

Thermo-elektrochemische Generatorzellen (TEC-G/TREC)

Grundlagen, Heiontec-Aufbau, Zyklus, Energiebilanzen und Messmethoden

Prof. Dr.-Ing. Jens Bockstette, Hochschule Düsseldorf

29. Januar 2026

Einleitung

Dieses Skript führt in thermo-elektrochemische Generatorzellen (TEC-G) und thermisch regenerierende elektrochemische Systeme (TREC) ein. Im Zentrum steht die Frage, wie sich Niedertemperaturwärme *physikalisch korrekt* in elektrische Energie überführen lässt, welche Grenzen der 2. Hauptsatz setzt und wie man solche Systeme so misst, dass Energiebilanzen belastbar werden.

Didaktik. Die Kapitel sind so aufgebaut, dass jedes Kapitel (a) zentrale Grundlagen und Definitionen enthält, (b) typische Darstellungen/Skizzen bietet und (c) Beispielrechnungen und Herleitungen bereitstellt. Ein konkretes Fallbeispiel ist die Heiontec-Zelle, die wir als TEC-G/TREC-System mit einem Fe/H₂-gekoppelten Redoxmodell diskutieren.

Wissenschaftlicher Anspruch. Wo Informationen proprietär oder nicht vollständig spezifiziert sind, arbeiten wir mit klar markierten Modellannahmen und leiten nur das her, was thermodynamisch zwingend oder experimentell prüfbar ist.

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, insbesondere die der Vervielfältigung, des auszugsweisen Nachdrucks, der Übersetzung und der Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen, vorbehalten. Alle Angaben/Daten nach bestem Wissen, jedoch ohne Gewähr für Vollständigkeit und Richtigkeit.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
1 Motivation und Einordnung thermo-elektrochemischer Zellen	1
1.1 Warum sind TEC-G/TREC-Zellen interessant?	1
1.2 Begriffe und Grundideen: TEC-G, TREC, thermogalvanische Zellen	1
1.2.1 Thermogalvanische Zellen (thermoelectrochemical cells)	1
1.2.2 TEC-G (thermo-electrochemical generator)	2
1.2.3 TREC (thermally regenerative electrochemical cycle/system)	2
1.3 Abgrenzung: Batterie, Brennstoffzelle, Thermoelektrik, TEC-G/TREC	2
1.3.1 Vergleichstabelle (qualitativ)	2
1.3.2 Landkarte der Konzepte	2
1.4 Häufige Fragen und Missverständnisse	2
1.4.1 Ist das ein „Perpetuum mobile“?	2
1.4.2 Woher kommt die Energie, wenn die Zelle „nur herumsteht“?	3
1.5 Größenordnungen: Warum ΔT so wichtig ist	4
1.5.1 Beispielrechnung 1.1: Carnot-Grenze bei kleiner Temperaturdifferenz	4
1.5.2 Beispielrechnung 1.2: Wärmefluss, der zu einer elektrischen Leistung passt	4
1.6 Einordnung der Heiontec-Zelle im Rahmen dieses Skriptes	4
1.7 Kurzfazit	5
2 Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen	7
2.1 Zustandsgrößen, Hauptsätze und chemisches Potential	7
2.1.1 Das chemische Potential	7
2.2 Warum gilt $E = -\Delta G/(nF)$?	8
2.2.1 Herleitung über maximale nicht- pV -Arbeit	8
2.3 Nernst-Gleichung: Zusammensetzung \rightarrow Spannung	8
2.3.1 Halbzellenpotential aus chemischen Potentialen	8
2.3.2 Zellspannung	9
2.3.3 Beispielrechnung 2.1: Konzentrations-/Aktivitätsänderung	9
2.4 Temperaturkoeffizient und Reaktionsentropie	9
2.4.1 Physikalische Bedeutung	9
2.4.2 Beispielrechnung 2.2: ΔS aus dE/dT	10
2.5 Wärmeeffekte in elektrochemischen Zellen	10
2.5.1 Reversibel: entropische (Peltier-ähnliche) Elektrodenwärme	10
2.5.2 Irreversibel: Überspannungen und ohmsche Verluste	10
2.5.3 Netto: wann kühlt eine Zelle?	10
2.5.4 Einordnung: Seebeck, Peltier und Thomson	11
2.6 Mini-Leitfaden: Welche Messung liefert welchen Parameter?	11
2.7 Kurzfazit	12

