

Verfahrenstechnisches Praktikum SS2013

Versuch: Lineare Systemanalyse mittels Impedanzspektroskopie

Lehrstuhl Systemverfahrenstechnik (Prof. K. Sundmacher)

Betreuer: M.Sc. Isaí González Martínez (LSVT)

Ziel des Versuches:

Ziel des Versuches ist die Ermittlung von unbekanntem Systemparametern durch Abgleich eines Modells mit experimentell gewonnenen Daten. Als Beispielsystem wird dabei eine elektrochemische Reaktion in einer elektrochemischen Halbzelle betrachtet. Hierzu wird eine Elektrode mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht, welche den Frequenzgang des Systems an verschiedenen Arbeitspunkten liefert. Parallel dazu wird ein nichtlineares Modell der Elektrode aufgestellt, am Arbeitspunkt linearisiert und nach Laplacetransformation der Frequenzgang berechnet. Anschließend werden durch einen Abgleich von Messungen und Simulation (Minimierung von Fehlerquadraten) drei unbekannte Systemparameter im Modell numerisch bestimmt.

Ablauf des Versuches:

1. Kurzes Abprüfen des vorzubereitenden Stoffes (gemäß dieser Beschreibung): Versuchsdurchführung, Hintergrund der Messmethode, Formulierung eines physikalischen Modells, Linearisierung desselben. Erteilung eines Testats mit Note.
2. Gewinnung der Messdaten (siehe Versuchsbeschreibung) unter Mithilfe eines Betreuers.
3. Im Anschluss an den Versuch Vorbesprechung/Diskussion bzgl. Anfertigung des Protokolls (Modellbildung und Parameteranpassung gemäß Versuchsbeschreibung)
4. Anfertigung des Protokolls.
5. Bewertung des Protokolls mit Note. Die Gesamtnote ergibt sich aus beiden Einzelnoten (Protokoll und Testat).
6. Rückgabe des korrigierten und kommentierten Protokolls durch den Betreuer.

Protokollanfertigung:

- Bitte kurz und knapp! 4–5 Seiten sollten genügen!
- Lesbar, Diagramme deutlich und angemessen beschriften
- Gedankengänge klarmachen, Zusammenhänge erläutern.

Inhaltlicher Aufbau des Protokolls:

1. Einleitung
Kurze Motivation (Sinn und Zweck des Versuches), Messmethode, Auswertemethodik.
2. Versuchsdurchführung
Beschreibung der Versuchsanordnung und -durchführung, durchgeführte Messungen nebst Ergebnis-Diagrammen (Tabellen mit gewonnenen Versuchsdaten bitte als Anhang, zählt nicht zu den Seiten des Protokolls), Diskussion der Ergebnisse (physikalische Deutung).
3. Modellformulierung (gemäß der auf den folgenden Seiten gegebenen "Richtschnur")
Physikalischer Hintergrund (siehe auch 2.)), Modellgleichungen. Definition von Abstandsvariablen, Linearisierung, Laplace-Transformation.
4. Implementierung in Matlab
Kurze Erläuterung der Implementierung in Matlab (auch der vorgefertigten Programmteile), Aufruf des Optimierers/Ablauf der Optimierung, Berechnung von Impedanzspektren.
5. Parameteranpassung
Startwertabschätzung, Ergebnisse der Optimierung, Vergleich mit gemessenen Impedanzspektren.
6. Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung.

Aufgaben

1. Experimenteller Teil:

- Grundeinstellungen/Messapparatur:
 - Elektrolytlösung: 0.1 mol $K_4Fe(CN)_6$ / kg Wasser
 - Referenzelektrode: Ag/AgCl (sat. KCl), Standardpotential gegen NHE = +197 mV
 - Gegenelektrode: Platindraht
 - Arbeitselektrode: Rotierende Scheibenelektrode aus Glaskohlenstoff, Fläche 0.071 cm²
 - Drehzahlen: 500 und 1500 U/min
- Experimente:
 - a) Polarisationskennlinien: Potentialdifferenz zw. WE und RE = -0.2 V bis +1 V
Sweep Rate = 10 mV/s
keine IR-Kompensation
Scanmethode: Analog
Datenaufnahme: delta-E (1mV/point)
 - b) Impedanzspektren: Frequenzbereich 60 kHz bis 0.1 Hz
(logarithm., 10 Messpunkte/Dekade)
Potentialdifferenz zw. WE und RE = 0.1 V, 0.2 V und 0.7 V
(bei 500 U/min nur 0.7 V)
Potentialauslenkung um den Betriebspunkt = +/-10 mV

