die Spannungsantwort von Metallen, die in flüssige Salzlösungen getaucht und mit Wechselstrom angeregt wurden [23]. Hierbei stellte er fest, dass das Experiment durch eine serielle Verschaltung eines Kondensators und eines Ohm'schen Widerstands modelliert werden kann. Fricke begründete dies mit der Polarisation der Materialien durch den angelegten Wechselstrom. Außerdem entdeckte er die Frequenzabhängigkeit der Kapazität. Gemäß seiner Untersuchungen ist die Kapazität eine Potenzfunktion der Frequenz ω . Hierbei ist der Exponent negativ, sodass die Kapazität mit zunehmenden Frequenzen abnimmt. Anhand dieser Untersuchung führte Fricke das konstante Phasenelement (CPE) als elektrisches Bauteil ein. Die Impedanz des CPE wird durch

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{(i\omega)^\alpha K} \quad (4.1)$$

definiert. Wobei K eine angepasste Kapazität und α eine Art Dämpfungsparameter beschreibt. Es ist zu beachten, dass K die von α abhängige Einheit $\frac{\text{As}^\alpha}{\text{V}}$ besitzt. Die enge Verbindung zur allgemein bekannten Kapazität C ist für $\alpha = 1$ leicht zu erkennen. Neun Jahre später, 1941, griffen die Brüder Kenneth S. Cole und Robert H. Cole die Potenzfunktion und das konstante Phasenelement auf, um ihre Messergebnisse aus Versuchen mit verschiedenen Dielektrika zu beschreiben [26]. Sie führten

zahlreiche Messungen zur Frequenzabhängigkeit der Permittivität durch, um die Dispersion und Absorption der Dielektrika zu erforschen. Hierbei fanden die beiden heraus, dass die Frequenz ω mit einem reellen Exponenten α zwischen 0 und 1 versehen zur Permittivität beiträgt. Die Gleichung

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^\alpha} \quad (4.2)$$

beschreibt die Messdaten genauer, als das bis zu diesem Zeitpunkt existierende Modell von Debye [25] aus dem Jahr 1929 bzw. das von Dolin von 1940 [71], in denen $\alpha = 1$ gesetzt wird. Laut Cole und Cole hängt die Permittivität ϵ^* demnach von den Grenzwerten ϵ_0 , ϵ_∞ und einer materialabhängigen Zeitkonstanten τ_0 ab. Mit dem mathematischen Ausdruck (4.2) begründeten die Gebrüder Cole das ZARC-Element. Gleichzeitig schlugen sie das zugehörige elektrische Ersatzschaltbild vor, das aus der parallelen Verschaltung eines Ohm'schen Widerstands und eines konstanten Phasenelements besteht. Somit ist die Impedanz des ZARC-Elements

$$Z_{\text{ARC}}(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega)^\alpha RK} \quad (4.3)$$

mit dem Ohm'schen Widerstand R , der angepassten Kapazität K und dem Dämpfungsparameter α .

Seither sind das konstante Phasenelement sowie das ZARC-Element in vielen elektrischen Ersatzschaltbildern zu finden [72] [73] [74] [75] [76] [77] [78] [79] [80]. Das CPE modelliert die Messdaten der elektrochemischen Impedanzspektroskopie eines Elektrode-Elektrolyt-Systems besser als eine reine Kapazität [26] [81].

4.2 Erklärungsansätze

Das ZARC-Element ist die parallele Verschaltung eines Ohm'schen Widerstands und eines konstanten Phasenelements. In einem elektrischen Ersatzschaltbild einer Batteriezelle bilden beide Bauteile unterschiedliche Prozesse ab, die an der Grenzschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten auftreten. Diese sind der Ladungsdurchtritt und die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. In diesem Abschnitt werden beide Prozesse beschrieben.

4.2.1 Ladungsdurchtrittswiderstand

An der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten muss eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um einen Austausch von Metall-Ionen zwischen den beiden Stoffen zu ermöglichen und die Doppelschicht zu überwinden [82]. Im Fall der Stromlosigkeit hebt sich der Gesamtladungsaustausch an der Grenzfläche gegenseitig auf und es stellt sich das Gleichgewichtspotential ein [82]. Abweichungen vom Gleichgewichtspotential werden als Überspannung bezeichnet [83]. Butler entdeckte, dass kleine Überspannungen η_D und der daraus resultierende Strom I proportional zueinander sind [84]. Deshalb liegt es nahe, den Ladungsdurchtrittswiderstand als die Änderung der Überspannung mit der Stromdichte am Punkt der Stromlosigkeit zu definieren [82] [85],

$$R_{CT} = \left. \frac{d\eta_D}{dI} \right|_{I=0}. \quad (4.4)$$

Aufgrund der Überspannungen wird die Doppelschichtkapazität kurzgeschlossen [6]. Verschiedene Untersuchungen haben ergeben, dass der Durchtrittswiderstand neben der Temperatur und der Reaktionsrate [84], auch von der Viskosität und der Molekülgröße des Elektrolyten [86] [87] [88] [89] abhängt.

4.2.2 Konstantes Phasenelement

Die Ursache des konstanten Phasenelements ist seit seiner Einführung durch Fricke [23] umstritten. Es tritt an der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einer flüssigen Lösung, z. B. einem Elektrolyten, auf. Weil sich an jeder Grenzschicht zweier Materialien stets eine elektrische Doppelschicht bildet [6] [82]. Aufgrund des Ladungsdurchtritts ist die Doppelschicht nicht vollständig polarisiert [78], sodass sich die Impedanz der Doppelschicht von der eines gewöhnlichen Kondensators unterscheidet [6]. Im Vergleich zum Kondensator handelt es sich beim CPE-Verhalten um eine frequenzabhängige Kapazität [23] [78]. Daher wird der Effekt Kapazitätsdispersion genannt [78]. Da es sich bei der Bildung der Doppelschicht um einen dynamischen Prozess handelt [3], wird davon ausgegangen, dass das CPE-Verhalten durch die Frequenzabhängigkeit der Zeitkonstanten ausgelöst wird. Die Zeitkonstante ist vom komplexen Widerstand der flüssigen Lösung und der Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche abhängig [15]. Blanc [90] fand heraus, dass der Ohm'sche Widerstand der flüssigen Lösung aufgrund der Leitfähigkeit für gewisse Frequenzbereiche einen komplexen Anteil enthält. Sie begründet das mit der Elektrodengeometrie, welche die ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte und daher auch das Potential in der flüssigen Lösung hervorruft. Newman stellte dieses Verhalten zuerst an Scheibenelektroden fest [91]. Itagaki bemerkte einen frequenzabhängigen zeitlichen Versatz zwischen der Stromdichte und des elektrischen Feldes in der flüssigen Lösung [92]. Diese Phase erklärt den komplexen Anteil des Widerstands. Somit ist der Gesamtwiderstand der flüssigen Lösung vom Ohm'schen Anteil und von der Form der Elektrode abhängig. Der komplexe Anteil des Widerstands wird von Huang bestätigt [93] [94] [95].

Neben dem komplexen Widerstand der flüssigen Lösung spielt auch die frequenzabhängige Doppelschichtkapazität eine Rolle in der Erklärung des CPE-Verhaltens. Pajkossy argumentiert, dass die Dispersion der Doppelschichtkapazität auf chemische Inhomogenitäten in der Elektrode und der Ionen-Adsorption beruht [80]. Die chemischen Inhomogenitäten beinhalten sowohl die chemische Zusammensetzung als auch Verunreinigungen auf atomarer Ebene. Dies belegt auch Kerner, der durch das Ausglühen von Elektroden die Verunreinigung vermindert und dadurch das CPE-Verhalten beeinflusst [78]. Darüber hinaus zeigt Pajkossy, dass die frequenzabhängige Doppelschichtkapazität durch die Adsorption ausgelöst wird. Hierfür tauchte er eine Platinelektrode in Schwefelsäure und versetzte diese mit Kaliumchlorid in unterschiedlichen Konzentrationen. Sowohl die Sulfate als auch die Chloride in der Lösung neigen zur Adsorption. Weil die Chloride sehr viel stärker zur Adsorption tendieren, verdrängen sie die Sulfate auf der Oberfläche der Elektroden. Mit zunehmender Konzentration der Chloride wird ein zunehmendes CPE-Verhalten festgestellt.

In der Literatur wird allerdings häufig der Zusammenhang zwischen der rauen Oberfläche einer Elektrode und deren CPE-Verhalten betont. Kerner [78] stellt fest, dass der Prozess des milden Ausglühens zwar die chemischen Inhomogenitäten verändert, jedoch die Oberfläche der Elektroden nicht beeinflusst. Trotzdem misst er eine Veränderung des CPE-Verhaltens aufgrund des Ausglühens, weshalb er die Rauheit ausschließt. Pajkossy behauptet, dass die Rauheit einer Elektrode um zwei Größenordnungen zu groß ist, um ein CPE-Verhalten hervorzurufen [80]. Gemäß Pajkossy ist die Adsorption der Grund für das CPE-Verhalten. Lasia listet weitere Veröffentlichungen auf, die Elektroden mit großer Rauheit und großer Porosität ein geringes CPE-Verhalten nachweisen [15].

4.3 Das ZARC-Element in der Literatur

Die Einführung des konstanten Phasenelements und des ZARC-Elements beruht auf rein phänomenologischen Erkenntnissen. In der Vergangenheit wurde durch verschiedene Modellansätze versucht, das konstante Phasenelement bzw. das ZARC-Element nachzubilden. In diesem Abschnitt werden die vier geläufigsten Modelle aus der Literatur vorgestellt.

4.3.1 Porenmodell nach de Levie

Robert de Levie versucht durch die Modellierung einer porösen Elektrode das ZARC-Element nachzubilden. Hierbei geht er davon aus, dass die Elektrode mit idealen Poren durchzogen ist. Die zylindrischen Poren besitzen einen gleichmäßigen Querschnitt und identischen Durchmesser. Sie haben untereinander keine Querverbindungen und sind homogen mit dem Elektrolyten gefüllt. [96]

Zur Vereinfachung nimmt de Levie zusätzlich an, dass die Elektrode ab der Grenzfläche zum Elektrolyten halbunendlich ausgedehnt ist und keinen Ohm'schen Widerstand besitzt. Dadurch dringen auch die Poren unendlich weit in die Elektrode ein. Der Grund hierfür ist die vereinfachte Berechnung. Außerdem wäre aufgrund der Ausdehnung der gesamte Ohm'sche Widerstand der Elektrode unendlich groß [96]. Zudem wird von einem verdünnten Elektrolyten ausgegangen, sodass die chemische Aktivität in der Herleitung durch die Konzentration ersetzt werden kann [96]. Zuletzt werden die Krümmungen der Äquipotentialflächen innerhalb der Poren aufgrund inhomogener Ladungsverteilung vernachlässigt. [97]

De Levie untersucht die Modellierung der Doppelschichtkapazität und des Ladungsdurchtritts. Außerdem verknüpft er die Diffusion mit dem Ladungsdurchtritt [96]. Mit seinem entwickelten Modell kann de Levie die dominierenden Prozesse an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt in Abhängigkeit von der Frequenz benennen.

De Levie zeigt, dass der Ladungsdurchtritt an der Grenzschicht für kleine Frequenzen schneller abläuft, als die Periodendauer der Anregung. Daher verarmt der Elektrolyt in den Poren aufgrund der fehlenden Reaktanten und die Grenzschicht verhält sich kapazitiv. Bei mittleren Frequenzen bestimmt der Teilchentransport durch die Diffusion und bei großen Frequenzen der Ladungsdurchtritt das Verhalten der porösen Elektrode. Im Bereich sehr großer Frequenzen überwiegt dann die Doppelschichtkapazität und die poröse Elektrode hat das gleiche Verhalten wie eine Elektrode ohne Poren. In diesem Fall können die Poren dem schnellen Potential- und Stromwechsel nicht mehr folgen.

Die Impedanz des Porenmodells nach de Levie bildet im Nyquist-Diagramm einen schiefen Halbkreis [96], der nicht einen verschobenen Halbkreis approximiert [80]. Demzufolge kann das Porenmodell den Ursprung des CPE-Verhaltens nicht erklären.

4.3.2 Fraktionale Infinitesimalrechnung

Eine weitere Methode zur Herleitung des CPE-Verhaltens ist die Fraktionale Infinitesimalrechnung, auf Englisch *fractional calculus*. Die Methode beruht rein auf empirischen Erkenntnissen. Sie beschreibt allerdings keinen physikalischen Prozess.

Im Jahr 1889 analysierte Jacques Curie in zahlreichen Messungen [98] [99] den Stromverlauf an Doppelschichtkondensatoren mit dem Anlegen konstanter Spannungen U_0 zum Zeitpunkt $t = 0$. Curie stellte damals fest, dass der Zusammenhang zwischen dem Strom $I(t)$ und dem angelegten Spannungssprung für positive Zeiten

$$I(t) = h \cdot \frac{U_0}{t^\alpha} \quad (4.5)$$

die Messdaten gut abbildet. Wobei $0 < \alpha < 1$ und h eine Proportionalitätskonstante ist. Von Schweidler begründete obigen Ausdruck mit dem anomalen Verhalten der verwendeten Dielektrika [100]. Westerlund und Ekstam griffen diesen Zusammenhang 1994 wieder auf, um die Impedanz des konstanten Phasenelements aus (4.5) abzuleiten [101].

Eine treibende Kraft hierfür war Jonscher mit seinen Veröffentlichungen, in denen er die Ergebnisse von Curie als *universal dielectric response* betitelte [102] [103] [104] [105]. Jonscher zeigte ebenfalls empirisch auf, dass ein Zusammenhang zwischen der Erkenntnis von Curie und der elektrischen Suszeptibilität $\chi(\omega) = \text{Re}[\chi(\omega)] - i \text{Im}[-\chi(\omega)]$ besteht. Um dies zu zeigen, regte er verschiedene Dielektrika mit einer sinusförmigen Spannung mit unterschiedlichen Frequenzen an und bestimmte den Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität. Laut Jonscher beschreibt der von null verschiedene Imaginärteil den dielektrischen Energieverlust eines Elektrolyten [102] aufgrund der Ausrichtung der Dipole [104]. Das Ergebnis der Experimente ist, dass für große Frequenzen der Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität eine Potenzfunktion von der angeregten Frequenz ist,

$$\text{Im}[\chi(\omega)] \propto \frac{1}{\omega^\alpha}. \quad (4.6)$$

Dabei ist die Potenz identisch zu der Potenz, in der Gleichung von Curie (4.5). Zusätzlich zeigte Jonscher, dass der Realteil der Suszeptibilität mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation (2.11) und (2.12) berechnet werden kann und somit für große Frequenzen das Verhältnis

$$\frac{-\text{Im}[\chi(\omega)]}{\text{Re}[\chi(\omega)]} = \tan\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \quad (4.7)$$

konstant und daher unabhängig von der Frequenz ist. Das Verhältnis ist in der zuerst verbreiteten Theorie von Debye [25] direkt proportional zur Frequenz [102].

Westerlund und Ekstam stellten eine neue Theorie auf, indem sie zeigten, dass der Zusammenhang, den Jonscher experimentell bewies, auch mathematisch herstellbar ist [101]. Hierfür orientierten sich die beiden an den Gleichungen für Strom und Impedanz

$$I(t) = C \frac{dU(t)}{dt} \quad (4.8)$$

$$Z(z) = \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}(z)}{\mathcal{L}\{I(t)\}(z)} = \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}(z)}{\mathcal{L}\left\{C \frac{dU(t)}{dt}\right\}(z)} = \frac{1}{Cz}, \quad (4.9)$$

die für einen idealen Kondensator mit der Kapazität C gelten. In diesem Zusammenhang wurde die allgemeingültige Rechenregel für die Laplace-Transformation $\mathcal{L}\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\}(z) = z\mathcal{L}\{f(t)\}(z)$ benutzt. Nach Curie ist die Stromantwort auf einen Spannungssprung U_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ in (4.5) gegeben. Somit ist die Impedanz

$$Z(z) = \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}(z)}{\mathcal{L}\{I(t)\}(z)} = \frac{\mathcal{L}\{U(t)\}(z)}{\mathcal{L}\left\{\frac{U_0}{ht^\alpha}\right\}(z)} = \frac{\frac{U_0}{z}}{\frac{U_0}{h}\Gamma(1-\alpha)z^{\alpha-1}} = \frac{1}{Kz^\alpha} \quad (4.10)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor $K = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{h}$, der Gamma-Funktion Γ und $0 < \alpha < 1$. Zudem wurden mit Hilfe von [44] die Laplace-Transformierten der Spannung und des Stroms bestimmt.

Nun gilt es einen Zusammenhang zwischen den Gleichungen eines idealen Kondensators (4.8) sowie (4.9) und der empirischen Gleichung (4.10) zu finden. Westerlund und Ekstam führten den Zusammenhang

$$I(t) = \tilde{C} \frac{d^\alpha U(t)}{dt^\alpha} \quad (4.11)$$

zwischen Strom und Spannung ein. \tilde{C} ist ein materialabhängiger Parameter. Dabei definierten sie die fraktionale Ableitung mit Hilfe der Laplace-Transformation als

$$\mathcal{L}\left\{\frac{d^\alpha f(t)}{dt^\alpha}\right\}(z) = z^\alpha \mathcal{L}\{f(t)\}(z) \quad (4.12)$$

mit $0 < \alpha < 1$. In der Definition griffen Westerlund und Ekstam auf den fractional calculus zurück.

Niels Henrik Abel gilt als Mitbegründer dieser Methode und veröffentlichte mit seinem Werk [106] im Jahr 1823 eine in sich schlüssige Theorie für die nicht-ganzzahlige Ableitung bzw. Integration. Ferner werden auch die Gebrüder Cole in diesem Zusammenhang genannt [107]. Ihr eingeführtes Modell (4.2) war eines der ersten, das mit dem fractional calculus berechnet werden konnte. Dies war zugleich die erste Anwendung des fractional calculus in der Physik.

Der fractional calculus eignet sich gut für die Berechnung des CPE-Verhaltens. Jedoch ist der Zusammenhang rein mathematisch und beruht auf keinerlei physikalischer Effekte. Zudem ist das experimentelle Ergebnis von Jonscher (4.6) nur für große Frequenzen zulässig [102]. Daher dient die Methode zwar als Hilfsmittel; sie kann aber die Ursache des CPE-Verhaltens auch nicht beschreiben.

4.3.3 Fraktale Geometrie

Der polnische Mathematiker Waclaw Sierpiński hatte 1915 die Idee das Sierpiński-Dreieck zu konstruieren [108]. Hierbei wird ein gleichseitiges Dreieck in vier kleinere, gleichseitige Dreiecke zerlegt, indem die Mittelpunkte der Seiten miteinander verbunden werden. Im nächsten Schritt wird das mittlere Dreieck entfernt und im Anschluss die neu entstandenen Dreiecke erneut zerlegt. Diese Konstruktionsvorschrift wiederholt sich unendlich oft. Es entsteht eine Figur, die weder eindimensional ist, weil sie mehr als eine einfache Linie ist, noch ist sie zweidimensional, da sie auch keiner Fläche entspricht.

Im Allgemeinen bestehen Fraktale, wie das Sierpiński-Dreieck, aus verkleinerten selbstähnlichen Abbildungen, sodass bei einer Vergrößerung der Figur immer wieder das gleiche Bild zu sehen ist. Zur Bestimmung der Dimension dieses geometrischen Objekts kann die Ähnlichkeits-Dimension oder fraktale Dimension D_F

$$D_F = -\frac{\log(N)}{\log(\epsilon)} \quad (4.13)$$

verwendet werden. Hier ist N die Anzahl der selbstähnlichen Abbildungen und ϵ der Faktor der Vergrößerung [109]. Durch Umformung dieser Gleichung zu $N = \epsilon^{-D_F}$ ist der Kerngedanke der Definition am Beispiel eines Würfels leichter zu verstehen. Bei der Zerlegung eines großen Würfels in kleinere Würfel, mit der halben Seitenlänge, werden insgesamt acht kleine Würfel benötigt, um den großen Würfel auszufüllen. Zusätzlich gilt $8 = 2^3 = \left(\frac{1}{2}\right)^{-3}$. Folglich besitzt der Würfel die Dimension 3. Das Sierpiński-Dreieck hingegen besitzt die Dimension

$$D_F = -\frac{\log(3)}{\log\left(\frac{1}{2}\right)} \approx 1.585. \quad (4.14)$$

Benoît Mandelbrot lenkte mit seinen Werken wie zum Beispiel [110] [111] [112] [113] [114] zur fraktalen Geometrie ab 1975 mehr Aufmerksamkeit auf diesen Bereich der Mathematik. Damit wurde die fraktale Geometrie auch in der Modellierung von Elektroden und der Erforschung des CPE-Verhaltens entdeckt.

Die Modellierung von fraktalen Oberflächen begann 1983 mit Le Mehaute und Crepy. In [115] untersuchten sie den Massen- und Energietransport durch eine fraktale Grenzfläche und verknüpften diesen mit dem CPE-Verhalten. Auf Le Mehaute und Crepy folgen viele weitere Forschungsgruppen, beispielsweise [116] [117] [118] [119] [120], die durch fraktale Elektrodenmodelle oder fraktale Porenmodelle versuchen, das CPE-Verhalten abzubilden. Dies gelingt den Modellen jeweils in einem gewissen Frequenzbereich. Jedoch gibt es auch hier keine exakte Übereinstimmung. Darüber hinaus ist die Relation zwischen α und der fraktalen Dimension der verwendeten Elektrode modellabhängig, d. h. es gibt keine allgemeingültige Formel, die beide charakteristischen Parameter miteinander verbindet [80].

4.3.4 Elektrische Ersatzschaltbilder

Buller [57] [121] und Handschuh [67] approximieren das ZARC-Element durch seriell verschaltete RC-Glieder. Hierbei beziehen sich beide auf die geometrischen Eigenschaften des ZARC-Elements im Nyquist-Diagramm. Die Autoren gehen jeweils von einer ungeraden Anzahl von RC-Gliedern

aus, um die Symmetrie des ZARC-Elements, wie sie in Abschnitt 4.4.2 dargestellt ist, zu erhalten. Hierzu bilden sie Paare von RC -Gliedern mit gleichen Ohm'schen Widerständen, aber unterschiedlichen Kapazitäten. Der Zusammenhang zwischen den beiden Kapazitäten der RC -Gliedern wird in den beiden Arbeiten jeweils nicht begründet. Die Absolutwerte der einzelnen Parameter werden von Buller und Handschuh durch Optimierungsalgorithmen in Abhängigkeit des Dämpfungsparameters α bestimmt. In ihren Veröffentlichungen vergleichen beide Autoren ihre Ergebnisse für drei bzw. fünf RC -Gliedern mit dem ZARC-Element im Nyquist-Diagramm. Handschuh gibt zusätzlich an, dass für $\alpha \geq 0.8$ die Ergebnisse der Approximation sehr gut sind [67].

In Abschnitt 4.6.5 wird gezeigt, dass die Approximationen zwar unterschiedlich formuliert sind, jedoch der mathematische Hintergrund identisch ist.

4.4 Eigenschaften des konstanten Phasenelements und des ZARC-Elements

Obwohl das konstante Phasenelement und das ZARC-Element nur empirisch begründet sind, haben sie einen festen Platz in elektrischen Ersatzschaltbildern von elektrochemischen Prozessen eingenommen. Aus diesem Grund werden nachfolgend wichtige Eigenschaften, wie die Erfüllung der Kramers-Kronig-Relation, die geometrische Betrachtung und das Verhalten der Elemente im Zeitbereich, betrachtet.

4.4.1 Erfüllung der Kramers-Kronig-Relation

In Abschnitt 2.2.4 wird die Bedeutung der Kramers-Kronig-Relation beschrieben. Da die Gleichungen (4.1) für das CPE und (4.3) für ZARC auf der Basis von experimentellen Daten beruhen, ist es wichtig, die grundlegenden Bedingungen der Impedanz aus Abschnitt 2.2.1 zu überprüfen. Es muss also bewiesen werden, dass die beiden Gleichungen (4.1) und (4.3) holomorphe Funktionen sind und deswegen die Cauchy-Riemann-Gleichungen erfüllen. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die beiden Funktionen

$$f(z) = \frac{1}{z^\alpha} \quad (4.15)$$

$$g(z) = \frac{1}{1+z^\alpha} \quad (4.16)$$

auf ihren maximalen Definitionsmengen $\mathbb{C} \setminus \{0\}$ und $\mathbb{C} \setminus \left\{ z_k = e^{i(2k+1)\frac{\pi}{\alpha}}, k \in \mathbb{Z} \right\}$ auf Holomorphie untersucht. Es wird jedoch zunächst gezeigt, dass der Kehrbruch einer holomorphen Funktion $\tilde{g}(x, y) = \tilde{g}_x(x, y) + i\tilde{g}_y(x, y)$ holomorph ist. Hierbei ist $\tilde{g}_x(x, y)$ der Realteil und $\tilde{g}_y(x, y)$ der Imaginärteil der Funktion \tilde{g} . Außerdem ist $z \in \mathbb{C}$ mit $z = x + iy$ und $x, y \in \mathbb{R}$. Es gilt gemäß der Cauchy-Riemann-Gleichungen

$$\partial_x \tilde{g}_x = \partial_y \tilde{g}_y \quad (4.17)$$

$$\partial_x \tilde{g}_y = -\partial_y \tilde{g}_x. \quad (4.18)$$

Zudem wird die Funktion $\tilde{f} := \frac{1}{\tilde{g}}$ definiert,

$$\tilde{f} = \frac{1}{\tilde{g}} = \frac{1}{g_x + i g_y} = \frac{g_x - i g_y}{g_x^2 + g_y^2} = \frac{g_x}{g_x^2 + g_y^2} + i \frac{-g_y}{g_x^2 + g_y^2} = \tilde{f}_x + i \tilde{f}_y. \quad (4.19)$$

Sie erfüllt genauso die Cauchy-Riemann-Gleichungen, weil

$$\begin{aligned} \partial_x \tilde{f}_x &= \partial_x \frac{\tilde{g}_x}{\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2} = \frac{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2) \partial_x \tilde{g}_x - \tilde{g}_x (2\tilde{g}_x \partial_x \tilde{g}_x + 2\tilde{g}_y \partial_x \tilde{g}_y)}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} \\ &= \frac{(-\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2) \partial_x \tilde{g}_x - 2\tilde{g}_x \tilde{g}_y \partial_x \tilde{g}_y}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} \\ &= \frac{(-\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2) \partial_y \tilde{g}_y + 2\tilde{g}_x \tilde{g}_y \partial_y \tilde{g}_x}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} \\ &= \frac{(-\tilde{g}_x^2 - \tilde{g}_y^2) \partial_y \tilde{g}_y + \tilde{g}_y (2\tilde{g}_x \partial_y \tilde{g}_x + 2\tilde{g}_y \partial_y \tilde{g}_y)}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} = \partial_y \frac{-\tilde{g}_y}{\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2} = \partial_y \tilde{f}_y \end{aligned} \quad (4.20)$$

und

$$\begin{aligned} \partial_y \tilde{f}_x &= \partial_y \frac{\tilde{g}_x}{\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2} = \frac{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2) \partial_y \tilde{g}_x - \tilde{g}_x (2\tilde{g}_x \partial_y \tilde{g}_x + 2\tilde{g}_y \partial_x \tilde{g}_y)}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} \\ &= \frac{(-\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2) \partial_y \tilde{g}_x - 2\tilde{g}_x \tilde{g}_y \partial_y \tilde{g}_y}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} \\ &= \frac{(\tilde{g}_x^2 - \tilde{g}_y^2) \partial_x \tilde{g}_y - 2\tilde{g}_x \tilde{g}_y \partial_x \tilde{g}_x}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} \\ &= \frac{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2) \partial_x \tilde{g}_y - \tilde{g}_y (2\tilde{g}_x \partial_x \tilde{g}_x + 2\tilde{g}_y \partial_x \tilde{g}_y)}{(\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2)^2} = \partial_x \frac{\tilde{g}_y}{\tilde{g}_x^2 + \tilde{g}_y^2} = -\partial_x \tilde{f}_y \end{aligned} \quad (4.21)$$

gelten. Mit dieser Eigenschaft reicht es aus, die Holomorphie für die Funktion $h(z) = z^\alpha$ zu zeigen, denn es ist offensichtlich, dass auch Summen von holomorphen Funktionen holomorph sind. Zunächst wird der Real- und der Imaginärteil der Funktion definiert durch

$$h_x(x, y) = \frac{1}{2} \left((x + iy)^\alpha + (x - iy)^\alpha \right) \quad (4.22)$$

$$h_y(x, y) = \frac{1}{2i} \left((x + iy)^\alpha - (x - iy)^\alpha \right). \quad (4.23)$$

Daraus folgt dann für die Cauchy-Riemann-Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 \partial_x h_x &= \partial_x \frac{1}{2} \left((x+iy)^\alpha + (x-iy)^\alpha \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left((x+iy)^{\alpha-1} + (x-iy)^{\alpha-1} \right) \\
 &= \partial_y \frac{1}{2i} \left((x+iy)^\alpha - (x-iy)^\alpha \right) = \partial_y h_y
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

und

$$\begin{aligned}
 \partial_y h_x &= \partial_y \frac{1}{2} \left((x+iy)^\alpha + (x-iy)^\alpha \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(i(x+iy)^{\alpha-1} - i(x-iy)^{\alpha-1} \right) \\
 &= \partial_x \frac{1}{2i} \left(-(x+iy)^\alpha + (x-iy)^\alpha \right) = -\partial_x h_y.
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Somit sind auch die Funktionen f und g aus (4.15) und (4.16) holomorph. Aus diesem Grund erfüllen sowohl das konstante Phasenelement als auch das ZARC-Element die Kramers-Kronig-Relation.

4.4.2 Geometrische Betrachtung

Eine anschauliche graphische Darstellung des konstanten Phasenelements und des ZARC-Elements ist das Nyquist-Diagramm. Die Abbildung 4.1 zeigt die beiden Impedanzen mit verschiedenen geometrischen Eigenschaften, die im Folgenden bestimmt werden.

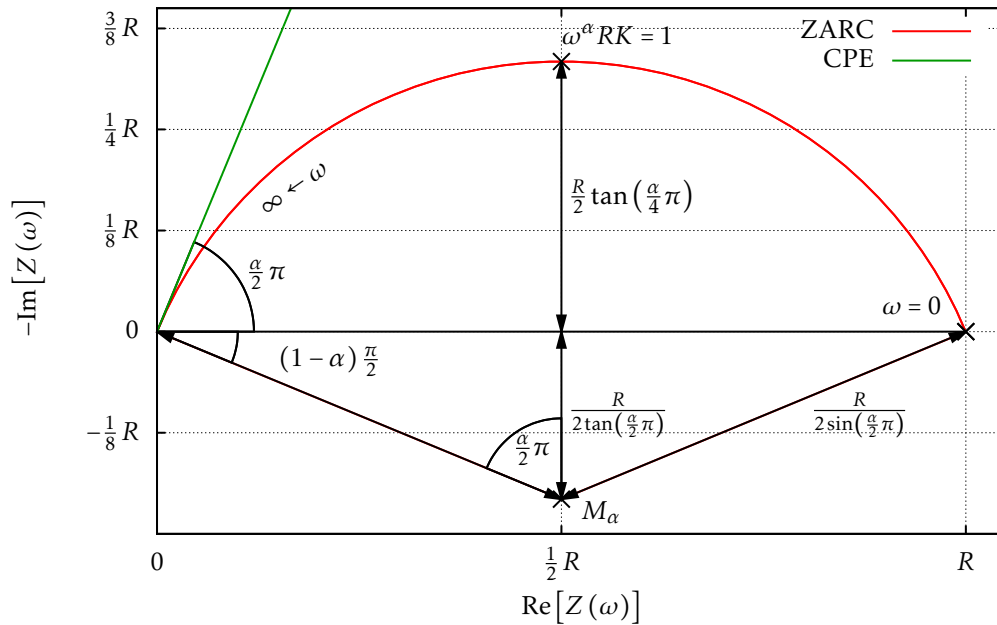


Abbildung 4.1: Nyquist-Diagramm von ZARC und CPE für $\alpha = 0.75$.

Das CPE ist eine Ursprungsgerade mit dem Winkel $\frac{\alpha}{2}\pi$ im Nyquist-Diagramm. Sie beginnt für $\omega \rightarrow 0$ im Unendlichen und endet im Limes $\omega \rightarrow \infty$ im Ursprung. Dies ist durch die Umformulierung von (4.1) zu erkennen,

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{(i\omega)^\alpha K} = \frac{e^{-i\frac{\alpha}{2}\pi}}{\omega^\alpha K} = \frac{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - i \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{\omega^\alpha K} \quad (4.26)$$

und deshalb gilt:

$$\operatorname{Re}[Z_{\text{CPE}}(\omega)] = \frac{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{\omega^\alpha K} \quad (4.27)$$

$$\operatorname{Im}[Z_{\text{CPE}}(\omega)] = -\frac{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{\omega^\alpha K}. \quad (4.28)$$

Der Parameter K gibt eine Art Geschwindigkeit an, mit der die Kurve durchschritten wird. Je größer K ist, desto kleiner ist der Abstand zum Ursprung bei gegebener Frequenz ω .

Das ZARC-Element hingegen ist ein Kreissegment. Um dies zu zeigen, wird zunächst der Real- und der Imaginärteil der Impedanz bestimmt,

$$\begin{aligned} Z_{\text{ARC}}(\omega) &= \frac{R}{1 + (i\omega)^\alpha RK} \\ &= \frac{R}{1 + \omega^\alpha RK \left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + i \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \right)} \\ &= \frac{\left(1 + \omega^\alpha RK \left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - i \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \right) \right) R}{\left(1 + \omega^\alpha RK \left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + i \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \right) \right) \left(1 + \omega^\alpha RK \left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - i \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \right) \right)} \\ &= \frac{\left(1 + \omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \right) R - i \omega^\alpha RK \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) R}{1 + 2\omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + (\omega^\alpha RK)^2} \\ &= \frac{1 + \omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{1 + 2\omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + (\omega^\alpha RK)^2} R + i \frac{-\omega^\alpha RK \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{1 + 2\omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + (\omega^\alpha RK)^2} R. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Demnach gilt:

$$\operatorname{Re}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] = \frac{1 + \omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{1 + 2\omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + (\omega^\alpha RK)^2} R \quad (4.30)$$

$$\operatorname{Im}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] = \frac{-\omega^\alpha RK \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{1 + 2\omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + (\omega^\alpha RK)^2} R. \quad (4.31)$$

Zum Beweis der Kreisform mit Mittelpunkt $M_\alpha = \left(\frac{R}{2}; \frac{R}{2 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)} \right)$ und Radius $\frac{R}{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}$, werden Real- und Imaginärteil in die Kreisgleichung eingesetzt. Infolge der Übersichtlichkeit werden $x = \frac{\alpha}{2}\pi$ und $y = \omega^\alpha RK$ ersetzt,

$$\begin{aligned}
& \left(\operatorname{Re} [Z_{\text{ZARC}}(\omega)] - \frac{R}{2} \right)^2 + \left(\operatorname{Im} [Z_{\text{ZARC}}(\omega)] - \frac{R}{2} \cdot \frac{\cos(x)}{\sin(x)} \right)^2 \\
&= \left(\frac{1 + y \cos(x)}{1 + 2y \cos(x) + y^2} R - \frac{R}{2} \right)^2 + \left(\frac{-y \sin(x)}{1 + 2y \cos(x) + y^2} R - \frac{R}{2} \cdot \frac{\cos(x)}{\sin(x)} \right)^2 \\
&= \frac{R^2}{4} \cdot \left(\frac{2 + 2y \cos(x) - 1 - 2y \cos(x) - y^2}{1 + 2y \cos(x) + y^2} \right)^2 \\
&\quad + \frac{R^2}{4} \cdot \left(\frac{2y \sin^2(x) + \cos(x) + 2y \cos^2(x) + y^2 \cos(x)}{(1 + 2y \cos(x) + y^2) \sin(x)} \right)^2 \\
&= \frac{R^2}{4 \sin^2(x)} \cdot \left\{ \left(\frac{\sin(x)(1 - y^2)}{1 + 2y \cos(x) + y^2} \right)^2 + \left(\frac{2y + \cos(x)(1 + y^2)}{1 + 2y \cos(x) + y^2} \right)^2 \right\} \\
&= \frac{R^2 \left(\sin^2(x)(1 - y^2)^2 + 4y^2 + 4y \cos(x)(1 + y^2) + \cos^2(x)(1 + y^2)^2 \right)}{4 \sin^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2} \\
&= \frac{R^2 \left(1 + y^4 + 2y^2(\cos^2(x) - \sin^2(x) + 2) + 4y \cos(x)(1 + y^2) \right)}{4 \sin^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2} \\
&= \frac{R^2 \left(1 + y^4 + 2y^2(2 \cos^2(x) + 1) + 4y \cos(x)(1 + y^2) \right)}{4 \sin^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2} \\
&= \frac{R^2 \left(1 + 2y^2 + y^4 + (2y \cos(x))^2 + 4y \cos(x)(1 + y^2) \right)}{4 \sin^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2} \\
&= \frac{R^2 \left((1 + y^2)^2 + (2y \cos(x))^2 + 4y \cos(x)(1 + y^2) \right)}{4 \sin^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2} \\
&= \frac{R^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2}{4 \sin^2(x)(1 + 2y \cos(x) + y^2)^2} \\
&= \left(\frac{R}{2 \sin(x)} \right)^2. \tag{4.32}
\end{aligned}$$

Aufgrund der Kreisform hat diese Impedanz den Namen Z-ARC von dem englischen Wort arc für Kreissegment erhalten. Die Kurve des ZARC im Nyquist-Diagramm beginnt bei dem Punkt $(R;0)$ für $\omega = 0$ und läuft im Limes $\omega \rightarrow \infty$ gegen den Uhrzeigersinn zum Ursprung. Die Strecke zwischen diesen beiden Punkten heißt Kreissehne und hat die Länge R . Die Segmenthöhe ist der größte Abstand eines Punktes auf dem Kreisbogen zur Kreissehne. Sie wird durch den Schnittpunkt der Mittelsenkrechten der Kreissehne konstruiert und liegt im Nyquist-Diagramm auf der Geraden mit der Gleichung $\operatorname{Re}[z] = \frac{R}{2}$. Die Segmenthöhe nimmt den Wert $\frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)$ an. Dieser wird für $\omega^\alpha RK = 1$ erreicht, denn es gilt,

$$Z_{\text{ARC}}(\omega^\alpha RK = 1) = \frac{R}{2} - i \frac{R}{2} \frac{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{1 + \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)} = \frac{R}{2} - i \frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) \quad (4.33)$$

unter Benutzung der Identität

$$\tan\left(\frac{\nu}{2}\right) = \frac{\sin(\nu)}{1 + \cos(\nu)}. \quad (4.34)$$

Zudem ist der Mittelpunktswinkel

$$\gamma = 2 \arctan\left(\frac{\frac{R}{2}}{\frac{R}{2 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}}\right) = \alpha\pi. \quad (4.35)$$

Dies ist der Winkel zwischen Anfang und Ende der Kreissehne zum Kreismittelpunkt. Mit dem Mittelpunktswinkel und dem Radius ergibt die Bogenlänge $\frac{\alpha\pi R}{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}$.

