

5 Einordnung der Thematik

Um das Verhalten von Zellen korrekt beschrieben zu können, werden diese oftmals simulativ abgebildet. Weil der Fokus bei dieser Modellierung in der Regel auf einer korrekten Abbildung der Zellspannung liegt, berücksichtigt das hierfür benötigte Modell die thermischen Effekte nicht zwangsläufig physikalisch korrekt [Bernardi et al., 1985]. So wird oftmals mit elektrischen Zellmodellen ausschließlich die Verlustwärme, welche sich durch die Überspannungen ergibt, abgebildet. Entsprechende Effekte, die sich in der Ruhespannung der Zelle initial widerspiegeln, wie die Entropie oder auch die Ruhespannungshysterese, besitzen ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das thermische Verhalten der Zelle. Da nun die Prozesse innerhalb der Zelle, welche unter Last die Überspannung erzeugen, stark Temperatur sensitiv sind, ist eine entsprechend genaue Abbildung der Temperaturverläufe der Zelle vorteilhaft, um das elektrische Modell zu verbessern. Entsprechend ergibt sich hieraus die Kopplung zwischen den beiden Effekten und die Notwendigkeit, diese grundlegenden thermischen Effekte in das elektrische Zellmodell zu implementieren, um somit ein thermoelektrisches Modell zu erstellen. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Zelltemperatur oftmals ein thermisches Limit für den Betrieb darstellt. Bei entsprechender Nutzung muss nach Erreichen einer gewissen Zelltemperatur die Last reduziert werden, um die Zelle nicht zu schädigen. Zur korrekten Abbildung des Verhaltens kann nur ein solches thermoelektrisches Modell mit korrekten physikalischen Parametern [Dong et al., 2021] verwendet werden.

Um zunächst eine entsprechende wissenschaftliche Grundlage zu bilden, lag der Fokus dieser Arbeit auf der Analyse des thermischen Verhaltens der Zelle. Dabei wurden die relevanten thermischen Effekte, welche innerhalb der Zelle auftreten, detailliert erörtert, vermessen und über thermodynamische Ansätze erklärt. Während aktuelle Zellmodelle oftmals durch Analogien aus der Elektrotechnik geprägt sind, war es ein Ziel dieser Promotion eine Vorstellung der Effekte in der Zelle aus der Sicht der Thermodynamik zu liefern. Es wurden dafür die aktuell gängigen Aktivmaterialien, welche in Lithium-Ionen Zellen eingesetzt werden, verwendet. Letztendlich wurden auch mittels dieser erarbeiteten Grundlagen die Anwendbarkeit der Charakterisierung der thermischen Parameter der Zelle zur Bestimmung von Ladungs- sowie Alterungszuständen betrachtet.

6 Funktionalität einer Batterie

6.1 Wirkungsprinzip

Bei einer Batterie handelt es sich um einen elektrochemischen Energiespeicher als auch Wandler. Dabei kann eine Batterie sowohl aus der kleinstmöglichen Einheit, der einzelnen Zelle bestehen, als auch aus einer Vielzahl an Zellen [Pistoia and Liaw, 2018, S. 8ff]. Dies wird wahlweise durch eine Parallel- oder Reihenschaltung der einzelnen Zellen in Kombination realisiert, um somit die gespeicherte Energiemenge als auch die gesamte anliegende Spannung zu beeinflussen [Kampker, 2014, S. 50ff] [Kampker et al., 2018, S. 342ff]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Verhalten einzelner Lithium-Ionen Zellen. Charakteristisch lässt sich hier zwischen zwei Polen, welche als Elektroden bezeichnet werden, eine Spannung messen. Eine Entnahme einer elektrischen Ladung Δq ist dann über einen externen Strompfad, welcher die beiden Pole miteinander verbindet, möglich. Die Ladungsentnahme erfolgt über einen externen Elektronenfluss. Dabei wird beim Vorgang der Entladung der Pol mit dem höheren Potential μ_A , also die Elektronenquelle, als Anode und der Pluspol mit dem niedrigeren Potential μ_K , also die Elektronensenke, als Kathode bezeichnet. Beide Potentiale sind dabei negativ. Entsprechend lässt sich zwischen beiden Polen eine Spannung V messen [Julien et al., 2016, S. 51 ff.]:

$$V = \Delta\mu = \mu_A - \mu_K \quad (6.1)$$

Über das Produkt der gemessenen Stromstärke I und der anliegenden Spannung, lässt sich die entnommene elektrische Leistung P_{el} über ihre Definition als Arbeit W pro Zeit t charakterisieren:

$$P_{el} = \frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dq} \frac{dq}{dt} = V \cdot I \quad (6.2)$$