2. Modellbildung und Parameteranpassung:

1. Herleitung des Modells, der Linearisierung und der Übertragungsfunktion. Die Darstellung der Herleitung darf sich auf die stichwortartige Angabe der wesentlichen Schritte sowie die vervollständigten Gleichungen beschränken.
2. Das vervollständigte Matlab-Programm ist abzugeben. Darin sind mehrere Details zu ergänzen:
 - Der Name der Datei mit den Messwerten, an die das Modell angepasst werden soll.
 - Die Anzahl der letzten Datenpunkte (also bei niedriger Frequenz), die in die Parameteranpassung nicht mit einbezogen werden soll.
 - Die Erstellung der Übertragungsfunktion als lineares zeitinvariantes Übertragungsglied (LTI - linear time invariant) erfolgt über die Definition der Null- und Polstellen sowie eines Verstärkungsfaktors.
 - Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k im Anschluss an die Optimierung.
3. Die Anpassung der Parameterwerte erfolgt für jeden Versuch separat. Zur Darstellung der Ergebnisse genügen eine Tabelle sowie ein exemplarisches Diagramm.
4. Antworten zu den im Anleitungstext aufgeführten Verständnisfragen (*kursiv dargestellt*) sind nicht Bestandteil des Protokolls, sondern sind als Anregung zu verstehen, sich mit dem Stoff auseinanderzusetzen.

1. Experimenteller Teil

Als Beispielsystem für die Modellierung wird ein elektrochemischer Reaktor im Labormassstab betrachtet. Elektrochemische Reaktionen sind Redoxreaktionen, d.h. es findet eine Reduktion (Elektronenaufnahme bzw. Verringerung der Oxidationszahl) und eine Oxidation (Elektronenabgabe bzw. Erhöhung der Oxidationszahl) statt. Beide Reaktionen laufen in der Elektrochemie an getrennten Elektroden in jeweils einer sog. Halbzelle ab. Die an einer Elektrode, der sog. Anode, produzierten Elektronen wandern dabei durch den elektrischen Stromfluss zur Gegenelektrode, der Kathode, wo sie durch die Reduktion dann verbraucht werden.

Die Einzelreaktionen finden dabei bei bestimmten Potentialen statt (Stichwort: elektrochemische Spannungsreihe), der Potentialunterschied aus beiden Reaktionen bestimmt dadurch die Zellspannung, die an der elektrochemischen Zelle angelegt werden muss (bei Elektrolysezellen) bzw. die an der Zelle abfällt (bei galvanischen Elementen).

Um nun die Einzelreaktionen zu verstehen betrachtet man die Elektroden getrennt. Da man jedoch ein Potential nicht messen kann sondern immer nur eine Spannung, d.h. einen Potentialunterschied, braucht man ein festes, bekanntes Potential als Referenzpunkt, gegen den man dann das gewünschte Elektrodenpotential messen kann. Zu diesem Zweck verwendet man eine Referenzelektrode, bei der diese Bedingung (potential ist immer konstant) bauartbedingt gegeben ist. Somit kommt man zu einer sogenannten 3-Elektroden-Anordnung wie sie in Bild 1.1 unten gezeigt ist.

Informiere Dich über die in diesem Absatz erwähnten Grundbegriffe der Elektrochemie (Stichworte: Elektrode, Elektrodenpotential, Elektrolyse, Halbzelle, Referenzelektrode, Potentiostat, Elektrochemische Doppelschicht usw.; Haman und Vielstich "Elektrochemie", Schmidt "Elektrochemische Verfahrenstechnik"). Wie ist der Grundaufbau einer elektrochemischen Zelle und wie funktioniert sie? Wie heißen die Einzelkomponenten und wofür benötigt man sie? Was ist eine Referenzelektrode und wofür benötigt man sie? Usw. ...

1.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Es wird das elektrochemische Modellsystem Kaliumhexacyanoferrat(II)/(III) mittels einer rotierenden Scheibenelektrode (rotating disc electrode, RDE) aus Glaskohlenstoff untersucht. Diese dient als sogenannte Arbeitselektrode (working electrode, WE). Die aktive Oberfläche beträgt 0.071 cm^2 . Diese Elektrode wird rotiert, um einen genau beschriebenen Stofftransport der Edukte und Produkte zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt (E) zu gewährleisten.

Als Gegenelektrode (counter electrode, CE) dient ein Platindraht. An den Elektroden läuft die folgende, schnelle und reversible elektrochemische Reaktion ab:



Als Referenzelektrode (RE) fungiert eine sogenannte Silber/Silberchlorid-Elektrode mit einem stabilen Referenzpotential von $\Delta\phi_{\text{RE-E}} = +197 \text{ mV}$ (gegenüber einer Standard-Wasserstoff-Elektrode, SHE). Somit haben wir hier eine sogenannte 3-Elektroden-Anordnung realisiert (Abb. 1.1).