Im ZARC-Element gibt der Parameter α die Lage des Kreismittelpunkts an und bestimmt dadurch gleichzeitig den Radius. Variiert α von 1 nach 0, so wandert der Kreismittelpunkt von der x-Achse immer weiter in positiver y-Richtung und somit wächst auch der Radius an.

Analog zum konstanten Phasenelement, gibt der Parameter K eine Geschwindigkeit an, mit der die Kurve durchschritten wird.

Als weiterer Parameter wird der Winkel φ zwischen einer Parallelen zur x-Achse durch den Kreismittelpunkt und einem Punkt auf dem Kreissegment definiert, vgl. Abbildung 4.2

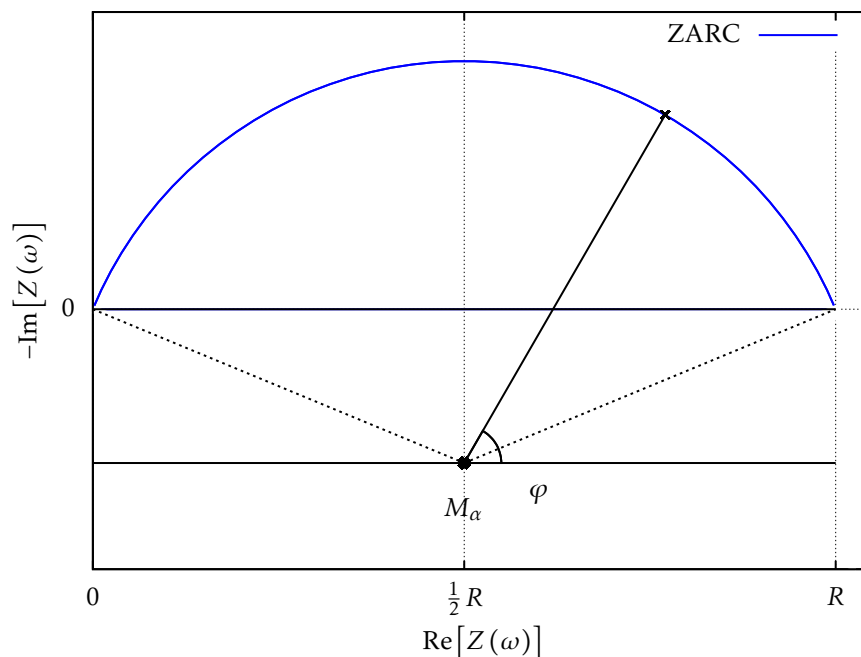


Abbildung 4.2: ZARC-Element mit dem Winkel φ am Mittelpunkt.

$$\begin{aligned}
\tan(\varphi) &= \frac{-\operatorname{Im}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] + M_{\alpha,y}}{\operatorname{Re}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] - M_{\alpha,x}} \\
&= \frac{\frac{\omega^\alpha RK \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{1+2\omega^\alpha RK \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + (\omega^\alpha RK)^2} R + \frac{R}{2 \tan(\frac{\alpha}{2}\pi)}}{\frac{1+\omega^\alpha RK \cos(\frac{\alpha}{2}\pi)}{1+2\omega^\alpha RK \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + (\omega^\alpha RK)^2} R - \frac{R}{2}} \\
&= \frac{2\omega^\alpha RK \sin(\frac{\alpha}{2}\pi) + \frac{1}{\tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} \left(1 + 2\omega^\alpha RK \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + (\omega^\alpha RK)^2\right)}{2 + 2\omega^\alpha RK \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) - \left(1 + 2\omega^\alpha RK \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + (\omega^\alpha RK)^2\right)} \\
&= \frac{\left(1 + (\omega^\alpha RK)^2\right) \frac{1}{\tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} + 2\omega^\alpha RK \frac{1}{\tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} \left(\frac{\sin^2(\frac{\alpha}{2}\pi)}{\cos(\frac{\alpha}{2}\pi)} + \cos(\frac{\alpha}{2}\pi)\right)}{1 - (\omega^\alpha RK)^2} \\
&= \frac{\left(1 + (\omega^\alpha RK)^2\right) \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + 2\omega^\alpha RK}{\left(1 - (\omega^\alpha RK)^2\right) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}. \tag{4.36}
\end{aligned}$$

Anhand der Grenzwerte

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tan(\varphi) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\left(1 + (\omega^\alpha RK)^2\right) \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + 2\omega^\alpha RK}{\left(1 - (\omega^\alpha RK)^2\right) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} = \frac{1}{\tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi\right) \tag{4.37}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \tan(\varphi) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\left(1 + (\omega^\alpha RK)^2\right) \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + 2\omega^\alpha RK}{\left(1 - (\omega^\alpha RK)^2\right) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} = -\frac{1}{\tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} = \tan\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi\right) \tag{4.38}$$

wird φ auf das endlich breite Intervall $[\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi]$ beschränkt. Der Umgang mit dem beschränkten φ ist intuitiver, als die Formulierung mit der Frequenz, die Werte auf ganz \mathbb{R}_0^+ annimmt. Die Bestimmung des Ausdrucks $x = \omega^\alpha RK$ bei gegebenem φ erfolgt durch

$$\begin{aligned}
\tan(\varphi) &= \frac{(1+x^2)\cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + 2x}{(1-x^2)\sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} \\
0 &= \left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right)x^2 + 2x + \left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right) \\
x_{1,2} &= \frac{-2 \pm \sqrt{4 - 4\left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right)\left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right)}}{2\left(\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right)} \\
&= \frac{-1 \pm \sqrt{1 - \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + \tan^2(\varphi)\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)} \\
&= \frac{-1 \pm \sqrt{\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\left(1 + \tan^2(\varphi)\right)}}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)} \\
&= \frac{-1 \pm \left|\frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{\cos(\varphi)}\right|}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \tan(\varphi)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}. \tag{4.39}
\end{aligned}$$

Bei der weiteren Rechnung ist zu beachten, dass $\alpha \in [0; 1]$ und somit $\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) \geq 0$. Zudem ist aufgrund obiger Argumentation $0 \leq x \leq 1$ falls $\varphi \in [\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2}]$ und $x \geq 1$ falls $\varphi \in [\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi]$. Folglich gilt:

$$\begin{aligned}
 x_{1,2,3,4} &= \begin{cases} \frac{-1 \pm \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{\cos(\varphi)}}{\cos(\frac{\alpha}{2}\pi) - \tan(\varphi) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} & \text{für } \varphi \in [\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2}] \\ \frac{-1 \pm \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{-\cos(\varphi)}}{\cos(\frac{\alpha}{2}\pi) - \tan(\varphi) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} & \text{für } \varphi \in [\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi] \end{cases} \\
 &= \begin{cases} \frac{-\cos(\varphi) \pm \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{\cos(\varphi) \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) + \sin(\varphi) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} & \text{für } \varphi \in [\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2}] \\ \frac{\cos(\varphi) \pm \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{-\cos(\varphi) \cos(\frac{\alpha}{2}\pi) - \sin(\varphi) \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} & \text{für } \varphi \in [\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi] \end{cases} \\
 &= \begin{cases} \frac{-\cos(\varphi) \pm \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{\cos(\varphi - \frac{\alpha}{2}\pi)} & \text{für } \varphi \in [\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2}] \\ \frac{-\cos(\varphi) \mp \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}{\cos(\varphi - \frac{\alpha}{2}\pi)} & \text{für } \varphi \in [\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi] \end{cases} \quad (4.40)
 \end{aligned}$$

mit den Identitäten

$$1 = \sin^2(\alpha) + \cos^2(\alpha) \quad (4.41)$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos(\alpha) \cos(\beta) \mp \sin(\alpha) \sin(\beta). \quad (4.42)$$

Die beiden Gleichungen in (4.40) sind identisch, wenn in der oberen Zeile das obere Rechenzeichen und in der unteren Zeile das untere Rechenzeichen im Zähler verwendet wird. Außerdem ist dann der Ausdruck auf dem Intervall $[\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\pi]$ nicht-negativ. Demnach gilt bei gegebenem Winkel φ

$$\omega^\alpha RK = \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\varphi)}{\cos(\varphi - \frac{\alpha}{2}\pi)}. \quad (4.43)$$

Zu den Winkeln $\varphi_1 \in [\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\pi; \frac{\pi}{2}]$ und $\varphi_2 = \pi - \varphi_1$, die symmetrisch zum Winkel $\frac{\pi}{2}$ liegen, gehören die Ausdrücke $\omega_1^\alpha RK$ und

$$\begin{aligned}
 \omega_2^\alpha RK &= \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\varphi_2)}{\cos(\varphi_2 - \frac{\alpha}{2}\pi)} = \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\pi - \varphi_1)}{\cos((\pi - \varphi_1) - \frac{\alpha}{2}\pi)} \\
 &= \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) + \cos(\varphi_1)}{-\cos(\varphi_1 + \frac{\alpha}{2}\pi)} \\
 &= \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) + \cos(\varphi_1)}{-\cos(\varphi_1 + \frac{\alpha}{2}\pi)} \cdot \frac{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\varphi_1)}{\cos(\varphi_1 - \frac{\alpha}{2}\pi)} \cdot \frac{\cos(\varphi_1 - \frac{\alpha}{2}\pi)}{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\varphi_1)} \\
 &= \frac{\sin^2(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos^2(\varphi_1)}{-\cos(\varphi_1 + \frac{\alpha}{2}\pi) \cos(\varphi_1 - \frac{\alpha}{2}\pi)} \cdot \frac{\cos(\varphi_1 - \frac{\alpha}{2}\pi)}{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\varphi_1)} \\
 &= \frac{\cos(\varphi_1 - \frac{\alpha}{2}\pi)}{\sin(\frac{\alpha}{2}\pi) - \cos(\varphi_1)} = \frac{1}{\omega_1^\alpha RK}, \quad (4.44)
 \end{aligned}$$

denn es gilt nach (4.42)

$$\begin{aligned}
& \cos\left(\varphi_1 + \frac{\alpha}{2}\pi\right)\cos\left(\varphi_1 - \frac{\alpha}{2}\pi\right) \\
&= \left(\cos(\varphi_1)\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \sin(\varphi_1)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right)\left(\cos(\varphi_1)\cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + \sin(\varphi_1)\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right) \\
&= \cos^2(\varphi_1)\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) - \sin^2(\varphi_1)\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \\
&= \cos^2(\varphi_1)\left(1 - \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right) - \sin^2(\varphi_1)\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \\
&= \cos^2(\varphi_1) - \left(\sin^2(\varphi_1) + \cos^2(\varphi_1)\right)\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) \\
&= \cos^2(\varphi_1) - \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right). \tag{4.45}
\end{aligned}$$

Daher liegen alle Frequenzen, mit $\varphi \in [\varphi_1; \pi - \varphi_1]$ im Nyquist-Diagramm, im Intervall $\left[\omega_1; \frac{1}{(RK)^{\frac{2}{\alpha}}} \frac{1}{\omega_1}\right]$.

4.5 Verhalten im Zeitbereich

Das zeitliche Verhalten des ZARC-Elements kann generell mit Hilfe der inversen Laplace-Transformation berechnet werden, denn es gilt laut (2.9) der Zusammenhang

$$\begin{aligned}
U(t) &= \left(\mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\} \star I\right)(t) = \left(I \star \mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}\right)(t) \\
&= \int_0^t \mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}(\tilde{t}) \cdot I(t - \tilde{t}) \, d\tilde{t} \tag{4.46}
\end{aligned}$$

zwischen einer Stromanregung und der Spannungsantwort. Zur Bestimmung von $\mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}(t)$ wird hier nicht der direkte Weg gegangen und die inverse Transformation ausgeführt, sondern es wird eine Funktion im Zeitbereich gesucht, deren Laplace-Transformierte das ZARC-Element ist. Zur leichteren Berechnung wird statt des ZARC-Elements die Funktion

$$F(z) = \frac{ab}{1 + bz^\alpha} \tag{4.47}$$

verwendet, mit $a, b \in \mathbb{R}$. In der Mathematik wird gerne vom *educated guess* gesprochen, wenn eine sehr spezielle Formel zufällig erraten wird. Hier wird

$$f(t) = at^{\alpha-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma((n+1)\alpha)} \left(-\frac{t^\alpha}{b}\right)^n \tag{4.48}$$

gewählt und behauptet, dass $F(z)$ die zugehörige Laplace-Transformierte ist. Bei der nachfolgenden Berechnung wird die Gammafunktion

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (4.49)$$

für $x > 0$ und die geometrische Reihe

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \quad (4.50)$$

für $|x| < 1$ verwendet. Die Laplace-Transformierte von $f(t)$ ist somit

$$\begin{aligned} F(z) &= \mathcal{L}\{f(t)\}(z) \\ &= \int_0^{\infty} e^{-zt} a t^{\alpha-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma((n+1)\alpha)} \left(-\frac{t^\alpha}{b}\right)^n dt \\ &= a \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(-b)^n \Gamma((n+1)\alpha)} \int_0^{\infty} e^{-zt} t^{(n+1)\alpha-1} dt \\ &= a \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(-b)^n \Gamma((n+1)\alpha)} \int_0^{\infty} e^{-zt} \frac{(zt)^{(n+1)\alpha-1}}{z^{(n+1)\alpha-1}} \frac{d(zt)}{z} \\ &= a \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(-b)^n \Gamma((n+1)\alpha)} \frac{\Gamma((n+1)\alpha)}{z^{(n+1)\alpha}} \\ &= a(-b) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(-bz^\alpha)(-bz^\alpha)^n} = \frac{a(-b)}{-bz^\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(-bz^\alpha)^n} \\ &= \frac{ab}{bz^\alpha} \frac{1}{1 - \frac{1}{-bz^\alpha}} = \frac{ab}{1 + bz^\alpha} \end{aligned} \quad (4.51)$$

wobei $(1+n)\alpha > 0$ für alle $n \in \mathbb{N}$, d. h. $\alpha > 0$ und $\left| \frac{1}{-bz^\alpha} \right| < 1$ und daher $|bz^\alpha| > 1$ gelten muss. Somit ist die Berechnung für große Frequenzen richtig und dadurch wird das Verhalten für kleine Zeiten korrekt abgebildet. Das Integral und die unendliche Summe dürfen in der Rechnung vertauscht werden, da die Funktionenfolge $f_k(t)$ mit

$$f_k(t) = a t^{\alpha-1} \sum_{n=0}^k \frac{1}{\Gamma((n+1)\alpha)} \left(-\frac{t^\alpha}{b}\right)^n \quad (4.52)$$

gleichmäßig gegen $f(t)$ konvergiert. Der Grund hierfür ist die Gammafunktion im Nenner. Diese hat die Eigenschaft $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ und ist für $x \in \mathbb{N}$ die Fakultät von x . Demzufolge ist der Beitrag aller Summanden mit $n > N_\epsilon$ kleiner als jedes beliebige $\epsilon > 0$ und demnach konvergiert $f_k(t)$ auf beschränkten Intervallen gleichmäßig gegen $f(t)$ [122].

Die Summe in (4.48) ist die Mittag-Leffler-Funktion

$$E_\alpha(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma((k+1)\alpha)}. \quad (4.53)$$

Sie wurde von dem Mathematiker Magnus Gösta Mittag-Leffler in einer sechsteiligen Serie [123] [124] [125] [126] [127] [128] diskutiert und in [129] veröffentlicht. Die Funktion ist eine Verallgemeinerung der Exponentialfunktion und wird häufig im fractional calculus verwendet [122]. Im Fall $\alpha = 1$ ist sie die Reihendarstellung der Exponentialfunktion, wobei die Identität $\Gamma(n+1) = n!$ für $n \in \mathbb{N}$ gilt,

$$E_1(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(1+k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} = e^x. \quad (4.54)$$

Im Vergleich von (4.51) mit dem ZARC-Element (4.29), folgt $a = \frac{1}{K}$ und $b = RK$. Damit ist die inverse Laplace-Transformierte des ZARC-Elements

$$\mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}(t) = f(t) = \frac{1}{K} t^{\alpha-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma((n+1)\alpha)} \left(-\frac{t^\alpha}{RK}\right)^n. \quad (4.55)$$

Hierdurch wird die Spannungsantwort auf einen Stromsprung mit der Amplitude I_0 zu

$$\begin{aligned} U_{\text{ARC}}(t) &= \left(\mathcal{L}^{-1}\{Z_{\text{ARC}}(z)\} * I\right)(t) \\ &= \int_0^t \mathcal{L}^{-1}\{Z(z)\}(\tilde{t}) \cdot I_0 \Theta(t - \tilde{t}) d\tilde{t} \\ &= I_0 \int_0^t \frac{1}{K} \tilde{t}^{\alpha-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma((n+1)\alpha)} \left(-\frac{\tilde{t}^\alpha}{RK}\right)^n d\tilde{t} \\ &= \frac{I_0}{K} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(RK)^n \Gamma((n+1)\alpha)} \int_0^t \tilde{t}^{(n+1)\alpha-1} d\tilde{t} \\ &= \frac{I_0}{K} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(RK)^n \Gamma((n+1)\alpha)} \cdot \frac{t^{(n+1)\alpha}}{(n+1)\alpha} \\ &= \frac{I_0}{K} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^{(n+1)\alpha}}{(RK)^n \Gamma((n+1)\alpha + 1)}, \end{aligned} \quad (4.56)$$

wobei $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ für die Gammafunktion ausgenutzt wird. Im Fall $\alpha = 1$ ist das ZARC-Element identisch zu einem einfachen RC-Glied und demnach muss die Spannungsantwort auf einen Stromsprung die Form $RI_0\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right)$ annehmen,

$$\begin{aligned}
U_{\text{ARC}}(t)|_{\alpha=1} &= \frac{I_0}{K} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^{(n+1)\alpha}}{(RK)^n \Gamma((n+1)\alpha + 1)} \Big|_{\alpha=1} = \frac{RI_0}{RK} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^{n+1}}{(RK)^n \Gamma(n+2)} \\
&= RI_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{-\left(-\frac{t}{RK}\right)^{n+1}}{(n+1)!} = RI_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-\left(-\frac{t}{RK}\right)^n}{n!} \\
&= RI_0 \left(1 - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-\left(-\frac{t}{RK}\right)^n}{n!} \right) = RI_0 \left(1 - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-\left(-\frac{t}{RK}\right)^n}{n!} \right) \\
&= RI_0 \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{t}{RK}\right)^n}{n!} \right) = RI_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RK}} \right). \tag{4.57}
\end{aligned}$$

Der Parameter K für $\alpha = 1$ entspricht einer Kapazität C . In Abbildung 4.3 wird die Spannungsantwort für die Werte $\alpha = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9$ und 1 gezeigt. Je kleiner α ist, desto steiler steigt die Kurve. Im Bereich $0 \leq \alpha \leq 0.15$ ähnelt der Verlauf für kleine Zeiten dem eines Spannungssprungs mit anschließender leicht ansteigender Spannung. Dieser Verlauf wird damit begründet, dass sich das ZARC-Element für $\alpha \rightarrow 0$ wie ein Ohm'scher Widerstand verhält. In diesem Fall ist der Spannungshub $\frac{RI}{1+RK}$.

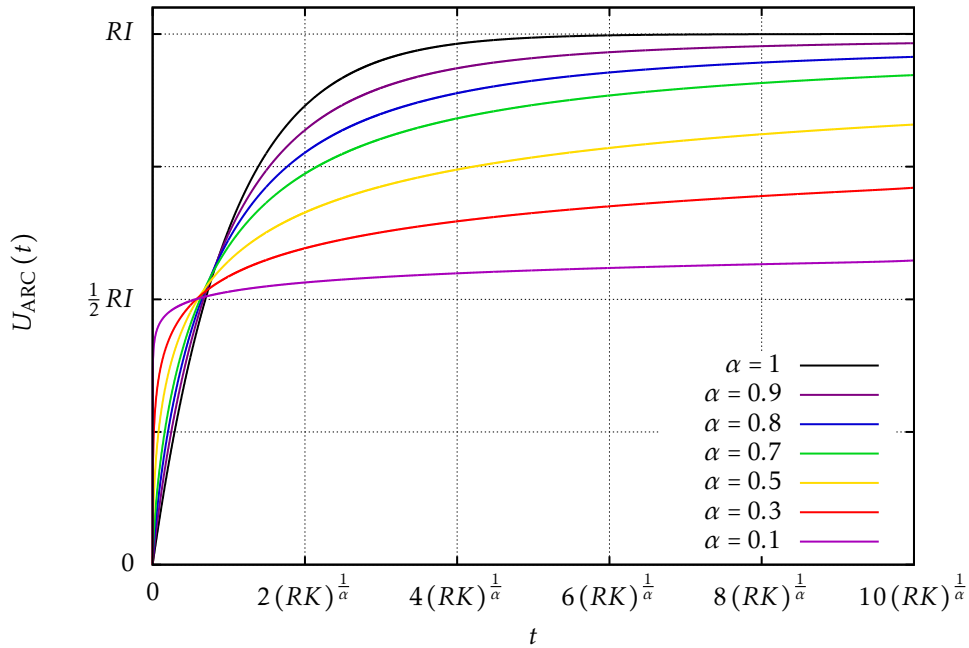


Abbildung 4.3: Spannungsantwort des ZARC-Elements auf einen Stromsprung der Größe I_0 mit verschiedenen Werten für α .

4.6 Approximation des ZARC-Elements

In diesem Abschnitt werden zwei Approximationen des ZARC-Elements durch die serielle Verschaltung von RC -Gliedern vorgestellt. Ähnlich wie bei Buller [57] und Handschuh [67] erfolgt die Annäherung aufgrund der Geometrie des ZARC-Elements im Nyquist-Diagramm.

Zuerst wird auf die Reihenschaltung zweier RC -Glieder eingegangen, sodass die Gesamtimpedanz die Symmetrie des ZARC-Elements behält. Darauf aufbauend werden zwei Approximationen eingeführt. Die Erste erfolgt mit unendlich vielen RC -Gliedern, die nur von drei Parametern abhängig sind. Diese drei Parameter können über eine Formel direkt mit den Parametern des ZARC-Elements verknüpft werden. Die zweite Approximation erfolgt mit nur drei RC -Gliedern und ebenfalls drei Parametern. Der Zusammenhang zwischen diesen drei Parametern und den Parametern des ZARCs erfolgt allerdings über einen Optimierungsalgorithmus.

Am Ende des Abschnitts wird die Transformation der Approximationen in den Zeitbereich ausgeführt und der Einfluss der einzelnen Parameter beschrieben. Insbesondere wird auf den Dämpfungsparameter α des ZARC-Elements näher eingegangen.

4.6.1 Grundlegende Betrachtungen

Die Abbildung 4.1 zeigt, dass das ZARC-Element achsensymmetrisch zu einer parallelen Gerade zur Imaginärteilachse durch den Punkt $\left(\frac{R}{2}; 0\right)$ ist. Die Symmetrie ist dadurch gewährleistet, dass der Mittelpunkt $M_\alpha = \left(\frac{R}{2}, \frac{R}{2 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}\right)$ des Kreissegments ebenfalls auf der Spiegelachse liegt. Daher muss die Approximation genauso achsensymmetrisch sein. Ein einfaches RC -Glied mit dem gleichen Ohm'schen Widerstand R und der Kapazität C hat die Impedanz

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} + i \frac{-(\omega RC)R}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (4.58)$$

Das RC -Glied besitzt auch diese Symmetrie, da es einen Halbkreis im Nyquist-Diagramm beschreibt, dessen Mittelpunkt $\left(\frac{R}{2}; 0\right)$ ist. Dies ergibt sich aus den Gleichungen des ZARC-Elements, indem $\alpha = 1$ gesetzt wird. Nachfolgend wird im Nyquist-Diagramm der Winkel φ im Punkt $\left(\frac{R}{2}; 0\right)$ zwischen der Realteilachse in Richtung $+\infty$ und einem Punkt der Impedanz definiert, vgl. Abbildung 4.2. Dieser Winkel ist durch

$$\tan(\varphi) = \frac{-\operatorname{Im}[Z(\omega)]}{\operatorname{Re}[Z(\omega)] - \frac{R}{2}} \quad (4.59)$$

gegeben. Der Vorteil dieser Schreibweise ist die Verknüpfung der Frequenz $\omega \in \mathbb{R}_0^+$ eines halboffenen Intervalls mit dem Winkel φ auf dem abgeschlossenen Intervall $[0, \pi]$. Für das RC -Glied gilt,

$$\begin{aligned} \tan(\varphi) &= \frac{-\operatorname{Im}[Z_{RC}(\omega)]}{\operatorname{Re}[Z_{RC}(\omega)] - \frac{R}{2}} = \frac{\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}}{\frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{R}{2}} \\ &= \frac{2\omega RC}{2 - (1 + (\omega RC)^2)} = \frac{2\omega RC}{1 - (\omega RC)^2} \end{aligned} \quad (4.60)$$

für den Zusammenhang zwischen Winkel φ und Frequenz ω . Mit Hilfe der Rechenregel des Tangens,

$$\tan(2\nu) = \frac{2 \tan(\nu)}{1 - \tan^2(\nu)} \quad (4.61)$$

kann (4.60) zu

$$\tan\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \omega RC \quad (4.62)$$

$$\varphi = \varphi(\omega) = 2 \arctan(\omega RC) \quad (4.63)$$

umformuliert werden. Damit erfolgt aus der frequenzabhängigen Impedanz (4.58) die winkelabhängige Impedanz eines RC-Glieds,

$$\begin{aligned} Z_{RC}(\omega) &= Z_{RC}(\omega(\varphi)) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} + i \frac{-(\omega RC)R}{1 + (\omega RC)^2} \\ &= \frac{R}{1 + \tan^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} + i \frac{-\tan\left(\frac{\varphi}{2}\right)R}{1 + \tan^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \\ &= R \left(\cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right) \\ &= \frac{R}{2} (1 + \cos(\varphi) - i \sin(\varphi)) = \frac{R}{2} (1 + e^{-i\varphi}) \end{aligned} \quad (4.64)$$

mit den trigonometrischen Rechenregeln

$$\cos^2\left(\frac{\nu}{2}\right) = \frac{1 + \cos(\nu)}{2} \quad (4.65)$$

$$\sin\left(\frac{\nu}{2}\right) \cos\left(\frac{\nu}{2}\right) = \frac{\sin(\nu)}{2}. \quad (4.66)$$

Das Ergebnis aus (4.64) ist klar, denn es ist der Ausdruck für einen Kreis mit Mittelpunkt $\left(\frac{R}{2}; 0\right)$ im Nyquist-Diagramm.

Im weiteren Verlauf wird eine Gesamtimpedanz $Z_{2RC}(\omega)$ zweier seriell verschalteter RC-Glieder konstruiert, die genau wie das ZARC-Element achsensymmetrisch ist. Der nachfolgenden Satz zeigt, dass die Gleichheit der Ohm'schen Widerstände eine notwendige und hinreichende Bedingung ist, um die Symmetrie der Gesamtimpedanz zu erhalten.

Satz:

Die Gesamtimpedanz zweier seriell verschalteter RC-Glieder ist genau dann achsensymmetrisch, wenn die einzelnen Ohm'schen Widerstände gleich sind.

Beweis:

„ \Leftarrow “

Seien R_+ , C_+ und R_- , C_- die Parameter der zwei RC-Glieder mit $R_+ = R_- = \frac{R}{2} > 0$ und $0 < C_+$, C_- beliebig. Die zugehörigen Winkel φ_+ und φ_- werden zur gleichen Frequenz ω gemäß (4.63) gewählt. Sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\varphi_+ \geq \varphi_-$. Somit ergibt sich nach (4.64) für die Gesamtimpedanz

$$\begin{aligned}
Z_{2RC}(\varphi_+, \varphi_-) &= \frac{R}{4} \left(1 + e^{-i\varphi_+}\right) + \frac{R}{4} \left(1 + e^{-i\varphi_-}\right) = \frac{R}{4} \left(2 + e^{-i\varphi_+} + e^{-i\varphi_-}\right) \\
&= \frac{R}{4} \left(2 + \left(e^{-i\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}} + e^{i\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}}\right) \cdot e^{-i\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}}\right) \\
&= \frac{R}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \cdot e^{-i\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}}\right)
\end{aligned} \tag{4.67}$$

mit dem Winkel φ laut (4.59)

$$\begin{aligned}
\tan(\varphi) &= \frac{-\operatorname{Im}\left[Z_{2RC}(\varphi_+, \varphi_-)\right]}{\operatorname{Re}\left[Z_{2RC}(\varphi_+, \varphi_-)\right] - \frac{R}{2}} = \frac{\frac{R}{2} \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}\right)}{\frac{R}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \cos\left(\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}\right)\right) - \frac{R}{2}} \\
&= \tan\left(\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}\right) = \frac{\tan\left(\frac{\varphi_+}{2}\right) + \tan\left(\frac{\varphi_-}{2}\right)}{1 - \tan\left(\frac{\varphi_+}{2}\right) \tan\left(\frac{\varphi_-}{2}\right)} = \frac{(\omega R_+ C_+) + (\omega R_- C_-)}{1 - (\omega R_+ C_+) (\omega R_- C_-)}
\end{aligned} \tag{4.68}$$

und der trigonometrischen Rechenregel

$$\tan(\nu + \mu) = \frac{\tan(\nu) + \tan(\mu)}{1 - \tan(\nu) \tan(\mu)}. \tag{4.69}$$

Die Achsensymmetrie zur Geraden durch den Punkt $\left(\frac{R}{2}; 0\right)$ parallel zur Imaginärteilachse lautet

$$Z(\omega) + \overline{Z(\tilde{\omega})} = R, \tag{4.70}$$

wobei der Strich das Komplexkonjugierte und $\tilde{\omega}$ die Frequenz des gespiegelten Punktes angibt. Anhand des Winkels φ ist diese Frequenz folgendermaßen zu bestimmen. Der spiegelsymmetrische Punkt zum Winkel φ ist unter dem Winkel $\tilde{\varphi} = \pi - \varphi$ zu finden. Es gilt daher

$$\begin{aligned}
\tan(\tilde{\varphi}) &= \tan(\pi - \varphi) = -\tan(\varphi) = -\frac{(\omega R_+ C_+) + (\omega R_- C_-)}{1 - (\omega R_+ C_+) (\omega R_- C_-)} \\
&= \frac{\frac{1}{(\omega R_- C_-)} + \frac{1}{(\omega R_+ C_+)}}{1 - \frac{1}{(\omega R_- C_-) (\omega R_+ C_+)}} = \frac{\tan\left(\frac{\tilde{\varphi}_+}{2}\right) + \tan\left(\frac{\tilde{\varphi}_-}{2}\right)}{1 - \tan\left(\frac{\tilde{\varphi}_+}{2}\right) \tan\left(\frac{\tilde{\varphi}_-}{2}\right)} = \tan\left(\frac{\tilde{\varphi}_+ + \tilde{\varphi}_-}{2}\right),
\end{aligned} \tag{4.71}$$

weil der Zusammenhang zwischen dem Gesamtwinkel $\tilde{\varphi}$ und den Winkeln der einzelnen RC-Glieder $\tilde{\varphi}_+$ und $\tilde{\varphi}_-$ durch $\tilde{\varphi} = \frac{\tilde{\varphi}_+ + \tilde{\varphi}_-}{2}$ gegeben ist. Ein Vergleich der einzelnen Terme in (4.71) ergibt

$$\tan\left(\frac{\tilde{\varphi}_\pm}{2}\right) = \frac{1}{\omega R_\mp C_\mp} = \frac{1}{\tan\left(\frac{\varphi_\mp}{2}\right)} = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi_\mp}{2}\right) \tag{4.72}$$

und somit folgt

$$\tilde{\varphi}_\pm = \pi - \varphi_\mp. \tag{4.73}$$

Die Winkel wurden so gewählt, dass ebenfalls $\tilde{\varphi}_+ \geq \tilde{\varphi}_-$ gilt.

Schließlich kann mit den gewonnenen Ergebnissen die Achsensymmetrie bewiesen werden,

$$\begin{aligned}
Z_{2RC}(\omega) + \overline{Z_{2RC}(\tilde{\omega})} &= Z_{2RC}(\varphi_+, \varphi_-) + \overline{Z_{2RC}(\tilde{\varphi}_+, \tilde{\varphi}_-)} \\
&= \frac{R}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \cdot e^{-i\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}} \right) + \frac{R}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{\tilde{\varphi}_+ - \tilde{\varphi}_-}{2}\right) \cdot e^{+i\frac{\tilde{\varphi}_+ + \tilde{\varphi}_-}{2}} \right) \\
&= \frac{R}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \cdot e^{-i\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}} \right) + \frac{R}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \cdot e^{i\pi - i\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}} \right) \\
&= \frac{R}{2} \left(2 + \left(\cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) - \cos\left(\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}\right) \right) e^{-i\frac{\varphi_+ + \varphi_-}{2}} \right) = R. \tag{4.74}
\end{aligned}$$

„ \Rightarrow “

Sei $Z_{2RC}(\omega) + \overline{Z_{2RC}(\tilde{\omega})} = Z_{2RC}(\varphi_+, \varphi_-) + \overline{Z_{2RC}(\tilde{\varphi}_+, \tilde{\varphi}_-)} = R = R_+ + R_-$. Durch die gesonderte Betrachtung von Real- und Imaginärteil dieser Gleichung folgt

$$\begin{aligned}
R_+ + R_- &= \frac{R_+}{2} (1 + \cos(\varphi_+)) + \frac{R_-}{2} (1 + \cos(\varphi_-)) + \frac{R_+}{2} (1 + \cos(\tilde{\varphi}_+)) + \frac{R_-}{2} (1 + \cos(\tilde{\varphi}_-)) \\
0 &= R_+ (\cos(\varphi_+) + \cos(\tilde{\varphi}_+)) + R_- (\cos(\varphi_-) + \cos(\tilde{\varphi}_-)) \tag{4.75}
\end{aligned}$$

und mit dem Additionstheorem für den Cosinus ergibt sich,

$$R_+ \cos\left(\frac{\varphi_+ + \tilde{\varphi}_+}{2}\right) \cos\left(\frac{\varphi_+ - \tilde{\varphi}_+}{2}\right) = -R_- \cos\left(\frac{\varphi_- + \tilde{\varphi}_-}{2}\right) \cos\left(\frac{\varphi_- - \tilde{\varphi}_-}{2}\right). \tag{4.76}$$

Aus dem Imaginärteil folgt

$$0 = -\frac{R_+}{2} \sin(\varphi_+) - \frac{R_-}{2} \sin(\varphi_-) + \frac{R_+}{2} \sin(\tilde{\varphi}_+) + \frac{R_-}{2} \sin(\tilde{\varphi}_-) \tag{4.77}$$

und damit

$$R_+ \cos\left(\frac{\varphi_+ + \tilde{\varphi}_+}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi_+ - \tilde{\varphi}_+}{2}\right) = -R_- \cos\left(\frac{\varphi_- + \tilde{\varphi}_-}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi_- - \tilde{\varphi}_-}{2}\right). \tag{4.78}$$

Wird nun (4.78) durch (4.76) geteilt, so wird die Relation

$$\varphi_+ - \tilde{\varphi}_+ = \varphi_- - \tilde{\varphi}_- \tag{4.79}$$

zwischen den vier Winkeln erhalten. Eingesetzt in (4.78) ergibt sich folgender umgeformter Zusammenhang

$$R_+ = -R_- \frac{\cos\left(\frac{\varphi_- + \tilde{\varphi}_-}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\varphi_+ + \tilde{\varphi}_+}{2}\right)} = \text{konstant}, \tag{4.80}$$

der für alle variierenden Winkel φ_+ , φ_- , $\tilde{\varphi}_+$ und $\tilde{\varphi}_-$ konstant ist. Aufgrund der Form des Cosinus ist der Bruch nur konstant, wenn die Argumente identisch, oder um ganzzahlige Vielfache von π verschoben zueinander sind. Dies bedeutet, dass der Bruch ± 1 ergibt. Da die beiden Ohm'schen Wi-

woraus der Zusammenhang zwischen den beiden Winkeln folgt,

$$\tan\left(\frac{\varphi_+}{2}\right) = \frac{1}{\tan\left(\frac{\varphi_-}{2}\right)} = \tan\left(\frac{\pi - \varphi_-}{2}\right)$$

$$\varphi_+ = \pi - \varphi_- \quad (4.84)$$

Falls die Kapazitäten C_+ und C_- ungefähr gleich groß sind, so folgt, dass auch $\varphi_+ \approx \varphi_-$ ist. Damit geht der Cosinus in (4.82) gegen 1 und die Gesamtimpedanz gleicht der eines einzelnen RC -Glieds im Nyquist-Diagramm. Gilt jedoch $C_+ \gg C_-$ so weichen die einzelnen Winkel stark voneinander ab und der Cosinus geht gegen 0. Somit entsteht ein nach unten gerichteter Peak und die einzelnen RC -Glieder sind immer deutlicher zu erkennen, je weiter die Kapazitäten voneinander abweichen, vgl. Abbildung 4.5 (b).