3	Aufbau und Chemie der Heiontec-Zelle	13
3.1	Quellenlage und Modellgrenzen	13
3.2	Schematischer Zellaufbau	13
3.2.1	Skizze: Komponenten und Stromfluss	14
3.3	Elektrolyt: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, H_2/H^+ und modifizierte Polyole	14
3.3.1	Warum ist das chemisch plausibel?	14
3.4	Ionenselektivität und Blockierung der Gesamtreaktion	15
3.4.1	Was bedeutet „passiviert“ im Modellkontext?	15
3.5	Formales Redoxsystem und Zellreaktion	15
3.5.1	Gesamtreaktion (wie im Modell angegeben)	15
3.5.2	Halbreaktionen und Elektronenbilanz	15
3.5.3	Komplexierte Spezies: symbolische Schreibweise	16
3.6	Stöchiometrie: Ladung \leftrightarrow Stoffumsatz	16
3.6.1	Beispielrechnung 3.1: Stoffumsatz für eine Entladung	16
3.6.2	Beispielrechnung 3.2: pH-Änderung als Plausibilitätscheck	17
3.7	Minimalmodell für spätere Kapitel	17
4	Der mechanistische TEC-G/TREC-Zyklus	19
4.1	Zyklusidee in einem Satz	19
4.2	Zustände A–F: Übersicht als Tabelle	19
4.3	Zyklusgrafik: A–F als Kreisprozess	19
4.4	Die zwei Kern-Teilreaktionen (als „Motor“ des Zyklus)	19
4.5	Mechanistische Beschreibung Schritt für Schritt	21
4.5.1	Zustand A: Ausgangszustand (offener Stromkreis)	21
4.5.2	$A \rightarrow B$: Schließen des Stromkreises (Start Entladung)	21
4.5.3	Zustand B: „geordnete“ Reaktion, Stromfluss etabliert	21
4.5.4	$B \rightarrow C$: Aufbau von Gradienten (pH, Redox, Komplexzustand)	21
4.5.5	Zustand C: Quasi-stationärer Betrieb (begrenzter Transport)	22
4.5.6	$C \rightarrow D$: Abkühlung und Reaktionsstopp (Ende der Entladephase)	22
4.5.7	$D \rightarrow E$: Stromkreis öffnen (Ende Entladung, Start Relaxation)	22
4.5.8	Zustand E: Relaxation (Diffusion, Durchmischung, pH-Ausgleich)	23
4.5.9	$E \rightarrow F$: Thermische Rückkopplung und chemische Rückbildung	23
4.5.10	Zustand F: „bereit“ für den nächsten Entladeimpuls	23
4.6	Zeitverläufe: Wie sehen $I(t)$, $V(t)$ und $T(t)$ typischerweise aus?	23
4.7	Beispielrechnungen: Arbeit, Wärmemenge und Temperaturhub	24
4.7.1	Beispiel 4.1: Elektrische Arbeit pro Entladeimpuls	24
4.7.2	Beispiel 4.2: Abkühlung aus Wärmefaufnahme (thermische Kapazität)	24
4.7.3	Beispiel 4.3: Chemischer Umsatz pro Zyklus (Konsistenzcheck)	24
4.8	Was müsste man experimentell sehen, wenn der Zyklus stimmt?	25
4.9	Kurzfazit	25
5	Energiebilanzen, Wirkungsgrade und Grenzen	27
5.1	Was muss in eine Bilanz hinein? (Systemgrenzen)	27
5.2	1. Hauptsatz für Entladung: $\Delta H = Q - W_{\text{el}}$	28
5.2.1	Reversibler Grenzfall	28
5.3	Reversibel vs. irreversibel: Wärmefaufnahme, Wärmeabgabe, Verluste	28
5.3.1	Bernardi-Gleichung (praktische Wärmeformel)	28
5.3.2	Beispiel 5.1: Kühlen oder Heizen?	29
5.4	2. Hauptsatz: Warum ein Kreisprozess nicht „gratis“ sein kann	29
5.4.1	Kelvin-Planck-Statement (alltagsnah)	29
5.5	Wirkungsgrade: Welche Definition ist sinnvoll?	30
5.5.1	Gradientbetrieb (stationär, thermogalvanisch/TEC-G)	30