Mit Hilfe der RE ist es möglich, das Potential der WE unabhängig vom elektrischen Strom $I_{\text{WE-CE}}$ zwischen WE und CE zu bestimmen. Dies ist möglich, weil zwischen WE und RE kein Strom fließt, und daher erstens die Potentialdifferenz von RE gegenüber dem Elektrolyten (E) bekannt und konstant ist (s.o.), und zweitens kein Spannungsabfall durch ohmsche Verluste im Elektrolyten zwischen WE und RE auftritt:

$$\Delta\phi_{\text{WE-E}} = \Delta\phi_{\text{WE-RE}} + \Delta\phi_{\text{RE-E}} \quad (1.2)$$

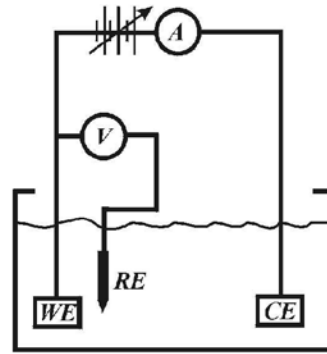


Abb. 1.1: 3-Elektroden Anordnung

Zunächst soll die Polarisationskennlinie dieses Systems bei zwei verschiedenen Drehzahlen der rotierenden Arbeitselektrode (d.h. verschieden starker Anströmung der Elektrode) ermittelt werden. Dazu wird die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode sehr langsam von 0.6 V bis auf -0.75 V erhöht (Erhöhungsgeschwindigkeit = sweep rate = 50 mV/s). Bei dieser Geschwindigkeit hat das System immer genug Zeit sein Gleichgewicht einzustellen, so dass der gemessene Strom I als stationärer Wert angenommen werden kann (quasi-stationäre Messmethode)!

- *Fallen Ihnen weitere Möglichkeiten ein, die Polarisationskennlinie wirklich stationär aufzunehmen?*

Es ergeben sich in unserem Fall Kennlinien von etwa folgendem Aussehen:

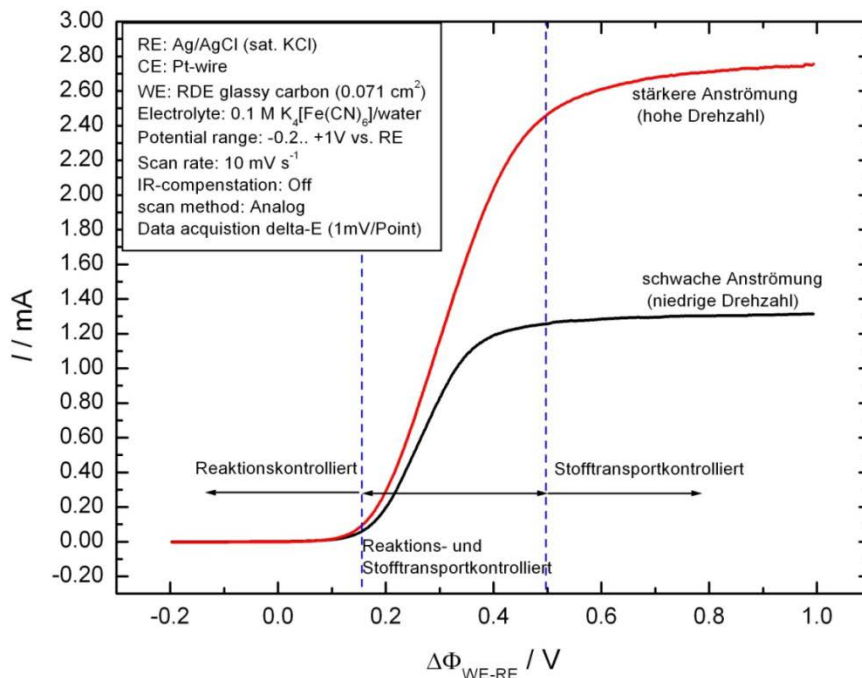


Abb. 1.2: Typische Polarisationskennlinien bei verschieden starker Anströmung der Arbeitselektrode

Man erkennt deutlich, dass bei geringen Potentialdifferenzen praktisch keine elektrochemischen Umsetzungen stattfindet. Erst mit höheren Potentialen erreicht die elektrochemische Reaktionsrate messbare Werte, der elektrische Strom (also die Umsatzrate) steigt mit steigendem Potential zunächst exponentiell an. Schließlich flachen die Kurven jedoch wieder ab und die Ströme erreichen ein Plateau, die sogenannten Grenzströme. Ursache hierfür ist der Stofftransport von frischen Reaktanden aus der Elektrolytlösung an die Oberfläche der Elektrode. Eine Erhöhung der Spannung erzwingt nämlich die Erhöhung der Reaktionsrate, jedoch ist diese dadurch begrenzt, dass der erzwungen konvektive Stofftransport nicht beliebig schnell werden kann. Daher ist bei stärkerer Anströmung (d.h. bei höherer Drehzahl) der Grenzstrom auch höher, da

der Stofftransport bei stärkerer Anströmung mehr Reaktanden nachliefern kann (die Dicke der sogenannten Diffusionsgrenzschicht nimmt ab). Abbildung 1.2 belegt, dass es sich bei der Elektrode um ein nichtlineares System handelt. Dieses kann aber mit linearen Methoden behandelt werden, wenn man lediglich die nahe Umgebung um einen stationären Arbeitspunkt (Index ss) auf der Kennlinie betrachtet. Dies bedeutet im Falle der Impedanzspektroskopie, dass die vorgegebene Spannung (das Eingangssignal) am Arbeitspunkt $\Delta\phi_{ss}$ sinusförmig mit kleiner Amplitude $\Delta\tilde{\phi}$ verändert wird:

$$\Delta\phi(t) = \Delta\phi_{ss} + \Delta\tilde{\phi} \cdot \cos(\omega t) \quad (1.3)$$

und dabei der resultierende elektrische Strom (Ausgangssignal) $I(t)$ gemessen wird. Solange die Amplitude des Eingangssignals hinreichend klein ist, wird sich das System annähernd linear verhalten. Dieses Prinzip ist auch in der folgenden Abbildung 1.3 erläutert:

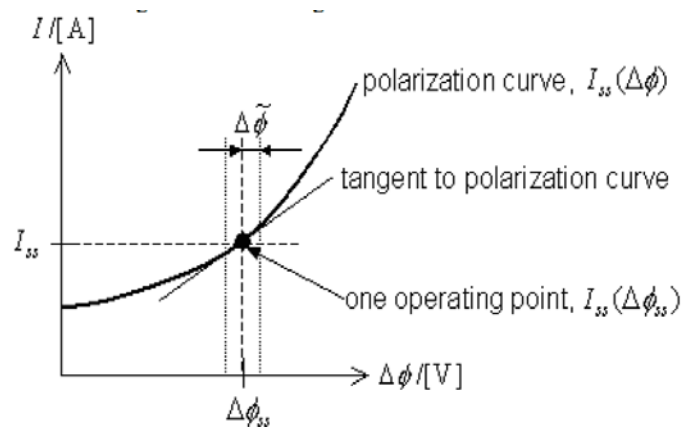


Abb. 1.3: Prinzip der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Je nach Systemverhalten kommt es dabei im eingeschwungenen Zustand zu unterschiedlichen Amplituden des Stromsignals, und unterschiedlichen Phasenverschiebungen (Phasenwinkeln) zwischen Befragungssignal (Potential) und Antwortsignal (Strom):

$$I(t) = I_{ss} + \tilde{I}(\omega) \cdot \cos(\omega t + \Phi) \quad (1.4)$$

Dies ist auch nochmals in der folgenden Abbildung verdeutlicht:

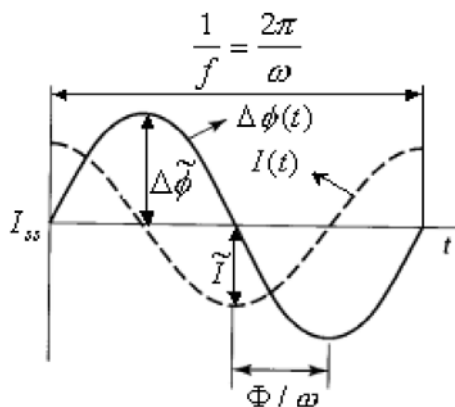


Abb. 1.4: Spannungs- und Stromverläufe in der Impedanzspektroskopie

Der Quotient aus der komplexen Spannung und dem resultierenden komplexen Strom ist die sogenannte (Wechselstrom-) Impedanz (ganz analog zur Definition und Verwendung in der Elektrotechnik/Elektronik):

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\Delta\tilde{\phi}(\omega t) \cdot \cos(\omega t)}{\tilde{I} \cdot \cos(\omega t + \Phi)} = Z' + j \cdot Z'' = |Z| \cdot (\cos\Phi + j \cdot \sin\Phi) = |Z| \cdot e^{j \cdot \Phi} \quad (1.4)$$

Die Impedanz hat die Einheit Ohm. Die Impedanz ist dabei bei einer bestimmten Anregungsfrequenz f (bzw. ω) eindeutig definiert durch ihren Betrag und den Phasenwinkel, sie ist also ein Vektor im zweidimensionalen

Raum. Ein solcher Vektor kann auch als komplexe Zahl dargestellt werden. Trägt man den negativen Imaginärteil ($-Z''$) über dem Realteil (Z') auf, so erhält man den sogenannten Nyquist-Plot:

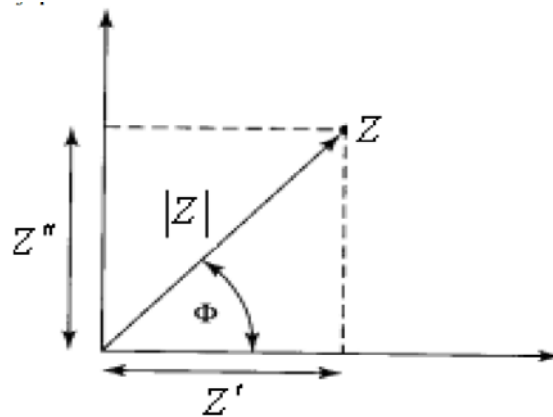


Abb. 1.5: Darstellung der Impedanz Z im Nyquist-Plot

Der Nyquist-Plot wird auch zur grafischen Darstellung im Zuge der späteren Anpassung der Modellparameter mittels Matlab verwendet. Alternativ ist auch die Darstellung als sogenannter Bode-Plot üblich. Hierbei werden in zwei Diagrammen der Betrag und die Phase der Impedanz jeweils über der Frequenz dargestellt. Vorteil hierbei ist, dass die Frequenzinformation mit dargestellt wird (beim Nyquist-Plot wird diese nicht mit dargestellt).