Wird diese Leistung im externen elektrischen Pfad durch einen Verbraucher aufgenommen, so muss dies zwangsläufig zu einer Abnahme der inneren Energie der Zelle führen [Rebhan, 2010, S. 160], insofern keine weiteren Energieflüsse der Zelle vorliegen. Die externe nutzbare Energie W_{extern} der Zelle ist dann über das zeitliche Integral der entnehmbaren elektrischen Leistung P_{el} zu charakterisieren. Dabei wird die entnehmbare Ladung in einem gewissen Betriebsfenster der Zelle als Zellkapazität C definiert und die dabei im Mittel anliegende Spannung als die

Nennspannung V_{Nenn} der Zelle. Entsprechend lässt sich eine entnehmbare elektrische Energie ΔW_{Nenn} definieren:

$$\Delta W_{Nenn} = \int P_{el} dt = \int V_{el} \cdot I dt = \int V_{el} dq = \frac{\int V dq}{\int dq} \cdot C = V_{Nenn} \cdot C \quad (6.3)$$

Es lassen sich Batteriezellen in zwei Klassen unterteilen [Korthauer, 2013, S. 3 ff.]. Zum einen existieren Primärzellen. Hier ist lediglich eine einmalige Entnahme von elektrischer Ladung und Energie weitestgehend möglich. Die ablaufenden zellinternen Prozesse sind somit als größtenteils irreversible zu beschreiben. Zum anderen existieren Sekundärzellen, bei denen ein oftmaliges Entladen und Laden der Zelle möglich ist. Bei der Produktion einer Primärzelle befindet sich die extern entnehmbare Energie bereits initial in den Elektroden, bei denen in dieser Promotion verwendeten Sekundärzelle wird diese oftmals zunächst durch einen Formierungsprozess hinzugefügt. Die Sekundärzelle muss nach jedem vollständigen Entladevorgang wieder geladen werden, sprich die bei der Entladung extern entnommene Energie kann auch wieder von einer externen Stromquelle der Zelle zugefügt werden. Um eine inverse Bewegung des Ladungsflusses zu erzwingen, muss eine größere inverse Spannung an die beiden Pole angelegt werden. Der Prozess des mehrmaligen Laden- und Entladens kann hier größtenteils reversibel ablaufen. Die hier auftretenden irreversiblen Verluste entstehen einerseits durch eine intern anfallende Verlustwärme der Zelle, andererseits unter Umständen auch durch einen irreversiblen Kapazitätsverlust durch anfallende Alterungseffekte. Um diese Verluste möglichst gering zu halten, wird die Zelle unter der Einhaltung eines Betriebsfensters betrieben. Dabei wird der Spannungsbereich und die Stromstärke, temperatur- und ladungszustandsabhängig beschränkt. In dieser Arbeit werden die irreversiblen und reversiblen thermischen Effekte bei einem Betrieb von Sekundärzellen detailliert behandelt.

6.2 Physikalischer Aufbau

Eine Lithium-Ionen Zelle besteht aus mindestens zwei Arbeitselektroden. Diese bestehen aus Metallfolien, welche mit einem Aktivmaterial beschichtet sind. Dabei wird an der Anode üblicherweise eine dünne Kupferfolie verwendet, an der Kathode eine Aluminiumfolie. Anodenseitig wird Lithium-Graphit oder ein Lithium-Graphit-Silizium Komposit als Aktivmaterial verwendet [Nzereogu et al., 2022] [Ma et al., 2022] [Saraogi et al., 2023], kathodenseitig Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide (NMC), Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) oder Lithium-Eisenphosphat (LFP) [Greenwood et al., 2021] [Sun et al., 2022]. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung (6.1) dargestellt. Die Aktivmaterialien [Iton, 2023, S. 308 ff.] [Storch, 2022] sind in der Lage Lithium-Atome aufzunehmen und wieder abzugeben. Dieser Prozess erfolgt über eine Interkalation bzw. Deinterkalation oder über die Ausbildung einer Legierung. Eine Zufuhr der Elektronen erfolgt

über die als Ableiter bezeichneten Metallfolien.