5.5.2	Zyklusbetrieb (TREC)	30
5.5.3	Exergieeffizienz (2.-Hauptsatz-Effizienz)	30
5.6	Carnot-Grenze und Größenordnung von Wärmeströmen	31
5.6.1	Beispiel 5.2: Mindestwärmestrom für eine beobachtete Leistung	31
5.7	Thermische Bottlenecks: Wärmewiderstand und Zeitkonstante	31
5.7.1	Beispiel 5.3: Obergrenze der Leistung aus Wärmeübergang	31
5.8	Elektrische Bottlenecks: Innenwiderstand und Leistungsmaximum	31
5.8.1	Beispiel 5.4: Leistungsmaximum aus E_{OC} und R_{int}	32
5.9	Energieflussbild (Sankey-ähnlich, qualitativ)	32
5.10	Einordnung: Was bedeutet das für die Heiontec-Zelle?	32
5.11	Kurzfazit	33
6	Messmethoden, Validierung und typische Artefakte	35
6.1	Messphilosophie: Drei Bilanzen oder es war keine Wissenschaft	35
6.2	Elektrische Messungen	36
6.2.1	Grundausstattung und Verdrahtung	36
6.2.2	Leerlaufspannung $E_{OC}(t)$ und Drift	36
6.2.3	I-V-Kennlinien und Leistungsmaximum	36
6.2.4	Puls- und Relaxationsmessungen	37
6.2.5	Impedanzspektroskopie (EIS)	37
6.3	Elektrische Auswertung: Leistung und Energie aus Messdaten	37
6.3.1	Diskrete Integration	37
6.4	Thermische Messungen	38
6.4.1	Sensorik: Was misst man wirklich?	38
6.4.2	Thermischer Abgleich: R_{th} und C_{th}	38
6.4.3	Kalorimetrie	38
6.5	Chemische Analytik	38
6.5.1	Fe^{2+}/Fe^{3+} : Spektrophotometrie (Ferrozine/Phenanthrolin)	38
6.5.2	pH und Protonenbilanz	39
6.5.3	H_2 -Inventar: Druck, Volumen, GC	39
6.5.4	Organische Komponenten: Was passiert mit den Polyolen?	39
6.6	Kontroll- und Validierungsexperimente (Checkliste)	40
6.6.1	Mindestset an Kontrollen	40
6.6.2	Messprotokoll (minimal, aber belastbar)	40
6.7	Typische Artefakte und wie man sie entlarvt	40
6.7.1	Pseudokapazität und Doppelschicht als „Energiequelle“	40
6.7.2	Thermoelektrische Spannungen in Leitungen	41
6.7.3	Leckströme und Messgeräteeingänge	41
6.7.4	Chemische Artefakte: Korrosion und Nebenreaktionen	41
6.8	Unsicherheit und Fehlerfortpflanzung (kurz, aber nützlich)	41
6.9	Kurzfazit	41
	Literatur	43
	Stichwortverzeichnis	45

Kapitel 1

Motivation und Einordnung thermo-elektrochemischer Zellen

Worum geht es in diesem Skript?

Dieses Skript behandelt **thermo-elektrochemische Generatorzellen** (TEC-G) und **thermisch regenerierende elektrochemische Systeme** (TREC). Beide Klassen nutzen die Kopplung zwischen **Wärme** und **elektrochemischer Spannung**, um aus **niedertemperierter Wärme** (z. B. Abwärme, Umgebung) elektrische Energie zu gewinnen oder umgekehrt elektrochemisch zu kühlen/heizen. [1, 2]

1.1 Warum sind TEC-G/TREC-Zellen interessant?

Ein großer Teil technischer Energieflüsse endet als **Wärme** bei relativ geringen Temperaturen: Motoren, Industrieprozesse, Rechenzentren, Leistungselektronik, Gebäudetechnik. Solche Wärme ist schwer zu nutzen, weil klassische Wärmekraftmaschinen für hohe Effizienz einen großen Temperaturunterschied benötigen.