Führt man nun solche Impedanzmessungen bei verschiedenen Frequenzen durch, so erhält man ein sogenanntes Impedanzspektrum:

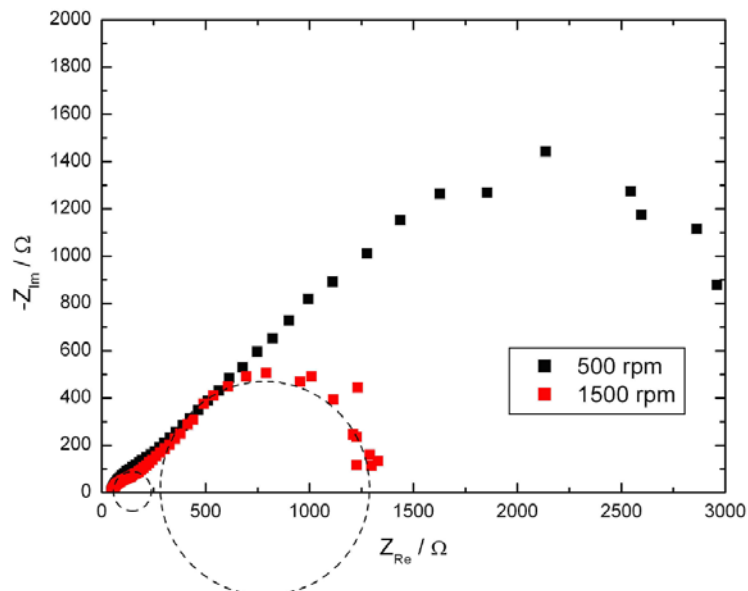


Abb. 1.6: Impedanzspektren bei unterschiedlich starker Anströmung der Arbeitselektrode

Man erkennt sehr deutlich jeweils den ersten Halbkreis (Reaktion+Doppelschicht), und den zweiten Halbkreis (Reaktandentransport).

- *Warum verändert sich bei höherer Drehzahl (stärkerer Anströmung der Elektrode) der zweite Halbkreis?*

2. Modellbildung und Parameteranpassung

Ziel der Modellierung ist es, die untersuchte Elektrode mathematisch zu beschreiben. Hierzu ist zunächst die Entwicklung einer (vereinfachten) qualitativen physikalisch / chemischen Anschauung notwendig, von der die anschließende Formulierung der quantitativen Gleichungen ausgeht. Das Ergebnis sind Gleichungen, die das System dynamisch im Zeitbereich beschreiben.

Die experimentell gewonnenen Messdaten hingegen beschreiben das System nicht im Zeitbereich, sondern im Frequenzbereich. Um also das Modell mit den Messdaten vergleichen zu können, muss dieses zunächst linearisiert und anschließend in den Bildbereich der Laplacetransformation (=Frequenzbereich) überführt werden. Dort wird schließlich das Ein-/Ausgangsverhalten des Systems in Form der Übertragungsfunktion beschrieben. Während diese Umformungen von Hand durchgeführt werden, wird die anschließende Berechnung des zugehörigen Frequenzganges mit Hilfe von Matlab durchgeführt.

2.1 Physikalisch/chemische Phänomene

An der Oberfläche einer Elektrode läuft eine elektrochemische Reaktion ab. Diese hat die Eigenschaft, Ladungen zu trennen. Sie scheidet Ladungen auf der festen Phase der Elektrode ab – dies können negative Elektronen oder auch positive Ladungen, also fehlende Elektronen sein – und erzeugt gleichzeitig entgegengesetzte Ladungen in der flüssigen Phase. Da diese Reaktion reversibel ist, also auch in der entgegengesetzten Richtung ablaufen kann, bildet sich ein Gleichgewicht aus, bei dem sich die gleiche Anzahl von Ladungen mit jeweils entgegengesetztem Vorzeichen in der festen und in der flüssigen Phase an der Elektrode einstellt. Diese beiden Ladungsschichten werden zusammen als kapazitive Doppelschicht bezeichnet. Zur Vereinfachung gehen wir hier von einer flachen, örtlich konzentrierten Doppelschicht mit einer konstanten Kapazität aus. Wie in einem Plattenkondensator bedeutet diese Doppelschicht das Vorhandensein einer elektrischen Potentialdifferenz, die proportional zur Ladungsdichte q [C/m²] ist und hier als U_{DL} [V] bezeichnet sei.