Zur genaueren Beschreibung dieses Effekts wird eine Referenzkapazität C eingeführt und ein Maß β , das die Abweichung der beiden Kapazitäten C_+ und C_- voneinander angibt. Aus Gründen der Symmetrie wird der Schnittpunkt der Gesamtimpedanz mit der Symmetrieachse bei der Frequenz $\omega = \frac{1}{RC}$ gewählt. Dieser Punkt erscheint unter dem Winkel $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Der Winkel β wird als Abweichung

$$\varphi_+ - \varphi_- = 2\beta \quad (4.85)$$

definiert. Demnach folgt aus (4.84) und (4.62)

$$\varphi_{\pm} = \frac{\pi}{2} \pm \beta \quad (4.86)$$

$$C_{\pm} = \frac{1}{R_{\pm} \frac{1}{RC}} \tan\left(\frac{\varphi_{\pm}}{2}\right) = 2C \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\beta}{2}\right). \quad (4.87)$$

Der Winkel β liegt im Intervall $\left[0; \frac{\pi}{2}\right)$. Der Fall $\beta = \frac{\pi}{2}$ ist ausgeschlossen, da dies bei den Kapazitäten zu einem Kurzschluss $C_+ = +\infty$ und zu einer Öffnung des Stromkreises $C_- = 0$ führen würde. Mit dieser Wahl lautet die Gesamtimpedanz

$$\begin{aligned}
Z_{2RC}(\omega) &= \frac{R_+}{1+i\omega R_+C_+} + \frac{R_-}{1+i\omega R_-C_-} \\
&= \frac{R_+(1-i\omega R_+C_+)}{1+(\omega R_+C_+)^2} + \frac{R_-(1-i\omega R_-C_-)}{1+(\omega R_-C_-)^2} \\
&= \frac{R_+}{1+(\omega R_+C_+)^2} + \frac{R_-}{1+(\omega R_-C_-)^2} + i \left(\frac{-R_+(\omega R_+C_+)}{1+(\omega R_+C_+)^2} + \frac{-R_-(\omega R_-C_-)}{1+(\omega R_-C_-)^2} \right) \\
&= \frac{R_+ + R_- + R_+(\omega R_-C_-)^2 + R_-(\omega R_+C_+)^2}{1+(\omega R_+C_+)^2 + (\omega R_-C_-)^2 + (\omega R_+C_+)^2(\omega R_-C_-)^2} \\
&\quad + i \frac{-R_+(\omega R_+C_+) - R_-(\omega R_-C_-) - R_+(\omega R_+C_+)(\omega R_-C_-)^2 - R_-(\omega R_-C_-)(\omega R_+C_+)^2}{1+(\omega R_+C_+)^2 + (\omega R_-C_-)^2 + (\omega R_+C_+)^2(\omega R_-C_-)^2} \\
&= \frac{R_+ + R_- + R_+(\omega R_-C_-)^2 + R_-(\omega R_+C_+)^2}{1+(\omega R_+C_+)^2 + (\omega R_-C_-)^2 + (\omega R_+C_+)^2(\omega R_-C_-)^2} \\
&\quad + i \frac{-R_+(\omega R_+C_+) - R_-(\omega R_-C_-) - (\omega R_+C_+)(\omega R_-C_-)(R_+(\omega R_-C_-) + R_-(\omega R_+C_+))}{1+(\omega R_+C_+)^2 + (\omega R_-C_-)^2 + (\omega R_+C_+)^2(\omega R_-C_-)^2} \\
&= \frac{R + \frac{R}{2} \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \frac{R}{2} \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2}{1 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2} \\
&\quad + i \frac{-\frac{R}{2} \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right) - \frac{R}{2} \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)}{1 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2} \\
&\quad + i \frac{-\frac{R}{2} \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right) \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right) \left(\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right) + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right) \right)}{1 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \right)^2 \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2} \\
&= \frac{R + \frac{R}{2} (\omega RC)^2 \left(\tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)}{1 + (\omega RC)^2 \left(\tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right) + (\omega RC)^4 \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2} \\
&\quad + i \frac{-\frac{R}{2} (\omega RC) \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)}{1 + (\omega RC)^2 \left(\tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right) + (\omega RC)^4 \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2} \\
&\quad + i \frac{-\frac{R}{2} (\omega RC)^3 \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right) \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)}{1 + (\omega RC)^2 \left(\tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right) + (\omega RC)^4 \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) \right)^2} \\
&= \frac{R + R(\omega RC)^2 \frac{1+\sin^2(\beta)}{\cos^2(\beta)}}{1 + 2(\omega RC)^2 \frac{1+\sin^2(\beta)}{\cos^2(\beta)} + (\omega RC)^4} + i \frac{-\frac{R}{\cos(\beta)} (\omega RC) - \frac{R}{\cos(\beta)} (\omega RC)^3}{1 + 2(\omega RC)^2 \frac{1+\sin^2(\beta)}{\cos^2(\beta)} + (\omega RC)^4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{R \cos^2(\beta) + R(\omega RC)^2(1 + \sin^2(\beta))}{\cos^2(\beta)(1 + (\omega RC)^4) + 2(\omega RC)^2(1 + \sin^2(\beta))} \\
&\quad + i \frac{-R \cos(\beta)(\omega RC)(1 + (\omega RC)^2)}{\cos^2(\beta)(1 + (\omega RC)^4) + 2(\omega RC)^2(1 + \sin^2(\beta))} \\
&= \frac{R \cos^2(\beta) + R(\omega RC)^2(2 - \cos^2(\beta))}{\cos^2(\beta)(1 + (\omega RC)^4) + 2(\omega RC)^2(2 - \cos^2(\beta))} \\
&\quad + i \frac{-R \cos(\beta)(\omega RC)(1 + (\omega RC)^2)}{\cos^2(\beta)(1 + (\omega RC)^4) + 2(\omega RC)^2(2 - \cos^2(\beta))} \\
&= \frac{R \cos^2(\beta)(1 - (\omega RC)^2) + 2R(\omega RC)^2}{\cos^2(\beta)(1 - 2(\omega RC)^2 + (\omega RC)^4) + 4(\omega RC)^2} \\
&\quad + i \frac{-R \cos(\beta)(\omega RC)(1 + (\omega RC)^2)}{\cos^2(\beta)(1 - 2(\omega RC)^2 + (\omega RC)^4) + 4(\omega RC)^2} \\
&= \frac{R \cos^2(\beta)(1 - (\omega RC)^2) + 2R(\omega RC)^2}{\cos^2(\beta)(1 - (\omega RC)^2)^2 + 4(\omega RC)^2} + i \frac{-R \cos(\beta)(\omega RC)(1 + (\omega RC)^2)}{\cos^2(\beta)(1 - (\omega RC)^2)^2 + 4(\omega RC)^2} \quad (4.88)
\end{aligned}$$

und der zugehörige Winkel

$$\begin{aligned}
\tan(\varphi) &= \frac{-\operatorname{Im}[Z_{2RC}(\omega)]}{\operatorname{Re}[Z(\omega)] - \frac{R}{2}} = \frac{(\omega R_+ C_+) + (\omega R_- C_-)}{1 - (\omega R_+ C_+)(\omega R_- C_-)} \\
&= \frac{\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\right) + \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)\right)}{1 - \left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\right)\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)\right)} = \frac{2\omega RC}{(1 - (\omega RC)^2)} \frac{1}{\cos(\beta)} \quad (4.89)
\end{aligned}$$

unter der Verwendung der folgenden Rechenregeln

$$\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) = 1 \quad (4.90)$$

$$\tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) = 2 \frac{1 + \sin^2(\beta)}{\cos^2(\beta)} \quad (4.91)$$

$$\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) = \frac{2}{\cos(\beta)}. \quad (4.92)$$

Für $\omega = \frac{1}{RC}$ erscheint wie erwartet der Winkel $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Die Frequenz $\tilde{\omega}$, die im obigen Satz den Punkt im Nyquist-Diagramm angibt, der achsensymmetrisch zu $Z_{2RC}(\omega)$ liegt, erfüllt die Bedingung $(\omega RC)(\tilde{\omega} RC) = 1$, denn

$$\begin{aligned} \tan(\tilde{\varphi}) &= \tan(\pi - \varphi) = -\tan(\varphi) = -\frac{2\omega RC}{1 - (\omega RC)^2} \frac{1}{\cos(\beta)} = \frac{\frac{2}{\omega RC}}{1 - \frac{1}{(\omega RC)^2}} \frac{1}{\cos(\beta)} \\ &= \frac{2\tilde{\omega}RC}{1 - (\tilde{\omega}RC)^2} \frac{1}{\cos(\beta)}. \end{aligned} \quad (4.93)$$

Die Abbildung 4.5 (a) zeigt die Impedanz zweier einzelner RC-Glieder sowie deren serielle Verschaltung im Nyquist-Diagramm. In der Abbildung 4.5 (b) sind die Gesamtimpedanzen für unterschiedliche Werte von β dargestellt.

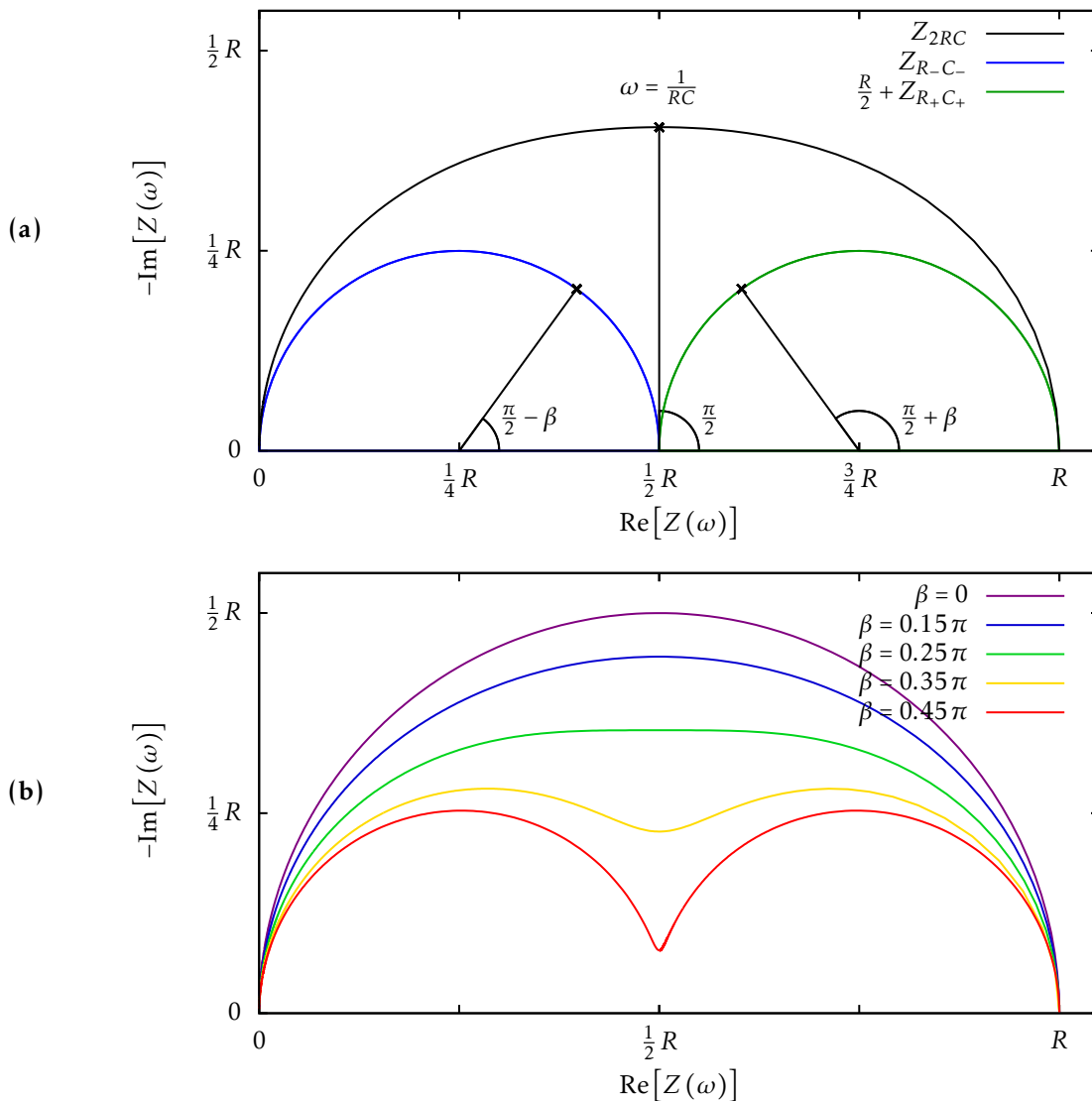


Abbildung 4.5: (a) Addition der Impedanzen Z_{R+C+} und Z_{R-C-} zur Gesamtimpedanz Z_{2RC} für $\beta = 0.2\pi$, die gekennzeichneten Punkte sind bei der Frequenz $\omega = \frac{1}{RC}$.
(b) Die Gesamtimpedanz Z_{2RC} für unterschiedliche β .

Zur Vervollständigung, wird hier mit (4.87) die Berechnung der Referenzkapazität C und der Abweichung β aus den einzelnen Kapazitäten C_+ und C_- angegeben,

$$C = \frac{\sqrt{C_+ C_-}}{2} \quad (4.94)$$

$$\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) = \sqrt{\frac{C_+}{C_-}}. \quad (4.95)$$

Der Parameter β weicht umso mehr von 0 ab, je größer das Verhältnis der beiden Kapazitäten zueinander ist.

Zwei RC-Glieder werden ein *Paar* genannt, wenn sie den Satz erfüllen.

Im weiteren Verlauf wird nun untersucht, welche Bedingungen zwei Paare erfüllen müssen, sodass im Nyquist-Diagramm die Impedanz der seriellen Verknüpfung wiederum achsensymmetrisch ist. Hierzu wird folgendes Lemma genutzt:

Lemma:

Seien R , C , β und R' , C' , β' die Parameter, die nach (4.88) jeweils ein achsensymmetrisches Paar beschreiben. Hierbei sind C und C' die jeweiligen Referenzkapazitäten. Die serielle Verknüpfung zweier Paare ist genau dann achsensymmetrisch, wenn folgendes erfüllt ist,

$$RC = R'C'. \quad (4.96)$$

Beweis:

„ \Rightarrow “

Seien ω und $\tilde{\omega}$ die zwei Frequenzen zu zwei achsensymmetrischen Punkten des RC-Gliedes R , C , β . Um die Achsensymmetrie der seriellen Verknüpfung der beiden Paare zu zeigen, muss

$$Z_{2RC}(\omega) + Z_{2R'C'}(\omega) + \overline{Z_{2RC}(\tilde{\omega})} + \overline{Z_{2R'C'}(\tilde{\omega})} = R + R' \quad (4.97)$$

gelten. Da die Frequenzen zum Paar R , C , β gewählt wurden, erfüllt das Paar die Achsensymmetrie (4.70) und es bleibt

$$Z_{2R'C'}(\omega) + \overline{Z_{2R'C'}(\tilde{\omega})} = R' \quad (4.98)$$

zu zeigen. Hierzu werden der Imaginär- und der Realteil getrennt voneinander betrachtet. Der Imaginärteil aus der oberen Gleichung verschwindet, woraus laut (4.88)

$$-\frac{R' \cos(\beta') (\omega R' C') (1 + (\omega R' C')^2)}{\cos^2(\beta') (1 - (\omega R' C')^2)^2 + 4(\omega R' C')^2} + \frac{R' \cos(\beta') (\tilde{\omega} R' C') (1 + (\tilde{\omega} R' C')^2)}{\cos^2(\beta') (1 - (\tilde{\omega} R' C')^2)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} = 0 \quad (4.99)$$

folgt. Da es eine Funktion 4. Grades ist, gibt es maximal vier unterschiedliche Lösungen für $\tilde{\omega}$. Neben $\tilde{\omega} = \omega$ wird die weitere Verknüpfung $(\omega R' C') (\tilde{\omega} R' C') = 1$ abgeleitet, denn die obige Gleichung kann ebenfalls als

$$\frac{R' \cos(\beta') (\omega R' C') \left(1 + (\omega R' C')^2\right)}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\omega R' C')^2\right)^2 + 4(\omega R' C')^2} = \frac{R' \cos(\beta') \frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')} \left(\frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2} + 1\right)}{\cos^2(\beta') \left(\frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2} - 1\right)^2 + 4 \frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2}} \quad (4.100)$$

geschrieben werden. Die beiden weiteren Lösungen werden nicht beachtet. Sie existieren nur, wenn $\beta' > \frac{\pi}{4}$ ist. In diesem Fall besitzt die Impedanz im Nyquist-Diagramm zwei identische lokale Minima im Imaginärteil und deshalb kann es zwei oder vier Impedanzwerte mit dem gleichen Imaginärteil geben, vgl. Abbildung 4.5. Da Punkt und Spiegelpunkt eindeutig sind kann mit dem Realteil von (4.98) der richtige Zusammenhang gefunden werden,

$$\frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\omega R' C')^2\right) + 2R' (\omega R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\omega R' C')^2\right)^2 + 4(\omega R' C')^2} + \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right) + 2R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} = R'. \quad (4.101)$$

Im Fall $\tilde{\omega} = \omega$ folgt demnach

$$2 \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right) + 2R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} = R', \quad (4.102)$$

was nur wahr ist, wenn $(\tilde{\omega} R' C') = \pm 1$. Daher folgt $(\tilde{\omega} R' C') = +1$ und damit liegt der betrachtete Punkt direkt auf der Spiegelachse, wo Punkt und Spiegelpunkt zusammenfallen. Denn die Impedanz nimmt hier den Wert

$$Z_{2R'C'} \left((\tilde{\omega} R' C') = 1 \right) = \frac{R'}{2} (1 - i) \quad (4.103)$$

an.

Im Fall $(\omega R' C')(\tilde{\omega} R' C') = 1$ wird (4.101) zu

$$\begin{aligned}
& \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\omega R' C')^2\right) + 2R' (\omega R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\omega R' C')^2\right)^2 + 4(\omega R' C')^2} + \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right) + 2R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} \\
&= \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - \frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2}\right) + 2R' \frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2}}{\cos^2(\beta') \left(1 - \frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2}\right)^2 + 4 \frac{1}{(\tilde{\omega} R' C')^2}} + \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right) + 2R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} \\
&= \frac{R' \cos^2(\beta') \left((\tilde{\omega} R' C')^4 - (\tilde{\omega} R' C')^2 \right) + 2R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left((\tilde{\omega} R' C')^2 - 1 \right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} \\
&\quad + \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right) + 2R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} \\
&= \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - 2(\tilde{\omega} R' C')^2 + (\tilde{\omega} R' C')^4\right) + 4R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} \\
&= \frac{R' \cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4R' (\tilde{\omega} R' C')^2}{\cos^2(\beta') \left(1 - (\tilde{\omega} R' C')^2\right)^2 + 4(\tilde{\omega} R' C')^2} = R'. \tag{4.104}
\end{aligned}$$

Somit gilt der Zusammenhang (4.93) $(\omega R' C')(\tilde{\omega} R' C') = 1$ und zusammen mit der angenommenen Relation $(\omega RC)(\tilde{\omega} RC) = 1$ folgt damit

$$RC = R' C' \tag{4.105}$$

„ \Leftarrow “

Trivial.

Die Annahme eingesetzt ergibt die Rechnung wie in (4.98).

q. e. d.

4.6.2 ZAPP - Approximation mit unendlich vielen RC-Gliedern

4.6.2.1 Betrachtung im Frequenzbereich

Im vorhergehenden Abschnitt werden die Bedingungen an zwei seriell verschaltete RC-Glieder und zwei seriell verschaltete Paare bestimmt, die eine achsensymmetrische Gesamtimpedanz im Nyquist-Diagramm darstellen. Allerdings zeigt Abbildung 4.5 (b), dass die Gesamtimpedanz eines Paares für zunehmende Werte von β immer mehr von der Form eines Kreissegments abweicht. Aufgrund dieser Ergebnisse wird nachfolgend ein Modell zur Approximation des ZARC-Elements entwickelt, das aus unendlich vielen seriell verschalteten RC-Gliedern besteht und nur auf der Variation der Kapazitäten beruht. Das Modell mit dem Namen ZAPP, von Z für Impedanz und APP für Approximation ist auf den geometrischen Eigenschaften des ZARC-Elements im Nyquist-Diagramm begründet.

Es ist analytisch berechenbar und in den Zeitbereich transformierbar. Darüber hinaus verbinden eindeutige Gleichungen die Parameter des ZAPP mit den Parametern des ZARC-Elements. Durch diesen Zusammenhang kann der Dämpfungsparameter α des ZARC-Elements interpretiert werden.

Die Approximation erfolgt zunächst mit $2N + 1$ seriell verschalteten RC -Gliedern, deren Impedanz wie das ZARC-Element achsensymmetrisch sein soll. Im weiteren Verlauf besteht ein Paar aus den zwei RC -Gliedern mit den Parametern R_{-n} und C_{-n} bzw. R_n und C_n .

Nach dem Satz und dem Lemma in 4.6.1 gelten folgende Bedingungen für die $2N + 1$ RC -Glieder:

- (i) Die Summe aller gleichen Ohm'schen Widerstände ergibt R , d. h. $\sum_{n=-N}^N R_n = R$, mit $R_n = R_m$ für $-N \leq n, m \leq N$.
- (ii) Zur Bewahrung der Achsensymmetrie ist $R_n \sqrt{C_n C_{-n}} = R_m \sqrt{C_m C_{-m}}$ für $-N \leq n, m \leq N$.
- (iii) Die Frequenz $\omega = \frac{1}{RC}$ wird so gewählt, dass der Realteil der zugehörigen Gesamtkapazität $\operatorname{Re} \left[Z_N \left(\omega = \frac{1}{RC} \right) \right] = \frac{R}{2}$ ist.

Demnach folgt aus (i) und (ii) die Achsensymmetrie und (iii) legt die Frequenz fest, zu der die Gesamtimpedanz und jedes Paar die Symmetrieachse schneidet. Daher ist im Nyquist-Diagramm bei der Frequenz $\omega = \frac{1}{RC}$ der Winkel der Gesamtkapazität $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Die Paare werden entsprechend des Satzes und deshalb gemäß (4.87) so gebildet, dass sie im Nyquist-Diagramm zur Frequenz $\omega = \frac{1}{RC}$ jeweils die gleiche Abweichung zum Winkel $\varphi = \frac{\pi}{2}$ besitzen, wobei ein Winkel kleiner und ein Winkel größer $\frac{\pi}{2}$ ist. Zusätzlich werden die Paare so gewählt, dass die Abweichung in äquidistanten Schritten von β nach 0 abnimmt. Dies dient bei der Verwendung von vielen Paaren zur Konstruktion einer Kurve ohne Oszillationen im Nyquist-Diagramm, deren Imaginärteil nur ein lokales Minimum annimmt. Somit lauten die einzelnen Ohm'schen Widerstände und Kapazitäten nach (i), (ii), (iii) und (4.62)

$$R_n = \frac{R}{2N + 1} \quad (4.106)$$

$$C_n = \frac{1}{RC R_n} \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2} \right) = (2N + 1) C \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2} \right) \quad (4.107)$$

mit $-N \leq n \leq N$. Das $R_0 C_0$ -Glied wird nur aufgrund der leichteren Schreibweise mit aufgeführt. Es ist genauso wie die anderen Paare achsensymmetrisch, denn es erfüllt $R_0 C_0 = R_0 \sqrt{C_0 C_0} = R_n \sqrt{C_{-n} C_{+n}}$ für alle $1 \leq n \leq N$. Aus diesem Grund ist die serielle Verschaltung aller $2N + 1$ RC -Glieder achsensymmetrisch und hat die Gesamtimpedanz

$$\begin{aligned} Z_N(\omega) &= \sum_{n=-N}^N \frac{R_n}{1 + i(\omega R_n C_n)} \\ &= \sum_{n=-N}^N \frac{R}{2N + 1} \cdot \frac{1 - i(\omega RC) \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2} \right)}{1 + (\omega RC)^2 \tan^2 \left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2} \right)}. \end{aligned} \quad (4.108)$$

Die zugehörigen Zeitkonstanten

$$\tau_n = R_n C_n = RC \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2} \right) \quad (4.109)$$

liegen aufgrund des Tangens ungleichmäßig im Intervall $\left[RC \tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2} \right); RC \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2} \right) \right]$ verteilt.

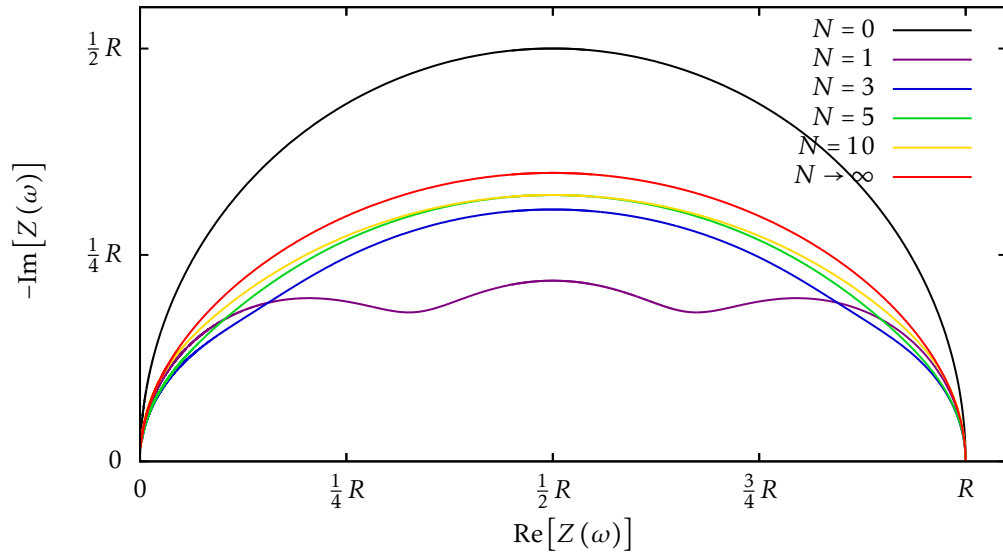


Abbildung 4.6: Impedanz $Z_N(\omega)$ mit $2N + 1$ RC-Gliedern für verschiedene N und $\beta = 0.45\pi$.

In Abbildung 4.6 wird die Impedanz für verschiedene Anzahlen von RC-Gliedern mit $\beta = 0.45\pi$ im Nyquist-Diagramm gezeigt. Der Fall $N = 0$ ist ein einfaches RC-Glied, während bei $N = 1$ die Oszillationen der Kurve noch deutlich zu erkennen sind. Mit zunehmendem N werden die Schwingungen immer kleiner. Um eine glatte Kurve zu erhalten und um (4.108) analytisch zu bestimmen, wird der Limes $N \rightarrow \infty$ von $Z_N(\omega)$ gebildet. Der Ausdruck wird als ZAPP definiert,

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{APP}}(\omega) &= \lim_{N \rightarrow \infty} Z_N(\omega) \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N \frac{R}{2N+1} \cdot \frac{1 - i(\omega RC) \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2}\right)}{1 + (\omega RC)^2 \tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2}\right)} \\
 &= \frac{R}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{1 - i(\omega RC) \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2} x\right)}{1 + (\omega RC)^2 \tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2} x\right)} dx \\
 &= \frac{R}{\beta} \int_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \frac{1 - i(\omega RC) \tan(x)}{1 + (\omega RC)^2 \tan^2(x)} dx. \tag{4.110}
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe von

$$\begin{aligned}
 &\int \frac{\alpha \cos^2(x) + 2\beta \sin(x) \cos(x) + \gamma \sin^2(x)}{a \cos^2(x) + c \sin^2(x)} dx \\
 &= \frac{(\alpha - \gamma)x - \beta \log(a \cos^2(x) + c \sin^2(x))}{a - c} + \frac{\gamma a - \alpha c}{\sqrt{ac}(a - c)} \arctan\left(\sqrt{\frac{c}{a}} \tan(x)\right) \tag{4.111}
 \end{aligned}$$

aus der Integraltafel von Gröbner und Hofreiter [130], kann ZAPP ausgerechnet werden.

Die einzelnen Teile sind

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}[Z_{\text{APP}}(\omega)] &= \lim_{N \rightarrow \infty} \operatorname{Re}[Z_N(\omega)] = \frac{R}{\beta} \int_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \frac{1}{1 + (\omega RC)^2 \tan^2(x)} dx \\
&= \frac{R}{\beta} \int_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \frac{\cos^2(x)}{\cos^2(x) + (\omega RC)^2 \sin^2(x)} dx \\
&= \frac{R}{\beta} \left[\frac{x}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{(\omega RC)}{1 - (\omega RC)^2} \arctan((\omega RC) \tan(x)) \right]_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \\
&= R \left(\frac{1}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \left(\arctan\left((\omega RC) \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \arctan\left((\omega RC) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)\right) \right) \right) \\
&= R \left(\frac{1}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \arctan\left(\frac{(\omega RC) \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) - (\omega RC) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}{1 + (\omega RC)^2 \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)} \right) \right) \\
&= R \left(\frac{1}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \right. \\
&\quad \left. \times \arctan\left((\omega RC) \frac{\sin(\beta)}{\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) + (\omega RC)^2 \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)} \right) \right) \\
&= R \left(\frac{1}{1 - (\omega RC)^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \arctan\left(\frac{(\omega RC) \sin(\beta)}{\frac{1}{2} (\cos(\beta) + \cos(\frac{\pi}{2})) + \frac{(\omega RC)^2}{2} (\cos(\beta) - \cos(\frac{\pi}{2}))} \right) \right) \\
&= R \left(\frac{1}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \arctan\left(\frac{2(\omega RC) \sin(\beta)}{(1 + (\omega RC)^2) \cos(\beta)} \right) \right) \\
&= \frac{R}{2} \left(1 + \frac{1 + (\omega RC)^2}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{2(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \arctan\left(\frac{2(\omega RC)}{(1 + (\omega RC)^2)} \tan(\beta) \right) \right) \tag{4.112}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im}[Z_{\text{APP}}(\omega)] &= \lim_{N \rightarrow \infty} \operatorname{Im}[Z_N(\omega)] = -\frac{R}{\beta} \int_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \frac{(\omega RC) \tan(x)}{1 + (\omega RC)^2 \tan^2(x)} dx \\
&= -\frac{R}{2\beta} \int_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \frac{2(\omega RC) \sin(x) \cos(x)}{\cos^2(x) + (\omega RC)^2 \sin^2(x)} dx \\
&= -\frac{R}{2\beta} \left[-\frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)} \log(\cos^2(x) + (\omega RC)^2 \sin^2(x)) \right]_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \\
&= \frac{R}{2} \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \log \left(\frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) + (\omega RC)^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) + (\omega RC)^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)} \right) \\
&= \frac{R}{2} \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \log \left(\frac{1 + \cos\left(\frac{\pi}{2} + \beta\right) + (\omega RC)^2 (1 - \cos\left(\frac{\pi}{2} + \beta\right))}{1 + \cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) + (\omega RC)^2 (1 - \cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right))} \right) \\
&= \frac{R}{2} \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \log \left(\frac{1 - \sin(\beta) + (\omega RC)^2 (1 + \sin(\beta))}{1 + \sin(\beta) + (\omega RC)^2 (1 - \sin(\beta))} \right) \\
&= \frac{R}{2} \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \log \left(\frac{(1 + (\omega RC)^2) - \sin(\beta) (1 - (\omega RC)^2)}{(1 + (\omega RC)^2) + \sin(\beta) (1 - (\omega RC)^2)} \right) \\
&= -\frac{R}{2} \frac{(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \log \left(\frac{(1 + (\omega RC)^2) + \sin(\beta) (1 - (\omega RC)^2)}{(1 + (\omega RC)^2) - \sin(\beta) (1 - (\omega RC)^2)} \right) \\
&= -\frac{R}{2} \frac{2(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \operatorname{artanh} \left(\frac{1 - (\omega RC)^2}{1 + (\omega RC)^2} \sin(\beta) \right) \tag{4.113}
\end{aligned}$$

unter der Verwendung von

$$\cos^2(x) = \frac{1}{2} (1 + \cos(2x)) \tag{4.114}$$

$$\sin^2(x) = \frac{1}{2} (1 - \cos(2x)) \tag{4.115}$$

$$\cos\left(\frac{\pi}{2} \pm x\right) = \mp \sin(x) \tag{4.116}$$

$$\operatorname{artanh}(x) = \frac{1}{2} \log\left(\frac{1+x}{1-x}\right) \quad \text{for } |x| < 1. \tag{4.117}$$

4.6.2.2 Eigenschaften des ZAPP

Obwohl in jedem RC -Glied der Ohm'sche Widerstand im Limes $N \rightarrow \infty$ gegen 0 konvergiert und die zugehörige Kapazität unendlich groß wird, bleibt deren Produkt endlich. Der Limes formt aus der diskreten Zeitkonstanten (4.109) eine kontinuierliche Funktion

$$\tau(x) = RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}x\right) \quad (4.118)$$

mit $-1 \leq x \leq 1$. Die Intervallbreite ist dabei

$$\begin{aligned} RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) - RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right) &= RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \left(1 - \frac{1}{\tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)}\right) \\ &= RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} = RC \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} \\ &= RC \frac{-\cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)}{\frac{1}{2}\sin\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)} = -2RC \frac{1}{\tan\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)} = -2RC \tan(-\beta) = 2RC \tan(\beta). \end{aligned} \quad (4.119)$$

Mit Hilfe der normierten Verteilungsfunktion

$$\rho(\tau) = \frac{1}{2} \frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{1}{\frac{d\tau}{dx}} = \frac{1}{RC\beta} \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau}{RC}\right)^2} \quad (4.120)$$

wird die relative Anzahl von RC -Gliedern mit der Zeitkonstante im Intervall $[\tau; \tau + d\tau]$ über die gesamte Breite des Intervalls bestimmt. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass die Anzahl der RC -Glieder mit einer Zeitkonstanten kleiner RC gleich der Anzahl der RC -Glieder mit einer Zeitkonstanten größer als RC sind, denn

$$\begin{aligned} \int_{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}^{RC} \rho(\tau) d\tau &= \int_{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}^{RC} \frac{1}{RC\beta} \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau}{RC}\right)^2} d\tau = \frac{1}{\beta} \left[\arctan\left(\frac{\tau}{RC}\right) \right]_{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}^{RC} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\pi}{4} - \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2} \right) \right) = \frac{1}{2} = \frac{1}{\beta} \left(\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2} \right) - \frac{\pi}{4} \right) \quad (4.121) \\ &= \frac{1}{\beta} \left[\arctan\left(\frac{\tau}{RC}\right) \right]_{RC}^{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} = \int_{RC}^{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} \frac{1}{RC\beta} \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau}{RC}\right)^2} d\tau = \int_{RC}^{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} \rho(\tau) d\tau. \end{aligned}$$

Das Ergebnis wird aufgrund der Konstruktion erwartet. In Abbildung 4.7 ist sowohl $\tau(x)$ als auch $\rho(\tau)$ für den Wert $\beta = 0.35\pi$ dargestellt. Hierbei wird ersichtlich, dass die kleinen Zeitkonstanten dichter zusammenliegen als die großen Zeitkonstanten.

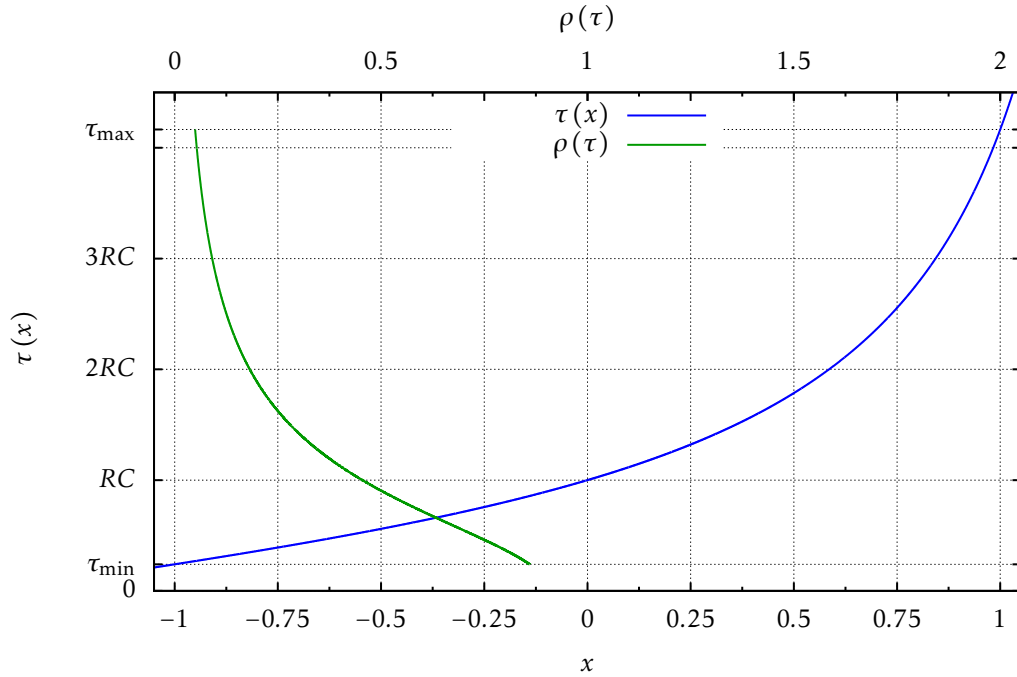


Abbildung 4.7: Der Verlauf der Zeitkonstanten $\tau(x)$ und deren normierte Dichte $\rho(\tau)$ mit der oberen Abszisse.