TEC-G/TREC-Zellen sind in diesem Kontext spannend, weil sie:

- bei **kleinen Temperaturdifferenzen** arbeiten können,
- prinzipiell **skalierbar** und **materialflexibel** sind,
- in elektrochemischen Systemen oft **große temperaturabhängige Potentiale** auftreten, da diese mit **Reaktionsentropien** gekoppelt sind. [2, 3]

Ein Satz Intuition

In TEC-G/TREC-Systemen ist Spannung nicht nur „Chemie“, sondern auch „Thermodynamik“: Wenn eine Redoxreaktion viel Entropie ändert, dann ändert sich die Zellspannung spürbar mit der Temperatur. [1]

1.2 Begriffe und Grundideen: TEC-G, TREC, thermogalvanische Zellen

In der Literatur existieren mehrere nahe verwandte Begriffe. Für dieses Skript verwenden wir:

1.2.1 Thermogalvanische Zellen (thermoelectrochemical cells)

Dies sind Zellen, in denen eine **Temperaturdifferenz** ΔT zwischen zwei Elektroden eine Spannung ΔE erzeugt. Häufig wird ein elektrochemischer **Seebeck-Koeffizient** definiert als $S_e = \Delta E / \Delta T$. [2, 3]

1.2.2 TEC-G (thermo-electrochemical generator)

Der Begriff wird in diesem Skript als **Oberbegriff** genutzt für Zellen, die thermische Effekte gezielt zur Stromerzeugung einsetzen. Das kann über:

- einen **räumlichen Temperaturgradienten** (klassisch thermogalvanisch) oder
- eine **zeitliche Temperaturfluktuation** (harvesting aus Temperaturzyklen)

geschehen. Letzteres ist auch aus Interkalationssystemen bekannt. [4]

1.2.3 TREC (thermally regenerative electrochemical cycle/system)

TREC beschreibt einen **Kreisprozess**: Eine elektrochemische Zelle wird in einem Schritt entladen (Stromabgabe) und anschließend durch einen thermischen Schritt (Temperaturänderung bzw. Wärmeeaufnahme/-abgabe) wieder in einen Zustand gebracht, in dem sie erneut elektrische Arbeit liefern kann. [1]

Wichtig: „Regeneration“ ist keine Magie

Regeneration bedeutet hier:

Die Zelle kehrt durch einen thermisch getriebenen Schritt (und ggf. interne Chemie/Transportprozesse) zu einer Ausgangszusammensetzung zurück, sodass der Entladeprozess wieder möglich ist.

Damit ein Kreisprozess **Nettoarbeit** liefert, muss die Energiebilanz mit dem 2. Hauptsatz kompatibel sein (siehe Abschnitt 1.4.1). [1, 5]

1.3 Abgrenzung: Batterie, Brennstoffzelle, Thermoelektrik, TEC-G/TREC

Viele Missverständnisse entstehen, weil TEC-G/TREC-Zellen in der Praxis „wie eine Batterie“ gemessen werden (Spannung, Strom, Leistung), physikalisch aber teilweise anders einzuordnen sind.

1.3.1 Vergleichstabelle (qualitativ)

Zur qualitativen Einordnung der grundlegenden Unterschiede zwischen den Energiewandlern dient Tabelle 1.1.

1.3.2 Landkarte der Konzepte

Die konzeptionellen Zusammenhänge zwischen Energiequelle und Wandlertyp sind in Abbildung 1.1 zusammengefasst.

1.4 Häufige Fragen und Missverständnisse

1.4.1 Ist das ein „Perpetuum mobile“?

Kurz: **Nein** — zumindest nicht, wenn die Physik korrekt bilanziert ist. Ein System, das zyklisch arbeitet (am Ende wieder im Ausgangszustand ist) und dabei **Nettoarbeit** nach außen abgibt, muss dafür eine **äußere Triebkraft** nutzen:

- entweder einen effektiven Temperaturunterschied (räumlich oder zeitlich),

Technologie	Primäre Energiequelle	Typische kraft	Trieb-	Charakteristik
Batterie	chemische Potentialdifferenz (intern)	ΔG der Reaktion		entlädt bis chemisches Gleichgewicht
Brennstoffzelle	chemischer Brennstoff (extern zugeführt)	ΔG aus kontinuierlicher Zufuhr		stationärer Betrieb möglich
Thermoelektrik	Wärmefluss zwischen T_{hot} und T_{cold}	Seebeck-Effekt im Festkörper		keine Reaktionschemie, oft kleine S
TEC-G/TREC	Wärme + elektrochemische Entropie/Komposition	$\partial E/\partial T$, Transport/Regeneration		nutzt große Reaktionsentropien; zyklisch oder gradientgetrieben

Tabelle 1.1: Grobe Abgrenzung: Batterie vs. Brennstoffzelle vs. Thermoelektrik vs. TEC-G/TREC (qualitativ).