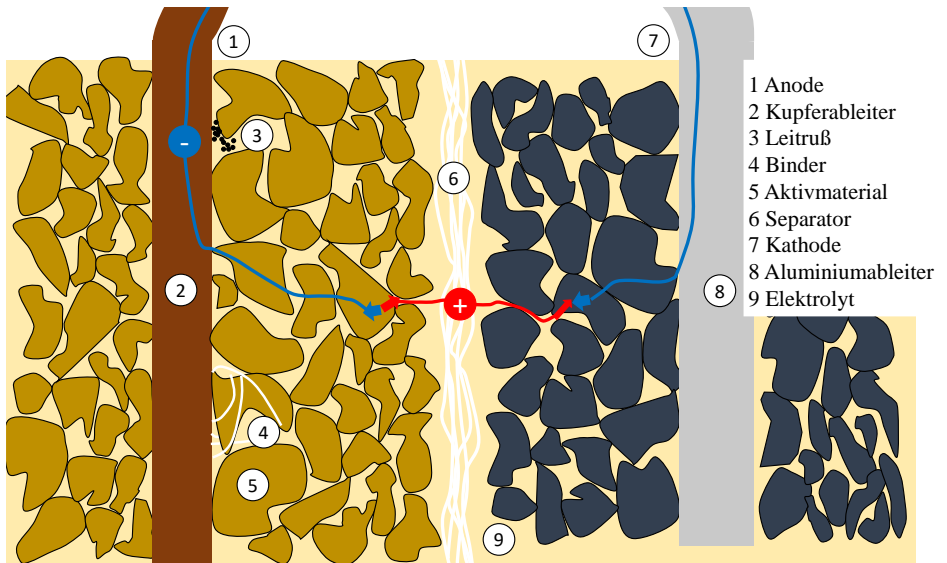


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie mit den eingezeichneten Pfaden des Elektrons (blau) und des Ions (rot) bei der Entladung. Sowohl der Binder als auch das Leitruß sind nur lokal dargestellt [Mahmud et al., 2022].

Die Aktivmaterialien bestehen aus einer Vielzahl an Partikeln, wodurch das Material eine gewisse Porosität besitzt. Hierdurch lassen sich die, für die Lithium-Ionen Auf- und Abgabe relevanten Oberflächen, vergrößern. Dieser Transferprozess erfolgt in einer Wechselwirkung mit einem zumindest bei dieser Arbeit lediglich flüssigen Elektrolyten [Martins, 2023], welches sich zwischen den beiden Elektroden befindet und auch die Aktivmaterialien tränkt, sowie deren Partikeloberflächen benetzt. Der Elektrolyt selbst verfügt über eine gewisse Menge an Lithium in Form einer ionischen Verbindung als Salz, wie auch als gelöstes Ion. Dieses Leitsalz ($Li^+ PF_6^-$) ist einem Lösungsmittel beigefügt. Entsprechend ist eine gewissen ionische Leitfähigkeit gegeben, eine elektrische Leitfähigkeit ist hingegen äußerst gering. Innerhalb des Elektrolyten, als ein die beiden Elektroden räumlich trennende Membran, wird ein Separator eingesetzt. Dieser ist durch seine poröse Struktur permeabel für den Elektrolyt und einen Ionenfluss. Durch den Separator wird ein physischer Kontakt zwischen den beiden Elektroden verhindert. Während ein Lithium-Ion permanent zwischen den beiden Elektroden wandern kann, ist dies für die Elektronen nicht der Fall. Diese sind durch die vernachlässigbare elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten sowie des Separators elektrisch von der jeweils anderen Elektrode getrennt. Doch wie

bereits erwähnt, lässt sich eine elektrische Spannung zwischen den beiden Elektroden über einen externen Elektronenpfad messen. Dementsprechend ergibt sich die Funktion des Separators, in der Verhinderung eines solchen Pfades innerhalb der Zelle. Hierdurch wird eine Selbstentladung der Zelle verhindert und die Abstände der Elektroden lassen sich bis auf die Dicke des Separators minimieren. Im Allgemeinen sind die Ruhespannungen der Zelle vom Ladungszustand der Batterie abhängig. Über die charakteristischen Eigenschaften der Spannung der Zelle lassen sich viele Aussagen über die intern ablaufenden Prozesse in Bezug auf die Energieflüsse ableiten.