Kontaktiert man diese Doppelschicht mit Hilfe von elektrischen Leitern an der festen Phase und über einen Elektrolyten (Ionenleiter) und eine Gegenelektrode an der flüssigen Phase, so ist ein gewisser Ohm'scher Widerstand unvermeidbar. Die verschiedenen denkbaren Beiträge dazu seien hier im konstanten Widerstand R_e [Ω] zusammengefasst. Widerstand und Doppelschicht sind in Reihe geschaltet.

Legt man nun von außen eine Spannung an, die sich von der Gleichgewichtsspannung an der Elektrode unterscheidet, so bewirkt der Spannungsunterschied einen Stromfluss, $I(t)$, durch den Ohm'schen Widerstand (Abbildung 2.1 zeigt die technische Stromrichtung). Somit wird die Ladungsdichte q und damit die Spannung U_{DL} an der Doppelschicht verändert und damit das Gleichgewicht der elektrochemischen Reaktion gestört. Daraufhin läuft diese wieder an, indem sie das Gleichgewicht wieder zu erreichen versucht. Also werden wieder positive Ladungen auf der festen Phase und negative in der flüssigen Phase erzeugt.

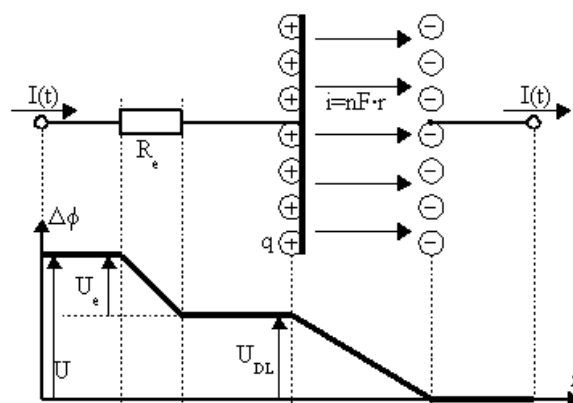


Abb.2.1: Modellskizze der Elektrode: Doppelschicht, ohmscher Widerstand, Stromfluss und elektrisches Potential.

Das Modell wird unter den folgenden vereinfachenden Annahmen aufgestellt:

- Die Arbeitselektrode wird als ebene Fläche angenommen.
- Stoffkonzentrationen, Temperatur und Druck sind örtlich und zeitlich konstant. Dies führt insbesondere zu einer homogenen Stromdichteverteilung über der Elektrodenfläche.
- Die Widerstände der Elektrode lassen sich in einem Ohm'schen Widerstand zusammenfassen. Insbesondere zählt hierzu der Potentialverlust zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Jegliche Ladungsdynamik außerhalb der Doppelschicht der Arbeitselektrode wird vernachlässigt.
- Die Gegenelektrode besitzt eine sehr viel größere Fläche als die Arbeitselektrode, so dass eine Änderung des Stromes durch die Arbeits- und die Gegenelektrode vernachlässigbare Auswirkungen auf das Potential der Gegenelektrode hat.
- Die elektrochemische Reaktion wird als irreversibel (fernab des Gleichgewichts) betrachtet. Die Rückreaktionsrate wird somit vernachlässigt.
- Zum Zwecke der einfacheren Modellbildung wird zunächst die Stromstärke $I(t)$ als Eingangsgröße und $U(t)$ als gemessene Ausgangsgröße betrachtet.

2.2 Modellbildung

Die Erstellung eines mathematischen Modells setzt bei der dynamischen Bilanz der Ladungen Q [C] auf der metallischen Oberfläche der Elektrode an. Hierbei ist zum einen der Stromfluss $I(t)$ [A] zu berücksichtigen, der über den Widerstand in diese Ladungsschicht einfließt, zum anderen der ladungstrennende, also Ladungen transportierende Effekt der elektrochemischen Reaktion. Letzterer wird über die flächenbezogene Stromdichte i [A/m²] beschrieben.

$$\frac{dQ}{dt} = \dots \quad (2.1)$$

Unter Berücksichtigung der konstanten Elektrodenfläche A [m²] erhalten wir die Gleichung für die flächenbezogene Ladungsdichte q [C/m²]:

$$\frac{dq}{dt} = \dots \quad (2.2)$$

Die durch die Reaktion hervorgerufene Stromdichte i wird mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes beschrieben, welches die Proportionalität zwischen Reaktionsrate r [mol/(m²s)] und Stromdichte definiert:

$$i = nFr \quad (2.3)$$

n ist die Zahl der pro Bruttoreaktion übertragenen Elektronen, F ist die Faradayskonstante ($F=96485$ C/mol). Annahme hierbei ist, dass der Strom i konstant ist.

- *Wie wird diese Gleichung aus dem Faraday-Gesetz hergeleitet?*

Die Reaktionsrate wird mittels der sogenannten Tafelkinetik beschrieben. Diese stellt eine Näherung für elektrochemische Reaktionen fernab vom Gleichgewicht dar, ein Umstand, der hier als gegeben angenommen werden kann:

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{\alpha n F}{RT} U_{DL}} \quad (2.4)$$

Hierbei stellt α den sogenannten Formfaktor dar, den wir hier mit einem Wert von 0,5 festlegen. R ist die universelle Gaskonstante ($R=8.314$ J/(mol K)), T ist die Temperatur [K].