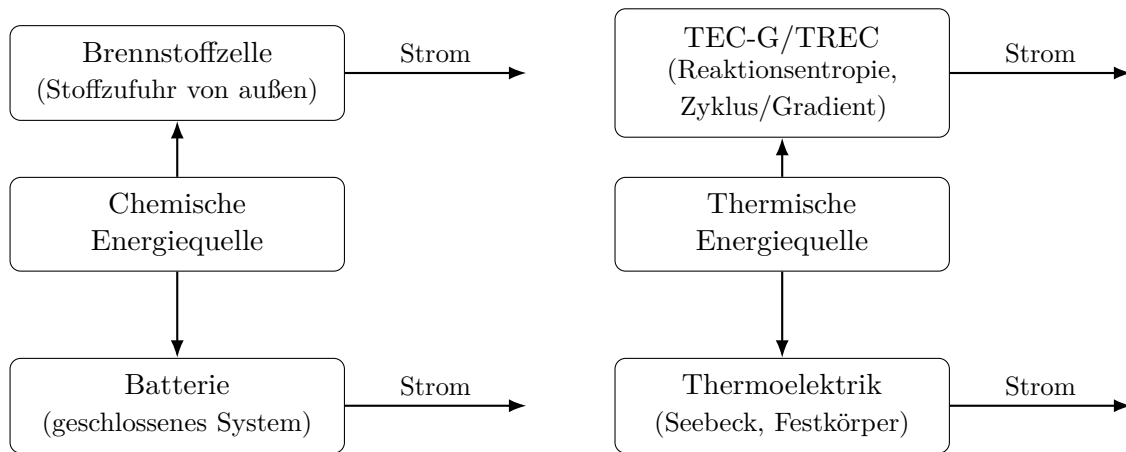


Abbildung 1.1: Konzeptlandkarte: Welche Energiequelle treibt welche Technologie primär an? (qualitativ)

- oder einen Stoff-/Chemiefluss (z. B. Gasaufnahme, Korrosion, Nebenreaktionen),
- oder eine andere Nichtgleichgewichtsquelle (Strahlung, Feuchtgradienten, etc.).

Der 2. Hauptsatz setzt dabei Grenzen: Aus Wärme bei *nahezu gleicher Temperatur* lässt sich nur mit sehr geringer maximaler Effizienz Arbeit gewinnen. [5]

Merke: kleine $\Delta T \Rightarrow$ kleine Effizienz

Wenn die Temperaturdifferenz klein ist, ist die maximale (Carnot-)Effizienz klein. Damit wird für eine gegebene elektrische Leistung ein **vergleichsweise großer Wärmestrom** benötigt. Das ist keine Schwäche eines bestimmten Materials, sondern eine Konsequenz der Thermodynamik.

1.4.2 Woher kommt die Energie, wenn die Zelle „nur herumsteht“?

Zwei typische (und in Experimenten zu prüfende) Möglichkeiten:

1. **Wärme aus der Umgebung** wird in elektrische Energie gewandelt, indem die Zelle intern einen Temperaturunterschied erzeugt/nutzt (TREC/Fluktuationsharvesting). [1, 4]

2. **Chemische Energie** wird (unbemerkt) verbraucht, z. B. durch Nebenreaktionen, Gasaufnahme/-abgabe, Elektrodenkorrosion oder irreversible Umsetzungen organischer Additive. Dann wäre das System eher eine (unvollständig erkannte) Batterie/Brennstoffzelle.

1.5 Größenordnungen: Warum ΔT so wichtig ist

Dieser Abschnitt liefert zwei kurze Übersichtsrechnungen, um ein Gefühl für die Größenordnungen zu bekommen. Die Rechnungen sind bewusst einfach gehalten; in späteren Kapiteln werden Energiebilanzen formalisiert.