6.3 Relevante Erhaltungsgrößen

Als externer Beobachter lassen sich bereits die innerhalb der Zelle ablaufenden Prozesse in ihrem Grundprinzip erklären. Dazu können einige Erhaltungssätze verwendet werden. Hier soll zunächst ein idealisierter Betrieb der Zelle betrachtet werden.

6.3.1 Kontinuitätsgleichung

Durch die Erkenntnis, dass ein externer Stromfluss I_{extern} zwischen den beiden Elektroden durch einen inneren Zwang stattfindet [Eliaz and Gileadi, 2019, S. 9 ff.], lässt sich über die allgemeine Bedingung der Ladungsneutralität ein interner Stromfluss I_{intern} postulieren. Wird die Ladungsneutralität Δq für die beiden Elektroden angenommen, dann folgt [Newman and Tiedemann, 1975]:

$$\Delta q = 0 \tag{6.4}$$

Im Allgemeinen beschreibt ein Stromfluss einen Transport geladener Teilchen n [Wegner, 2003, S. 5 ff.]:

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dn} \frac{dn}{dt} \tag{6.5}$$

Damit lässt sich für eine Ladung bzw. Entladung der Zelle für die Elektroden postulieren:

$$\Delta q_{Elektrode} \rightarrow \frac{dq_{Elektrode}}{dt} = I_{Elektrode} = 0 \tag{6.6}$$

Da ein externer Nettostrom über einen Elektronenfluss zwischen den beiden Elektroden messbar ist und entsprechend Elektronen der Anode entnommen werden, lässt sich annehmen, dass dieser durch einen internen Ionenfluss kompensiert werden muss, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten:

$$I_{Elektrode} = 0 = I_{extern} + I_{intern} \rightarrow I_{extern} = -I_{intern} \tag{6.7}$$

Der Stromfluss lässt sich durch eine Teilchenbewegung mit der mittleren Driftgeschwindigkeit \vec{v} über eine flächenbezogene Stromdichte \vec{j} mit der Fläche \vec{A} beschreiben. Dadurch ergibt sich eine Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte $\frac{dq}{dV_{Vol}}$.

$$\vec{j} = \frac{dI}{dA} \frac{\vec{j}}{j} = \frac{dq}{dt dA} \frac{\vec{j}}{j} = \frac{dq}{dV_{Vol}} \frac{ds}{dt} \frac{\vec{j}}{j} = \frac{dq}{dV_{Vol}} \cdot \vec{v} \quad (6.8)$$

Der Elektrolyt zwischen den beiden Elektroden besitzt keine elektrische Leitfähigkeit und damit keine freien Elektronen als verfügbare Ladungsträger. Jedoch liegt durch die hier vorliegende ionische Leitfähigkeit eine im Vorzeichen sich unterscheidende Ladungsträgerdichte vor, insofern die positiv geladenen Lithium-Ionen (Kationen) betrachtet werden. Hingegen kommt es auch zu einer, durch das Leitsalz ebenfalls im Elektrolyten vorhandenen, Bewegung von Anionen. Ein interner Ionenfluss muss also zeitgleich mit einem externen Elektronenfluss stattfinden, um die Kontinuitätsgleichung (6.6) zu erfüllen. Dieser muss aus Sicht der Kationen in umgekehrter Richtung zum externen Stromfluss stattfinden. Der Teilchenstrom der Lithium-Ionen findet aber hingegen nach Gleichung (6.5) nun in eine identische Richtung zu seinem erzeugten elektrischen Strom statt. Bei der Entladung müssen Elektron und Ion also gleichzeitig die Anode verlassen und wieder gleichzeitig in der Kathode aufgenommen werden. Dieser Prozess muss entsprechend invers bei einem Ladevorgang der Zelle stattfinden. Folglich werden bei der Ladung und Entladung in Summe nie Ladungen zwischen den beiden Elektroden transportiert, sondern es kommt lediglich zu einem Transport von elektrisch neutralen Lithium-Atomen. Hierbei findet bei der Entladung ein Netteteilchenfluss eines Atoms zwischen Anode und Kathode statt. Bei der Ladung entsprechend zwischen Kathode und Anode. Der Teilchenfluss des Atoms zwischen den beiden Elektroden erfolgt hierbei räumlich getrennt, extern über den Fluss von Elektronen und intern über den Ionenfluss. Bei dem Betrieb der Zelle wird immer eine Elektrode geladen, während die andere Elektrode entladen wird. Der externe Stromfluss dient hierbei dazu, der Zelle Energie zu entnehmen oder zuzufügen.