Desweiteren kann mit Hilfe der Kirchhoff'schen Gesetze der gesamte Ohm'sche Widerstand und die gesamte Kapazität des Ersatzschaltbildes ZAPP berechnet werden,

$$R_{\text{total},N} = \sum_{n=-N}^N R_n = \sum_{n=-N}^N \frac{R}{2N+1} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{R}{2} \int_{-1}^1 dx = R \quad (4.122)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{\text{total},N}} &= \sum_{n=-N}^N \frac{1}{C_n} = \sum_{n=-N}^N \frac{1}{(2N+1)C \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2}\right)} \\ &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2C} \int_{-1}^1 \frac{1}{\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}x\right)} dx = \frac{1}{\beta C} \int_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \frac{1}{\tan(x)} dx = \frac{1}{\beta C} \left[\log(\sin(x)) \right]_{\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}}^{\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}} \\ &= \frac{1}{\beta C} \log\left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}\right) = \frac{1}{\beta C} \log\left(\sqrt{\frac{1 - \cos\left(\frac{\pi}{2} + \beta\right)}{1 - \cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)}}\right) \\ &= \frac{1}{2\beta C} \cdot \log\left(\frac{1 + \sin(\beta)}{1 - \sin(\beta)}\right). \end{aligned} \quad (4.123)$$

Das Ergebnis für den Ohm'schen Widerstand ist aufgrund der Konstruktion bekannt. Die Gesamtkapazität wird in Abbildung 4.12 (c) gezeigt. Für $\beta = 0$ ist die Gesamtkapazität gleich der Referenzkapazität. Allerdings nimmt die Kapazität für zunehmendes β ab und konvergiert für $\beta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ gegen 0. Daher kann die Aussage getroffen werden:

**Je stärker ZAPP von einem RC-Glied abweicht,
desto stärker nimmt die Gesamtkapazität der Doppelschicht ab.**

4.6.2.3 Vergleich mit dem ZARC-Element

Die Impedanz von ZAPP wurde allein auf der Basis der Achsensymmetrie konstruiert. Im Nyquist-Diagramm zeigt ZAPP ein ähnliches Verhalten wie das ZARC-Element. Da das Nyquist-Diagramm jedoch eine Darstellung in Parameterform ist, ist es wichtig, Real- und Imaginärteil der Impedanzen gegenüber der Frequenz gesondert zu vergleichen. Hierbei werden zuerst die beiden Ohm'schen Widerstände gleichgesetzt. Es fehlt ein Zusammenhang zwischen K und α des ZARC und C und β des ZAPP. Deshalb wird angenommen, dass die beiden Kurven zur gleichen Frequenz ω ihr jeweiliges Minimum im Imaginärteil annehmen, das übereinstimmt. Somit folgt durch (4.29) und (4.112) bzw. (4.113)

$$Z_{\text{ARC}}(\omega^\alpha RK = 1) = Z_{\text{APP}}(\omega RC = 1) \quad (4.124)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] + i \operatorname{Im}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] \Big|_{\omega^\alpha RK=1} &= \operatorname{Re}[Z_{\text{APP}}(\omega)] + i \operatorname{Im}[Z_{\text{APP}}(\omega)] \Big|_{\omega RC=1} \\ \frac{R}{2} + i \operatorname{Im}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] \Big|_{\omega^\alpha RK=1} &= \frac{R}{2} + i \operatorname{Im}[Z_{\text{APP}}(\omega)] \Big|_{\omega RC=1} \\ \frac{-\omega^\alpha RK \sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) R}{1 + 2\omega^\alpha RK \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right) + (\omega^\alpha RK)^2} \Big|_{\omega^\alpha RK=1} &= \frac{-(\omega RC) R}{(1 - (\omega RC)^2) \beta} \operatorname{artanh}\left(\frac{1 - (\omega RC)^2}{1 + (\omega RC)^2} \sin(\beta)\right) \Big|_{\omega RC=1} \\ \frac{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)}{2\left(1 + \cos\left(\frac{\alpha}{2}\pi\right)\right)} &= \frac{\sin(\beta)}{2\beta} \\ \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) &= \frac{\sin(\beta)}{\beta} \end{aligned} \quad (4.125)$$

da nach de L'Hôpital

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x \operatorname{artanh}\left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \sin(\beta)\right)}{1-x^2} = \lim_{x \rightarrow 1} \frac{\operatorname{artanh}\left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \sin(\beta)\right) + x \frac{\sin(\beta)}{1 - \left(\frac{1-x^2}{1+x^2}\right)^2} \cdot \frac{-2x(1+x^2) - (1-x^2) \cdot 2x}{(1+x^2)^2}}{-2x} = \frac{\sin(\beta)}{2} \quad (4.126)$$

gilt. Durch das Auflösen und ineinander Einsetzen der Bedingungen für die Frequenzen wird der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{RC}\right)^\alpha RK &= 1 \\ K &= \frac{(RC)^\alpha}{R} \end{aligned} \quad (4.127)$$

zwischen den Parametern gefunden. Damit kann das ZARC-Element zu

$$Z_{\text{ARC}}(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\alpha} \quad (4.128)$$

umformuliert werden. Im Vergleich zu (4.3) besitzt dieser Ausdruck nur noch Parameter mit festen Einheiten. Der Nachteil dieser Schreibweise ist, dass diese Kapazität keinen linearen Zusammenhang zur Elektrodenoberfläche besitzt [6].

Der Vergleich zwischen ZAPP und ZARC erfordert ein mathematisches Hilfsmittel, das die Impedanzen zu jedem Frequenzpunkt in der komplexen Ebene miteinander vergleicht. Da der Imaginärteil eines RC-Gliedes mit $\frac{1}{\omega}$ geht, ist die L^1 -Norm dieser Funktion unendlich. Um eventuelle Divergenzen zu vermeiden, wird die L^2 -Norm

$$\Delta_{\text{APP}} = \|Z_{\text{APP}} - Z_{\text{ARC}}\|_2 := \left(\int_0^{+\infty} |Z_{\text{APP}}(\omega) - Z_{\text{ARC}}(\omega)|^2 d\omega \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.129)$$

zum Vergleich der Impedanzen ausgewählt. Nachfolgend wird mit Δ_{APP} die Abweichung zwischen ZAPP und ZARC ausgedrückt, die aufgrund der Relation (4.125) zwischen α und β entstehen. Dieser Unterschied wird mit dem Minimum von Δ_{APP} über alle Werte von β bei gegebenem α verglichen,

$$\Delta_{\text{APP},\min} := \min_{0 \leq \beta < \frac{\pi}{2}} \|Z_{\text{APP}} - Z_{\text{ARC}}\|_2 = \min_{0 \leq \beta < \frac{\pi}{2}} \left(\int_0^{+\infty} |Z_{\text{APP}}(\omega) - Z_{\text{ARC}}(\omega)|^2 d\omega \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.130)$$

Der so ermittelte Wert für β wird β_{\min} genannt. Die beiden Werte können sich in Abhängigkeit von α unterscheiden, da β durch einen einzigen Frequenzpunkt festgelegt wird, während β_{\min} über alle nicht-negativen Frequenzen bestimmt wird.

In Abbildung 4.8 werden ZAPP und ZARC graphisch miteinander verglichen. Dabei wird ZAPP einerseits durch die Formel (4.125) und andererseits durch die Minimierung bestimmt und für die zwei Werte $\alpha = 0.950$ und $\alpha = 0.750$ dargestellt. Die beiden Zahlenwerte wurden so gewählt, dass eine kleine und eine möglichst große Abweichung vom RC-Glied betrachtet wird. In Abbildung 4.8 (a) ist das Nyquist-Diagramm der Graphen zu sehen. Die Kurven liegen im Intervall $\left[\frac{R}{4}; \frac{3R}{4}\right]$ fast übereinander. An den Rändern weicht ZAPP von ZARC maximal um 3% ab. Die Ursache hierfür ist die Approximation eines Kreissegments durch Halbkreise. Für $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow +\infty$ werden im Nyquist-Diagramm senkrechte Tangenten erhalten, während ZARC den Winkel $\frac{\alpha}{2}\pi$ mit der Realteilachse einschließt. Im logarithmischen Diagramm (b) sind sowohl Real- als auch Imaginärteil der Impedanzen für $\alpha = 0.750$, $\beta = 0.475\pi$ und $\beta_{\min} = 0.497\pi$ dargestellt. Die Kurven sind fast deckungsgleich. Der absolute Fehler $|Z_{\text{APP}}(\omega) - Z_{\text{ARC}}(\omega)|$ ist in Abbildung 4.8 (c) für die beiden Werte von α aufgetragen. Allgemein schließt sich daraus, dass die Abweichung mit abnehmendem α sowohl im Fall von β als auch im Fall von β_{\min} zunimmt. Die Graphik (d) zeigt die Unterschiede zwischen Δ_{APP} und $\Delta_{\text{APP},\min}$ und deren Abweichung um maximal $2 \cdot 10^{-3} R$. Hierbei unterscheiden sich β und β_{\min} um weniger als 0.01π voneinander.

Da der Zusammenhang zwischen α und β über die Formel (4.125) nahezu mit den Werten der Optimierung übereinstimmen, wird im weiteren Verlauf nur noch diese Relation beachtet. Der Vorteil des erheblich niedrigeren Rechenaufwands überwiegt.

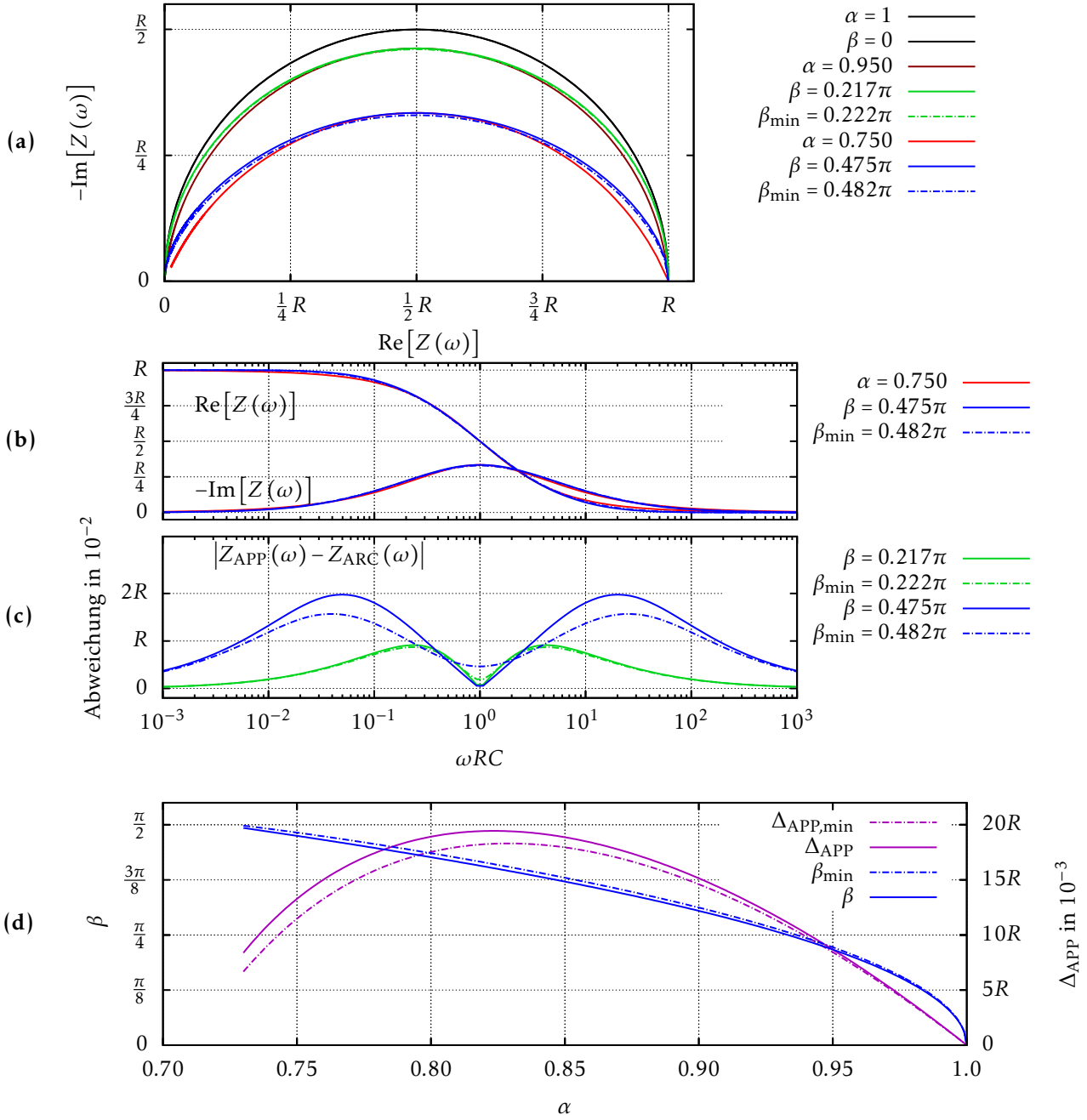


Abbildung 4.8: (a) Nyquist-Diagramm des ZARC-Elements für verschiedene α und der zugehörigen Approximationen ZAPP wobei β durch die Formel und β_{\min} durch die Optimierung bestimmt wurde. (b) Real- und Imaginärteil des ZARC-Elements und der entsprechenden Approximationen für $\alpha = 0.750$, $\beta = 0.475\pi$ und $\beta_{\min} = 0.482\pi$. (c) Absolute Abweichung zwischen ZAPP und ZARC für $\alpha = 0.950$ und $\alpha = 0.750$ und den zugehörigen Werten für β und β_{\min} . (d) β und β_{\min} in Abhängigkeit von α sowie die zugehörigen Abweichungen in L^2 -Norm.

4.6.2.4 Transformation in den Zeitbereich

Da ZAPP aus einer seriellen Verschaltung von unendlich vielen RC-Gliedern besteht, kann dieses Element mit der Laplace-Transformation in den Zeitbereich transformiert werden. Bereits in Abschnitt 3.2.4 in (3.157) wurde gezeigt, dass ein einzelnes RC-Glied die Spannungsantwort

$$U_{RC}(t) = RI_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (4.131)$$

auf einen Stromsprung um die Amplitude I_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ besitzt. Demzufolge ist die Spannungsantwort des ZAPP

$$\begin{aligned} U_{\text{APP}}(t) &= \lim_{N \rightarrow \infty} U_N(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N R_n I_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N \frac{RI_0}{2N+1} \left(1 - e^{-\frac{t}{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{n}{N} \cdot \frac{\beta}{2}\right)}} \right) \\ &= \frac{RI_0}{2} \int_{-1}^{+1} \left(1 - e^{-\frac{t}{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2} \cdot x\right)}} \right) dx = \frac{RI_0}{2} \int_{-1}^{+1} \left(1 - e^{-\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2} x\right)} \right) dx \\ &= \frac{RI_0}{2} \int_{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)}^{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)} (1 - e^{-u}) \left(-\frac{2}{\beta} \right) \frac{\frac{t}{RC}}{\left(\frac{t}{RC}\right)^2 + u^2} du \\ &= \frac{I_0 t}{\beta C} \int_{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}^{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} \frac{1 - e^{-u}}{\left(\frac{t}{RC}\right)^2 + u^2} du \\ &= RI_0 - \frac{I_0 t}{\beta C} \int_{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}^{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} \frac{e^{-u}}{\left(\frac{t}{RC}\right)^2 + u^2} du \end{aligned} \quad (4.132)$$

mit der Substitution

$$\begin{aligned} u(x) &= \frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2} x\right) \\ \frac{du}{dx} &= \frac{t}{RC} \frac{1}{\cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2} x\right)} \left(-\frac{\beta}{2} \right) = -\frac{\beta}{2} \frac{t}{RC} \left(1 + \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2} x\right) \right) \\ &= -\frac{\beta}{2} \frac{t}{RC} \left(1 + \frac{u^2}{\left(\frac{t}{RC}\right)^2} \right) \\ &= -\frac{\beta}{2} \frac{\left(\frac{t}{RC}\right)^2 + u^2}{\frac{t}{RC}} \\ dx &= -\frac{2}{\beta} \frac{\frac{t}{RC}}{\left(\frac{t}{RC}\right)^2 + u^2} du, \end{aligned} \quad (4.133)$$

wobei nachfolgende Identität verwendet wird,

$$\frac{1}{\cos^2(x)} = 1 + \tan^2(x). \quad (4.134)$$

Die exakte Berechnung der Spannungsantwort ist analytisch nicht möglich. Aus diesem Grund werden die Kurven in Abbildung 4.9 für verschiedene Werte von β durch die Summe mit $N = 10^4$ approximiert. Der Verlauf der Kurve $U_{\text{APP}}(t)$ ist im Vergleich zu $U_{\text{RC}}(t)$ eines einzelnen RC-Glieds intuitiv. Mit zunehmendem β wird das Intervall $\left[RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right); RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\right]$ der Zeitkonstanten breiter. Daher tragen die RC-Glieder mit einer Zeitkonstanten kleiner als $\tau = RC$ früher bei und $U_{\text{APP}}(t)$ steigt für Zeiten $t < RC$ schneller an als $U_{\text{RC}}(t)$. Für größere Zeiten $t > RC$ reagieren die Zeitkonstanten mit $\tau > RC$ jedoch langsamer und deshalb flacht die Kurve $U_{\text{APP}}(t)$ schneller ab als $U_{\text{RC}}(t)$. Damit beeinflusst die Verteilung der Zeitkonstanten und deshalb β die Krümmung von $U_{\text{APP}}(t)$. Darüber hinaus gibt die Kapazität C die Steigung der Spannungsantwort im Koordinatenursprung an und das Produkt RI_0 bestimmt das gesamte Spannungsdelta. In Abbildung 4.9 (b) ist die Abweichung zur Spannungsantwort des ZARC-Elements dargestellt. Nach einem kurzen Einschwingverhalten weichen die Spannungen um weniger als $0.005 RI_0$ voneinander ab. Mit zunehmender Zeit, wächst der Fehler deutlich an, ehe er für $t \rightarrow \infty$ wieder gegen 0 geht. Der Grund für die deutlichen Abweichungen ist der Unterschied des ZARC und des ZAPP im Frequenzbereich für kleine und große Frequenzen.

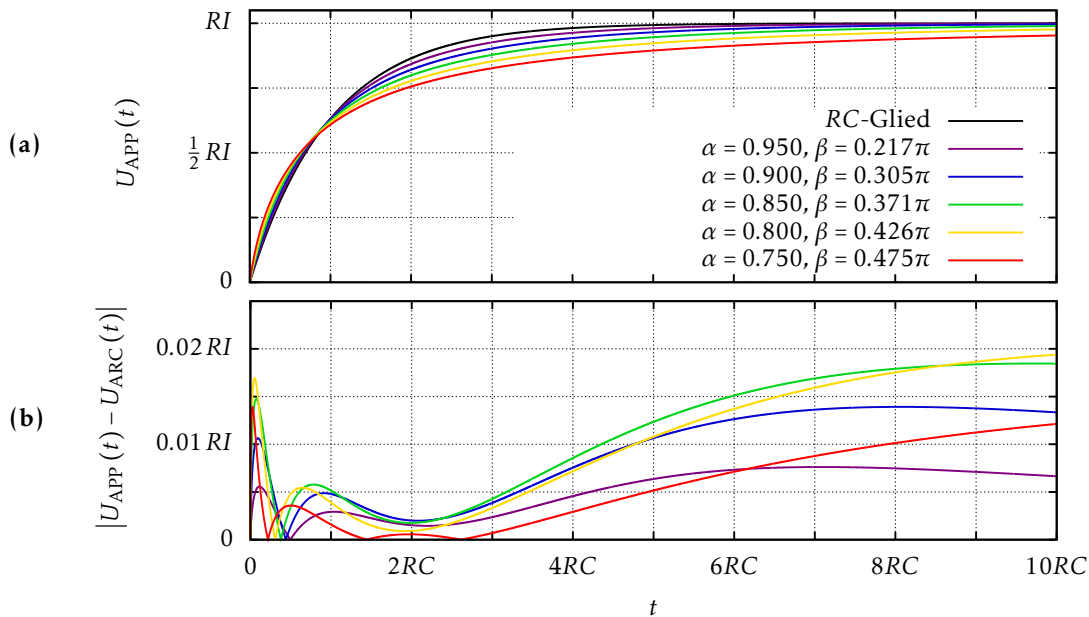


Abbildung 4.9: (a) Spannungsantwort $U_{\text{APP}}(t)$ auf einen Stromsprung der Amplitude I für verschiedene α .
 (b) Abweichung von der Spannungsantwort $U_{\text{ARC}}(t)$.

4.6.3 Z_{3RC} - Approximation mit drei RC-Gliedern

Das ZARC-Element kann auch mit drei RC-Gliedern approximiert werden. Diese werden anschließend in den Zeitbereich transformiert. Allerdings wird bei der Approximation nur die Achsensymmetrie des ZARC unter Verwendung des Satzes und des Lemmas aus 4.6.1 beachtet. Alle anderen Parameter werden durch einen Optimierungsalgorithmus bestimmt, der analog zu 4.6.2.3 das Integral der quadratischen Abweichung der beiden Impedanzen minimiert.

4.6.3.1 Betrachtung im Frequenzbereich

Für die Konstruktion der Impedanz $Z_{3RC}(\omega)$ bestehend aus den drei Gliedern $R_1 C_1$, $R_{2+} C_{2+}$ und $R_{2-} C_{2-}$ werden zunächst Relationen der einzelnen Variablen aufgestellt und im Anschluss der Optimierungsalgorithmus ausgeführt.

Es gilt für die Ohm'schen Widerstände $R = R_1 + R_{2+} + R_{2-}$. Aufgrund der Symmetrie gilt weiterhin die Annahme $R_1 \geq R_{2+} + R_{2-}$. Der Satz aus 4.6.1 fordert zur Einhaltung der Symmetrie, dass $R_{2+} = R_{2-}$. Darüber hinaus verlangt das Lemma, dass $R_1 C_1 = RC = R_2 C_2$, wobei hier wieder C als Referenzkapazität eingeführt wird um den Vergleich der Kapazitäten zu erleichtern. Desweiteren ist $R_2 = R_{2+} + R_{2-}$ und aufgrund von (4.94) ist $C_2 = \frac{1}{2} \sqrt{C_{2+} C_{2-}}$. Zudem wird wieder festgelegt, dass $Z_{3RC}(\omega)$ und $Z_{ARC}(\omega)$ zur gleichen Frequenz das Minimum im Imaginärteil einnehmen. Somit gilt $\omega^\alpha R K = 1 = \omega RC$. Analog zu (4.87) wird der Parameter ξ eingeführt, der die einzelnen Kapazitäten modifiziert. Daher lauten die Kapazitäten

$$C_1 = \frac{R}{R_1} C \quad (4.135)$$

$$C_{2\pm} = \frac{1}{\frac{1}{RC} R_{2\pm}} \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi}{2}\right) = \frac{R}{R_{2\pm}} C \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi}{2}\right) \quad (4.136)$$

womit die Bedingung

$$R_2 C_2 = (R_{2+} + R_{2-}) \frac{\sqrt{C_{2+} C_{2-}}}{2} = 2R_{2+} \frac{\sqrt{\frac{R}{R_{2+}} C \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right) \cdot \frac{R}{R_{2-}} C \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)}}{2} = RC \quad (4.137)$$

erfüllt ist. Zur weiteren Bestimmung der einzelnen Ohm'schen Widerstände wird die Geometrie im Nyquist-Diagramm ausgenutzt. Da die Imaginärteile der beiden Impedanzen ZARC und Z_{3RC} zur Frequenz ω mit $\omega^\alpha R K = 1 = \omega RC$ übereinstimmen sollen, folgt aufgrund von (4.82)

$$\frac{R_1}{2} + R_{2+} \cos(\xi) = \frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4} \pi\right) = \left| \min_{\omega \in \mathbb{R}_0^+} \left(\text{Im} [Z_{ARC}(\omega)] \right) \right|. \quad (4.138)$$

Mit $R = R_1 + R_{2+} + R_{2-}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{R - 2R_{2+}}{2} + R_{2+} \cos(\xi) &= \frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4} \pi\right) \\ R_{2+} &= \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4} \pi\right) R}{1 - \cos(\xi)} \frac{R}{2} \end{aligned} \quad (4.139)$$

und somit folgt

$$R_1 = R - 2R_{2+} = \left(1 - \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{1 - \cos(\xi)}\right) R = \frac{\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi)}{1 - \cos(\xi)} R. \quad (4.140)$$

Dies ermöglicht es nun, auch die Kapazitäten in Abhängigkeit von α , C und ξ anzugeben,

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{R}{R_1} C \\ &= \frac{1 - \cos(\xi)}{\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi)} C \end{aligned} \quad (4.141)$$

$$\begin{aligned} C_{2\pm} &= \frac{R}{R_{2\pm}} C \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi}{2}\right) \\ &= \frac{2(1 - \cos(\xi))}{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)} C \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi}{2}\right). \end{aligned} \quad (4.142)$$

Daher ist die Impedanz $Z_{3RC}(\omega)$ der seriellen Verschaltung der drei RC-Glieder,

$$\begin{aligned} Z_{3RC}(\omega) &= \frac{R_1}{1 + i(\omega R_1 C_1)} + \frac{R_{2+}}{1 + i(\omega R_{2+} C_{2+})} + \frac{R_{2-}}{1 + i(\omega R_{2-} C_{2-})} \\ &= \frac{R \frac{\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i(\omega RC)} + \frac{\frac{R}{2} \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)\right)} + \frac{\frac{R}{2} \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)\right)}. \end{aligned} \quad (4.143)$$

4.6.3.2 Eigenschaften des Z_{3RC}

Die Impedanz $Z_{3RC}(\omega)$ besteht aus drei RC-Gliedern mit den Zeitkonstanten

$$\tau_1 = R_1 C_1 = RC \quad (4.144)$$

$$\tau_{2\pm} = R_{2\pm} C_{2\pm} = RC \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi}{2}\right). \quad (4.145)$$

Der totale Ohm'sche Widerstand sowie die Gesamtkapazität des Ersatzschaltbildes werden mit Hilfe der Kirchhoff'schen Gesetze bestimmt,

$$R_{\text{total},3RC} = R_1 + R_{2+} + R_{2-} \quad (4.146)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{\text{total},3RC}} &= \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_{2+}} + \frac{1}{C_{2-}} \\ &= \left(1 + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{\cos(\xi)}\right) \frac{1}{C}. \end{aligned} \quad (4.147)$$

Mit der ausführlichen Rechnung

$$\begin{aligned}
\frac{C}{C_{\text{total,3RC}}} &= \frac{C}{C_1} + \frac{C}{C_{2+}} + \frac{C}{C_{2-}} \\
&= \frac{\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi)}{1 - \cos(\xi)} + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{2 \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right) (1 - \cos(\xi))} + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{2 \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right) (1 - \cos(\xi))} \\
&= \frac{1}{1 - \cos(\xi)} \left(\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi) + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{2} \left(\frac{1}{\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)} + \frac{1}{\tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)} \right) \right) \\
&= \frac{1}{1 - \cos(\xi)} \left(\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi) + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{2} \left(\tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right) + \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right) \right) \right) \\
&= \frac{1}{1 - \cos(\xi)} \left(\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \cos(\xi) + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{\cos(\xi)} \right) \\
&= \frac{1}{(1 - \cos(\xi)) \cos(\xi)} \left(1 - \cos^2(\xi) - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) (1 - \cos(\xi)) \right) \\
&= \frac{1}{(1 - \cos(\xi)) \cos(\xi)} \left((1 - \cos(\xi)) (1 + \cos(\xi)) - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) (1 - \cos(\xi)) \right) \\
&= \frac{1 + \cos(\xi) - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{\cos(\xi)} \\
&= 1 + \frac{1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)}{\cos(\xi)} \tag{4.148}
\end{aligned}$$

und der Benutzung von (4.92).

Dabei ist die Gesamtkapazität für $\alpha \leq 1$ kleiner oder gleich der Referenzkapazität, denn

$$\frac{\cos(\xi)}{1 + \cos(\xi) - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)} \leq \frac{\cos(\xi)}{1 + \cos(\xi) - 1} = 1. \tag{4.149}$$

In Abbildung 4.12 (c) ist der Verlauf dargestellt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen α und ξ durch die Optimierung von nachfolgendem Abschnitt verwendet.

4.6.3.3 Vergleich mit dem ZARC-Element

Zur Bestimmung von ξ wird analog zu Abschnitt 4.6.2.3 bei gegebenem α die L^2 -Norm der Abweichungen von $Z_{3RC} - Z_{ARC}$ minimiert,

$$\Delta_{3RC,\min} = \min_{0 \leq \xi < \frac{\pi}{2}} \|Z_{3RC} - Z_{ARC}\|_2 = \min_{0 \leq \xi < \frac{\pi}{2}} \left(\int_0^{\infty} |Z_{3RC}(\omega) - Z_{ARC}(\omega)|^2 d\omega \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.150)$$

Der Vergleich zwischen Z_{3RC} und ZARC ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Hierbei zeigt (a) das Nyquist-Diagramm der beiden Impedanzen für die Werte $\alpha = 0.95$, $\alpha = 0.75$ und $\alpha = 0.55$. Da Z_{3RC} nur aus drei Elementen besteht, sind die einzelnen RC-Glieder für kleinere α deutlich erkennbar. In (b) sind die Real- und Imaginärteile von ZARC für $\alpha = 0.75$ und dem zugehörigen $\xi = 0.397\pi$ gegenüber der Frequenz aufgetragen. Die absolute Abweichung $|Z_{3RC}(\omega) - Z_{ARC}(\omega)|$ ist in (c) gegeben. Sie ist symmetrisch zu $\omega RC = 1$ und erreicht ihr Maximum im Intervall $\omega RC \in [0.05; 0.1]$ bzw. $\omega RC \in [10; 50]$. Durch die Konstruktion berühren sich Z_{3RC} und ZARC am höchsten Punkt im Nyquist-Diagramm. Die Abbildung (d) gibt den Zusammenhang zwischen α und ξ an, der durch die Optimierung von (4.150) bestimmt wird. Unter der Voraussetzung $R_1 \geq R_{2+} + R_{2-}$ kann das ZARC-Element bis zu $\alpha = 0.52$ durch Z_{3RC} approximiert werden. Zusätzlich ist die zugehörige L^2 -Norm abgebildet. Der Wert von ξ für $\alpha = 1$ ist ungleich 0 beliebig, da R_1 für $\xi = 0$ nicht definiert ist. In diesem Fall verschwinden die beiden $R_{2\pm}C_{2\pm}$ -Glieder aufgrund von $R_{2\pm} = 0$.

Der Wert 0.52 wird damit begründet, dass für $\alpha < 0.52$ der einzelne Ohm'sche Widerstand R_1 kleiner wird als $R_{2\pm}$ und deswegen im Nyquist-Diagramm $-\text{Im}[Z_{3RC}(\omega RC = 1)]$ nicht mehr das globale Minimum ist, sondern es zwei symmetrische globale Minima geben wird, vgl. Abbildung 4.10 (a).

Die Approximation mit nur drei RC-Gliedern liefert gute Ergebnisse. Allerdings muss zur Verwendung der Optimierungsalgorithmus ausgeführt werden, um eine Lookup-Tabelle, wie Tabelle 4.1, zu erstellen.

α	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95
ξ	0.445π	0.434π	0.423π	0.411π	0.397π	0.382π	0.365π	0.346π	0.325π

Tabelle 4.1: Lookup-Tabelle für den Zusammenhang zwischen α und ξ .

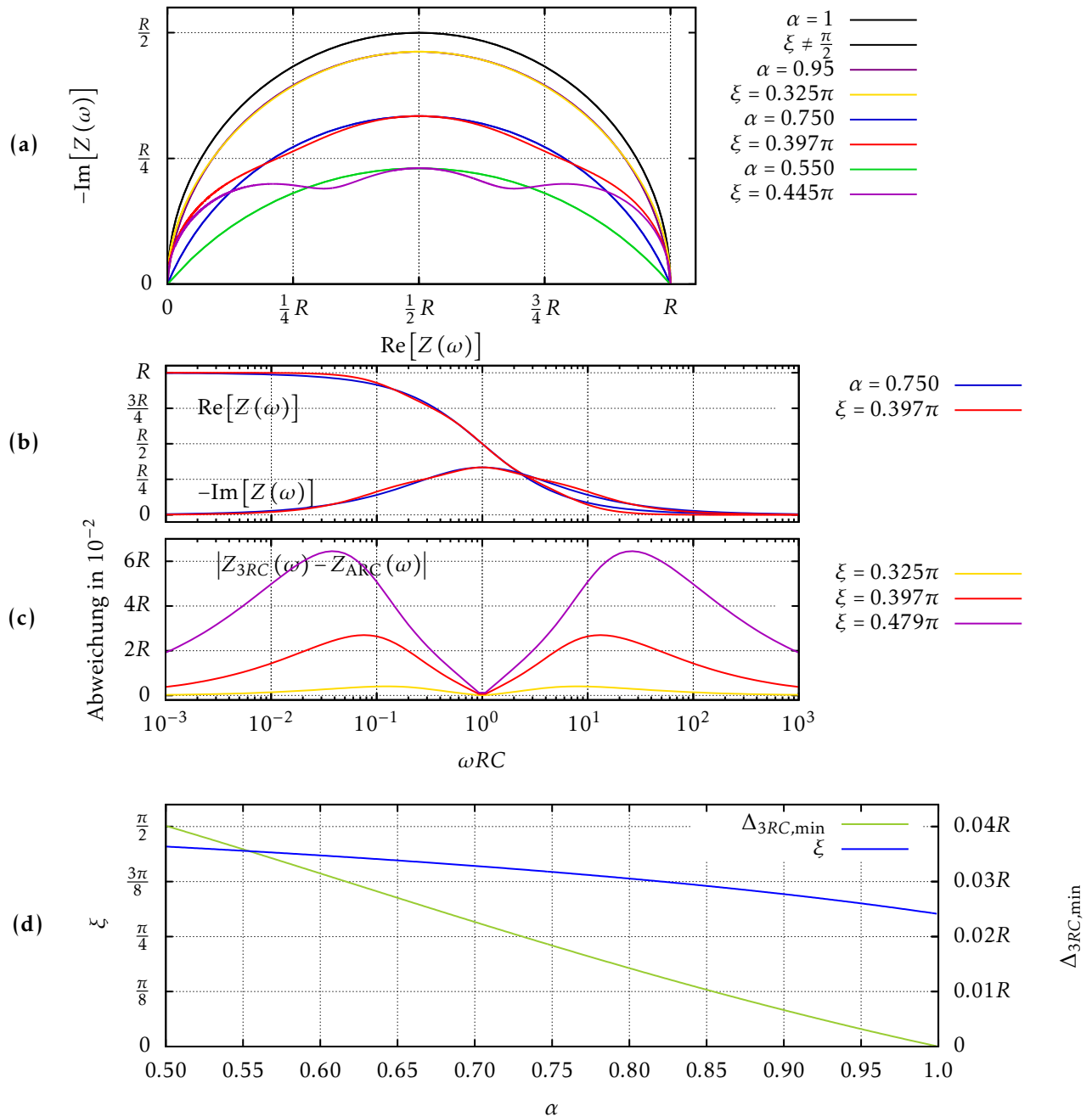


Abbildung 4.10: (a) Nyquist-Diagramm des ZARC-Elements und der zugehörig Approximation Z_{3RC} für verschiedene α . (b) Real- und Imaginärteil des ZARC-Elements und der entsprechenden Approximation für $\alpha = 0.750$. (c) Absolute Abweichung zwischen Z_{3RC} und ZARC für $\alpha = 0.950$, $\alpha = 0.750$ und $\alpha = 0.550$. (d) ξ in Abhängigkeit von α sowie die zugehörige Abweichung in L^2 -Norm.

4.6.3.4 Transformation in den Zeitbereich

Die Transformation von Z_{3RC} in den Zeitbereich erfolgt durch die Transformation der einzelnen RC -Glieder. Es wird hier wieder die Reaktion des Ersatzschaltbildes auf einen Stromsprung mit der Amplitude I_0 untersucht, diese ist

$$\begin{aligned}
 U_{3RC}(t) &= R_1 I_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + R_{2+} I_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{2+}}}\right) + R_{2-} I_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{2-}}}\right) \\
 &= \frac{R I_0}{2 \left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2} - \xi\right)\right)} \left(\left(\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \sin\left(\frac{\pi}{2} - \xi\right) \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \left(1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)}}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \left(1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)}}\right) \right) \quad (4.151)
 \end{aligned}$$

und für verschiedene ξ in Abbildung 4.11 (a) abgebildet. Hier variieren die Beiträge der einzelnen RC -Glieder zum gesamten Spannungshub $R I_0$ mit ξ . Je kleiner α wird, desto deutlicher werden die Beiträge der einzelnen RC -Glieder sichtbar. Außerdem nimmt die Krümmung der Kurve mit abnehmendem α zu. Der Fehler zur Spannungsantwort $U_{ARC}(t)$ des ZARC-Elements ist in Abbildung 4.11 (b) dargestellt. Dabei ist die Abweichung für kleine und für große Zeiten wesentlich größer als für die Zeiten im Intervall $[RC; 8RC]$ in dem sich die Spannungsantworten um weniger als $0.01 R I_0$ unterscheiden. Der Grund hierfür ist die Abweichung der Impedanz im Frequenzbereich für große und kleine Frequenzen.

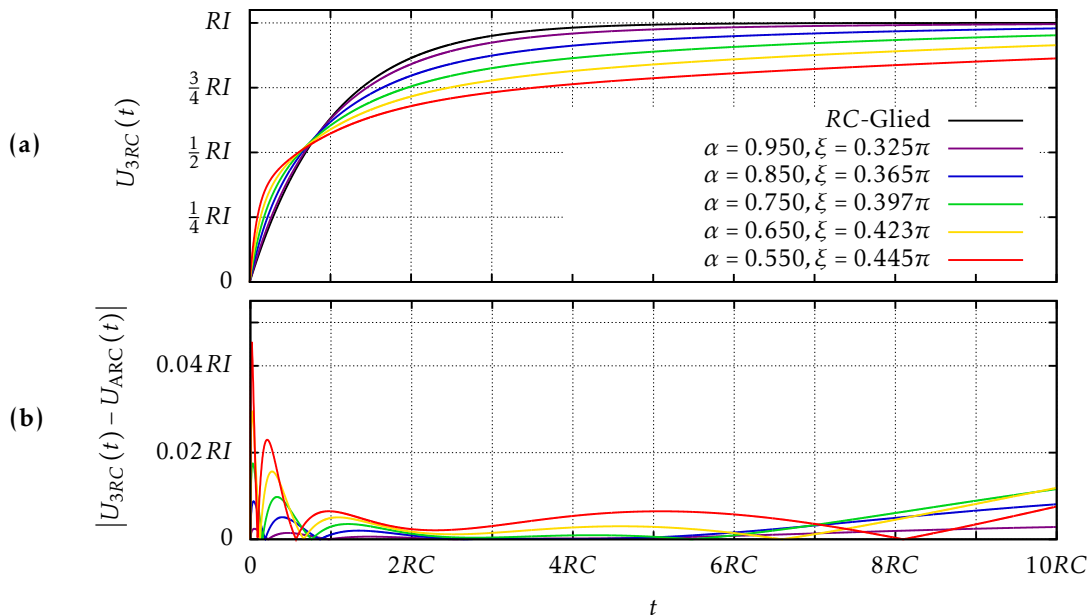


Abbildung 4.11: (a) Spannungsantwort des Z_{3RC} auf einen Stromsprung für verschiedene α und den zugehörigen ξ .
(b) Abweichung von der Spannungsantwort $U_{ARC}(t)$.

4.6.4 Vergleich ZAPP und Z_{3RC} und der Zusammenhang zur Warburg-Impedanz

In diesem Abschnitt werden die beiden Approximationen ZAPP und Z_{3RC} des ZARC-Elements im Frequenz- und im Zeitbereich miteinander verglichen.

Die Ansätze für ZAPP und Z_{3RC} unterscheiden sich in der Anzahl der seriell verschalteten RC-Glieder und in den Bedingungen für die einzelnen Parameter. Während Z_{3RC} die Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt scheinbar grob moduliert, wird durch ZAPP der Übergang in infinitesimal kleine Elemente unterteilt. Hierbei ist klar, dass dann in jedem Element der Ohm'sche Widerstand gegen 0 konvergiert und die jeweilige Kapazität divergiert, wobei das Produkt endlich bleibt.

In Abbildung 4.12 wird der Zusammenhang zwischen den Parametern β von ZAPP und ξ von Z_{3RC} und dem Parameter α von ZARC gegenübergestellt. Das Diagramm zeigt in (a) keinen gemeinsamen Verlauf. Es ist zu beachten, dass für $\alpha = 1$ ξ jeden beliebigen Wert außer 0 annehmen kann. Darunter wird in (b) deutlich, dass Z_{3RC} in der L^2 -Norm für $\alpha > 0.77$ eine geringere Abweichung zum ZARC-Element aufweist als ZAPP. Der Grund hierfür ist die Oszillation von Z_{3RC} um ZARC im Nyquist-Diagramm, während ZAPP stets oberhalb von ZARC verläuft. Hierbei sind die Abweichungen von ZAPP und Z_{3RC} in L^2 -Norm von ZARC kleiner als $0.02R$. Zudem ist der Unterschied der beiden Approximationen in L^2 -Norm höchstens $0.01R$. Die Abbildung 4.12 (c) zeigt die Gesamtkapazität der beiden Ersatzschaltbilder. In beiden Fällen sinkt die Kapazität mit abnehmendem α . Damit zeigen die beiden Approximationen, dass die Abweichung das ZARC-Elements von einem RC-Glied zur Abnahme der Gesamtkapazität des Systems führt.