1.5.1 Beispielrechnung 1.1: Carnot-Grenze bei kleiner Temperaturdifferenz

Beispiel 1.1 (Carnot): $\Delta T = 5 \text{ K}$ bei Raumtemperatur

Angenommen, eine Zelle arbeitet effektiv zwischen

$$T_{\text{amb}} = 300 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 295 \text{ K}.$$

Die maximal mögliche Wärmekraftmaschinen-Effizienz ist

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{amb}}} = 1 - \frac{295}{300} \approx 0.0167 \approx 1,7 \, \%.$$

Interpretation: Selbst ein perfektes System könnte aus diesem Temperaturhub höchstens rund 1,7 % der aufgenommenen Wärme in Arbeit umwandeln.

1.5.2 Beispielrechnung 1.2: Wärmefluss, der zu einer elektrischen Leistung passt

Beispiel 1.2: 10 mW elektrische Leistung bei 1 % Effizienz

Nehmen wir optimistisch an, ein TEC-G/TREC-System erreicht $\eta = 1 \, \%$. Für eine elektrische Leistung von

$$P_{\text{el}} = 10 \text{ mW}$$

muss dann mindestens ein Wärmestrom

$$\dot{Q}_{\text{in}} \approx \frac{P_{\text{el}}}{\eta} = \frac{0.010}{0.01} = 1 \text{ W}$$

in das System fließen.

Interpretation: Niedrige Effizienz ist nicht automatisch „schlecht“: Wenn Abwärme ohnehin vorhanden ist und die Anwendung kleine Leistungen benötigt, kann das dennoch sinnvoll sein. Gleichzeitig zeigt die Rechnung, warum gute Wärmeübergänge und Messmethoden so entscheidend sind.

1.6 Einordnung der Heiontec-Zelle im Rahmen dieses Skriptes

In den folgenden Kapiteln nutzen wir eine konkrete TEC-G-Zelle (Heiontec) als **Fallbeispiel**, um

- Aufbau und selektive Elektrodenreaktionen zu diskutieren,
- einen mechanistischen Zyklus zu formulieren,
- Energiebilanzen gegen den 2. Hauptsatz zu prüfen,

- und Messmethoden so zu beschreiben, dass Ergebnisse reproduzierbar interpretierbar sind.

Wichtig: Dieses Skript ist **keine Produktbroschüre**. Der Anspruch ist eine **physikalisch konsistente** und **experimentell prüfbare** Darstellung.

1.7 Kurzfasit

Take-aways

1. TEC-G/TREC-Systeme koppeln Wärme und elektrochemische Spannung über **Reaktionsentropien**.
2. Eine zyklische Nettoenergieabgabe ist nur möglich, wenn eine **äußere Triebkraft** (typischerweise Wärmefluss/Temperaturhub) genutzt wird.
3. Bei kleinen Temperaturdifferenzen sind die **theoretischen Effizienzgrenzen klein**: Für elektrische Leistung braucht man entsprechend Wärmestrom.
4. Daraus folgt: **Energiebilanzen und saubere Messmethoden** sind entscheidend.

Kapitel 2

Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen

Lernziel dieses Kapitels

Dieses Kapitel liefert das **physikalische Fundament** für TEC-G/TREC-Zellen:

- Warum die **Zellspannung** direkt mit der **Gibbs-Energie** verknüpft ist,
- wie die **Nernst-Gleichung** aus chemischen Potentialen folgt,
- warum der **Temperaturkoeffizient** $\partial E/\partial T$ eine **Entropiesignatur** ist,
- und welche **Wärmeeffekte** beim Entladen/Regenerieren auftreten (reversibel vs. irreversibel).

Damit sind wir später in der Lage, **mechanistische Zyklen** und **Energiebilanzen** für konkrete TEC-G/TREC-Zellen (u. a. Heiontec) sauber herzuleiten.

2.1 Zustandsgrößen, Hauptsätze und chemisches Potential

Wir betrachten eine elektrochemische Zelle als **thermodynamisches System** mit den Zustandsgrößen Temperatur T , Druck p , Stoffmengen n_i und ggf. elektrischer Ladung. Die beiden Hauptsätze in einer für uns nützlichen Form sind:

$$1. \text{ Hauptsatz: } dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

$$2. \text{ Hauptsatz (reversibel): } \delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad (2.2)$$

Dabei ist U die innere Energie, S die Entropie. In der Chemie ist es oft praktischer, mit den Potentialen **Enthalpie** H und **Gibbs-Energie** G zu arbeiten:

$$H = U + pV \quad (2.3)$$

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (2.4)$$

2.1.1 Das chemische Potential

Das **chemische Potential** μ_i beschreibt die Änderung von G mit der Stoffmenge:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (2.5)$$

Für ideale Lösungen bzw. als Startpunkt gilt:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (2.6)$$

wobei a_i die **Aktivität** ist (nicht zwingend gleich der Konzentration!).