6.3.2 Massentransfer

Mit dem Transport von Atomen bei der Ladung bzw. Entladung der Zelle kommt es auch zu einem Massentransport [Bagotsky, 2006, S. 15 ff.]. Für das Lithium-Atom findet zunächst initial eine Ionisierung (Oxidation) statt [Rao and Newman, 1997]:



Ion und Elektron werden wieder an der Gegenelektrode als Atom (Reduktion) aufgenommen:



Es kommt zu einem Nettoteilchenfluss Δn , welcher proportional zu der extern entnommenen Ladung ist. Dabei wird im konkreten Fall genau eine Elementarladung pro Lithium-Atom extern transferiert. Im Allgemeinen gilt für den Quotienten aus Ladungsmenge und der Teilchenmenge, dass dieser dem Produkt aus Elementarladung e und Ladungszahl z entspricht. Für Lithium ist letztere 1 [Kurzweil, 2020, S. 5]:

$$\Delta q = z \cdot e \cdot \Delta n \quad (6.11)$$

Die transferierte Teilchenmenge ist wiederum proportional zu der abgesonderten Masse über die Atommasse m_A des transportierten Atoms. Resultierend ergibt sich eine Massendifferenz Δm , welche proportional zur Teilchenmenge ist [Dohmann, 2020, S. 228]:

$$\Delta m = m_A \cdot \Delta n \quad (6.12)$$

Wird nun Gleichung (6.11) in (6.12) eingesetzt, so ergibt sich eine Gleichung für den Massentransport zwischen den beiden Elektroden.

$$\Delta m = \frac{m_A \cdot \Delta q}{z \cdot e} \quad (6.13)$$

Die Atommasse lässt sich durch die molare Masse m_M mittels der Avogadro-Konstanten N_A ersetzen. Dadurch ergibt sich das Faradaysches Gesetz [Izutsu, 2002, S. 146]:

$$\Delta m = \frac{m_M \cdot \Delta q}{z \cdot N_A \cdot e} = \frac{m_M \cdot \Delta q}{z \cdot F} \quad (6.14)$$

, mit der Faraday-Konstanten F [Holze, 2018, S. 57]:

$$F = N_A \cdot e \quad (6.15)$$

Der Massentransport zwischen den beiden Elektroden ist also proportional zur extern transportierten Ladungsmenge. Hierbei wird die sehr geringe Massenänderung durch den Energieverlust vernachlässigt.

6.3.3 Energieerhaltung

Durch die Bedingung der Kontinuitätsgleichung erfolgt eine Kopplung zwischen Elektron und Ion. Beim Laden einer Elektrode mit einem einzelnen Elektron kommt es zum Transfer eines Ions zwischen der Kathode und Anode. Dabei muss die hierfür aufgewandte externe Arbeit größer als die interne Energiedifferenz für das Lithium zwischen den beiden Elektroden sein. Wird eine Spannung V der Zelle gemessen, so gilt dann für die externe Arbeit δW_{extern} zum Laden der