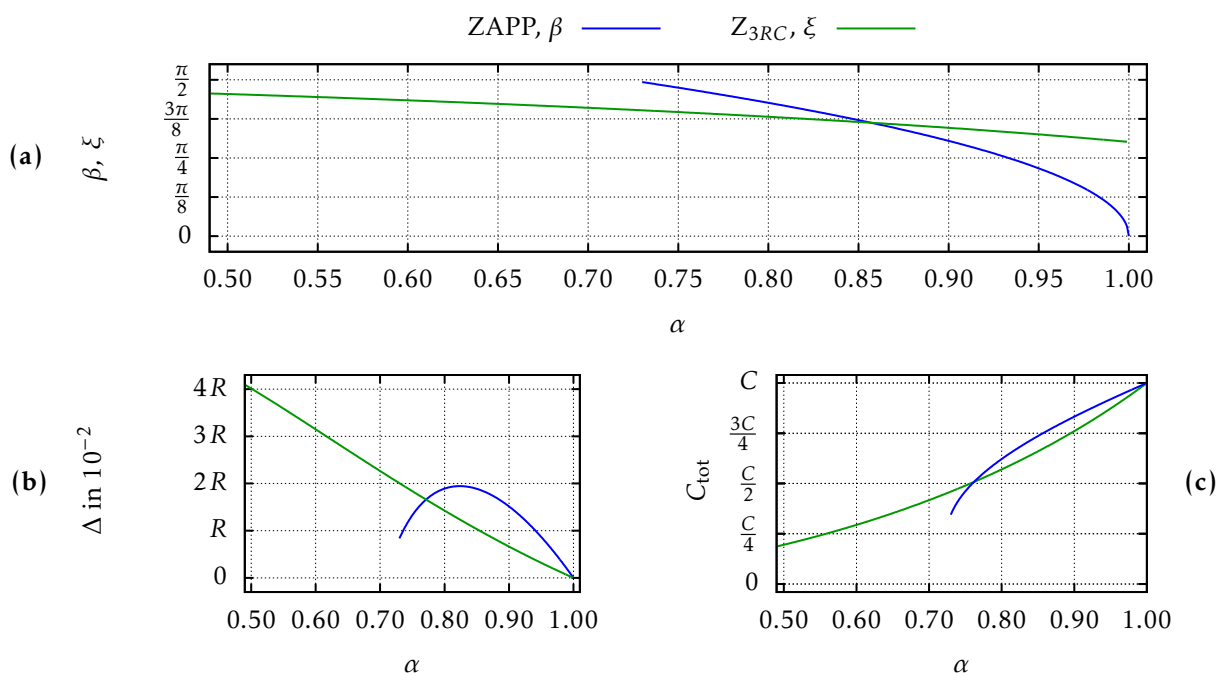


Abbildung 4.12: (a) β und ξ in Abhängigkeit von α .

(b) Die Abweichung zwischen ZAPP bzw. Z_{3RC} von ZARC in L^2 -Norm.

(c) Die Gesamtkapazitäten der Modelle ZAPP bzw. Z_{3RC} in Abhängigkeit von α .

Die beiden Approximationen ZAPP und Z_{3RC} besitzen im Nyquist-Diagramm die gleiche Achsensymmetrie. Außerdem wurden sie so konstruiert, dass sich alle drei Impedanzen zur Frequenz $\omega^\alpha RK = 1 = \omega RC$ auf der Symmetrieachse berühren. Die Abbildung 4.13 (a) zeigt ZARC, ZAPP und

Z_{3RC} im Nyquist-Diagramm. In (b) wird die absolute Abweichung in Abhängigkeit von der Frequenz gezeigt. Wie bereits die L^2 -Norm in Abbildung 4.12 (b) zeigt, sind die Abweichungen von ZAPP für $\alpha = 0.75$ kleiner als die für Z_{3RC} , während es im Fall $\alpha = 0.95$ umgekehrt ist.

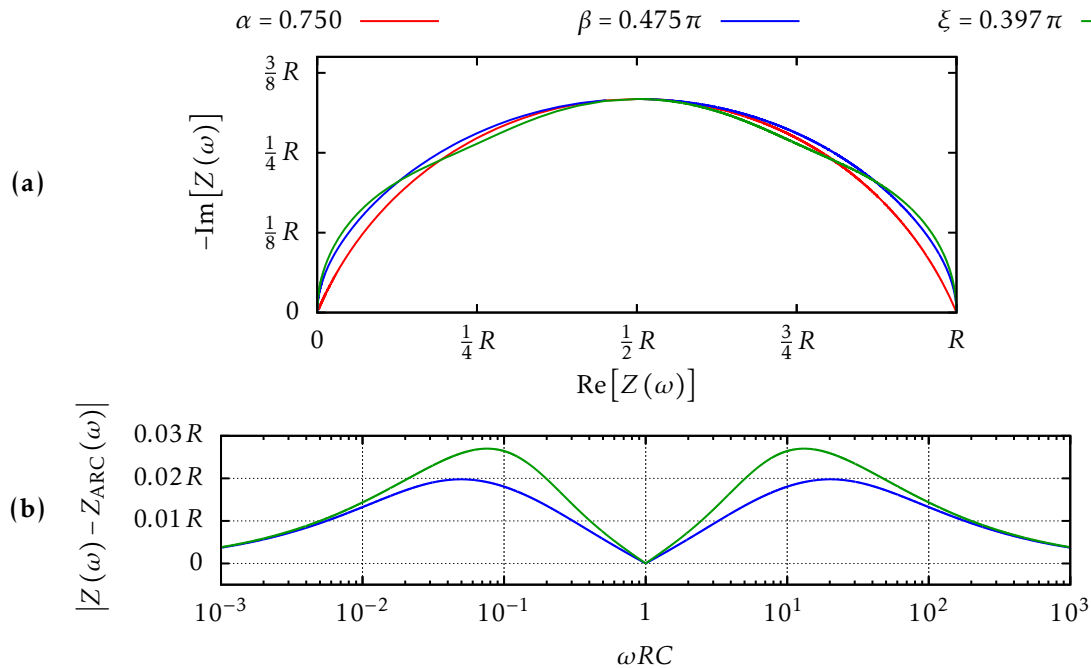


Abbildung 4.13: (a) Vergleich der drei Nyquist-Diagramme für $\alpha = 0.750$.

(b) Absolute Abweichung zwischen ZAPP und ZARC bzw. zwischen Z_{3RC} und ZARC.

In Abbildung 4.14 (a) folgt schließlich das Verhalten der beiden Approximationen im Zeitbereich und in (b) der Vergleich mit der Spannungsantwort des ZARC-Elements auf einen Stromsprung. Obwohl die Konstruktionen stark unterschiedlich sind, sind beide Spannungsantworten auf einen Stromsprung im Zeitbereich nahezu identisch. Die Abweichungen von $U_{\text{ARC}}(t)$ sind unter $0.02RI_0$. Die Abbildung 4.14 (b) zeigt, dass die Modelle die kleinsten Zeitkonstanten sehr ungenau nachbilden. Jedoch ist die Abweichung des ZAPP nach dem Einschwingen bis $5RC$ kleiner als $0.005RI_0$. Der Unterschied des Z_{3RC} Modells liegt bei maximal $0.0015RI_0$ für $2RC \leq t \leq 6RC$. Für größere Zeiten weichen die Spannungsantworten weniger als $0.013RI_0$ ab. Der Fehler ist durch die Abweichung der Impedanzen für kleine und große Frequenzen erklärbar.

Schließlich ergeben die Approximationen sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich bis auf geringe Abweichungen gleiche Ergebnisse. Im ersten Augenblick erscheint die Methode nach ZAPP aufwendiger und nur beschränkt geeignet, da unendlich viele RC -Glieder verwendet werden und die Approximation für $\alpha \in [0.722; 1]$ beschränkt ist. Der große Vorteil dieser Vorgehensweise ist die Möglichkeit, alle Parameter von ZARC und ZAPP durch Formeln eindeutig zu verknüpfen. Im Vergleich dazu benötigt die Methode Z_{3RC} einen Optimierungsalgorithmus. Anhand einer einmalig erstellten Lookup-Tabelle kann allerdings die ständige Berechnung umgangen werden. Zudem ist es mit Z_{3RC} rein rechnerisch möglich ZAPP auch für $\alpha < 0.722$ anzunähern. Allerdings steigt damit der Fehler deutlich an.

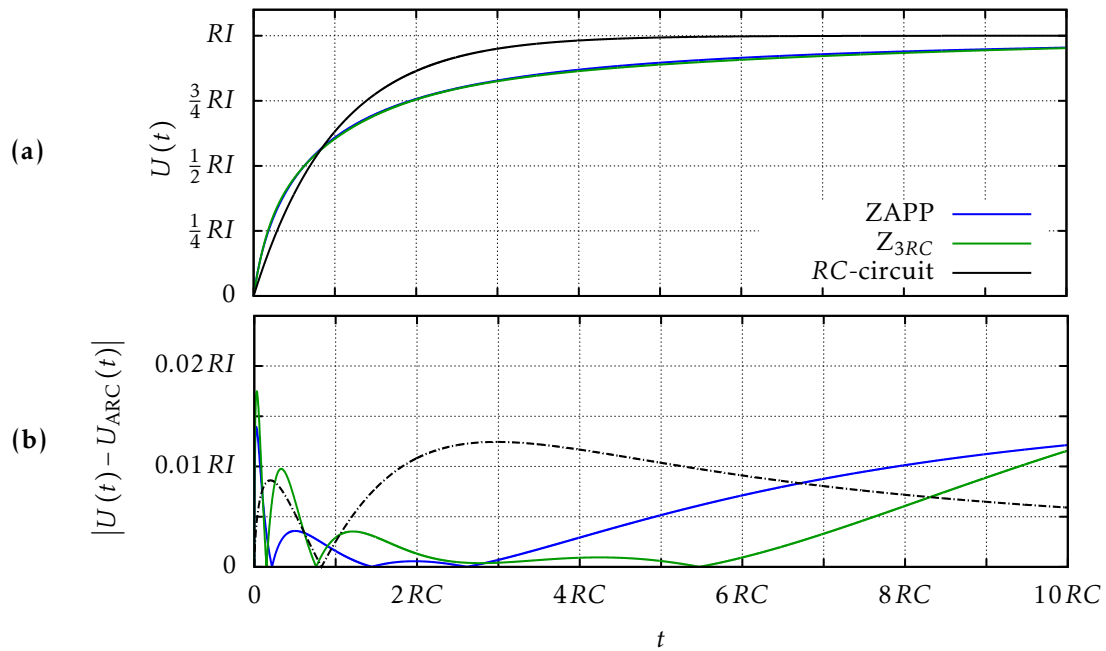


Abbildung 4.14: (a) Spannungsantworten des ZAPP, Z_{3RC} und eines einfachen RC-Gliedes auf einen Stromsprung für $\alpha = 0.750$.
 (b) Abweichung von der Spannungsantwort $U_{ARC}(t)$, die Abweichung des RC-Gliedes wurde auf $\frac{1}{10}$ skaliert und ist deshalb gestrichelt.

In Abschnitt 3.2.2.1 wurde das Ersatzschaltbild der Warburg-Impedanz mit unendlich vielen seriell verschalteten RC-Gliedern diskutiert. Der Unterschied zu ZAPP bzw. Z_{3RC} liegt darin, dass die Zeitkonstanten der Warburg-Impedanz mit endlicher Diffusionsschicht und idealem Reservoir aufgrund der $\frac{1}{n^2}$ Abhängigkeit im Intervall $\left(0; \frac{4}{\pi^2} \tau\right]$ liegen. Im Vergleich dazu sind die Zeitkonstanten des ZAPP im beidseitig beschränkten Intervall $\left[RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right); RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)\right]$, während die Zeitkonstanten des Z_{3RC} drei endliche Werte $RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)$, RC und $RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)$ annehmen. Da die Zeitkonstanten der Warburg-Impedanz beliebig klein werden, wird vermutet, dass der Effekt der Diffusion für jeden noch so kleinen Konzentrationsunterschied abläuft. Weiterhin wird angenommen, dass der Ladungsdurchtritt eine gewisse Zeit benötigt bis er nach der Anregung auftritt. Laut Vetter muss zunächst eine Aktivierungsenergie überwunden werden, die eine endliche Zeit erfordert [82]. Aufgrund der hier erfolgten Analyse wird, wie im Fall der Warburg-Impedanz vgl. Abschnitt 3.2.4, vermutet, dass die Aktivierungsenergie für kleinere α abnimmt, da damit auch die kleinsten Zeitkonstanten sinken. Ebenfalls könnte hier ein Argumentationsansatz die Arrhenius-Gleichung sein,

$$k \propto e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (4.152)$$

Weil mit abnehmender Zeitkonstante, die chemischen Prozesse schneller ablaufen, also die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, müsste gemäß (4.152) die Aktivierungsenergie sinken.

Die obere Grenze der Zeitkonstanten sagt aus, dass sowohl der Prozess der Diffusion als auch der Ladungsdurchtritt typischerweise nach einer endlichen Zeit abgeklungen sind.

4.6.5 Untersuchung der Approximationen von Buller und Handschuh

Analog zum Modell aus Abschnitt 4.6.1 verwenden Buller [57] [121] und Handschuh [67] jeweils Paare von RC -Gliedern, deren Ohm'sche Widerstände identisch sind. Allerdings unterscheiden sich die zugehörigen Kapazitäten. Um die Kapazitäten zu bestimmen fordern die beiden Autoren jeweils Randbedingungen, die zwar verschieden aussehen, aber trotzdem identisch zueinander sind. Sie können mit dem in Abschnitt 4.6.1 vorgestellten Methoden ineinander überführt werden.

Buller fordert für die Kapazität

$$C_+ = \frac{1}{A \cdot \omega_0 R_+} \quad (4.153)$$

$$C_- = \frac{1}{\frac{1}{A} \cdot \omega_0 R_-} \quad (4.154)$$

mit einem positiven Faktor A , der später optimiert wird und den beiden gleichen Ohm'schen Widerständen R_+ und R_- . Mit Hilfe von (4.87) und $A = \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{B}{2}\right)$ folgt

$$C_+ = \frac{1}{A \cdot \omega_0 R_+} = \frac{1}{\omega_0 R_+} \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{B}{2}\right) \quad (4.155)$$

$$C_- = \frac{1}{\frac{1}{A} \cdot \omega_0 R_-} = \frac{1}{\omega_0 R_-} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{B}{2}\right) \quad (4.156)$$

denn es gilt $\tan\left(\frac{\pi}{4} + x\right) \tan\left(\frac{\pi}{4} - x\right) = 1$. Darüber hinaus legt Buller bei einer Betrachtung von mehr als drei RC -Gliedern fest, dass der Term

$$(R_+ + R_-) \cdot C_+ C_- = \text{konstant} \quad (4.157)$$

für alle Paare den gleichen Wert annimmt [57]. Durch seine Wahl sorgt Buller für die Symmetrie der Gesamtimpedanz im Nyquist-Diagramm.

Handschuh wählt die Bedingung

$$\log(\omega_-) - \log(\omega_0) = \log(\omega_0) - \log(\omega_+) \quad (4.158)$$

wobei die Impedanzen der einzelnen RC -Glieder bei den jeweiligen Frequenzen das Minimum ihres Imaginärteils annehmen. Die Bedingung ist identisch zu $\omega_+ \omega_- = \omega_0^2$, woraus mit (4.117)

$$C_+ C_- = \frac{1}{\omega_0^2 R_+ R_-} \quad (4.159)$$

folgt. Die einzelnen Kapazitäten können dann wie bei Buller in (4.155) und (4.156) formuliert werden. Aus der Bedingung (4.159) ergibt sich wieder eine symmetrische Gesamtimpedanz.

Sowohl Buller als auch Handschuh verknüpfen RC -Glieder zur Approximation des ZARC-Elements. Die empirisch gefundenen Randbedingungen für eine achsensymmetrische Gesamtimpedanz im Nyquist-Diagramm werden durch den Satz und das Lemma in Abschnitt 4.6.1 bewiesen. Die exakte Bestimmung der einzelnen Parameter hängt dann von weiteren Annahmen ab.

Somit wird begründet, dass die teils empirisch gefundenen Randbedingungen von Buller und Handschuh dem Erhalt der Symmetrie der Gesamtimpedanz dienen und mathematisch übereinstimmen.

4.7 Zusammenfassung

Das ZARC-Element beschreibt das elektrochemische Verhalten an der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einem flüssigen Elektrolyten. Ohne äußere Einflüsse bildet sich eine Doppelschicht und damit ein Gleichgewichtspotential an der Grenze aus. In diesem Zustand ist der Nettostrom null. Bei einer Anregung des Systems, gibt es eine Abweichung zum Gleichgewichtspotential und der Gesamtstrom ist nicht weiter null. Es fließt ein Strom, der die Doppelschicht kurzschließt. Die Änderung des Potentials mit dem damit verbundenen Stromfluss ist der Ladungsdurchtrittswiderstand. Dieser Vorgang wird im ZARC-Element durch die Parallelschaltung von dem konstanten Phasenelement und dem Ohm'schen Widerstand beschrieben. Dabei haben bereits Untersuchungen von Fricke und von den Gebrütern Cole gezeigt, dass eine reine Kapazität, anstatt des konstanten Phasenelements, die Messergebnisse nicht abbilden. Mit der Einführung des konstanten Phasenelements erhält die Doppelschichtkapazität eine Frequenzabhängigkeit. Die Frequenzabhängigkeit ist durch eine Potenzfunktion ω^α mit einem reellen α gegeben.

In der Literatur gibt es unterschiedliche Ansätze, die Frequenzabhängigkeit zu begründen. Neben den Behauptungen der chemischen Inhomogenitäten, wie zum Beispiel Verunreinigungen, gibt es die Argumente der rauen Oberfläche und der Ionen-Adsorption.

Zudem gibt es verschiedene Modelle mit denen versucht wird, das ZARC-Verhalten nachzubilden. De Levie entwickelte ein Transmission-Line-Modell, indem er detailliert eine mit Poren durchsetzte Elektrode beschreibt. Darüber hinaus gibt es Ansätze in der fraktionalen Infinitesimalrechnung. Hier wird am Vorbild einer Kapazität mit nicht-ganzzahligen Ableitungen und Integrationen versucht, ein konstantes Phasenelement mathematisch herzuleiten. Desweiteren gibt es Vorschläge in der fraktalen Geometrie, durch selbstähnliche Elektrodenoberflächen mit nicht-ganzzahligen Dimensionen, das ZARC abzubilden. Schließlich wird auch mit elektrischen Ersatzschaltbildern, die aus passiven Bauelementen bestehen, das ZARC-Verhalten konstruiert.

Alle Modellansätze haben gemeinsam, dass sie nur in gewissen Intervallen das ZARC-Verhalten gut modellieren. Es gibt aber keinen Ansatz, der das ZARC-Element exakt nachbildet.

Nach der Literaturrecherche, werden die Eigenschaften des ZARC-Elements untersucht. Es erfüllt die Kramers-Kronig-Relation und damit die fünf Anforderungen nach Heaviside: Endlichkeit, Stabilität, Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität. Im Nyquist-Diagramm bildet das ZARC-Element ein Kreissegment ab, dessen Mittelpunkt unterhalb der Realteilachse liegt. Darüber hinaus kann das Zeitverhalten bestimmt werden. Hierbei wird anstatt der Berechnung der inversen Laplace-Transformierten, nach dem Prinzip des educated guess eine Funktion im Zeitbereich ermittelt, deren Laplace-Transformierte das ZARC-Element ist. Für die beiden Grenzfälle in denen das ZARC-Element ein einfaches RC-Glied oder einen Ohm'schen Widerstand abbildet, wird entsprechend das bekannte Zeitverhalten wiedergegeben.

Auf den Eigenschaften aufbauend werden zwei Modelle entwickelt. Sie approximieren das ZARC-Element mit passiven Bauelementen. Das erste Modell, das ZAPP besteht aus unendlich vielen seriell verschalteten RC-Gliedern. Als Basis dient der Ansatz von Brug, der behauptet, dass das ZARC-Element durch konstante Ohm'sche Widerstände und variierende Kapazitäten gebildet werden kann. Das Maß der Variation wird durch den eingeführten Parameter β ausgedrückt. Die Intervallbreite der verwendeten Kapazitäten vergrößert sich mit zunehmendem β und damit weicht ZAPP immer mehr von einem RC-Glied ab. Die Zeitkonstanten liegen in einem beschränkten Intervall, mit einer

positiven unteren und oberen Grenze. Darüber hinaus nimmt die Gesamtkapazität der Doppelschicht mit zunehmendem β ab.

Analog zum ZARC-Element, sind die unendlich vielen Bauteile des ZAPP von nur drei charakteristischen Größen abhängig. Ein Optimierungsalgorithmus zeigt, dass es nur geringfügige Unterschiede zwischen einer Optimierung und einem funktionalen Zusammenhang zwischen den Größen von ZARC und ZAPP gibt. Die Funktionen bieten den Vorteil, ohne großen Rechenaufwand, die Parameter aus einem der Modelle in das andere zu übertragen. Dabei fällt auf, dass β des ZAPP nur von α des ZARC-Elements abhängt. In diesem Fall sinkt α von 1, wenn β von 0 aus ansteigt. Somit kann α als ein Maß für die Variation der Kapazitäten an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt interpretiert werden.

Eine Alternative zur Approximation mit unendlich vielen *RC*-Gliedern bietet die Approximation durch drei *RC*-Glieder. Allerdings ist ein Optimierungsalgorithmus notwendig, der die jeweils drei Parameter der beiden Modelle miteinander verbindet.

Aufgrund der seriellen Verschaltung von *RC*-Gliedern ist das Zeitverhalten der beiden Approximationen einfach zu berechnen.

Die Approximation ZAPP kann für $0.72 \leq \alpha \leq 1.0$ verwendet werden, allerdings nimmt die Abweichung vom ZARC-Element für kleine und große Frequenzen mit abnehmendem α zu. Damit geht auch die Abweichung im Zeitbereich für große und kleine Zeiten einher. Die Approximation mit drei *RC*-Gliedern verhält sich ähnlich, kann aber für Werte im Bereich $0.52 \leq \alpha \leq 1.0$ genutzt werden.

In der Literatur werden im Zusammenhang mit der Approximation des ZARC-Elements durch *RC*-Glieder häufig die Arbeiten von Buller und Handschuh zitiert. Beide Autoren haben durch empirische Verfahren die gleichen Annahmen wie in diesem Kapitel erzielt.

5 PARAMETERBESTIMMUNG

Die in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten elektrischen Ersatzschaltbilder besitzen jeweils maximal drei Parameter, die anhand von Messdaten bestimmt werden können. Bei der Bestimmung muss abgewogen werden, ob die Messdaten eine hohe Verlässlichkeit haben und somit wenige Messpunkte ausreichen, oder ob eine Kurvenanpassung notwendig ist. Werden nur einzelne Messpunkte genutzt, so werden Gleichungssysteme aufgestellt, die dann nach den gesuchten charakteristischen Größen aufgelöst werden. Bei der Kurvenanpassung wird eine vorgegebene Funktion bestmöglich an die Messdaten angepasst. Der Begriff bestmöglich wird abhängig von der Funktion und den Messwerten unterschiedlich aufgegriffen. So ist beispielsweise die Methode der kleinsten Quadrate, bei der das Abstandsquadrat minimiert wird, weit verbreitet.

In diesem Kapitel werden für die vier elektrischen Ersatzschaltbilder Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir, Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht, ZAPP und Z_{3RC} sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich die Bestimmung der Parameter beschrieben.

5.1 Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir

Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir wird in 3.2 ausführlich diskutiert. Das zugehörige Nyquist-Diagramm und die Antwort auf einen Stromsprung sind in Abbildung 5.1 zusammengefasst.

5.1.1 Frequenzbereich

Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir wird durch

$$Z_{id}(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \quad (5.1)$$

beschrieben. Sind Messdaten für ausreichend kleine Frequenzen vorhanden, die ein deutliches Minimum der Impedanz im Imaginärteil andeuten, so können die beiden Parameter Z_0 und τ eindeutig bestimmt werden. In Abschnitt 3.2.1 wird der Wert der Impedanz an diesem Punkt berechnet,

$$Z_{id}((\omega\tau)_0) = 0.581634422022375 \cdot Z_0 - 0.417226557634417i \cdot Z_0 \quad (5.2)$$

wobei die Frequenz

$$(\omega\tau)_0 = \frac{(2.25417252595859)^2}{2} = 2.540646888393275 \quad (5.3)$$

erfüllt. Bei der Bestimmung ist darauf zu achten, dass die Frequenz einfließt, andernfalls ist τ nicht berechenbar.

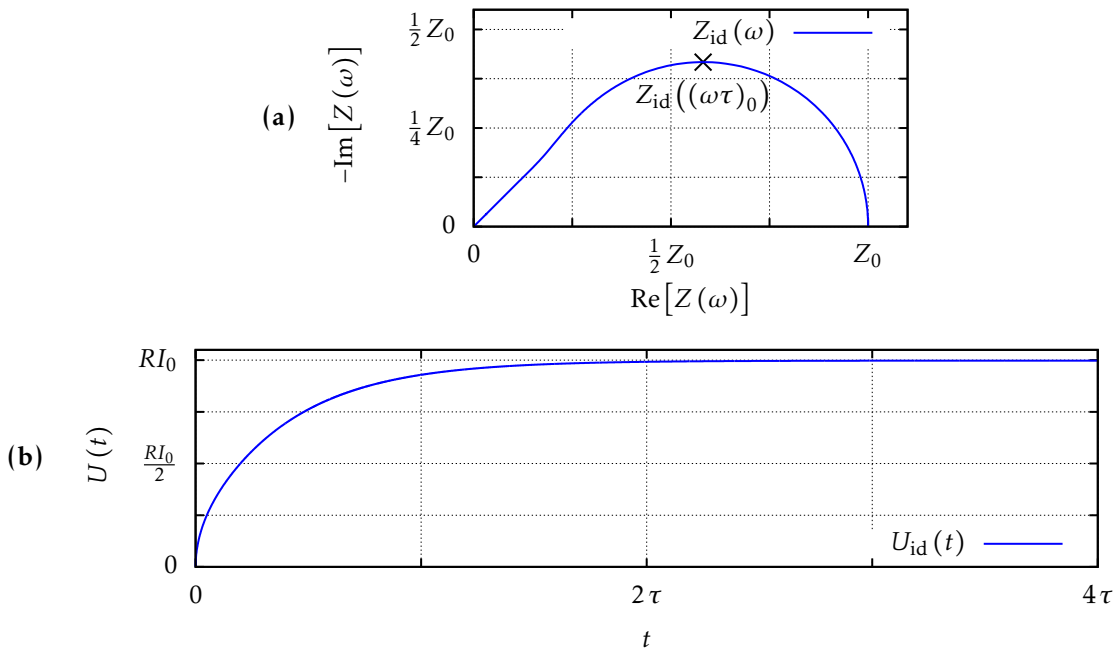


Abbildung 5.1: (a) Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir im Nyquist-Diagramm.
(b) Zugehörige Spannungsantwort auf einen Stromsprung

Falls die Messdaten nur in dem Bereich vorhanden sind, in dem sich die Impedanz wie eine Gerade mit Steigung 1 verhält, kann nur der Quotient $\frac{Z_0}{\sqrt{\tau}}$ ermittelt werden. Der Grund hierfür ist die Approximation der Impedanz für große $\omega\tau$ durch die Kurve

$$Z_{\text{id}}(\omega) \xrightarrow{\omega\tau \text{ groß}} \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}}. \quad (5.4)$$

Daher ist eine getrennte Bestimmung der Parameter Z_0 und τ nur möglich, wenn Messdaten mit genügend kleinen Frequenzen zur Verfügung stehen.

5.1.2 Zeitbereich

Im Zeitbereich ist die Spannungsantwort der Warburg-Impedanz auf einen Stromsprung mit der Amplitude I_0

$$U_{\text{id}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8Z_0} \frac{2Z_0}{\tau} t} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n I_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{R_n C}} \right) \quad (5.5)$$

mit $R_n = \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2}$ für $n \in \mathbb{N}$ und $C = \frac{\tau}{2Z_0}$. Die Funktion $U(t)$ ist stetig und unendlich oft stetig differenzierbar. Sie nimmt für alle positiven Z_0 und τ den Wert $U(0) = 0$ an. Zudem ist die Kurve sowohl streng monoton steigend,

$$\frac{dU_{\text{id}}(t)}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_0}{C} e^{-\frac{t}{R_n C}} > 0 \quad (5.6)$$

als auch nach oben beschränkt

$$U_{\text{id}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8Z_0} \frac{2Z_0}{\tau} t} \right) < Z_0 I_0 \quad (5.7)$$

und rechtsgekrümmt

$$\frac{d^2 U_{\text{id}}(t)}{dt^2} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_0}{R_n C^2} e^{-\frac{t}{R_n C}} < 0. \quad (5.8)$$

Dabei beschreibt die Rechtskrümmung die abnehmende Steigung der Funktion.

Zwei Kurven, die obige Eigenschaften erfüllen, besitzen neben dem Koordinatenursprung entweder höchstens einen Schnitt- bzw. Berührungspunkt oder sie sind identisch. Nachfolgend wird gezeigt, dass zwei Funktionen $U(t)$ und $U'(t)$ identisch sind, wenn sie zu zwei unterschiedlichen Zeiten $t_1 \neq t_2$ jeweils die gleichen Werte $U(t_1) = U'(t_1)$ bzw. $U(t_2) = U'(t_2)$ annehmen. Seien die zugehörigen Parameter Z_0 und τ bzw. Z'_0 und τ' , dann gilt

$$U_{\text{id}}(t_1) = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8Z_0} \frac{2Z_0}{\tau} t_1} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z'_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8Z'_0} \frac{2Z'_0}{\tau'} t_1} \right) = U'_{\text{id}}(t_1) \quad (5.9)$$

$$U_{\text{id}}(t_2) = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8Z_0} \frac{2Z_0}{\tau} t_2} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \frac{8Z'_0}{(2n+1)^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8Z'_0} \frac{2Z'_0}{\tau'} t_2} \right) = U'_{\text{id}}(t_2). \quad (5.10)$$

Die Funktionen sind identisch, wenn die Parameter übereinstimmen. Daher muss gezeigt werden, dass aus dem Gleichungssystem $Z_0 = Z'_0$ und $\tau = \tau'$ folgt.

Da die Exponentialfunktion im Limes $t \rightarrow \infty$ verschwindet und die unendliche Summe über den Vorfaktor konvergiert, reicht es aus die Summanden paarweise zu vergleichen. Für den ersten Summanden folgt deshalb

$$I_0 \frac{8Z_0}{\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_1} \right) = I_0 \frac{8Z'_0}{\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1} \right) \quad (5.11)$$

$$I_0 \frac{8Z_0}{\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_2} \right) = I_0 \frac{8Z'_0}{\pi^2} \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_2} \right) \quad (5.12)$$

wodurch für den Quotienten der beiden Funktionen

$$\begin{aligned} \frac{1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_1}}{1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1}} &= \frac{1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_2}}{1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_2}} \\ \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_1} \right) \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_2} \right) &= \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1} \right) \left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_2} \right) \\ 1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_1} - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_2} + e^{-\left(\frac{\pi^2}{4\tau} t_1 + \frac{\pi^2}{4\tau'} t_2\right)} &= 1 - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1} - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_2} + e^{-\left(\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1 + \frac{\pi^2}{4\tau} t_2\right)} \\ e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1} - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_1} &= \left(e^{-\frac{\pi^2}{4\tau'} t_2} - e^{-\frac{\pi^2}{4\tau} t_2} \right) + \left(e^{-\left(\frac{\pi^2}{4\tau'} t_1 + \frac{\pi^2}{4\tau} t_2\right)} - e^{-\left(\frac{\pi^2}{4\tau} t_1 + \frac{\pi^2}{4\tau'} t_2\right)} \right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

resultiert. Da τ und τ' unabhängig von t_1 und t_2 sind, also unabhängig vom Zeitpunkt zu dem sich beide Kurven schneiden, kann auch $t_2 \rightarrow +\infty$ gewählt werden. Somit verschwindet die rechte Seite von (5.13) und es folgt $\tau = \tau'$. Mit diesem Ergebnis folgt wegen (5.11), dass auch $Z_0 = Z'_0$ gilt. Deswegen ist die Funktion $U(t)$ in (5.5) eindeutig durch zwei Punkte bestimmbar.

Anhand der Eindeutigkeit der Funktion ergibt eine Kurvenanpassung, zum Beispiel durch die Methode der kleinsten Quadrate, unabhängig von den Startparametern, die Werte für Z_0 und τ aus. Dabei werden mindestens zwei Messwerte benötigt.

5.2 Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht

In Abschnitt 3.3 erfolgt eine genaue Untersuchung der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht. Die Abbildung 5.2 fasst die Graphen im Frequenzbereich und im Zeitbereich zusammen. Im Zeitbereich wird hier das kapazitive Verhalten abgebildet.

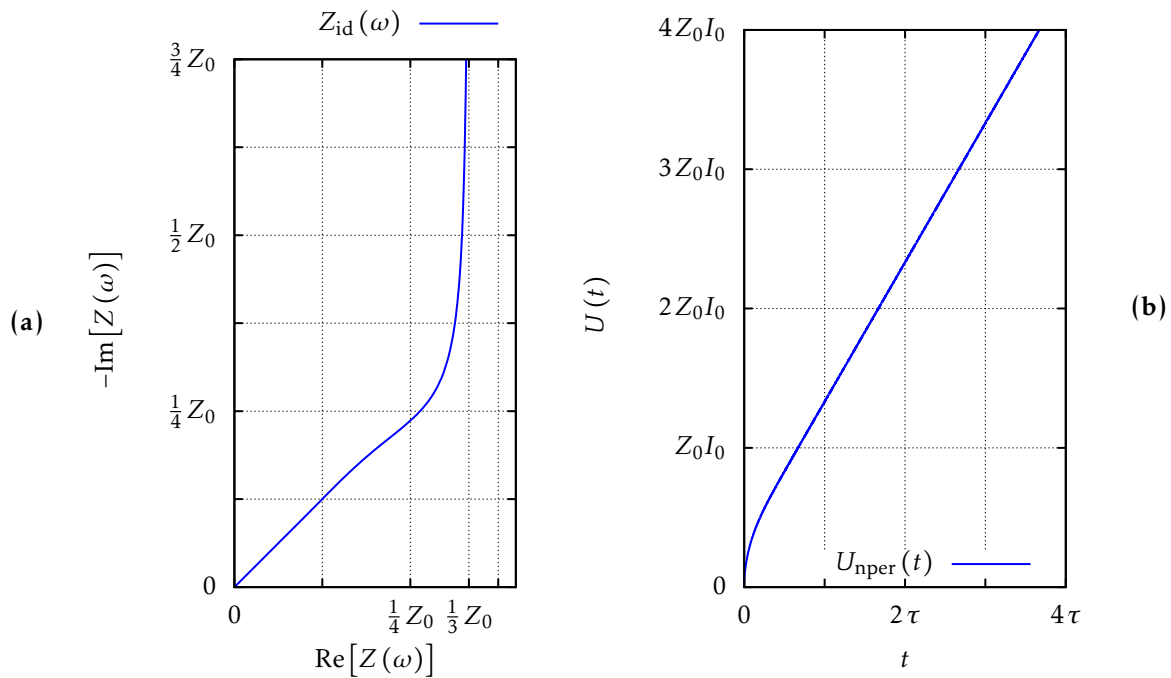


Abbildung 5.2: (a) Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht im Nyquist-Diagramm. (b) Zugehörige Spannungsantwort auf einen Stromsprung.

5.2.1 Frequenzbereich

Der Funktionsterm der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht lautet

$$Z_{\text{nper}}(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau}). \quad (5.14)$$

Im Nyquist-Diagramm gibt es keinen Punkt der ausgezeichnet ist, daher kann Z_0 und τ nur dann eindeutig bestimmt werden, wenn $\omega\tau$ hinreichend klein ist. Aus 3.3.1 ist bekannt, dass $Z_{\text{nper}}(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \frac{Z_0}{3}$, wodurch Z_0 bestimmt werden kann. Anhand eines weiteren Messwertes, inklusive der zugehörigen Frequenz, kann dann auch τ abgeleitet werden.

Falls nur Messwerte vorhanden sind, die sich im Bereich der Geraden mit Steigung 1 befinden, kann, analog zur Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir, (5.4), nur der Vorfaktor $\frac{Z_0}{\sqrt{\tau}}$ festgelegt werden,

$$Z_{\text{nper}}(\omega) \xrightarrow{\omega\tau \text{ groß}} \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}}. \quad (5.15)$$

5.2.2 Zeitbereich

Die Spannungsantwort der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht auf einen Stromsprung der Größe I_0 steigt nach einem kurzen Einschwingverhalten linear an

$$\begin{aligned} U_{\text{nper}}(t) &= \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + I_0 \frac{2Z_0}{\tau} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau}{n^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\tau} t} \right) \\ &= \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} I_0 \frac{2Z_0}{n^2 \pi^2} \left(1 - e^{-\frac{n^2 \pi^2}{2Z_0} \frac{2Z_0}{\tau} t} \right) \\ &= \frac{I_0 t}{2C} + \sum_{n=1}^{\infty} I_0 R_n \left(1 - e^{-\frac{t}{R_n C}} \right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

mit $R_n = \frac{2Z_0}{n^2 \pi^2} \forall n \geq 1$ und $C = \frac{\tau}{2Z_0}$. Für große Zeiten ist daher der Quotient $\frac{Z_0}{\tau}$ anhand der Steigung der Geraden feststellbar. Die vertikale Verschiebung ist $\frac{Z_0 I_0}{3}$, denn

$$U_{\text{nper}}(t) \xrightarrow{t \text{ groß}} \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + \sum_{n=1}^{\infty} I_0 \frac{2Z_0}{n^2 \pi^2} = \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + \frac{2Z_0 I_0}{\pi^2} \frac{\pi^2}{6} = \frac{I_0 Z_0 t}{\tau} + \frac{Z_0 I_0}{3}. \quad (5.17)$$

Damit sind die Parameter Z_0 und τ durch zwei Punkte mit großen Zeiten eindeutig bestimmbar.