Merke: Aktivitäten statt Konzentrationen

Sobald starke Ionenwechselwirkungen, hohe Salzkonzentrationen oder **Komplexbildung** auftreten, bestimmt die *Aktivität* a_i die Thermodynamik. In TEC-G/TREC-Systemen ist das besonders wichtig, weil Solvation und Komplexierung ΔS (und damit $\partial E/\partial T$) stark beeinflussen können. [2, 3]

2.2 Warum gilt $E = -\Delta G/(nF)$?

Die zentrale Brücke zwischen Thermodynamik und Elektrochemie lautet:

$$E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (2.7)$$

2.2.1 Herleitung über maximale nicht- pV -Arbeit

Bei konstantem T und p ist die maximal gewinnbare **nicht-expansive Arbeit** $W_{\text{nonPV,max}}$ (also alles außer $p dV$ -Arbeit) gleich der negativen Gibbs-Energieänderung:

$$W_{\text{nonPV,max}} = -\Delta G. \quad (2.8)$$

In einer galvanischen Zelle ist die relevante nicht- pV -Arbeit die **elektrische Arbeit** im äußeren Stromkreis. Pro umgesetztem Mol Reaktion werden n Elektronen übertragen, also fließt die Ladung

$$Q = nF \quad (2.9)$$

($F \approx 96\,485 \text{ C/mol}$). Die reversible elektrische Arbeit ist

$$W_{\text{el,rev}} = Q E_{\text{rev}} = nF E_{\text{rev}}. \quad (2.10)$$

Gleichsetzen liefert direkt (2.7). [5, 6]

Interpretation

EMK/Leerlaufspannung ist kein „mystischer Akkuinhalt“, sondern ein Maß dafür, wie stark eine definierte Zellreaktion bei gegebenem T und Zusammensetzung Gibbs-Energie in elektrische Arbeit umwandeln *könnte* (reversibel, ohne Verluste).

2.3 Nernst-Gleichung: Zusammensetzung \rightarrow Spannung

2.3.1 Halbzellenpotential aus chemischen Potentialen

Betrachte eine allgemeine Redox-Halbreaktion



Im Gleichgewicht gilt: die elektrochemischen Potentiale sind ausgeglichen. Für die resultierende Elektrodenpotentialgleichung erhält man

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right). \quad (2.12)$$

[6, 7]

2.3.2 Zellspannung

Für eine gesamte Zellreaktion mit Reaktionsquotient Q folgt

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q. \quad (2.13)$$

Merke: 59 mV pro Dekade bei 25 °C

Für $T = 298,15$ K gilt

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 59,16 \text{ mV}.$$

Bei einer 1-Elektron-Reaktion ($n = 1$) verschiebt ein Faktor 10 im Aktivitätsverhältnis das Potential um ≈ 59 mV.

2.3.3 Beispielrechnung 2.1: Konzentrations-/Aktivitätsänderung

Beispiel 2.1 (Nernst): Potentialverschiebung durch Aktivitätsverhältnis

Gegeben sei eine 1-Elektron-Halbreaktion ($n = 1$) bei 25 °C. Wie stark ändert sich E , wenn $\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$ von 1 auf 10 steigt?

Aus (2.12) folgt

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln(10) \approx 59,16 \text{ mV}.$$

Ergebnis: Das Potential steigt um ca. 59 mV.

2.4 Temperaturkoeffizient und Reaktionsentropie

TEC-G/TREC-Zellen leben von der Tatsache, dass sich E mit T ändert. Startpunkt ist wieder (2.7) und die thermodynamische Identität

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{a_i\}} = -S. \quad (2.14)$$

Für eine Zellreaktion folgt (bei konstanten Aktivitäten):

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p, \{a_i\}} = -\Delta S. \quad (2.15)$$

Differenziert man $E = -\Delta G/(nF)$, erhält man:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, \{a_i\}} = \frac{\Delta S}{nF}. \quad (2.16)$$

[1, 2]

2.4.1 Physikalische Bedeutung

- $\Delta S > 0 \Rightarrow \partial E / \partial T > 0$: höhere Temperatur erhöht die EMK.
- $\Delta S < 0 \Rightarrow \partial E / \partial T < 0$: höhere Temperatur senkt die EMK.