Zelle:

$$\delta W_{\text{extern}} = \frac{dW}{dq} dq > V \cdot e \quad (6.16)$$

Diese Energie ist also mindestens nötig, um ein einzelnes Atom von der Kathode zur Anode zu transferieren. Bei diesem Transport wird die innere Energie der Zelle U um selbigen Energieeintrag erhöht, insofern an der Zelle keine weiteren Energieflüsse von externen Quellen auftreten [Elstner, 2017, S. 49 ff.]:

$$dU = \delta W_{\text{extern}} > V \cdot e \quad (6.17)$$

Wie sich später herausstellen wird, ist dies oftmals nicht ohne eine Erzeugung oder Aufnahme von Wärme möglich, da sich u.a. bei der Ladung bzw. auch Entladung der Zelle zusätzlich Wärmeterme ergeben. Entsprechend ist die Spannung dennoch ein Maß für die Abnahme der inneren Energie der Zelle bei der Entladung, bzw. für die Zunahme Änderung der inneren Energie bei der Ladung bei einem idealisierten adiabatischen Betrieb. Es ist dementsprechend für die Charakterisierung der Energien zu beachten, ob die Zelle isotherm oder adiabatisch betrieben wird. Findet kein adiabatischer Betrieb der Zelle statt, so kommt es zusätzlich zu einer Änderung der inneren Energie durch einen Wärmeaustausch mit der Umgebung. Eine weiterhin zu diesem Extrema abweichende Energie wird innerhalb der Zelle als eine Wärmemenge gespeichert und sorgt für entsprechende Temperaturänderungen. Dabei beinhaltet diese Energie sowohl die Übergangsenergien des Ions, als auch des Elektrons, um dem Energieerhaltungssatz zu genügen [Gerischer et al., 1994].

6.4 Thermodynamische Potentiale

Für die Betrachtung des allgemeinen Verhaltens der Zelle wird der erste Hauptsatz der Thermodynamik verwendet. Dafür wird die Änderung der inneren Energie U der Zelle relevant. Bei einem Betrieb der Zelle kann ihre innere Energie durch externe Entladung verringert oder aber auch durch Ladung erhöht werden. Durch beide Prozesse werden entsprechende elektrische Energien der Zelle entnommen bzw. zugefügt. Der Übertrag auf die in der Zelle vorhandene Energie ergibt sich durch den Energieerhaltungssatz. Dieser spiegelt sich in einer Änderung der potentiellen Energie des Lithiums beim Übergang zwischen den beiden Elektroden wider und wird über eine Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu$ charakterisiert. Weitere Änderungen der Energie lassen sich über die Zufuhr bzw. Abfuhr von Wärme Q beschreiben und stehen im Zusammenhang mit der Temperaturänderung der Zelle oder auch zu einer Änderung ihrer Wärmekapazität, wie sich später zeigen wird. Diese Wärmemengen können durch den Betrieb der Zelle intern entstehen oder durch den Austausch mit der Umgebung generiert werden. Als weitere energetische

Größe lässt sich außerdem eine mechanische Arbeit W betrachten, welche sich u.a. durch eine Volumenänderung des Systems bei einem gegebenen Druck charakterisieren lässt. Eine solche Volumenänderung kann durch Ladung bzw. Entladung der Zelle geschehen und ergibt sich durch eine Änderung des Aktivmaterialvolumens [Lyubina, 2021]. Auch können noch weitere stoffliche Veränderungen u.a. durch Nebenreaktionen innerhalb der Zelle auftreten und für veränderte Bindungsenergien sorgen. Eine allgemeine Gleichung für die innere Energie ergibt sich durch die Summe dieser Teilenergien [Rebhan, 2010, S. 160]:

$$U = Q + W + \sum_i \mu_i n_i \quad (6.18)$$

Das totale Differential der inneren Energie dU lässt sich mit der Entropieänderung dS , der Volumenausdehnung dV_{ol} und dem Teilchentransfer dn bei einem vorliegenden chemischen Potential $\Delta\mu$ beschreiben [Dreizler and Lüdde, 2016, S. 44]:

$$dU = dQ + dW + d \sum_i \mu_i n_i = TdS - pdV_{ol} + \mu dn \quad (6.19)$$

Das für die Betrachtung der Zelle sehr relevante thermodynamische Potential G [Heintz, 2017, S. 2 ff.]:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (6.20)$$