5.3 ZARC-Element

Das ZARC-Element wird ausführlich in Kapitel 4 diskutiert. Die zusammenfassenden Graphen im Frequenz- und im Zeitbereich sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

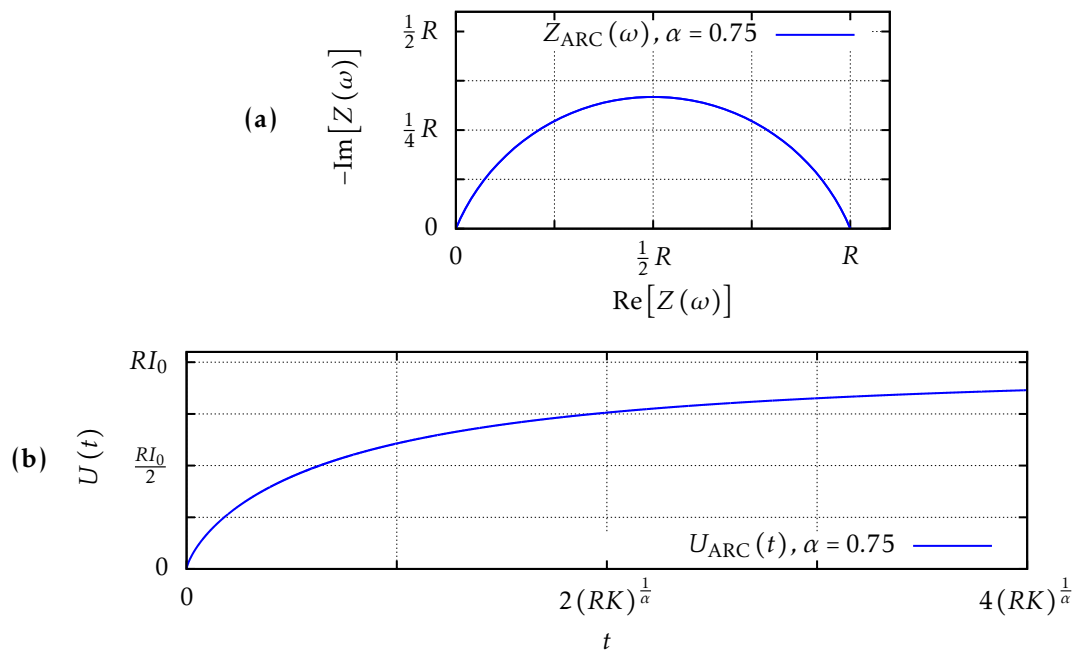


Abbildung 5.3: (a) ZARC-Element im Nyquist-Diagramm mit $\alpha = 0.75$.
(b) Zugehörige Spannungsantwort auf einen Stromsprung.

5.3.1 Frequenzbereich

Im Nyquist-Diagramm beschreibt das ZARC-Element ein Kreissegment, da die Impedanz

$$Z_{\text{ARC}}(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega)^\alpha RK} \quad (5.18)$$

die Kreisgleichung

$$\left(\operatorname{Re}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] - \frac{R}{2} \right)^2 + \left(\operatorname{Im}[Z_{\text{ARC}}(\omega)] - \frac{R}{2 \tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} \right)^2 = \left(\frac{R}{2 \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)} \right)^2 \quad (5.19)$$

erfüllt. Dabei liegt der Mittelpunkt bei $M_\alpha = \left(\frac{R}{2}; \frac{R}{2 \tan(\frac{\alpha}{2}\pi)} \right)$ und der Radius ist $\frac{R}{2 \sin(\frac{\alpha}{2}\pi)}$. Die Kreisgleichung (5.19) beinhaltet nur die zwei Parameter R und α . Deshalb reichen zwei Impedanz-Werte inklusive der zugehörigen Frequenzen aus, um die drei Parameter R , K und α vollständig zu bestimmen.

5.3.2 Zeitbereich

Die Spannungsantwort des ZARC-Elements auf einen Stromsprung I_0 kann mit der Mittag-Leffler-Funktion bestimmt werden. Sie lautet

$$U_{\text{ARC}}(t) = \frac{I_0}{K} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^{(n+1)\alpha}}{(RK)^n \Gamma((n+1)\alpha + 1)}. \quad (5.20)$$

Bereits in Abschnitt 4.5 wird gezeigt, dass sich $U_{\text{ARC}}(t)$ ähnlich wie $g(x) = 1 - e^{-x}$ verhält. Demzufolge ist aufgrund der vorherigen Diskussion in 5.1.2 die Funktion eindeutig durch drei Punkte bestimmbar und somit eine Kurvenanpassung unabhängig von der Wahl der Startparameter.

5.4 ZAPP

Das ZAPP ist eine Approximation des ZARC-Elements durch unendlich viele RC-Glieder. Die drei charakteristischen Größen R , C und β bestimmen alle notwendigen Parameter des Modells. Die detaillierte Diskussion erfolgt in 4.6.2 und wird in der nachfolgenden Abbildung 5.4 im Frequenz- und Zeitbereich zusammengefasst.

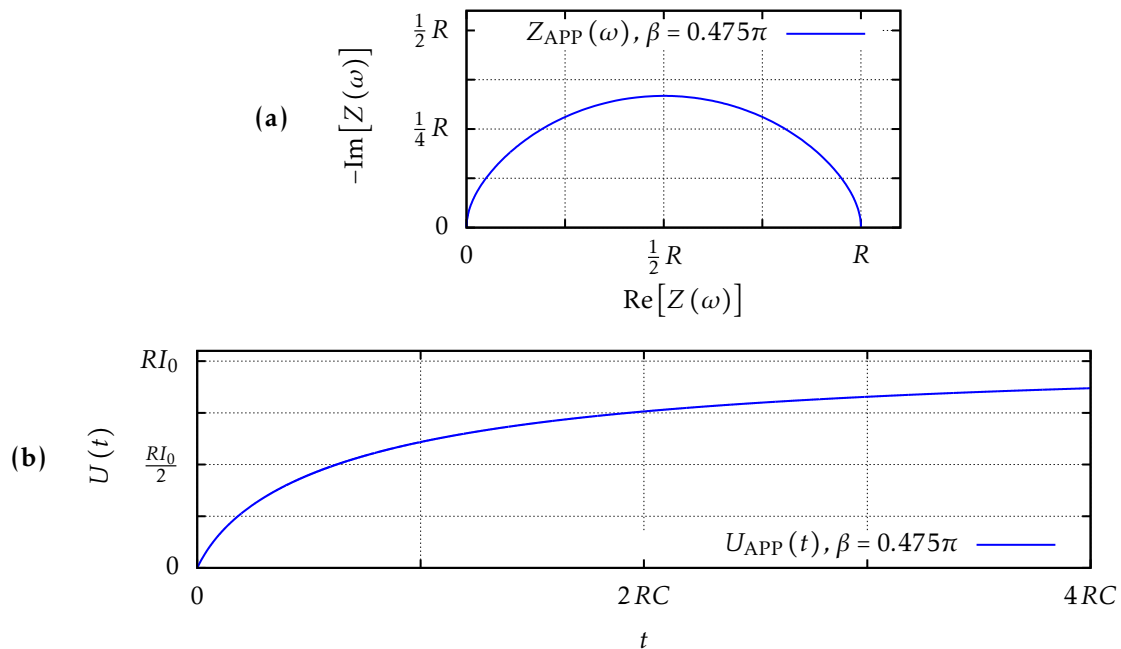


Abbildung 5.4: (a) Nyquist-Diagramm des ZAPP-Elements mit $\beta = 0.475\pi$.
(b) Zugehörige Spannungsantwort auf einen Stromsprung.

5.4.1 Frequenzbereich

Die Impedanz der Approximation mit unendlich vielen RC-Gliedern ist durch

$$\operatorname{Re}[Z_{\text{APP}}(\omega)] = \frac{R}{2} \left(1 + \frac{1 + (\omega RC)^2}{1 - (\omega RC)^2} - \frac{2(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \arctan \left(\frac{2(\omega RC)}{(1 + (\omega RC)^2)} \tan(\beta) \right) \right) \quad (5.21)$$

$$\operatorname{Im}[Z_{\text{APP}}(\omega)] = -\frac{R}{2} \frac{2(\omega RC)}{(1 - (\omega RC)^2)\beta} \operatorname{artanh} \left(\frac{1 - (\omega RC)^2}{1 + (\omega RC)^2} \sin(\beta) \right) \quad (5.22)$$

gegeben. Bei der eindeutigen Bestimmung der charakteristischen Größen reichen zwei Impedanzwerte sowie deren zugehörige Frequenzen aus. Damit können die Parameter des ZARC-Elements berechnet werden. Aufgrund der Konstruktion von ZAPP sind die Ohm'schen Widerstände identisch. Zwischen α und β gilt der Zusammenhang

$$\tan \left(\frac{\alpha}{4} \pi \right) = \frac{\sin(\beta)}{\beta} \quad (5.23)$$

und die Kapazität C wird durch

$$C = \frac{(RK)^{\frac{1}{\alpha}}}{R} \quad (5.24)$$

bestimmt. Da R die Breite, C die Geschwindigkeit mit der ZAPP durchschritten wird und β die Stauung im Nyquist-Diagramm beschreibt, kann eine Variation der Parameter nicht die gleiche Kurve bestimmen. Deshalb ist der Kurvenverlauf eindeutig und eine Kurvenanpassung bei mehreren Messwerten unabhängig von der Wahl der Startparameter.

5.4.2 Zeitbereich

Im Zeitbereich ist die Spannungsantwort des ZAPP auf einen Stromsprung durch die unendliche Summe über die Spannungsantworten der einzelnen RC-Glieder darstellbar, vgl. Abschnitt 4.6.2.4,

$$U_{\text{APP}}(t) = \frac{It}{\beta C} \int_{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\beta}{2}\right)}^{\frac{t}{RC} \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)} \frac{1 - e^{-u}}{\left(\frac{t}{RC}\right)^2 + u^2} du \quad (5.25)$$

Das Integral ist analytisch nicht berechenbar und daher ist der Umweg über die Bestimmung der Parameter des ZARC-Elements eine Möglichkeit zur Bestimmung der drei Größen R , C und β . Eine Alternative dazu ist eine Kurvenanpassung mit (5.25). Da die drei Parameter im Zeitbereich unterschiedlichen Einfluss auf den Verlauf der Kurve haben, ist das Ergebnis einer Kurvenanpassung über mehrere Messdaten unabhängig von den Anfangswerten.

5.5 Z_{3RC}

Die Approximation des ZARC-Elements mit nur drei RC-Gliedern in Abschnitt 4.6.3 hat im Vergleich zu ZAPP den Vorteil, dass die Spannungsantwort auf eine Stromanregung einfach zu bestimmen ist. Allerdings ist der Nachteil, dass es zwischen dem α des ZARC-Elements und dem ξ dieser Methode keinen funktionalen Zusammenhang gibt. Dieses Problem kann über eine einmalig erstellte Lookup-Tabelle oder den graphischen Zusammenhang in Abbildung 4.10 (d) behoben werden. Die Impedanz Z_{3RC} sowie die Spannungsantwort auf einen Stromsprung sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

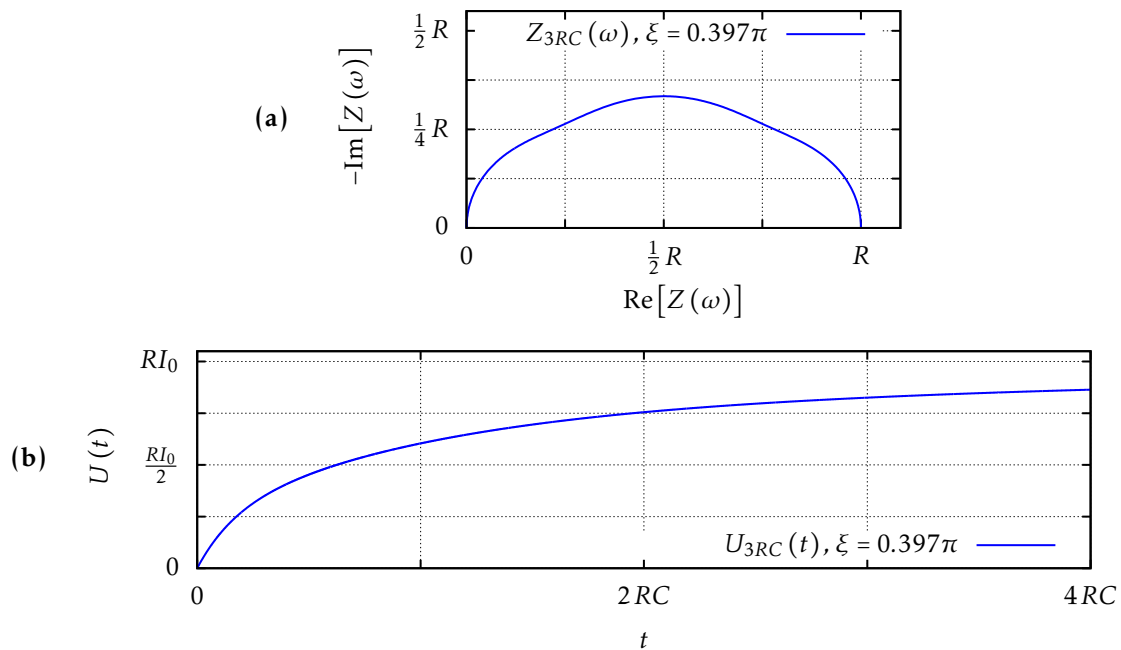


Abbildung 5.5: (a) Nyquist-Diagramm des Z_{3RC} -Elements mit $\xi = 0.397\pi$.
(b) Zugehörige Spannungsantwort auf einen Stromsprung.

5.5.1 Frequenzbereich

Die Impedanz der Approximation mit drei RC-Gliedern lautet

$$Z_{3RC}(\omega) = \frac{R \frac{\tan(\frac{\alpha}{4}\pi) - \cos(\xi)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i(\omega RC)} + \frac{\frac{R}{2} \frac{1 - \tan(\frac{\alpha}{4}\pi)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)\right)} + \frac{\frac{R}{2} \frac{1 - \tan(\frac{\alpha}{4}\pi)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)\right)}. \quad (5.26)$$

Wobei der Parameter α im Zusammenhang mit dem Minimum des Imaginärteils steht,

$$\frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) = \left| \min_{\omega \in \mathbb{R}_0^+} \left(\text{Im} [Z_{ARC}(\omega)] \right) \right| = B$$

$$\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) = \frac{2B}{R}. \quad (5.27)$$

Das Minimum der Impedanz liegt bei $Z_{3RC}(\omega RC = 1) = \frac{R}{2} - i\frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)$. Falls dieser Wert $Z = A - iB$ mit Frequenz ω_0 bekannt ist, können die Parameter $R = 2A$, $C = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2A\omega_0}$ und ξ über den Zusammenhang mit $\alpha = \frac{4}{\pi} \arctan(B)$ und der Abbildung 4.10 (d) bestimmt werden. Die Impedanz lautet somit

$$Z_{3RC}(\omega) = \frac{R \frac{\frac{2B}{R} - \cos(\xi)}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i(\omega RC)} + \frac{\frac{R}{2} \frac{1 - \frac{2B}{R}}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)\right)} + \frac{\frac{R}{2} \frac{1 - \frac{2B}{R}}{1 - \cos(\xi)}}{1 + i\left(\omega RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)\right)}. \quad (5.28)$$

Eine Kurvenanpassung ist in diesem Fall schwierig, da die Verknüpfung zwischen α und ξ über eine Lookup-Tabelle eingepflegt werden muss.

5.5.2 Zeitbereich

Die Ermittlung der Parameter von Z_{3RC} im Zeitbereich benötigt ebenso die Lookup-Tabelle. Aufgrund der Eindeutigkeits-Diskussion in 5.1.2 wird behauptet, dass die Spannungsantwort auf einen Stromsprung der Größe I_0

$$U_{3RC}(t) = \frac{RI_0}{2\left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2} - \xi\right)\right)} \left(\left(\tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) - \sin\left(\frac{\pi}{2} - \xi\right) \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) \right. \\ \left. + \left(1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\xi}{2}\right)}}\right) \right. \\ \left. + \left(1 - \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right)\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{2}\right)}}\right) \right) \quad (5.29)$$

ebenfalls eindeutig ist. Damit ist eine Kurvenanpassung unabhängig von der Wahl der Startparameter. Allerdings muss auch hier die Abhängigkeit von α von ξ über eine Lookup-Tabelle eingebunden werden.

5.6 Zusammenfassung

Die Parameter der Warburg-Impedanzen können im Frequenzbereich nur dann genau berechnet werden, wenn bestimmte Werte bekannt sind. Bei der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir ist es das globale Minimum des Imaginärteils und die zugehörige Frequenz. Die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht benötigt hingegen den Realteil für $\omega \rightarrow 0$ und einen Impedanzwert für große $\omega\tau$, der auf der Geraden in der Nähe des Koordinatenursprungs liegt.

Die drei Parameter des ZARC-Elements beeinflussen den Verlauf der Kurve unabhängig voneinander. Daher können diese aufgrund der Kreisgleichung durch zwei Impedanzwerte festgelegt werden. Darüber hinaus ergibt eine Kurvenanpassung über beliebig viele Werte, wegen der Beschaffenheit der Parameter, eindeutige Ergebnisse, die unabhängig vom Startwert sind.

Die Parameter des ZAPP und des Z_{3RC} können entweder über den Umweg des ZARC-Elements oder eindeutig über die Kurvenanpassung bestimmt werden.

Im Zeitbereich reagieren alle elektrischen Ersatzschaltbilder bis auf die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht auf einen Stromsprung ähnlich wie die Funktion $1 - e^{-x}$. Die Parameter haben unterschiedliche Einflüsse auf den Kurvenverlauf und daher ist eine Kurvenanpassung unabhängig von der Wahl der Startparameter. Im Fall der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht sind die Parameter durch die Geradengleichung bestimmbar, die die Kurve für große Zeiten beschreibt.

6 WEITERFÜHRENDE MODELLANSÄTZE

In diesem Abschnitt werden Ideen zur Erstellung weiterer elektrischer Ersatzschaltbilder präsentiert. Diese betreffen sowohl die Warburg-Impedanz als auch das ZARC-Element.

6.1 Alternative Treppenstruktur zur Approximation der Warburg-Impedanz

In Abschnitt 2.1.3.3 werden die vier Arten der elektrischen Ersatzschaltbilder nach Foster und Cauer vorgestellt. Sie bewiesen, dass jede Impedanz in allen Variationen dargestellt werden kann, wobei auch negative Werte der passiven Bauelemente zulässig sind. In der Diskussion zu den verschiedenen Warburg-Impedanzen wird erläutert, dass eine alternative Treppenstruktur, vgl. Abbildung 6.1, durch die ungünstige Kettenbruchentwicklung des Cotangens hyperbolicus nicht allgemeingültig hergeleitet werden kann. In Anhang C werden die ersten Glieder der Kettenbruchentwicklung berechnet und durch die $\frac{1}{\omega^2}$ Abhängigkeit gezeigt, dass eine ersatzschaltbild-basierte Modellierung durch passive Bauelemente nicht geeignet ist. Daher ist eine alternative Methode z. B. durch Kurvenanpassung zur Bestimmung der Parameter notwendig.

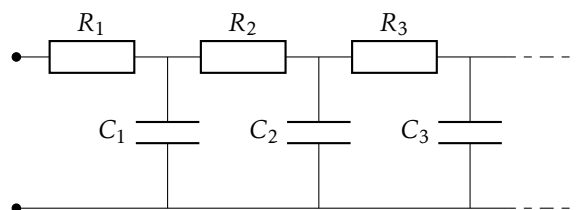


Abbildung 6.1: Alternative Treppenstruktur.

Diese alternative Treppenstruktur mit der Impedanz in der Form von

$$Z_{id}(\omega) = R_1 + \frac{1}{i\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{i\omega C_2 + \frac{1}{R_3 + \frac{1}{i\omega C_3 + \dots}}}}} \quad (6.1)$$

wird wahrscheinlich eine ähnlich genaue Approximation, wie die bereits vorgestellte Treppenstruktur, besitzen. Sie bietet beim kapazitiven Verhalten den Vorteil, dass ein Ohm'scher Widerstand und eine Kapazität seriell verschaltet sind. Diese Art der Modellierung schlägt Fricke in seinem Modell [23] zur Doppelschichtkapazität und dem Ladungsdurchtritt vor.

6.2 Approximation des konstanten Phasenelements

Das konstante Phasenelement ist im Nyquist-Diagramm eine Gerade mit der Steigung $\frac{\alpha}{2}\pi$. Jedoch ist es ein künstliches Element, das nicht aus passiven Bauteilen besteht und daher ist es schwierig den nachzubildenden Effekt zu interpretieren. Eine Abhilfe schafft die Approximation des CPE durch elektrische Ersatzschaltbilder. In Abschnitt 2.1.3.3 sind die vier Vorschläge von Foster und Cauer aufgelistet. Diese bestehen aus der Partialbruch- und Kettenbruchentwicklung der Gesamtimpedanz. Die Konstruktion einer Geraden im Nyquist-Diagramm mit passiven Bauteilen ist durch die Warburg-Impedanz motiviert. Sie bildet für mittlere bis große Frequenzen eine Gerade mit der Steigung $\frac{\pi}{4}$. In den Abschnitten 3.2.2 und 3.3.2 werden die Reihen-, Leiter- und Treppenstruktur untersucht und die Werte der einzelnen Bauteile bestimmt. Darauf aufbauend muss in weiterführenden Arbeiten diskutiert werden, ob Geraden mit beliebigen Winkeln abgebildet werden können.

Es zeichnen sich zwei Strukturen besonders heraus. Die Treppenstruktur, die im Fall der Warburg-Impedanz die geringsten Abweichungen erzielt und die Reihenstruktur, deren Impedanz aufgrund der Summe anschaulich ist. Hier wird am Beispiel der Reihenstruktur eine mögliche Vorgehensweise zur Approximation des CPE kurz beschrieben.

Die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir lautet

$$\begin{aligned} Z_{\text{id}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh(\sqrt{i\omega\tau}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2}}{1 + i\omega \frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2} \cdot \frac{\tau}{2Z_0}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R_n}{1 + i\omega R_n C} \end{aligned} \quad (6.2)$$

mit

$$R_n = \frac{8Z_0}{(2n+1)^2\pi^2} \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (6.3)$$

$$C = \frac{\tau}{2Z_0}. \quad (6.4)$$

Ein erster Schritt könnte die Untersuchung der Ohm'schen Widerstände und somit die Durchmesser der Halbkreise und der Winkel φ am Kreismittelpunkt zwischen Impedanz und Abszisse, vgl. Abschnitt 4.6 bzw. (4.59), sein. Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Ohm'scher Widerstände ist

$$\frac{R_{n+1}}{R_n} = \frac{(2n+1)^2}{(2n+3)^2} \quad (6.5)$$

und der Winkel ist

$$\tan\left(\frac{\varphi_n}{2}\right) = \omega R_n C = \frac{4\omega\tau}{(2n+1)^2}. \quad (6.6)$$

Die Vermutung ist nun, wenn das Verhältnis zwischen den Ohm'schen Widerständen geeignet verändert und der Winkel durch die Wahl der Kapazität entsprechend angepasst wird, dass zumindest für große Frequenzen eine Gerade mit unterschiedlichen Steigungen konstruiert werden kann.

6.3 Approximation des ZARC-Elements mit fünf RC-Gliedern

In Abschnitt 4.6.3 wird das ZARC-Element bereits durch drei RC-Glieder approximiert. Allerdings ist ersichtlich, dass für $\alpha < 0.7$ die Approximation Z_{3RC} im Bereich kleiner und großer Frequenzen deutlich abweicht. Um dies zu umgehen schlagen Buller [57] und Handschuh [67] eine Approximation mit fünf RC-Gliedern vor. Ein Ansatz, der ähnlich zu Z_{3RC} ist lautet

$$R = R_1 + R_{2+} + R_{2-} + R_{3+} + R_{3-} \quad (6.7)$$

$$R_{2+} = R_{2-} \quad (6.8)$$

$$R_{3+} = R_{3-} \quad (6.9)$$

$$\frac{R}{2} \tan\left(\frac{\alpha}{4}\pi\right) = \frac{R_1}{2} + R_{2+} \cos\left(\frac{\xi_2}{2}\right) + R_{3+} \cos(\xi_3) \quad (6.10)$$

$$R_1 C_1 = RC \quad (6.11)$$

$$C_{2\pm} = \frac{R}{R_{2\pm}} C \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi_2}{2}\right) \quad (6.12)$$

$$C_{3\pm} = \frac{R}{R_{3\pm}} C \tan\left(\frac{\pi}{4} \pm \frac{\xi_3}{2}\right) \quad (6.13)$$

mit $R_1 \geq R_{2\pm} \geq R_{3\pm}$. Das Gleichungssystem ist so gewählt, dass die Minima der Imaginärteile des ZARC-Elements und der Approximation übereinstimmen, (6.10). Außerdem erfolgt die Wahl der Kapazitäten $C_{3\pm}$ so, dass der Winkel $\varphi_{3\pm}$ bei der Frequenz $\omega RC = 1$ von $\frac{\pi}{2}$ um ξ_3 abweicht während sich die $R_{2\pm}C_{2\pm}$ -Glieder um ξ_2 unterscheiden. Dabei könnte eine gleichmäßige Unterteilung der Abweichungen, d. h. $\xi_2 = \frac{\xi_3}{2}$, eine glattere Kurve der Gesamtimpedanz ergeben. Da die $R_{3\pm}C_{3\pm}$ -Glieder für kleine und für große Frequenzen beitragen sollen, ist es sinnvoll, die Kapazitäten $C_{3\pm}$ so zu wählen, dass sie die größte und kleinste Zeitkonstante des Systems besitzen.

Zur vollständigen Bestimmung des Gleichungssystems muss eine Funktion ermittelt werden, welche die drei unterschiedlichen Ohm'schen Widerstände miteinander verknüpft. Das könnte zum Beispiel ein Verhältnis $\frac{R_1}{R_{2\pm}} = \frac{R_{2\pm}}{R_{3\pm}}$ sein.

Ziel ist es, eine Methode mit fünf RC-Gliedern zu entwickeln, die für $\alpha < 0.7$ an den Rändern eine bessere Approximation ergeben als Z_{3RC} .

Mit der Erkenntnis über die Wahl der einzelnen Parameter aus der Approximation mit fünf RC-Gliedern kann dann ein erweitertes ZAPP' mit variablen Kapazitäten und variablen Ohm'sche Widerständen entwickelt werden.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung von elektrischen Ersatzschaltbildern für die zwei Hauptprozesse einer Lithium-Ionen-Zelle, den Teilchentransport durch Diffusion und den Ladungsdurchtritt. Dabei bilden die elektrischen Ersatzschaltbilder die Impedanz der Vorgänge durch passive Bauelemente ab. Die Diffusion und der Ladungsdurchtritt in einer Lithium-Ionen-Zelle werden mit der Warburg-Impedanz und dem ZARC-Element modelliert. Hierbei kann die Warburg-Impedanz aufgrund der Konzentrationsunterschiede hergeleitet werden, während das ZARC-Element empirischen Ursprungs ist. Bei der Diffusion wird zwischen einem Ohm'schen Verhalten, der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir, und einem kapazitiven Verhalten, der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht, unterschieden. Alle verwendeten Impedanzen erfüllen die Eigenschaften Endlichkeit, Stabilität, Kausalität, Zeitinvarianz und Linearität, welche in der Definition der Impedanz von Heaviside enthalten sind.

Foster und Cauer zeigten, dass die Modellierung mit elektrischen Ersatzschaltbildern nicht eindeutig ist. Sie veröffentlichten unterschiedliche Methoden zur Entwicklung von elektrischen Ersatzschaltbildern, indem sie eine vorhandene Impedanz und deren Admittanz in Partialbrüche zerlegten, oder deren Kettenbrüche bildeten. Diese Methoden eignen sich zur Modellierung der Warburg-Impedanzen mit passiven elektrischen Bauelementen. Sowohl die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir als auch die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht kann jeweils durch drei unterschiedliche elektrische Ersatzschaltbilder exakt abgebildet werden. Aufgrund der Zusammensetzung werden diese Reihen-, Leiter- und Treppenstruktur genannt. Obwohl jedes Modell aus unendlich vielen elektrischen Bauelementen besteht, sind nur zwei charakteristische Größen für deren Berechnung notwendig. Diese sind ein Ohm'scher Widerstand Z_0 , basierend auf der thermischen Bewegung der geladenen Teilchen und einer Zeitkonstanten τ , die proportional zur mittleren Bewegungsdauer eines Teilchens in der Diffusion ist. Bei allen Modellen treten Zeitkonstanten auf, die von einem Maximum gegen 0 konvergieren.

Die Approximation der Warburg-Impedanzen erfolgt durch den Abbruch der Ersatzschaltbilder nach endlich vielen Elementen. Dabei ist die Treppenstruktur in beiden Fällen die genaueste Annäherung bei gleicher Anzahl von Elementen.

Das ZARC-Element wurde zur Modellierung des Ladungsdurchtritts an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche und der damit verbundenen Doppelschichtkapazität theoretisch entwickelt, da kein bekanntes Bauelement ein derartiges Verhalten aufzeigt. Im Nyquist-Diagramm bildet die Impedanz ein Kreissegment ab und modelliert damit die Messergebnisse sehr gut. Jedoch gibt es in der aktuellen Literatur noch keine eindeutige Erklärung über den Ursprung des Verhaltens. Die verschiedenen Erklärungsansätze verweisen auf chemische Inhomogenitäten, Oberflächenrauheit oder Ionen-Adsorption. Darüber hinaus bilden verschiedene Herleitungen im Bereich der Elektrodenmodellierung, des functional calculus oder der fraktalen Geometrie das ZARC-Verhalten nicht vollständig nach.

Eine weitere Möglichkeit das ZARC-Element zu modellieren ist die Entwicklung eines elektrischen Ersatzschaltbildes. In dieser Arbeit werden zwei Modelle entwickelt. Das ZAPP besteht aus unend-

lich vielen RC -Gliedern mit identischen Ohm'schen Widerständen und unterschiedlichen Kapazitäten, während das Z_{3RC} drei RC -Glieder zwei verschiedene Ohm'sche Widerstände und drei sich unterscheidenden Kapazitäten besitzt. Darüber hinaus haben die zwei Modellansätze unterschiedliche Zusammenhänge zum ZARC-Element. Die drei Parameter des ZAPP werden durch Funktionen mit den Parametern des ZARC verknüpft, wohingegen die drei Größen des Z_{3RC} über einen Optimierungsalgorithmus mit ZARC in Verbindung gebracht werden. Die zwei Approximationen bilden das Kreissegment im mittleren Frequenzbereich mit einem Fehler von maximal 3% ab. Aufgrund der Konstruktion nimmt der Fehler an beiden Rändern zu. Die zwei Modelle zeigen auf, dass die Doppelschichtkapazität abnimmt, je stärker das ZARC-Element von einem RC -Glied abweicht.

Das Zeitverhalten des ZARC-Elements wird durch die inverse Laplace-Transformation mit Hilfe der Mittag-Leffler-Funktion bestimmt. Die beiden Modelle weichen im Zeitbereich nach einem kurzen Einschwingprozess um maximal 3% ab. In diesen Modellen nehmen die Zeitkonstanten jeweils endliche Werte an.

Die Parameter der Warburg-Impedanzen und der Approximationen des ZARC-Elements haben jeweils unterschiedlichen Einfluss auf den Kurvenverlauf sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich. Daher ist eine Kurvenanpassung wie z. B. durch die Methode der kleinsten Quadrate immer eindeutig und unabhängig von der Wahl der Startparameter.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Greulich, W.: *Lexikon der Physik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Germany, 1998
- [2] Plett, G.: *Battery Management Systems, Volume II: Equivalent-Circuit Methods*, Artech House, 2015 (Artech House power engineering series)
- [3] Reddy, T. B.: *Linden's handbook of batteries*. Bd. 4, Mcgraw-hill New York, 2011
- [4] Helmholtz, H.: *Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche*, In: *Annalen der Physik* 165 (6), S. 211–233, 1853
- [5] Helmholtz, H.: *Studien über electrische Grenzschichten*, In: *Annalen der Physik* 243 (7), S. 337–382, 1879
- [6] Zoltowski, P.: *On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 443 (1), S. 149–154, 1998
- [7] Orazem, M.; Tribollet, B.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2017
- [8] Kordesch, K.: *Brennstoffbatterien*, Springer Vienna, 2013
- [9] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2005
- [10] Schuster, S. F.: *Reuse of Automotive Lithium-Ion Batteries: An Assessment from the Cell Aging Perspective*, Technische Universität München, Dissertation, 2016
- [11] Keil, P.: *Aging of lithium-ion batteries in electric vehicles*, Technische Universität München, Dissertation, 2017
- [12] Koch, R.: *On-line Electrochemical Impedance Spectroscopy for Lithium-Ion Battery Systems*, Technische Universität München, Dissertation, 2018
- [13] Guyader, A.; Huet, F.; Nogueira, R.: *Polarization resistance measurements: Potentiostatically or galvanostatically?*, In: *Corrosion* 65 (2), S. 136–144, 2009
- [14] Hirschorn, B.; Orazem, M. E.: *On the Sensitivity of the Kramers–Kronig Relations to Nonlinear Effects in Impedance Measurements*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (10), S. C345–C351, 2009
- [15] Lasia, A.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 1. Auflage, Springer, New York, Heidelberg, Dordrecht, 2014
- [16] Keil, P.; Jossen, A.: *Aufbau und Parametrierung von Batteriemodellen*. In: *Batterien und Ladekonzepte* Bd. 19 DESIGN und ELEKTRONIK-Entwicklerforum, 2012
- [17] Stroe, D.; Swierczynski, M.; Stroe, A.; Knap, V.; Teodorescu, R.; Andreasen, S. J.: *Evaluation of different methods for measuring the impedance of Lithium-ion batteries during ageing*. In: *2015 Tenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, 2015, S. 1–8

- [18] Schweiger, H.-G.; Obeidi, O.; Komesker, O.; Raschke, A.; Schiemann, M.; Zehner, C.; Gehnen, M.; Keller, M.; Birke, P.: *Comparison of several methods for determining the internal resistance of lithium ion cells*, In: *Sensors 10* (6), S. 5604–5625, 2010
- [19] Barai, A.; Uddin, K.; Widanage, W.; McGordon, A.; Jennings, P.: *A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells*, In: *Scientific reports 8* (1), S. 1–13, 2018
- [20] Barai, A.; Uddin, K.; Dubarry, M.; Somerville, L.; McGordon, A.; Jennings, P.; Bloom, I.: *A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells*, In: *Progress in Energy and Combustion Science 72*, S. 1 – 31, 2019
- [21] Ljung, L.: *System Identification: Theory for the User*, Prentice Hall PTR, 1999 (Prentice Hall information and system sciences series)
- [22] Schmidt, J. P.: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, KIT Scientific Publishing, Ulm, Deutschland, 2013
- [23] Fricke, H.: XXXIII. *The theory of electrolytic polarization*, In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 14* (90), S. 310–318, 1932
- [24] Randles, J.: *Kinetics of rapid electrode reactions*, In: *Discussions of the Faraday Society 1*, S. 11–19, 1947
- [25] Debye, P.: *Polar Molecules*, In: *The Chemical Catalog Company 9*, S. 77–108, 1929
- [26] Cole, K.; Cole, R.: *Dispersion and Absorption in Dielectrics*, In: *Journal of Chemical Physics 9*, S. 341–351, 1941
- [27] Warburg, E.: *Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom*, In: *Annalen der Physik 303* (3), S. 493–499, 1899
- [28] Plett, G.: *Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 1. Background*, In: *Journal of Power Sources 134* (2), S. 252–261, 2004
- [29] Plett, G.: *Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 2. Modeling and identification*, In: *Journal of Power Sources 134* (2), S. 262–276, 2004
- [30] Plett, G.: *Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 3. State and parameter estimation*, In: *Journal of Power Sources 134* (2), S. 277–292, 2004
- [31] Di Domenico, D.; Creff, Y.; Prada, E.; Duchêne, P.; Bernard, J.; Sauvart-Moynot, V.: *A review of approaches for the design of Li-ion BMS estimation functions*, In: *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles 68* (1), S. 127–135, 2013
- [32] Cheng, K. W. E.; Divakar, B.; Wu, H.; Ding, K.; Ho, H. F.: *Battery-management system (BMS) and SOC development for electrical vehicles*, In: *IEEE transactions on vehicular technology 60* (1), S. 76–88, 2010
- [33] Foster, R. M.: *A reactance theorem*, In: *Bell System technical journal 3* (2), S. 259–267, 1924

- [34] Cauer, W.: *Die Verwirklichung von Wechselstromwiderständen vorgeschriebener Frequenzabhängigkeit*, In: *Archiv für Elektrotechnik* 17 (4), S. 355–388, 1926
- [35] Heaviside, O.: *Electrical Papers (Volume I)*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2011
- [36] Heaviside, O.: *Electrical Papers (Volume II)*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2011
- [37] Toll, J. S.: *Causality and the dispersion relation: logical foundations*, In: *Physical review* 104 (6), S. 1760–1770, 1956
- [38] Macdonald, D.; Urquidi-Macdonald, M.: *Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems: I. Polarization Resistance*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 132 (10), S. 2316–2319, 1985
- [39] Urquidi-Macdonald, M.; Real, S.; Macdonald, D.: *Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data: II. Transformations in the Complex Plane*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 133 (10), S. 2018–2024, 1986
- [40] Urquidi-Macdonald, M.; Real, S.; Macdonald, D.: *Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data: III. Stability and linearity*, In: *Electrochimica Acta* 35 (10), S. 1559–1566, 1990
- [41] Macdonald, D. D.: *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*, In: *Electrochimica Acta* 51, S. 1376–1388, 2006
- [42] Boukamp, B. A.: *Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry*, In: *Solid State Ionics* 62, S. 131–141, 1993
- [43] Macdonald, D. D.; Urquidi-Macdonald, M.: *Kramers-Kronig Transformation of Constant Phase Impedances*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 137 (2), S. 515–517, 1990
- [44] Bronstein, I. N.; Semendjaew, K. A.: *Taschenbuch der Mathematik*, 6. Auflage, Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, Germany, 2006
- [45] Fischer, W.; Lieb, I.: *Einführung in die Komplexe Analysis: Elemente der Funktionentheorie*, Vieweg+Teubner Verlag, 2011
- [46] Kramers, H. A.: *La diffusion de la lumière par les atomes*. In: *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como Bd. 2*, 1927, S. 545–557
- [47] Kramers, H.: *Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen*, In: *Phys. Z* 30, S. 522–523, 1929
- [48] Kronig, R. d. L.: *On the theory of dispersion of x-rays*, In: *Josa* 12 (6), S. 547–557, 1926
- [49] Kronig, R. d. L.: *Dispersionstheorie im Röntgengebiet*, In: *Physik Zeitschrift* 30, S. 521–522, 1929
- [50] Nussenzweig, H. M.: *Causality and dispersion relations*, Academic Press, 1972
- [51] Bode, H.: *Network Analysis and Feedback Amplifier Design*, D. Van Nostrand Company, Incorporated, 1945 (Bell Telephone Laboratories series)