- *Wie hängt die Tafel- mit der Butler-Volmer Kinetik zusammen? Kann aus dieser hergeleitet werden?*

Um nun die Änderung von q als Funktion von q darzustellen, empfiehlt es sich, U_{DL} als Spannung an einem Plattenkondensator mit der (auf die Elektrodenfläche bezogenen) Kapazität C_{DL} [F/m²] zu beschreiben:

$$U_{DL} = \frac{q}{C_{DL}} \quad (2.5)$$

Nun ist noch die gemessene Gesamtspannung zu beschreiben. Dies gelingt durch Anwendung der Kirchhoff'schen Maschenregel. Diese besagt, dass sich die gesamte Spannung an der Elektrode in zwei Anteile aufteilt: den Spannungsverlust am Ohm'schen Widerstand, U_e , und die Spannung an der

Doppelschicht, U_{DL} . Mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes folgt:

$$U = \dots \quad (2.6)$$

Daraus ergeben sich die endgültigen Systemgleichungen. Dies ist zum einen die Ladungsbilanz in Abhängigkeit vom anliegenden Strom und der Ladungsdichte selbst:

$$\frac{dq}{dt} = f(q, I) = \dots \quad (2.7)$$

Hinzu kommt die Spannungsgleichung:

$$U = U(q, I) = \dots \quad (2.8)$$

Fasst man $I(t)$ als Eingangsgröße und $U(t)$ als Ausgangsgröße auf, so stellen die Gleichungen 2.7 und 2.8

- Welche Modellerweiterungen wären notwendig, wenn eine oder mehrere der vereinfachenden Annahmen nicht zuträfen?
- In Abbildung 2.1 sind die beiden Punkte angedeutet, zwischen denen die Spannung der gesamten Elektrode gemessen wird. Womit wird das Potential auf der rechten Seite abgegriffen?
- Identifiziere die Systemparameter. Welche sind bekannt, welche sind experimentell zu bestimmen?
- Welche Abhängigkeiten müsste k_0 (Gleichung 2.4) in einer allgemeingültigeren Formulierung aufweisen?

2.2.1 Linearisierung und Einführung von Abstandsvariablen

Um die Laplacetransformation auf die Modellgleichungen anwenden zu können, müssen diese zunächst um einen stationären Arbeitspunkt linearisiert werden. Die resultierenden Gleichungen beschreiben das annähernd lineare Verhalten des Systems in einem engen Bereich um den Linearisierungspunkt. Da der stationäre Punkt (q_{ss} bei gegebenem I_{ss}) im vorliegenden Fall nicht analytisch berechnet werden kann, soll zunächst davon ausgegangen werden, dass q_{ss} bekannt sei.

Ferner empfiehlt es sich, im Zuge der Linearisierung gleichzeitig Abstandsvariablen einzuführen, also Δq , ΔI , und ΔU (siehe Vorlesungen Prozessdynamik, Systemverfahrenstechnik).

Zur Verringerung des Schreibaufwandes und zur besseren Übersichtlichkeit möge an geeigneter Stelle die folgende Abkürzung eingeführt werden:

$$k' = nF \cdot k_0 \cdot \frac{\alpha n F}{RT} \cdot e^{\frac{\alpha n F}{RT} \frac{q_{ss}}{C_{DL}}} \quad (2.9)$$

Als Ergebnis folgen die beiden linearisierten Systemgleichungen in der Form:

$$\frac{d\Delta q}{dt} = \dots \Delta q + \dots \Delta I \quad (2.10)$$

$$\Delta U = \dots \Delta q + \dots \Delta I \quad (2.11)$$

- Was ist der Grund dafür, dass der q_{ss} am stationären Arbeitspunkt nicht analytisch gelöst werden kann?
- Welchen Wert besitzt der Vorfaktor vor ΔI in Gleichung 2.11? Was hat dies zu bedeuten, sowohl physikalisch als auch systemtheoretisch?
- Der Parameter k' stellt keine echte Konstante dar. In Abhängigkeit wovon variiert er?

2.2.2 Laplacetransformation und Übertragungsfunktion

Die erhaltenen Gleichungen 2.10 und 2.11 werden nun in den Bildbereich der Laplacetransformation überführt. Dabei werden alle Anfangsbedingungen zu Null angenommen und die folgenden Bezeichnungen für die Laplacetransformierten verwendet:

$$\Delta q(t) \rightarrow Q(s) \quad \Delta I(t) \rightarrow I(s) \quad \Delta U(t) \rightarrow U(s) \quad (2.12)$$

Nach der Laplacetransformation wird die Zustandsvariable $Q(s)$ eliminiert und die Übertragungsgleichung gebildet:

$$G(s) = \frac{U(s)}{I(s)} = \dots \quad (2.13)$$

Diese Übertragungsfunktion beschreibt das Systemverhalten, wenn $I(t)$ als Eingang und $U(t)$ als Ausgang aufgefasst wird (galvanostatischer Betrieb). Darüber hinaus entspricht U/I der Definition des Widerstands, also im allgemeinen Fall der Impedanz $Z(s)$, welche vom Impedanzspektrometer vermessen wird.