wird als die Gibbs-Energie (auch freie Energie) der Zelle bezeichnet und ergibt sich durch die Differenz der chemischen Potentiale zwischen den beiden Elektroden. Es gibt die Energie an, welche an der Zelle in einem Zustand aufgebracht werden muss, um ein Teilchen zu transferieren bzw. die frei wird, wenn dem System ein Teilchen entnommen wird, insofern dieser Prozess ohne zusätzliche irreversible Verluste vonstattengeht. Unter der Bedingung, dass keine mechanische Arbeit verrichtet wird, ist dieses Potential zudem äquivalent zu der freien Energie. Da der Zelle keine Teilchen entzogen werden können, wird hierbei immer nur der Übergang des Teilchens zwischen der Anode und der Kathode oder vice versa betrachtet. Der Ausdruck für die Gibbs-Energie lässt sich wieder über die innere Energie darstellen [Dreizler and Lüdde, 2016, S. 135]:

$$G = U - TS + pV_{ol} \quad (6.21)$$

Die Gibbs-Energie beschreibt nun die Änderung der inneren Energie der Zelle, wenn diese um sämtliche irreversiblen thermischen und mechanischen Effekte reduziert wird. Sie ist mit der Spannung einer reversible zu betreibenden Zelle zu identifizieren [Newman and Thomas-Alyea, 2004, S. 5 f.]. Diese können sich durch den Transfer des Lithiums

6 Funktionalität einer Batterie

und Effekte bei der Einlagerung bzw. Legierungsbildung ergeben. Lässt sich eine Spannung V_{rev} der Zelle messen, bei der die Zelle rein reversibel zu betreiben ist, ergibt sich bei einer adiabatischen Vermessung ($dQ_{extern} = 0$) dieser Zelle insofern die Energiebilanz der inneren Energie aus Batterietester und Zelle dU_{ges} betrachtet wird nach dem Energieerhaltungssatz:

$$dU_{ges} = dW_{extern} + dG + dQ_{extern} = 0 \quad (6.22)$$

Für die adiabatische Vermessung der Zelle folgt:

$$dQ = 0 \rightarrow dG = -dW_{extern} = -V_{rev}dq \quad (6.23)$$

Es folgt für die innere Energie dU_Z der Zelle bei einer adiabatischen Vermessung einer Zelle ohne irreversible Verluste:

$$dU_Z = dG = -dW_{extern} \quad (6.24)$$

Hier fällt weder irreversible Arbeit noch Wärme an. Die Temperatur der Zelle kann sich dennoch bei dieser adiabatischen Vermessung durch eine reversible Reaktionswärme ändern, welche in Zusammenhang mit einer Entropieänderung steht. Diese Wärme wird bereits energetisch durch die Gibbs-Energie abgebildet und entspricht einer Teilmenge von ihr. Die Energie des Prozesses ist aber nicht in der inneren Energie vorhanden, sondern wird erst bei der Reaktion frei bzw. aufgenommen. Es würde eine entsprechende Temperaturänderung der Zelle folgen, um die innere Energie konstant zu halten. Die Zelle ist in der Lage eine extern entnehmbare Arbeit aus einer internen Wärme zu generieren oder entsprechend umgekehrt:

$$dQ_{intern} = C_{th}dT \quad (6.25)$$

Durch diesen Effekt muss unter Umständen Wärme durch die Zelle von extern dQ_{extern} aufgenommen werden, insofern diese isotherm ($dT = 0$) bei einer konstanten Wärmekapazität C_{th} betrieben wird:

$$dQ = C_{th}dT = 0 = dQ_{extern} + dQ_{intern} \rightarrow dQ_{extern} = -dQ_{intern} \quad (6.26)$$

Wird also eine interne reversible Wärmeentwicklung dQ_{intern} beim Betrieb der Zelle angenommen, so wird diese wieder durch einen Wärmeaustausch mit der Umgebung dQ_{extern} kompensiert. Oftmals werden die Ruhespannungen der Zellen isotherm vermessen, wodurch dies der Fall ist. Zur Analyse wird erneut die Änderung der inneren Energie des Systems aus Zelle und