- [52] Tuck, C.: *The use of computers in the verification and analysis of data from electrochemical impedance measurements*. In: *Proceedings of the Symposium on Computer Aided Acquisition and Analysis of Corrosion Data* Bd. 85 The Electrochemical Society, 1985, S. 130
- [53] Boukamp, B. A.: *A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation*, In: *Journal of the electrochemical society* 142 (6), S. 1885, 1995
- [54] Agarwal, P.; Orazem, M. E.; Garcia-Rubio, L. H.: *Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy: I. demonstration of applicability*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 139 (7), S. 1917–1927, 1992
- [55] Agarwal, P.; Orazem, M. E.; Garcia-Rubio, L. H.: *Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (12), S. 4159–4168, 1995
- [56] Titchmarsh, E. C.: *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*, 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford, Great Britain, 1948
- [57] Buller, S.: *Impedance based simulation models for energy storage devices in advanced automotive power systems*. Aachen, Germany, RWTH Aachen, Dissertation, 2003
- [58] Nernst, W.: *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*, In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4U (1), S. 129–181, 1889
- [59] Dürr, D.; Teufel, S.: *Bohmian Mechanics: The Physics and Mathematics of Quantum Theory*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009
- [60] Werner, D.: *Funktionalanalysis*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2000
- [61] Walter, W.: *Gewöhnliche Differentialgleichungen*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2000
- [62] Seyyedhosseinzadeh, H.; Mahboubi, F.; Azadmehr, A.: *Estimation on diffusion coefficient of lithium ions at the interface of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/electrolyte in Li-ion battery*, In: *Ionics* 21 (2), S. 335–344, 2015
- [63] Ravikumar, B.; Mynam, M.; Rai, B.: *Effect of salt concentration on properties of lithium ion battery electrolytes: a molecular dynamics study*, In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (15), S. 8173–8181, 2018
- [64] Zhao, R.; Liu, J.; Gu, J.: *The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery*, In: *Applied Energy* 139, S. 220–229, 2014
- [65] Ji, Y.; Zhang, Y.; Wang, C.-Y.: *Li-ion cell operation at low temperatures*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (4), S. A636–A649, 2013
- [66] Einstein, A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, In: *Annalen der Physik* 322 (8), S. 549–560, 1905
- [67] Handschuh, T.: *Untersuchung des Betriebs- und Alterungsverhaltens von Blei-Säure-Akkumulatoren bei für Hybridantriebssysteme typischen Belastungen*. Ulm, Germany, Ulm University, Dissertation, 2007

- [68] Aigner, M.; Hofmann, K.; Ziegler, G.: *Proofs from THE BOOK*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2018
- [69] Forster, O.: *Analysis 1: Differential- und Integralrechnung einer Veränderlichen*, 12. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2016
- [70] Lambert, J.: *Mémoire sur quelques propriétés remarquables des quantités transcendentes circulaires et logarithmiques*, In: *Mémoires de l'Académie des Sciences de Berlin XVII*, 1768
- [71] Dolin, P.; Ershler, B.: *The kinetics of discharge and ionization of hydrogen adsorbed at Pt-electrode*, In: *Acta physicochim. URSS* 13, S. 747, 1940
- [72] Jorcin, J.-B.; Orazem, M.; Pébère, N.; Tribollet, B.: *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*, In: *Electrochimica Acta* 51 (8-9), S. 1473–1479, 2006
- [73] Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Bueno, P.; Longo, E.; Bulhoes, L.: *Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 452 (2), S. 229–234, 1998
- [74] Abouzari, M. S.; Berkemeier, F.; Schmitz, G.; Wilmer, D.: *On the physical interpretation of constant phase elements*, In: *Solid State Ionics* 180 (14-16), S. 922–927, 2009
- [75] Brug, G.; Van Den Eeden, A.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J.: *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1-2), S. 275–295, 1984
- [76] Schiller, C.; Strunz, W.: *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*, In: *Electrochimica Acta* 46 (24-25), S. 3619–3625, 2001
- [77] De Levie, R.: *The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements*, In: *Electrochimica Acta* 10 (2), S. 113–130, 1965
- [78] Kerner, Z.; Pajkossy, T.: *On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes*, In: *Electrochimica Acta* 46 (2-3), S. 207–211, 2000
- [79] Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M.: *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*, In: *Electrochimica Acta* 55 (21), S. 6218–6227, 2010
- [80] Pajkossy, T.: *Impedance of rough capacitive electrodes*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364 (1-2), S. 111–125, 1994
- [81] Biswas, K.; Sen, S.; Dutta, P. K.: *A constant phase element sensor for monitoring microbial growth*, In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 119 (1), S. 186–191, 2006
- [82] Vetter, K. J.: *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, 1961
- [83] Caspari, W. A.: *Über elektrolytische Gasentwicklung*, In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 30U (1), S. 89–98, 1899
- [84] Butler, J. A. V.: *The mechanism of overvoltage and its relation to the combination of hydrogen atoms at metal electrodes*, In: *Transactions of the Faraday Society* 28, S. 379–382, 1932

- [85] Gerischer, H.; Vetter, K. J.: *Konzentrationspolarisation bei vorgelagerter chemischer Reaktion im Elektrolyten und ihr Anteil am stationären Polarisationwiderstand beim Gleichgewichtspotential*, In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 197 (1), S. 92–105, 1951
- [86] Illig, J.; Ender, M.; Chrobak, T.; Schmidt, J. P.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E.: *Separation of charge transfer and contact resistance in LiFePO₄-cathodes by impedance modeling*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (7), S. A952–A960, 2012
- [87] Hauch, A.; Georg, A.: *Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells*, In: *Electrochimica acta* 46 (22), S. 3457–3466, 2001
- [88] Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J.: *Physical chemistry*, Oxford university press, 2018
- [89] Koper, M.; Schmickler, W.: *A unified model for electron and ion transfer reactions at metal electrodes*. In: Lipkowski, J. (Hrsg.); Ross, P. (Hrsg.), *Electrocatalysis*. Wiley-VCH Verlag, Germany, 1998 (Frontiers of electrochemistry), S. 291–322
- [90] Blanc, C.; Orazem, M. E.; Pébère, N.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Wu, S.: *The origin of the complex character of the Ohmic impedance*, In: *Electrochimica Acta* 55 (21), S. 6313–6321, 2010
- [91] Newman, J.: *Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 117 (2), S. 198–203, 1970
- [92] Itagaki, M.; Taya, A.; Watanabe, K.; Noda, K.: *Deviations of capacitive and inductive loops in the electrochemical impedance of a dissolving iron electrode*, In: *Analytical Sciences* 18 (6), S. 641–644, 2002
- [93] Huang, V. M.-W.; Vivier, V.; Orazem, M. E.; Pébère, N.; Tribollet, B.: *The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode a global and local impedance analysis*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2), S. C81–C88, 2007
- [94] Huang, V. M.-W.; Vivier, V.; Frateur, I.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.: *The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2), S. C89–C98, 2007
- [95] Huang, V. M.-W.; Vivier, V.; Orazem, M. E.; Pébère, N.; Tribollet, B.: *The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions a global and local impedance analysis*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2), S. C99–C107, 2007
- [96] De Levie, R.: *On porous electrodes in electrolyte solutions: Part I. - III.*, In: *Electrochimica Acta* 8 (10), S. 751–780, 1963
- [97] De Levie, R.: *On porous electrodes in electrolyte solutions: Part IV.*, In: *Electrochimica Acta* 9 (9), S. 1231–1245, 1964
- [98] Curie, J.: *Recherche sur la conductibilité des corps cristallisés*. In: *Annales de Chimie et de Physique* Bd. 18, 1889 (6), S. 203–269
- [99] Curie, J.: *Recherche sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des corps cristallisés*. In: *Annales de Chimie et de Physique* Bd. 17, 1889 (6), S. 385–434
- [100] Schweidler, E. R.: *Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika*, In: *Annalen der Physik* 329 (14), S. 711–770, 1907

- [101] Westerlund, S.; Ekstam, L.: *Capacitor theory*, In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 1 (5), S. 826–839, 1994
- [102] Jonscher, A. K.: *The 'universal' dielectric response*, In: *nature* 267 (5613), S. 673–679, 1977
- [103] Jonscher, A.: *The 'universal' dielectric response. I*, In: *IEEE Electrical Insulation Magazine* 6 (2), S. 16–22, 1990
- [104] Jonscher, A. K.: *The 'universal' dielectric response. II*, In: *IEEE Electrical Insulation Magazine* 6 (3), S. 24–28, 1990
- [105] Jonscher, A. K.: *The 'universal' dielectric response. III*, In: *IEEE Electrical Insulation Magazine* 6 (4), S. 19–24, 1990
- [106] Abel, N. H.: *Opløsning af et par opgaver ved hjælp af bestemte integraler*, In: *Magazin for naturvidenskaberne* 2 (55), S. 2, 1823
- [107] Valério, D.; Machado, J. T.; Kiryakova, V.: *Some pioneers of the applications of fractional calculus*, In: *Fractional Calculus and Applied Analysis* 17 (2), S. 552–578, 2014
- [108] Sierpinski, W.: *Sur une courbe dont tout point est un point de ramification*, In: *CR Acad. Sci.* 160, S. 302–305, 1915
- [109] Mandelbrot, B.: *Les objets fractals: forme, hasard et dimension*, Flammarion, 1975 (Nouvelle bibliothèque scientifique)
- [110] Mandelbrot, B. B.: *On the geometry of homogeneous turbulence, with stress on the fractal dimension of the iso-surfaces of scalars*, In: *Journal of Fluid Mechanics* 72 (3), S. 401–416, 1975
- [111] Mandelbrot, B. B.: *DISCUSSION PAPER: FRACTALS, ATTRACTORS, AND THE FRACTAL DIMENSION*, In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 316 (1), S. 463–464, 1979
- [112] Mandelbrot, B. B.: *The fractal geometry of nature*. Bd. 173, WH freeman New York, 1983
- [113] Given, J. A.; Mandelbrot, B. B.: *Diffusion on fractal lattices and the fractal Einstein relation*, In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 16 (15), S. L565–L569, 1983
- [114] Mandelbrot, B.; Hudson, R.: *The (Mis)Behaviour of Markets: A Fractal View of Risk, Ruin and Reward*, Profile Books, London, Vereinigtes Königreich, 2010
- [115] Mehaute, A. L.; Crepy, G.: *Introduction to transfer and motion in fractal media: The geometry of kinetics*, In: *Solid State Ionics* 9-10, S. 17 – 30, 1983
- [116] Pajkossy, T.; Nyikos, L.: *Scaling-law analysis to describe the impedance behavior of fractal electrodes*, In: *Physical Review B* 42 (1), S. 709, 1990
- [117] Kaplan, T.; Gray, L.; Liu, S.: *Self-affine fractal model for a metal-electrolyte interface*, In: *Physical Review B* 35 (10), S. 5379, 1987
- [118] Sapoval, B.: *Fractal electrodes and constant phase angle response: Exact examples and counter examples*, In: *Solid State Ionics* 23 (4), S. 253–259, 1987
- [119] Hill, R.; Dissado, L.: *Constant phase angle response with fractal electrodes*, In: *Solid State Ionics* 26 (4), S. 295–297, 1988

- [120] Keddām, M.; Takenouti, H.: *Impedance of fractal interfaces: new data on the Von Koch model.*, In: *Electrochimica Acta* 33 (3), S. 445–448, 1988
- [121] Buller, S.; Thele, M.; De Doncker, R. W.; Karden, E.: *Impedance-based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications*, In: *IEEE Transactions on Industry Applications* 41 (3), S. 742–747, 2005
- [122] Gorenflo, R.; Kilbas, A.; Mainardi, F.; Rogosin, S.: *Mittag-Leffler Functions, Related Topics and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [123] Mittag-Leffler, G.: *Sur la représentation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogène: Première note*, In: *Acta Mathematica* 23, S. 43–62, 1900
- [124] Mittag-Leffler, G.: *Sur la représentation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogène: Seconde note*, In: *Acta Mathematica* 24, S. 183–204, 1901
- [125] Mittag-Leffler, G.: *Sur la représentation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogène: Troisième note*, In: *Acta Mathematica* 24, S. 205–244, 1901
- [126] Mittag-Leffler, G.: *Sur la représentation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogène: Quatrième note*, In: *Acta Mathematica* 26, S. 353–391, 1902
- [127] Mittag-Leffler, G.: *Sur la représentation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogène: cinquième note*, In: *Acta mathematica* 29, S. 101–181, 1905
- [128] Mittag-Leffler, G.: *Sur la représentation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogène: sixième note*, In: *Acta mathematica* 42, S. 285–308, 1920
- [129] Mittag-Leffler, G. M.: *Sur la nouvelle fonction $E_\alpha(x)$* , In: *Comptes rendus de l’Académie des Sciences* 137, S. 554–558, 1903
- [130] Gröbner, W.; Hofreiter, N.: *Integraltafel: Erster Teil: Unbestimmte Integrale*, 5. Auflage, Springer, New York, 1975
- [131] Clausius, R.: *The Mechanical Theory of Heat: With Its Applications to the Steam-engine and to the Physical Properties of Bodies*, John Van Voorst, London, Großbritannien, 1867
- [132] Kilian, U.; Weber, C.: *Lexikon der Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2003
- [133] Schroeder, D. V.: *An Introduction to Thermal Physics*, Addison Wesley, Boston, Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika, 1999
- [134] Keller, J.: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse: Thermostatik und Grundbegriffe*, de Gruyter, Berlin, 1977

ANHANG

A DIE ENTROPIE

A.1 Einleitung

Ein Perpetuum Mobile zweiter Art ist nach Max Planck eine periodisch arbeitende Maschine, die einem Wärmespeicher Energie entzieht, um diese in mechanische Arbeit umzuwandeln. Ein Beispiel hierfür ist ein Lastenheber, der nur deshalb funktioniert, weil er die Umgebungstemperatur durch die Energieentnahme senkt. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, der die beliebige Umwandlung von Energie zulässt, wäre ein derartiges Perpetuum Mobile möglich. Da jedoch ein solcher Vorgang nicht in der Natur beobachtet wird, muss es eine physikalische Beschränkung geben, die die Richtung des Energieflusses vorgibt. Läuft ein Prozess spontan nur in eine Richtung ab, so heißt dieser irreversibel. Um Prozesse zu charakterisieren und deren Irreversibilität zu benennen definierte Rudolf Clausius in der Thermodynamik die Größe *Entropie* [131]. Die Änderung der Entropie ist gemäß des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik nicht-negativ [131]. Infolgedessen sind Prozesse, wie die von Planck, nicht möglich. Ebenso wie die Formulierung des zweiten Hauptsatzes nach Clausius [132]:

*Ohne Eingriff von außen kühlt sich ein kälteres System nicht weiter ab,
um mit der gewonnenen Energie ein wärmeres System zu erhitzen.*

In der statistischen Physik führte Ludwig Boltzmann die nach ihm benannte *Boltzmann-Entropie* ein. Sie ist ein Maß für die Anzahl der Mikrozustände je Makrozustand im Phasenraum. Ein Mikrozustand eines Systems ist hierbei die exakte Beschreibung jedes einzelnen Teilchens, während der Makrozustand nur eine grobe Beurteilung des Systems widerspiegelt. So ist z. B. der Mikrozustand bei einer Folge von Münzwürfen die exakte Reihenfolge der Ergebnisse Kopf und Zahl, während der Makrozustand nur die Gesamtanzahl von Kopf und Zahl angibt.

Das Boltzmann-Prinzip begründet die Übereinstimmung der Clausius-Entropie aus der Thermodynamik und der Boltzmann-Entropie aus der statistischen Physik [132] [59]. Diese Identität erklärt den Zusammenhang zwischen der statistischen Physik und der Thermodynamik und führte Mitte des 19. Jahrhunderts zur Akzeptanz der Thermodynamik in der Physik.

In diesem Kapitel wird zunächst die Entropie anhand des Einstein-Solids hergeleitet. Darauf aufbauend wird mit Hilfe der Thermodynamik die Nernst-Gleichung bestimmt. Dies sind die Grundlagen für die Herleitung der Warburg-Impedanz im Frequenzbereich in Abschnitt 3.1.

A.2 Die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Entropie einzuführen. Dürr und Teufel leiten die Boltzmann-Entropie in [59] durch ein Oberflächenintegral im Phasenraum her. Hierbei nutzen sie die kanonische Zustandssumme, um bei vorgegebener Energie die Anzahl der Mikrozustände je Makrozustand zu bestimmen. Anhand der Definition der Temperatur von Clausius und dem Äquipartitionstheorem wird der Zusammenhang zwischen der Clausius-Entropie in der Thermodynamik und der Boltzmann-Entropie auf dem Phasenraum hergestellt. Die Verknüpfung beider Theorien in der Physik erfolgt über die Boltzmann-Konstante.

Hier erfolgt die Herleitung der Entropie nach Schroeder [133]. Dieser benennt für Systeme mit fester Teilchenanzahl und vorgegebener Energie die Mikrozustände zu jedem Makrozustand. Im Anschluss folgt die Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und des totalen Differentials der Entropie.

A.2.1 Herleitung der Entropie und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

Zur Herleitung der Entropie wird ein Vielteilchensystem eingeführt, in dem die Energieniveaus der einzelnen Teilchen äquidistant verteilt sind. Eine festgelegte Nullpunktenergie $U_0 = 0$ definiert die niedrigste Energiestufe. Alle weiteren Zustände sind ganzzahlige Vielfache einer Energieeinheit \tilde{U} . Im System selbst kann jedes Energieniveau von beliebig vielen Teilchen besetzt werden. Dabei gibt es keinen bevorzugten Zustand, sodass jedes Niveau von jedem Teilchen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann. Schließlich ist die Gesamtenergie des Systems die Summe der einzelnen Energien der Teilchen. Albert Einstein entwickelte 1907 dieses sogenannte Einstein-Modell zur Charakterisierung der Gitterschwingungen in Festkörpern [133].

Bei vorgegebener Teilchenanzahl N und Gesamtenergie $U = q\tilde{U}$, mit q als Anzahl der Energieeinheiten, können alle möglichen Verteilungen der Energie auf die Teilchen aufgelistet werden. Die gesamte Anzahl an Möglichkeiten wird Multiplizität $\Omega = \Omega(N, q)$ genannt. Sie wird mit dem Binomialkoeffizienten

$$\Omega(N, q) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!} \quad (\text{A.1})$$

berechnet. Es werden anschaulich q ununterscheidbare Kugeln auf N Plätze in einer Reihe verteilt. Die N Plätze werden durch $N-1$ ununterscheidbare Längsstriche voneinander getrennt. Insgesamt werden daher q Kugeln und $N-1$ Längsstriche auf $q+N-1$ Stellen verteilt. Die Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten werden mit dem Binomialkoeffizienten aus Gleichung (A.1) bestimmt.

In der Tabelle A.1 werden die Möglichkeiten der Energieverteilung für ein System mit $N = 3$ Teilchen und einer Gesamtenergie von $q = 4$ Energieeinheiten explizit ausgeschrieben. In der letzten Spalte steht jeweils die Anzahl der Zustände für die Verteilung der Energie auf ein, zwei oder drei Teilchen. Insgesamt gibt es nach der Formel (A.1) 15 Möglichkeiten. Jeder einzelne Zustand der 15 Möglichkeiten beschreibt das System detailliert und wird deshalb Mikrozustand genannt. Alle Mikrozustände zusammen besitzen den gleichen Makrozustand, der durch die Teilchenanzahl N und die Anzahl der Energieeinheiten q definiert ist. Somit ist die Multiplizität die Anzahl der Mikrozustände, die zum

gleichen Makrozustand gehören.

Teilchen 1	Teilchen 2	Teilchen 3	Anzahl Zustände
4	0	0	3
0	4	0	
0	0	4	
3	1	0	9
3	0	1	
0	3	1	
1	3	0	
1	0	3	
0	1	3	
2	2	0	
2	0	2	
0	2	2	
2	1	1	3
1	2	1	
1	1	2	
			15

Tabelle A.1: Alle Möglichkeiten der Energieverteilung von $q = 4$ Energieeinheiten auf $N = 3$ Teilchen und deren Anzahl bei der Verteilung der Energie auf ein, zwei und drei Teilchen.

Das grundlegenden Postulat der statistischen Physik geht davon aus, dass in einem abgeschlossenen System jeder Mikrozustand eines Makrozustands mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt. Aus diesem Grund ist im obigen Beispiel die Wahrscheinlichkeit, das System in einem der aufgelisteten Mikrozustände zu finden, jeweils $\frac{1}{15}$. Da jedoch die Teilchen eines Systems untereinander immer Energie austauschen können, ohne sich sonst gegeneinander zu beeinflussen, ändert sich der Mikrozustand eines Systems zeitlich. Das grundlegende Postulat der statistischen Physik erlaubt es, die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, mit der ein System in einer Gruppe von Mikrozuständen mit gleichen Eigenschaften zu finden ist. Im obigen Beispiel ist die Wahrscheinlichkeit gleich $\frac{9}{15} = \frac{3}{5}$ das System in einem Zustand anzutreffen, bei dem die Gesamtenergie auf zwei von drei Teilchen aufgeteilt ist.

In der Natur passiert es häufig, dass sich zwei oder mehr Systeme vermischen und Energie austauschen. Dabei wird nachfolgend davon ausgegangen, dass die Systeme schwach gekoppelt sind. Zwei unterschiedliche Systeme A und B , deren Energieaustausch langsam im Vergleich zum Energieaustausch der Teilchen eines Systems untereinander erfolgt, heißt schwach gekoppelt. Es wird davon ausgegangen, dass die Wechselwirkung zwischen den Teilchen unabhängig vom Energielevel ist und nur zum Energieaustausch dient. Beide Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht, wenn der makroskopische Zustand der Teilsysteme bis auf kleine Fluktuationen gleich bleibt.

Analog zu einem System kann die Multiplizität auch für eine Mischung aus zwei Systemen bestimmt werden. Sie ist wie in (A.1) durch die Gesamtteilchenanzahl $N = N_A + N_B$ sowie durch die Gesamtenergie $U = q \cdot \bar{U} = (q_A + q_B) \cdot \bar{U}$ festgelegt. Aus der Sicht der einzelnen Systeme wird die Anzahl der Mikrozustände des Gesamtsystems, für jede mögliche Kombination der Makrozustände der Systeme A und B , aufsummiert. Die Kombinationen der Makrozustände der beiden Systeme ist durch die Gesamtenergie $q = q_A + q_B = \text{konstant}$ vorgegeben. Daher ist die Multiplizität des Gesamtsystems vergleichbar mit (A.1) und somit

$$\begin{aligned}
\Omega(N, q) &= \sum_{q_A + q_B = \text{const.}} \Omega_A \cdot \Omega_B \\
&= \sum_{q_A + q_B = \text{const.}} \binom{q_A + N_A - 1}{q_A} \binom{q_B + N_B - 1}{q_B} \\
&= \sum_{q_A = 0}^q \binom{q_A + N_A - 1}{q_A} \binom{q - q_A + N_B - 1}{q - q_A} \\
&= \binom{q + N - 1}{q} = \binom{q_A + q_B + N_A + N_B - 1}{q_A + q_B}. \tag{A.2}
\end{aligned}$$

Aus der Überlegung heraus muss obiger mathematischer Zusammenhang gelten, was nachfolgend mit der vollständigen Induktion bewiesen wird. Generell ist die Annahme

$$\sum_{n=0}^N \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} = \binom{a+b+N+1}{N} \tag{A.3}$$

zu zeigen. Für den Beweis wird außerdem der allgemeingültige Ausdruck

$$n \binom{N}{n} = n \cdot \frac{N!}{n! (N-n)!} = N \cdot \frac{(N-1)!}{(n-1)! (N-n)!} = N \binom{N-1}{n-1} \tag{A.4}$$

benutzt. Der Induktionsanfang für $N = 0$ lautet:

$$\sum_{n=0}^0 \binom{a+n}{n} \binom{b-n}{0-n} = \binom{a}{0} \binom{b}{0} = 1 = \binom{a+b+1}{0}. \tag{A.5}$$

Im Induktionsschritt $N \rightarrow N+1$ muss gezeigt werden, dass

$$\sum_{n=0}^{N+1} \binom{a+n}{n} \binom{b+(N+1)-n}{(N+1)-n} = \binom{a+b+(N+1)+1}{(N+1)} \tag{A.6}$$

gültig ist.

Hierfür wird folgendes berechnet:

$$\begin{aligned}
& (N+1) \sum_{n=0}^{N+1} \binom{a+n}{n} \binom{b+(N+1)-n}{(N+1)-n} \\
&= \sum_{n=0}^{N+1} (N+1-n+n) \cdot \binom{a+n}{n} \binom{b+(N+1)-n}{(N+1)-n} \\
&= \sum_{n=0}^{N+1} n \cdot \binom{a+n}{n} \binom{b+(N+1)-n}{(N+1)-n} \\
&\quad + \sum_{n=0}^{N+1} \binom{a+n}{n} \cdot (N+1-n) \cdot \binom{b+(N+1)-n}{(N+1)-n} \\
&\stackrel{(A.4)}{=} \sum_{n=0}^{N+1} (a+n) \cdot \binom{a+n-1}{n-1} \binom{b+N-(n-1)}{N-(n-1)} \\
&\quad + \sum_{n=0}^{N+1} \binom{a+n}{n} \cdot (b+N+1-n) \cdot \binom{b+N-n}{N-n} \\
&= a \sum_{n=1}^{N+1} \binom{a+n-1}{n-1} \binom{b+N-(n-1)}{N-(n-1)} \\
&\quad + \sum_{n=1}^{N+1} n \cdot \binom{a+n-1}{n-1} \binom{b+N-(n-1)}{N-(n-1)} \\
&\quad + (b+N+1) \sum_{n=0}^N \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&\quad - \sum_{n=0}^N n \cdot \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&= a \sum_{n=0}^N \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&\quad + \sum_{n=0}^N (n+1) \cdot \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&\quad + (b+N+1) \sum_{n=0}^N \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&\quad - \sum_{n=0}^N n \cdot \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&= (a+b+N+2) \sum_{n=0}^N \binom{a+n}{n} \binom{b+N-n}{N-n} \\
&\stackrel{(A.3)}{=} (a+b+N+2) \cdot \binom{a+b+N+1}{N} \\
&\stackrel{(A.4)}{=} (N+1) \cdot \binom{a+b+(N+1)+1}{(N+1)}. \tag{A.7}
\end{aligned}$$

Durch die vollständige Induktion ist die Gleichung (A.2) auch mathematisch bewiesen.

q. e. d.

Im Allgemeinen ist die Teilchenanzahl für Systeme in der Physik im Bereich von der Avogadro-Konstante und nimmt daher Zahlenwerte mit der Größenordnung von etwa 10^{23} an. Die Energie eines Systems liegt, in Abhängigkeit von der Temperatur, sogar einige Größenordnungen darüber, wenn von der universellen Gaskonstante ausgegangen wird. In der statistischen Physik sind Systeme, die $1 \ll N \approx 10^{23} \ll q$ erfüllen, sehr häufig [133]. Somit ist die Approximation des Binomialkoeffizienten in Gleichung A.1 durch die Stirling-Formel

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot \sqrt{2\pi N} \quad (\text{A.8})$$

legitim. Der Faktor unter der Wurzel kann für große N als Korrekturfaktor angenommen werden, der kaum Einfluss auf die Schätzung hat. Zur leichteren Abschätzung der Multiplizität wird zusätzlich der natürliche Logarithmus angewendet,

$$\begin{aligned} \ln \Omega(N, q) &= \ln \left(\frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!} \right) \\ &\approx \ln \left(\frac{(q+N)!}{q!N!} \right) \\ &= \ln((q+N)!) - \ln(q!) - \ln(N!) \\ &\stackrel{(\text{A.8})}{=} (q+N) \ln(q+N) - (q+N) - q \ln(q) + q - N \ln(N) + N \\ &= (q+N) \ln \left(q \left(1 + \frac{N}{q} \right) \right) - (q+N) - q \ln(q) + q - N \ln(N) + N \\ &= (q+N) \ln(q) + (q+N) \frac{N}{q} - (q+N) - q \ln(q) + q - N \ln(N) + N \\ &= N \ln(q) + N + \frac{N^2}{q} - N \ln(N) \\ &\approx N \ln \left(\frac{q}{N} \right) + N. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

In obiger Rechnung wird davon ausgegangen, dass $N \ll q$ ist und deswegen der Term $\frac{N^2}{q} \ll N$ vernachlässigbar ist. Außerdem wurde die Annäherung $\ln(1+x) \approx x$ für $|x| \ll 1$ benutzt. Somit kann die Multiplizität für sehr große Zahlen durch

$$\Omega(N, q) \approx \left(\frac{eq}{N} \right)^N \quad (\text{A.10})$$

angenähert werden.

Bei einem Gemisch aus zwei Systemen, mit einer vorgegebenen Anzahl an Energieeinheiten q und den Teilchenanzahlen N_A und N_B , muss folglich auch die grobe Abschätzung für die Multiplizität aus Gleichung (A.2) gelten. Es ist

$$\begin{aligned}\Omega(N, q) &= \sum_{q_A=0}^q \binom{q_A + N_A - 1}{q_A} \binom{q - q_A + N_B - 1}{q - q_A} \\ &\approx \sum_{q_A=0}^q \left(\frac{e q_A}{N_A}\right)^{N_A} \left(\frac{e(q - q_A)}{N_B}\right)^{N_B} \\ &\stackrel{!}{\approx} \binom{q + N - 1}{q} = \binom{q_A + q_B + N_A + N_B - 1}{q_A + q_B} \stackrel{!}{\approx} \left(\frac{e(q_A + q_B)}{N_A + N_B}\right)^{N_A + N_B}\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

zu zeigen. Für die weitere Betrachtung wird zunächst der größte Summand in Abhängigkeit von q_A aus dem obigen Ausdruck bestimmt,

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial}{\partial q_A} \left(\frac{e q_A}{N_A}\right)^{N_A} \left(\frac{e(q - q_A)}{N_B}\right)^{N_B} \\ &= \frac{e^{N_A + N_B}}{N_A^{N_A} N_B^{N_B}} \left(N_A q_A^{N_A - 1} (q - q_A)^{N_B} - N_B q_A^{N_A} (q - q_A)^{N_B - 1}\right)\end{aligned}$$

und daraus folgt

$$\begin{aligned}N_A (q - q_A) &= N_B q_A \\ q_A &= \frac{N_A}{N_A + N_B} q.\end{aligned}\quad (\text{A.12})$$

Der größte Summand in der Gleichung (A.11) nimmt den Wert

$$\Omega_{\max} = \left(\frac{e q_A}{N_A}\right)^{N_A} \left(\frac{e(q - q_A)}{N_B}\right)^{N_B} \Bigg|_{q_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} q} = \left(\frac{e q}{N_A + N_B}\right)^{N_A + N_B}\quad (\text{A.13})$$

an. Doch genau dieser Wert Ω_{\max} soll gleichzeitig das Ergebnis der Summe sein. Die Erklärung hierfür liegt in der Approximation aus Gleichung (A.10). Sie ist so grob, dass nur Terme mit der größten auftretenden Größenordnung berücksichtigt werden. Dennoch zeigt sie, dass zur Summe nur einige wenige Summanden in der Größenordnung von (A.13) beitragen, die in etwa um q_A voneinander abweichen. Der Beitrag der restlichen Summanden ist dagegen vernachlässigbar klein. Wird der Funktionsgraph des Produkts $\Omega_A \cdot \Omega_B$ gegen q_A abgebildet, dann wird deutlich, dass die Funktion einen scharfen Peak bei $q_A = q \frac{N_A}{N_A + N_B}$ besitzt. Die Werte außerhalb des Peaks sind im Vergleich zum Maximum irrelevant. Nachfolgend wird diese Annahme bestätigt, indem die Breite des Peaks bestimmt wird. Hierzu wird das Verhalten von $\Omega_A \cdot \Omega_B$ für kleine Abweichungen x von $q_A = q \frac{N_A}{N_A + N_B}$ betrachtet. Da es sich hier wieder um große Zahlen handelt, wird der natürliche Logarithmus auf den Term angewendet. Bei der Approximation des natürlichen Logarithmus wird $\ln(1 + x) \approx x - x^2/2$ für $|x| \ll 1$ benutzt,

$$\begin{aligned}
\ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) \Big|_{q_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} q + x} &\approx \ln \left(\left(\frac{eq_A}{N_A} \right)^{N_A} \left(\frac{eq_B}{N_B} \right)^{N_B} \right) \Big|_{q_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} q + x} \\
&= \ln \left(\frac{e^{N_A + N_B}}{N_A^{N_A} N_B^{N_B}} \right) + N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} q + x \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} q - x \right) \\
&= \ln \left(\frac{e^{N_A + N_B}}{N_A^{N_A} N_B^{N_B}} \right) \\
&\quad + N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} q \left(1 + \frac{(N_A + N_B)x}{N_A q} \right) \right) \\
&\quad + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} q \left(1 - \frac{(N_A + N_B)x}{N_B q} \right) \right) \\
&\approx \ln \left(\frac{e^{N_A + N_B}}{N_A^{N_A} N_B^{N_B}} \right) + N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} q \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} q \right) \\
&\quad + N_A \left(\frac{(N_A + N_B)x}{N_A q} - \frac{1}{2} \left(\frac{(N_A + N_B)x}{N_A q} \right)^2 \right) \\
&\quad + N_B \left(-\frac{(N_A + N_B)x}{N_B q} - \frac{1}{2} \left(\frac{(N_A + N_B)x}{N_B q} \right)^2 \right) \\
&= (N_A + N_B) \ln \left(\frac{eq}{N_A + N_B} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{(N_A + N_B)}{q} x \right)^2 \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) \\
&= \ln \left(\frac{eq}{N_A + N_B} \right)^{N_A + N_B} - \frac{1}{2} \left(\frac{(N_A + N_B)^3}{N_A N_B q^2} x^2 \right). \tag{A.14}
\end{aligned}$$

Obige Rechnung zeigt, dass der Verlauf von $\Omega_A \cdot \Omega_B$ einer Gaußkurve gleicht, deren Breite Δx durch

$$\begin{aligned}
1 &= \frac{1}{2} \left(\frac{(N_A + N_B)^3}{N_A N_B q^2} x^2 \right) \\
x &= q \sqrt{\frac{2N_A N_B}{(N_A + N_B)^3}} \\
\Delta x &= 2q \sqrt{\frac{2N_A N_B}{(N_A + N_B)^3}} \tag{A.15}
\end{aligned}$$

angegeben wird. Somit verhält sich die Breite des Peaks zur Gesamtenergie wie

$$\frac{\Delta x}{q} \approx \frac{1}{\sqrt{N_A}}. \tag{A.16}$$

Dies verdeutlicht die schmale Spitze des Peaks.

Das grundlegende Postulat der statistischen Physik nimmt die gleiche Wahrscheinlichkeit für alle Mikrozustände eines Makrozustands an. Auch bei einem Gemisch aus zwei schwach gekoppelten Systemen wird diese Annahme vorausgesetzt. Jedoch zeigt die obige Diskussion, dass die Kombination von sehr wenigen Makrozuständen der Teilsysteme mit einer überwältigenden Mehrheit zur Multiplizität des Gesamtsystems beiträgt. Daraus kann geschlossen werden, dass es trotz gleicher Wahrscheinlichkeit aller Mikrozustände bevorzugte Makrozustände eines Gemisches gibt. Gleichzeitig bedeutet dies, dass ein Gemisch zweier Systeme nach ausreichender Zeit, mit einer an 1 grenzenden Wahrscheinlichkeit im Zustand Ω_{\max} zu finden ist. Mit anderen Worten, die Multiplizität tendiert dazu, immer weiter anzuwachsen. Gleichzeitig kann diese Eigenschaft Prozessen in der Physik eine Richtung geben und definiert somit die Irreversibilität. Dabei ist zu beachten, dass ein irreversibler Prozess trotzdem in beide Richtungen ablaufen kann. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit der einen Richtung extrem viel größer als die der anderen Richtung. Ein Mensch empfindet diese Ungleichheit so, als ob der Prozess nur in eine Richtung ablaufen könnte. Deshalb ist es falsch zu behaupten, dass sich eine Ansammlung von Glasscherben nicht zu einem Glas zusammensetzen und als vollständiges Glas wieder auf den Tisch hüpfen kann. Es ist nur extrem unwahrscheinlich. Die umgekehrte Richtung, dass ein Glas vom Tisch fällt und in viele Glasscherben zerspringt ist viel wahrscheinlicher. Deswegen wird hier von einem irreversiblen Prozess ausgegangen.

Die Multiplizität tendiert anzuwachsen. Dies ist eine Umformulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und somit eine extrem starke Aussage. Gleichzeitig wird aber auch klar, dass der zweite Hauptsatz kein fundamentales Gesetz in der Physik ist, da er nur auf Wahrscheinlichkeiten beruht.

In der alltäglichen Physik nimmt die Multiplizität sehr schnell große Werte an, die weit über die menschliche Vorstellungskraft hinausreichen. Um trotzdem für einen handlichen Umgang mit der Größe zu sorgen, ist es üblich, den natürlichen Logarithmus davon zu bilden. Aufgrund der Geschichte der Physik wurde ein zusätzlicher Faktor, die Boltzmann-Konstante, auf den Logarithmus multipliziert. Hierdurch wurde von Boltzmann die sogenannte Boltzmann-Entropie in der statistischen Physik definiert,

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (\text{A.17})$$

Im Boltzmann-Prinzip wird die Gleichheit der Boltzmann-Entropie in der statistischen Physik und der Clausius-Entropie in der Thermodynamik bewiesen [132]. Somit ist die Boltzmann-Konstante das Element in der Physik, das die Brücke zwischen statistischer Physik und Thermodynamik bildet. Somit gab die Konstante in der Geschichte der Thermodynamik ihre Daseinsberechtigung.