Zusatzinformation aus der Praxis (nicht ganz so wichtig für das Verständnis des Versuchs):

Allerdings wird bei impedanzspektrometrischen Messungen $U(t)$ vorgegeben und $I(t)$ gemessen. Dies hat einen praktischen Grund: Es ist einfacher, ein genau definiertes Spannungssignal aufzuprägen, als eine Stromstärke. Diese muss nämlich letztlich über die Spannung geregelt werden, was eine galvanostatische Betriebsweise insbesondere bei hohen Frequenzen sehr schwierig macht. Das Impedanzspektrometer nimmt also eigentlich den Kehrwert der gesuchten Impedanz auf und berechnet daraus (wiederum durch Bildung des Kehrwertes) die Impedanz. Zusammengefasst bedeutet dies, dass das Impedanzspektrometer eigentlich $G'(s)$ misst, aber $G(s)$ als Ergebnis in Form eines Frequenzganges ausgibt, weil dies der Impedanz $Z(s)$ entspricht.

$$G'(s) = \frac{U(s)}{I(s)} = \frac{1}{G(s)} = \frac{1}{Z(s)} \quad (2.14)$$

- *Wie wird der Kehrwert einer komplexen Zahl gebildet?*
- *Was geschieht mit den Polen und Nullstellen einer Übertragungsfunktion bei der Bildung ihres Kehrwertes?*

2.3 Parameteranpassung

2.3.1 Fehlerminimierung

In der Übertragungsfunktion verbleiben mehrere Parameter unbekanntes Wertes. Diese können innerhalb physikalisch vernünftiger Grenzen angepasst werden. Die Anpassung muss sich daran ausrichten, dass die Abweichung zwischen gemessenem und simuliertem Frequenzgang, also die Modellabweichung, minimal wird. Somit liegt ein Optimierungsproblem vor, bei dem ein Fehlermaß unter Variation der unbekanntes Parameter zu minimieren ist. Diese Optimierungsvariablen haben eine physikalische Bedeutung, gemäß derer sie keine negativen Werte annehmen dürfen.

Zur Durchführung der Auswertung liegt ein Matlab-Programm vor. Dieses liest zunächst die Messdaten ein (der Dateiname ist in der Matlab-Datei einzugeben) und führt anschließend die Optimierung der Parameter ausgehend von einem geschätzten Parametersatz durch. Dabei wird in jedem Iterationsschritt die Übertragungsfunktion in Abhängigkeit von den jeweils aktuellen Parameterwerten gebildet und daraus der Frequenzgang berechnet. Nach Abschluss der Optimierung erfolgt eine graphische Ausgabe, die einen visuellen Vergleich zwischen gemessenem und simuliertem Frequenzgang mit optimierten Parametern im Nyquist-Diagramm ermöglicht.

- *Das Optimierungsprogramm stellt zwei unterschiedliche Fehlerfunktionen (Zielfunktionen der Minimierung) zur Verfügung. Was ist der Unterschied zwischen beiden und auf welcher Idee basiert er?*
- *Wie funktionieren die beiden „Error-Funktionen“?*
- *Wie könnte auf einfache Weise die Funktion $G'(s)$ anstelle $G(s)$ erzeugt werden?*

2.3.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Bei der Linearisierung wurde die stationäre Ladungsdichte q_{ss} nicht berechnet, sondern gemeinsam mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k in einem neuen Parameter k' zusammengefasst (siehe Gleichung 2.9). Der Wert dieses Parameters wurde mit Hilfe der Fehlerminimierung ermittelt. Anschließend ist daraus der Wert von k zu bestimmen.

Hierzu lösen wir die Definitionsgleichung von k' (Gleichung 2.9) nach k auf. Um anschließend das darin auftretende q_{ss} zu ersetzen, wird die Spannungsgleichung (Gleichung 2.6) nach q_{ss}/CDL umgestellt und eingesetzt. Somit tritt in der Gleichung immer noch die stationäre Stromstärke I_{ss} auf. Diese wird mit Hilfe der stationär gesetzten Ladungsbilanz (Gleichung 2.2) beschrieben und anschließend mittels k' ausgedrückt:

$$I_{ss} = k' \cdot \dots \quad (2.14)$$

Nach Einsetzen in die Gleichung für k stehen nun auf der rechten Seite nur bekannte Größen, und es kann der Wert für k berechnet werden:

$$k = k' \cdot \dots \quad (2.14)$$

Zusammen mit den anderen aus der Optimierung gewonnenen Größen stellt dieser Parameter das Ergebnis der Anpassung dar.