Die Entropie zweier schwach gekoppelter Systeme ist gemäß (A.2) der Logarithmus von der Summe über die Anzahl aller möglichen Kombinationen von Mikrozuständen der beiden Systeme. Jedoch zeigt die Abschätzung aus (A.13), dass nur sehr wenige Summanden zum Wert beitragen. Aufgrund der großen Zahlen kann davon ausgegangen werden, dass die Summe nur aus einem einzigen Summanden Ω_{\max} besteht. Deshalb ist die Entropie zweier gekoppelter Systeme S_{ges} im thermischen Gleichgewicht die Summe aus der Entropie der beiden einzelnen Systeme [133],

$$S_{\text{ges}} = k_B \ln \left(\sum_{q_A + q_B = \text{const.}} \Omega_A \cdot \Omega_B \right) \\ \approx k_B \ln (\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B \ln (\Omega_A) + k_B \ln (\Omega_B) = S_A + S_B. \quad (\text{A.18})$$

A.2.2 Totales Differential der Entropie

Die Herleitung der Entropie beruht auf Wahrscheinlichkeiten in der statistischen Physik. Hierbei wird das Verhalten jedes einzelnen Teilchens abgeschätzt. In der Thermodynamik hingegen wird von einer makroskopischen Zustandsbeschreibung ausgegangen. Daher wird nun die Abhängigkeit der Entropie von den thermodynamischen Zustandsgrößen Energie, Volumen und Teilchenanzahl hergeleitet. Die Herleitung erfolgt dadurch, dass ein Gesamtsystem, bestehend aus zwei Teilsystemen A und B , ins thermische Gleichgewicht übergeht. Es nimmt deshalb den Zustand der maximalen Entropie ein. Die Ableitung der Gesamtentropie nach einer der oben genannten Größen ergibt deswegen jeweils 0. Auf der Ebene der einzelnen System folgt die Gleichheit der Ableitungen als Konsequenz des thermischen Gleichgewichtszustands. Anhand der Einheiten können den Ableitungen eindeutige physikalische Größen zugeteilt werden.

Im ersten Fall werden zwei schwach gekoppelte Systeme betrachtet, die Energie miteinander austauschen, während die Gesamtenergie konstant bleibt. Im thermischen Gleichgewichtszustand ergibt sich deshalb für die Gesamtentropie

$$\frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0. \quad (\text{A.19})$$

Bei konstanter Gesamtenergie gilt $dU_A + dU_B = 0$ und deswegen folgt

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}. \quad (\text{A.20})$$

Die Einheit der Entropie ist Joule pro Kelvin und die Energie trägt Joule als Einheit. Daher ist die resultierende Einheit pro Kelvin und folglich wird die Ableitung als das Inverse der Temperatur definiert,

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}. \quad (\text{A.21})$$

Schließlich ist die Temperatur zweier schwach gekoppelter Systeme im thermischen Gleichgewicht gleich. Potentielle Vorfaktoren in (A.21) werden durch bekannte Beispiele und dem Äquipartitionstheorem zu 1 bestimmt [133].

Im zweiten Fall werden zwei schwach gekoppelte Systeme betrachtet, die Energie austauschen und das jeweilige Volumen ändern. Die Gesamtenergie und das Gesamtvolumen bleiben jedoch konstant. Realisiert wird ein solches System durch zwei Teilchensorten, die in einem festen Volumen durch eine Membran voneinander getrennt sind. Im Anschluss wird die Membran so entfernt, dass der Vorgang keinen Einfluss auf die beiden Systeme hat. Wie bereits im ersten Fall gleichen sich die Temperaturen im thermischen Gleichgewicht an (A.21). Allerdings gilt zusätzlich aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, das mechanische Gleichgewicht

$$\frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = 0. \quad (\text{A.22})$$

Weil das Gesamtvolumen konstant bleibt, gilt hier $dV_A = -dV_B$ und deswegen folgt

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \quad (\text{A.23})$$

mit den Einheiten Joule pro Kelvin und Kubikmeter. Dies ist zugleich Newton pro Quadratmeter und Kelvin, was auf den Quotienten von Druck und Temperatur hinweist. Die Experimentalphysik bestätigt ein Angleichen der Drücke bei einem derartigen Experiment. Bei der Multiplikation von (A.23) mit der Temperatur resultiert daraus der Druck

$$T \frac{\partial S_A}{\partial V_A} = P_A = P_B = T \frac{\partial S_B}{\partial V_B}. \quad (\text{A.24})$$

Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass der Druck von zwei Systemen im mechanischen Gleichgewicht gleich ist.

Im dritten Fall wird davon ausgegangen, dass neben einem Energieaustausch und einer Volumenänderung der Einzelsysteme auch Teilchen zwischen den Systemen ausgetauscht werden dürfen. Auch in dieser Situation wird die Gesamtenergie, das Gesamtvolumen und die Gesamtteilchenanzahl konstant gehalten. Aus vorheriger Überlegung folgt, dass das Gesamtsystem im thermischen und mechanischen Gleichgewicht ist, und somit beide Teilsysteme die gleiche Temperatur und den gleichen Druck besitzen. Bei konstanter Energie und konstantem Volumen der beiden Teilsysteme folgt aus dem Maximum der Entropie und der festen Gesamtteilchenanzahl

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B}. \quad (\text{A.25})$$

Aufgrund einer Konvention von Josiah Willard Gibbs werden beide Seiten mit $-T$ multipliziert und die berechnete Größe als chemisches Potential

$$-T_A \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \mu_A = \mu_B = -T_B \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \quad (\text{A.26})$$

definiert [134]. Die Mathematik verlangt, dass in diesem Fall die Energie und das Volumen der Einzelsysteme konstant bleibt. Die Gleichung (A.26) beschreibt, dass zwei schwach gekoppelte Systeme im diffusiven Gleichgewicht das gleiche chemische Potential besitzen. Die partiellen Ableitungen geben die Änderung der Entropie an, wenn sich die Teilchenanzahl eines Systems verändert. Dies kann z. B. durch chemische Reaktionen geschehen, [134], oder das bewusste hinzufügen eines Teilchens von außen [133].

Liegt in einem Gemisch zweier Systeme kein diffusives Gleichgewicht vor, gilt beispielsweise

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} > \frac{\partial S_B}{\partial N_B}. \quad (\text{A.27})$$

Aufgrund der Maximierung der Entropie, wandern die Teilchen vom System B zum System A , weil der Verlust der Gesamtentropie niedriger ist als der Entropiegewinn. Aus obiger Gleichung (A.26) folgt

$$\mu_A < \mu_B, \quad (\text{A.28})$$

und deshalb wandern die Teilchen vom System mit dem höheren chemischen Potential zum System mit dem niedrigeren chemischen Potential.

Schließlich ergibt sich aus der obigen Betrachtung die Gibbs'sche Fundamentalgleichung [134], die aus dem totalen Differential der Entropie

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

abgeleitet wird. Die Gleichung gibt die Entropieänderung an, wenn ein System von einem Gleichgewichtszustand in einen weiteren Gleichgewichtszustand übergeht, der infinitesimal vom ursprünglichen Zustand abweicht. Hierbei kann die Energie modifiziert oder mechanische Arbeit verrichtet werden. Zusätzlich ist eine Änderung der Entropie auch durch eine chemische Reaktion bzw. die Veränderung der Teilchenanzahl möglich.

Einem System kann bei konstanter Temperatur, konstantem Volumen und konstanter Teilchenanzahl Energie in Form von Wärme hinzugefügt werden. Dies geschieht zum Beispiel bei einem Phasenübergang, bei dem ein System seinen Aggregatzustand ändert. Die eingebrachte Wärme hat einen Entropieanstieg von

$$\Delta S = \frac{1}{T} \Delta U \quad (\text{A.30})$$

zur Folge. Aus diesem Zusammenhang folgt, dass das Produkt $T \cdot \Delta S$ einer Wärmemenge entspricht, die einem System im thermischen Gleichgewicht von der Umgebung zugeführt wird.

Es stellt sich nun die Frage: Wie viel Energie muss insgesamt aufgewendet werden, um ein System mit Energie U in einem unendlich großen Raum mit konstantem Druck und konstanter Temperatur zu erschaffen?

Die Lösung liefert die Gibbs'sche freie Energie G . Sie besteht aus der Energie U des Systems. Zusätzlich muss mechanische Arbeit $P \cdot V$ aufgewendet werden, um den Platz in dem vorgegebenen Raum für das System zu schaffen. Allerdings fließt von der Umgebung die Wärme $T \cdot \Delta S$ in das System. Dies mindert den Energieaufwand. Somit lautet die aufgewendete Energie zur Erschaffung eines Systems aus dem Nichts

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S. \quad (\text{A.31})$$

Handelt es sich in dem System um elektrisch geladene Teilchen, so muss zusätzlich die elektrische Energie E_{el} aufgewendet werden, um das System zu erschaffen. Die Gibbs'sche freie Energie lautet dann

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S + E_{\text{el}}. \quad (\text{A.32})$$

Für ein System mit elektrisch neutralen Teilchen ergibt sich anhand von (A.29) das totale Differential

$$\begin{aligned} dG &= dU + VdP + PdV - SdT - TdS \\ &= \mu dN + VdP - SdT, \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

welches sich bei einem System mit konstanter Temperatur und konstantem Druck zu

$$dG = \mu dN \quad (\text{A.34})$$

vereinfacht. Hieraus folgt eine weitere Interpretation des chemischen Potentials,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} . \quad (\text{A.35})$$

Es stellt die Energieänderung eines Systems dar, dem bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ein Teilchen hinzugefügt wird [133]. Außerdem folgt aus der Gleichung (A.33), dass ein System stets versucht die Gibbs'sche freie Energie zu minimieren. Bei konstanter Teilchenanzahl und konstantem Druck wird die Änderung von G maximal, weil aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Entropie S zum Maximum tendiert. Folglich nimmt die Gibbs'sche freie Energie ein Minimum an [133]. Gleichzeitig kann aus dieser Aussage die Richtung eines Prozesses abgeleitet werden. Für $\Delta G < 0$ läuft ein Prozess freiwillig ab, während für $\Delta G > 0$ Energie von außen aufgewendet werden muss, um den Prozess durchzuführen. Für $\Delta G = 0$ liegt ein Gleichgewichtszustand vor.

Das chemische Potential eines idealen Gases kann mit Hilfe der Gibbs'schen freien Energie und der idealen Gasgleichung $PV = Nk_B T$ berechnet werden. Hierzu wird zuerst μ nach dem Druck abgeleitet und (A.33) benutzt, um

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial P} = \frac{\partial V}{\partial N} = \frac{k_B T}{P} \quad (\text{A.36})$$

herzuleiten. Zusätzlich wird angenommen, dass das Vertauschen der Ableitungen durch den Satz von Schwarz erlaubt ist. Die Integration über den Druck bringt die Gleichung

$$\mu(T, P) - \mu(T, P_0) = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A.37})$$

für das chemische Potential hervor. Das chemische Potential von Lösungen und Mischungen kann aus obiger Gleichung abgeleitet werden, indem der Druck durch die Konzentration ersetzt wird. Gemäß des Raoult'schen Gesetzes besteht für Lösungen und Mischungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der Konzentration c der Teilchen [132]. Deshalb ergibt sich für das chemische Potential von Lösungen und Mischungen,

$$\mu(T, c) - \mu(T, c_0) = k_B T \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) \quad (\text{A.38})$$

eine Funktion, die von der Konzentration der Teilchen im System abhängig ist.

Eine Ansammlung von elektrisch geladenen Teilchen besitzt ein elektrisches Potential. Dies kann anhand von nur zwei Parametern, der Konzentration der Teilchen und der elektrischen Ladung eines einzigen Teilchens, bestimmt werden. Für die Herleitung wird nachfolgend ein System in Lösung betrachtet, das aus elektrisch geladenen Teilchen besteht. Beim Übergang in einen Gleichgewichtszustand ändert sich die Gibbs'sche freie Energie des Systems um

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta U + \Delta(\lambda c \cdot V) - \Delta(T \cdot S) + \Delta E_{\text{el}} \\ &= T\Delta S - \lambda c\Delta V + \mu\Delta N + \lambda c\Delta V + V\Delta(\lambda c) - T\Delta S - S\Delta T + \Delta E_{\text{el}} \\ &= \mu\Delta N + V\Delta(\lambda c) - S\Delta T + \Delta E_{\text{el}}.\end{aligned}\tag{A.39}$$

Hierbei ist λc aufgrund des Raoult'schen Gesetzes die lineare Abhängigkeit von Druck und Konzentration in Lösungen. Unter der Annahme, dass die Konzentration und die Temperatur konstant bleiben, folgt für die Änderung der Gibbs'schen freien Energie

$$\Delta G = \mu\Delta N + \Delta E_{\text{el}} = \mu\Delta N + z'\Delta N e\Delta U.\tag{A.40}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass sich das chemische Potential für geladene Teilchen zusätzlich um die elektrische Energie erhöht [134]

$$\mu \rightarrow \mu + z'e\Delta U.\tag{A.41}$$

Im elektrochemischen Gleichgewicht verschwindet die Änderung der Gibbs'schen freien Energie des Systems,

$$0 = \mu\Delta N + \Delta E_{\text{el}} = \mu\Delta N + z'\Delta N e\Delta U,\tag{A.42}$$

mit der Ladungszahl z' , der Elementarladung e und der Änderung des elektrischen Potentials ΔU . Im Gleichgewicht ist deswegen die Erzeugung eines weiteren elektrisch geladenen Teilchens identisch zur elektrischen Arbeit, um das Teilchen aus dem Unendlichen, gegen das herrschende Potential, an einen beliebigen Punkt zu verschieben.

Mit der Gleichung (A.38) folgt für das Potential einer elektrisch geladenen Teilchenmenge

$$\begin{aligned}U &= \tilde{U}_0 - \frac{\mu(T, c_0)}{z'e} + \frac{k_B T}{z'e} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \\ &= U_0 + \frac{k_B T}{z'e} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right).\end{aligned}\tag{A.43}$$

In der Rechnung werden die ersten beiden Summanden zu einem elektrischen Potential U_0 zusammengefasst. Es ist das Potential des Systems, das es aufgrund seiner Existenz besitzt. Walther Nernst führte 1889 die nach ihm benannte obige Gleichung ein. Sie beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials einer elektrisch geladenen Teilchensorte in Lösung. Mit dem Ausdruck kann die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen der gleichen Teilchensorte, aber mit unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt werden [58].

A.3 Zusammenfassung

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird am Beispiel des Einstein-Modells hergeleitet. Hierbei wird vorausgesetzt, dass jeder Mikrozustand eines Systems mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen wird. Folglich existieren bevorzugte Makrozustände in einem System, wie das Beispiel der Energieverteilung von vier Energieeinheiten auf drei Teilchen zeigt. Die Boltzmann-Entropie gibt schließlich die Anzahl aller Mikrozustände eines Makrozustands an. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik postuliert die Tendenz eines Systems hin zum Entropiemaximum. Gleichzeitig definiert dieses Prinzip die Temperatur, den Druck und das chemische Potential. Mit Hilfe der Gibbs'schen freien Energie, welche die Gesamtenergie eines Systems in einer unendlich großen Umgebung angibt, kann jedem System mit elektrisch geladenen Teilchen ein elektrisches Potential zugeordnet werden. Dieser Zusammenhang wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben.

B OSZILLATION DER WARBURG-IMPEDANZ

In diesem Abschnitt wird die Schwingung der beiden Warburg-Impedanzen im Nyquist-Diagramm um die Ursprungsgerade mit Steigung 1 diskutiert. Hierbei wird jeweils der Abstand der Impedanzen zur Ursprungsgerade bestimmt und gezeigt, dass dieser exponentiell abnimmt.

B.1 Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir

In Abschnitt 3.2.2.1 wird die Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir beschrieben. Der Grund der Oszillation für große $\omega\tau$ um die Gerade mit der Steigung 1 ist das unterschiedliche Vorzeichen des Sinus im Real- und im Imaginärteil

$$\operatorname{Re}[Z_{\text{id}}(\omega)] = \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \quad (\text{B.1})$$

$$\operatorname{Im}[Z_{\text{id}}(\omega)] = -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})}. \quad (\text{B.2})$$

Im Nachfolgenden wird der Abstand $s(\omega)$ zwischen der Impedanz und der von ω abhängigen Ursprungsgeraden $f(x(\omega)) = -x(\omega)$ bestimmt. Dabei ist der Abstand die kürzeste Entfernung von einem vorgegebenen Punkt auf dem Graphen der Impedanz $Z_{\text{id}}(\omega)$ zur Ursprungsgeraden f . Diese Strecke steht senkrecht auf f , vgl. Abbildung B.1.

Der Abstand zwischen f und der Warburg-Impedanz ist

$$\begin{aligned} s(\omega)^2 &= \left(\operatorname{dist}(P, Z_{\text{id}}(\omega) | P \in f) \right)^2 \\ &= \left(\operatorname{Re}(Z_{\text{id}}(\omega)) - x(\omega) \right)^2 + \left(\operatorname{Im}(Z_{\text{id}}(\omega)) - f(x(\omega)) \right)^2 \\ &= \left(\operatorname{Re}(Z_{\text{id}}(\omega)) - x(\omega) \right)^2 + \left(\operatorname{Im}(Z_{\text{id}}(\omega)) + x(\omega) \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Es wird $x(\omega)$ so bestimmt, dass s minimal ist.

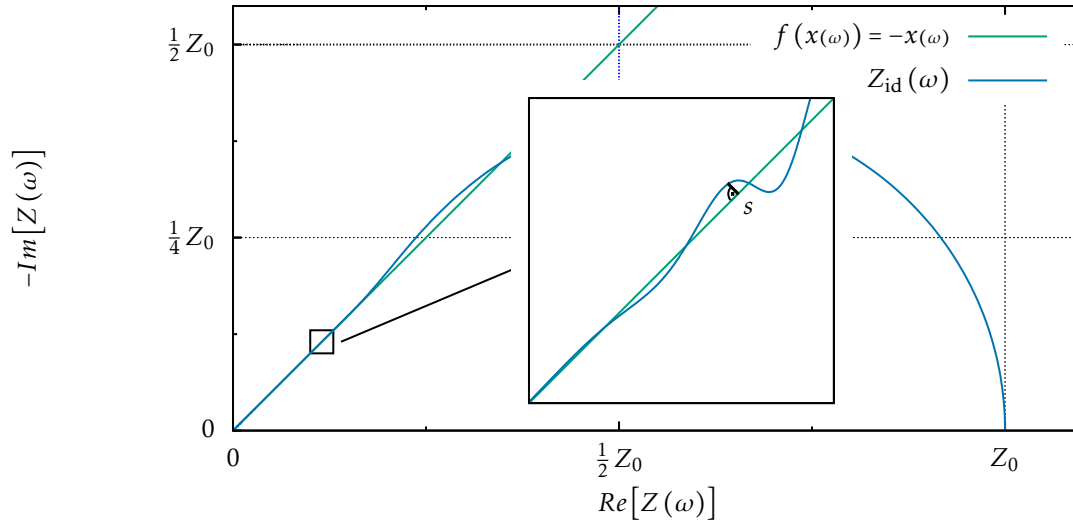


Abbildung B.1: Nyquist-Plot der Warburg-Impedanz mit idealem Reservoir im Vergleich zu einer Geraden mit Steigung 1. Die Vergrößerung zeigt, dass die Impedanz um die Gerade oszilliert. Die eingezeichnete Strecke s steht senkrecht auf der Geraden und gibt den Abstand zwischen Impedanz und Geraden an.

Demzufolge wird die Ableitung nach x null gesetzt und aufgelöst. Mit den Ausdrücken für Real- und Imaginärteil, (3.50) und (3.51), ergibt sich ferner

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{ds(\omega)^2}{dx} = -2 \left(\operatorname{Re}(Z_{id}(\omega)) - x(\omega) \right) + 2 \left(\operatorname{Im}(Z_{id}(\omega)) + x(\omega) \right) \\
 x(\omega) &= \frac{1}{2} \left(\operatorname{Re}(Z_{id}(\omega)) - \operatorname{Im}(Z_{id}(\omega)) \right) \\
 &= \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})}. \tag{B.4}
 \end{aligned}$$

Der Punkt mit der kürzesten Entfernung zwischen Impedanz und Geraden besitzt die Koordinaten

$$\left(\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})}, -\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right). \tag{B.5}$$

Schließlich ist der Abstand von $Z_{id}(\omega)$ zur Geraden f

$$\begin{aligned}
 s(\omega)^2 &= \left(\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) + \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} - \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right)^2 \\
 &\quad + \left(-\frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} + \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right)^2 \\
 s(\omega) &= \sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right|, \tag{B.6}
 \end{aligned}$$

der durch

$$\begin{aligned}
 s(\omega) &= \sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right| \\
 &\leq \sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega\tau} \left(\frac{e^{\sqrt{2\omega\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega\tau}}}{2} - 1 \right)} \right| \\
 &\leq \left| \frac{2\sqrt{2}Z_0}{\sqrt{2\omega\tau} (e^{\sqrt{2\omega\tau}} - 2)} \right| = \bar{s}(\omega) \tag{B.7}
 \end{aligned}$$

nach oben abgeschätzt werden kann. Die Gleichung (B.6) zeigt auch, dass sich beide Kurven dann schneiden, wenn der Sinus 0 ergibt und somit sein Argument ein ganzzahliges Vielfaches von π ist,

$$s(\omega) = 0 \Leftrightarrow \omega\tau = \frac{n^2\pi^2}{2} \quad \forall n \in \mathbb{N} \text{ mit } n > 0. \tag{B.8}$$

Die Funktion $s(\omega)$ hat bei $\omega = 0$ keine Nullstelle. Einerseits ist $Z_{id}(0) = Z_0$ und liegt nicht auf der Geraden mit Steigung 1 und andererseits nimmt $\frac{\sin(x)}{x}$ für $x = 0$ den Wert 1 an und folglich ist $s(0) = \frac{\sqrt{2}}{2} Z_0$.

Durch den Cosinus hyperbolicus im Nenner der Abstandsfunktion $s(\omega)$, (B.6), sinken die maximalen Abstände mit jeder weiteren halben Periode exponentiell. Da der Sinus eine Periodenlänge von 2π besitzt, gilt für die Frequenzen zweier aufeinander folgender Maxima ω_j und ω_{j+1}

$$\sqrt{2\omega_{j+1}\tau} = \sqrt{2\omega_j\tau} + \pi. \tag{B.9}$$

Dabei verhalten sich die Maxima für große $\omega_j\tau$ zueinander wie

$$\begin{aligned}
 \frac{s(\omega_j)}{s(\omega_{j+1})} &= \frac{\sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right|}{\sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})} \right|} \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\sin(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right| \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi})} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}) + \cos(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right| \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}) - \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) + \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right| \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{e^{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}} + e^{-\sqrt{2\omega_j\tau - \pi}} - e^{i\sqrt{2\omega_j\tau}} - e^{-i\sqrt{2\omega_j\tau}}}{e^{\sqrt{2\omega_j\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega_j\tau}} + e^{i\sqrt{2\omega_j\tau}} + e^{-i\sqrt{2\omega_j\tau}}} \right| \\
 \xrightarrow{\omega_j\tau \text{ groß}} & \left| \frac{e^{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}}{e^{\sqrt{2\omega_j\tau}}} \right| = e^\pi > 20. \tag{B.10}
 \end{aligned}$$

Diese grobe Abschätzung zeigt, dass sich zwei aufeinanderfolgende Maxima um mindestens eine Zehnerpotenz unterscheiden. In Abbildung B.2 sind obige Eigenschaften deutlich zu erkennen, wobei der Abstand logarithmisch gegen $\sqrt{2\omega\tau}$ aufgetragen ist.

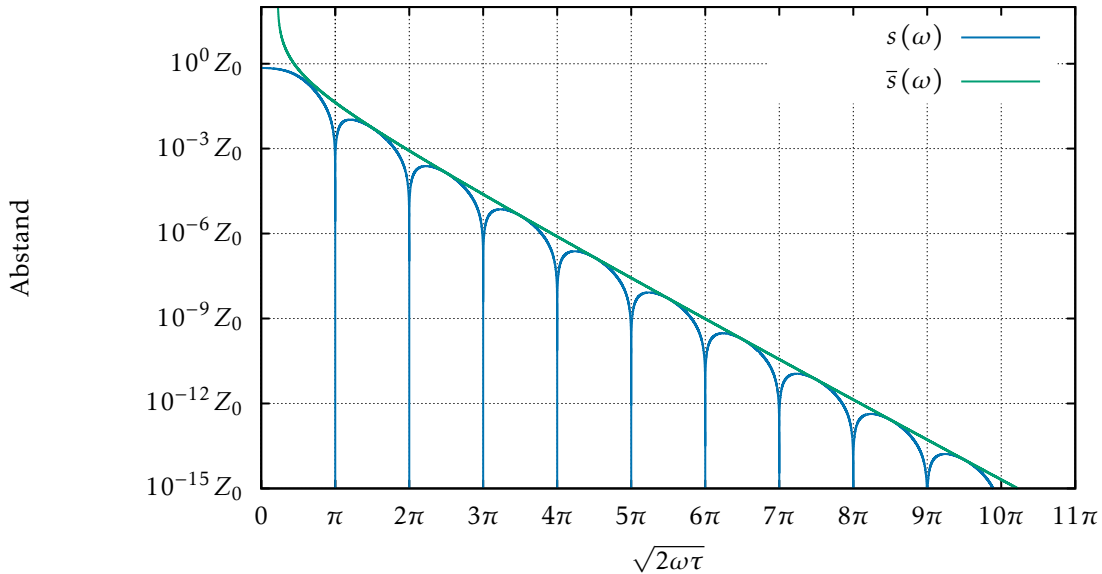


Abbildung B.2: Abstand zwischen der Geraden und der Impedanz mit idealem Reservoir mit einer oberen Grenze.

B.2 Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht

Der Abschnitt 3.3 behandelt die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht. Die Diskussion zeigt, dass die Impedanz für große $\omega\tau$ ebenfalls um eine Gerade mit Steigung 1 oszilliert. Des Weiteren kann der Abstand zwischen der Impedanz und der Geraden im Nyquist-Diagramm bestimmt werden. Hierzu wird zuerst die Ableitung des Abstands 0 gesetzt um den Punkt $(x(\omega), -x(\omega))$ auf der Geraden zu finden, der die kürzeste Strecke zur Impedanz besitzt,

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{d\left(\text{dist}(P, Z_{nper}(\omega))\right)^2}{dx} \\
&= \frac{d}{dx} \left(\left(\text{Re}[Z_{nper}(\omega)] - x(\omega) \right)^2 + \left(\text{Im}[Z_{nper}(\omega)] + x(\omega) \right)^2 \right) \\
&= -2 \left(\text{Re}[Z_{nper}(\omega)] - x(\omega) \right) + \left(\text{Im}[Z_{nper}(\omega)] + x(\omega) \right) \\
\Leftrightarrow x(\omega) &= \frac{1}{2} \left(\text{Re}[Z_{nper}(\omega)] - \text{Im}[Z_{nper}(\omega)] \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} - \frac{1}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{-\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right) \\
&= \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\sqrt{2\omega\tau} \left(\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau}) \right)}. \tag{B.11}
\end{aligned}$$

Aufgrund der Eigenschaft des Abstands ist hier die Strecke $s(\omega)$ senkrecht zur Geraden. Deshalb folgt der Abstand mit oberer Grenze

$$\begin{aligned}
s^2(\omega) &= \left(\text{dist}(P, Z_{nper}(\omega)) \right)^2 \\
&= \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} - \frac{1}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right)^2 \\
&\quad + \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{-\sinh(\sqrt{2\omega\tau}) - \sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} + \frac{1}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sinh(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right)^2 \\
&= \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2\omega\tau}} \frac{\sin(\sqrt{2\omega\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega\tau})} \right)^2 \leq \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{2\omega\tau} (e^{\sqrt{2\omega\tau}} - 2)} \right)^2 = \bar{s}^2(\omega). \tag{B.12}
\end{aligned}$$

Dieser ist logarithmisch in Abbildung B.3 dargestellt. Zudem nimmt der maximale Abstand mit jeder Oszillation um etwa eine Zehnerpotenzen ab. Sei ω_j die Frequenz in der j -ten Schwingung, zu welcher der größte Abstand gehört. Da der Abstand π periodisch ist, gilt für die Frequenzen von zwei aufeinanderfolgenden Abstandsmaxima

$$\sqrt{2\omega_{j+1}\tau} = \sqrt{2\omega_j\tau} + \pi. \tag{B.13}$$

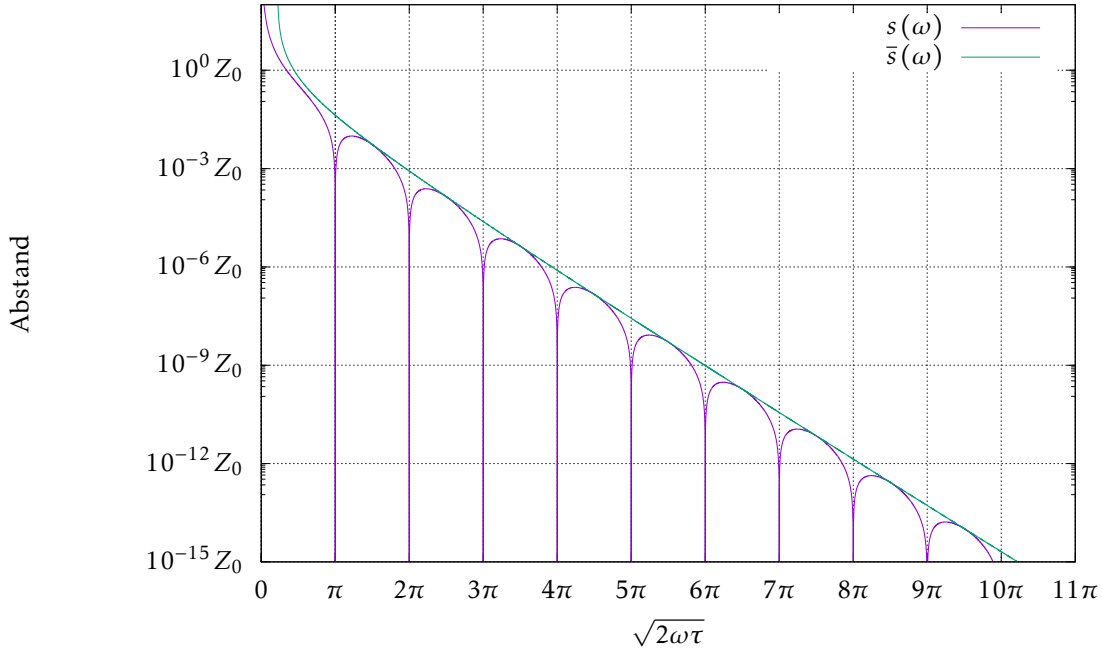


Abbildung B.3: Abstand der Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht zu einer Geraden mit der Steigung $\frac{\pi}{4}$ im Nyquist-Diagramm und deren obere Grenze.

Damit kann der Quotient aus den beiden maximalen Abständen für große $\omega_j\tau$ bestimmt werden,

$$\begin{aligned}
 \frac{s(\omega_j)}{s(\omega_{j+1})} &= \frac{\sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right|}{\sqrt{2} \left| \frac{Z_0}{\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})} \right|} \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\sin(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega_{j+1}\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right| \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\sin(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi})} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}) - \cos(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right| \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}) + \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})}{\cosh(\sqrt{2\omega_j\tau}) - \cos(\sqrt{2\omega_j\tau})} \right| \\
 &= \left| \frac{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}{\sqrt{2\omega_j\tau}} \cdot \frac{e^{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}} + e^{-\sqrt{2\omega_j\tau - \pi}} + e^{i\sqrt{2\omega_j\tau}} + e^{-i\sqrt{2\omega_j\tau}}}{e^{\sqrt{2\omega_j\tau}} + e^{-\sqrt{2\omega_j\tau}} - e^{i\sqrt{2\omega_j\tau}} - e^{-i\sqrt{2\omega_j\tau}}} \right| \\
 \xrightarrow{\omega_j\tau \text{ groß}} & \left| \frac{e^{\sqrt{2\omega_j\tau + \pi}}}{e^{\sqrt{2\omega_j\tau}}} \right| = e^\pi > 20. \tag{B.14}
 \end{aligned}$$

B.3 Geometrische Interpretation

In den Abschnitten 3.2.2.1 und 3.3.2.2 wird gezeigt, dass beide Warburg-Impedanzen aus unendlich vielen seriell verschalteten RC -Gliedern gebildet werden können. Da jedes einzelne RC -Glied einen Halbkreis im Nyquist-Diagramm beschreibt, erfolgt die Oszillation für große $\omega\tau$ aufgrund der Annäherung einer Geraden durch Halbkreise.

C KETTENBRUCHSCHREIBWEISE DES COTANGENS HYPERBOLICUS

Cauer und Foster entwickelten eine Methode, um Impedanzen in unterschiedlichen elektrischen Ersatzschaltbildern darzustellen, vgl. 2.1.3.3. Hierbei nutzten sie vorwiegend die passiven elektrischen Bauteile Ohm'scher Widerstand, Kondensator und Induktivität, deren Kenngrößen zum Teil auch negative Werte annehmen dürfen.

Nachfolgend wird gezeigt, dass der Cotangens hyperbolicus eine Kettenbruchschreibweise besitzt, die für die Bildung von elektrischen Ersatzschaltbildern mit passiven Bauelementen nicht geeignet ist. Aus diesem Grund gibt es in 3.2.2 und 3.3.2 nur drei, anstatt der üblichen vier Darstellungen. Hierzu wird schrittweise die Polynomdivision ausgeführt und

$$\frac{a+b}{c+d} = \frac{\frac{a(c+d)}{c} + b - \frac{ad}{c}}{c+d} = \frac{a}{c} + \frac{b - \frac{ad}{c}}{c+d} \quad (\text{C.1})$$

für die vier Variablen $a, b, c, d \in \mathbb{R}$, mit $c, c+d \neq 0$, genutzt. Die Summenschreibweise des Cotangens hyperbolicus lautet

$$\coth(x) = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} x^{2n+1}} \quad (\text{C.2})$$

und demzufolge werden in jedem Schritt der Nenner nach (C.1) berechnet. Zuerst gilt

$$\begin{aligned} & \left(x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) \\ &= x + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} x^{2n+1} - x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) \\ &= x + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1-2n-1}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) \\ &= x - \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) \\ &= x - \frac{1}{\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right)}. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Der Nenner des obigen Bruchs kann geschrieben werden als,

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} \right) : \left(\frac{2}{3!} x^3 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} - \frac{3}{x^3} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n} - \frac{3}{x^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+2}{(2n+3)!} x^{2n+3} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)(2n+2)(2n+3)}{(2n+3)!} x^{2n} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3 \cdot 2(n+1)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(n+1)[(2n+1)(2n+3)-3]}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(n+1)[4n^2+8n+3-3]}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) \\
&= \frac{3}{x^3} + \frac{1}{\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right)}. \tag{C.4}
\end{aligned}$$

Auch hier wird der Nenner des zweiten Summanden umgeformt zu

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \left(\frac{2}{3!} x^3 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \right) : \left(\frac{2^3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3}{5!} x^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{\frac{2}{3!} x^3}{\frac{2^3 \cdot 3!}{5!} x^2} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2n}{(2n+1)!} x^{2n+1} - \frac{5}{6} x \cdot \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{5}{6} x + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \left[\frac{6 \cdot 2n(2n+2)(2n+3)}{6(2n+3)!} - \frac{5 \cdot 2^3 n(n+1)(n+2)}{6(2n+3)!} \right] x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{5}{6} x + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)[3(2n+3) - 5(n+2)]}{6(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{5}{6} x + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 \cdot (n-1)n(n+1)}{6(2n+3)!} x^{2n+1} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{5}{6} x + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) \\
&= \frac{5}{6} x + \frac{1}{\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right)}. \tag{C.5}
\end{aligned}$$

In einem weiteren Schritt ist der Nenner des zweiten Summanden,

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \left(\frac{2^3 \cdot 3!}{5!} x^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\frac{2^3 \cdot 3!}{6 \cdot 7!} x^5 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \left(\frac{2}{5} x^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} \right) : \left(\frac{1}{630} x^5 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{\frac{2}{5} x^2}{\frac{1}{630} x^5} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)}{(2n+3)!} x^{2n} - \frac{252}{x^3} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
& \qquad \qquad \qquad : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \left[\frac{2^3 n(n+1)(n+2)(2n+4)(2n+5)}{(2n+5)!} - \frac{42 \cdot 2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{(2n+5)!} \right] x^{2n} \right) \\
&\qquad\qquad\qquad : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)[(2n+4)(2n+5) - 42]}{(2n+5)!} x^{2n} \right) \\
&\qquad\qquad\qquad : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)[4n^2 + 18n + 20 - 42]}{(2n+5)!} x^{2n} \right) \\
&\qquad\qquad\qquad : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)[4n^2 + 18n - 22]}{(2n+5)!} x^{2n} \right) \\
&\qquad\qquad\qquad : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^3 n(n+1)(n+2)(2n-2)(2n+11)}{(2n+5)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{2^4 (n-1)n(n+1)(n+2)(2n+11)}{(2n+5)!} x^{2n} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right) \\
&= \frac{252}{x^3} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^4 n(n+1)(n+2)(n+3)(2n+15)}{(2n+7)!} x^{2n+2} \right) : \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^3 \cdot n(n+1)(n+2)}{6(2n+5)!} x^{2n+3} \right). \quad (C.6)
\end{aligned}$$

Aus den oben berechneten Werten folgt für die ersten vier Einträge des Kettenbruchs

$$\coth(x) = \frac{1}{x - \frac{1}{\frac{3}{x^3} + \frac{1}{\frac{5}{6}x + \frac{1}{252}} + \dots}}. \quad (C.7)$$

Es ist auffällig, dass keine rekursive Darstellung wie im Fall des Tangens hyperbolicus existiert. Jedoch reicht die Berechnung der vier Terme aus, um zu zeigen, dass der Cotangens hyperbolicus keine passende Kettenbruchdarstellung für elektrische Ersatzschaltbilder liefert.

Mit einem Vorfaktor folgt

$$\beta \coth(x) = \frac{1}{x - \frac{1}{\beta - \frac{3\beta}{x^3} + \frac{1}{\frac{5}{6\beta}x + \frac{1}{252\beta} - \frac{1}{x^3} + \dots}}}} \quad (\text{C.8})$$

und dementsprechend würde die Warburg-Impedanz mit nicht-permeabler Grenzschicht wie folgt lauten:

$$\begin{aligned} Z_{\text{nper}}(\omega) &= \frac{Z_0}{\sqrt{i\omega\tau}} \coth(\sqrt{i\omega\tau}) \\ &= \frac{1}{\frac{i\omega\tau}{Z_0} - \frac{1}{\frac{3Z_0}{-\omega^2\tau^2} + \frac{1}{\frac{5i\omega\tau}{6Z_0} + \frac{1}{252Z_0} - \frac{1}{-\omega^2\tau^2} + \dots}}}}. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Allerdings existieren keine passiven elektrischen Bauteile, deren Impedanz negativ sind und die von $\frac{1}{\omega^2}$ abhängen.