In thermogalvanischen Zellen wird häufig der **Seebeck-Koeffizient** S_e definiert als

$$S_e = \frac{\Delta E}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S}{nF}. \quad (2.17)$$

[3]

2.4.2 Beispielrechnung 2.2: ΔS aus dE/dT

Beispiel 2.2 (Entropie aus Temperaturkoeffizient)

Angenommen, ein Redoxpaar zeigt in einem relevanten Bereich einen linearen Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT} = 1,5 \text{ mV/K}$ bei $n = 1$.

Dann ist

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} = 1 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ V/K} \approx 145 \text{ J/(mol K)}.$$

Bei $T = 298 \text{ K}$ entspricht das einer reversiblen Wärmemenge

$$Q_{\text{rev}} = T \Delta S \approx 298 \text{ K} \cdot 145 \text{ J/(mol K)} \approx 43 \text{ kJ/mol}.$$

Interpretation: Wenn die Zelle unter Last schneller arbeitet, als Wärme nachfließen kann, kann eine spürbare „Selbstkühlung“ auftreten.

2.5 Wärmeeffekte in elektrochemischen Zellen

Wenn ein Strom fließt, kann eine Zelle **kalt** oder **warm** werden – je nach Vorzeichen und Größe der reversiblen und irreversiblen Beiträge.

2.5.1 Reversibel: entropische (Peltier-ähnliche) Elektrodenwärme

Im reversiblen Grenzfall ist die Wärme, die pro Zeit aufgenommen/abgegeben wird, direkt mit $\partial E/\partial T$ verknüpft:

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = I T \left(\frac{\partial E_{\text{rev}}}{\partial T} \right). \quad (2.18)$$

[6]

Wichtig: \dot{Q}_{rev} kann positiv oder negativ sein.

- $\dot{Q}_{\text{rev}} > 0$: Die Zelle **nimmt Wärme auf** (kühlt).
- $\dot{Q}_{\text{rev}} < 0$: Die Zelle **gibt Wärme ab** (heizt).

2.5.2 Irreversibel: Überspannungen und ohmsche Verluste

Reale Zellen arbeiten bei einer Klemmenspannung V , die bei Entladung typischerweise unter der reversiblen EMK liegt: $V < E_{\text{rev}}$. Die Differenz steht für Verluste (Aktivierung, Konzentration, ohmsch) und wird in Wärme umgesetzt:

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = I (E_{\text{rev}} - V) \geq 0. \quad (2.19)$$

2.5.3 Netto: wann kühlt eine Zelle?

Definieren wir die *netto* in die Zelle hinein aufgenommene Wärme als

$$\dot{Q}_{\text{cell}} = \dot{Q}_{\text{rev}} - \dot{Q}_{\text{irr}}. \quad (2.20)$$

Dann gilt:

- $\dot{Q}_{\text{cell}} > 0$: netto Wärmeaufnahme \Rightarrow **Abkühlung**,
- $\dot{Q}_{\text{cell}} < 0$: netto Wärmeabgabe \Rightarrow **Erwärmung**.

Beispiel 2.3 (Wärmebilanz im Betrieb)

Nehmen wir $I = 0,10 \text{ A}$, $T = 298 \text{ K}$, $\frac{\partial E}{\partial T} = 1,0 \text{ mV/K}$ an. Dann ist

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = IT \frac{\partial E}{\partial T} = 0,10 \cdot 298 \cdot 0,001 \approx 0,0298 \text{ W}.$$

Falls die Zelle unter Last $E_{\text{rev}} - V = 0,20 \text{ V}$ verliert, ist

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = I(E_{\text{rev}} - V) = 0,10 \cdot 0,20 = 0,020 \text{ W}.$$

Damit

$$\dot{Q}_{\text{cell}} \approx 9,8 \text{ mW} > 0 \Rightarrow \text{Zelle kühlt.}$$

2.5.4 Einordnung: Seebeck, Peltier und Thomson

- **Seebeck-Effekt** (): Temperaturdifferenz erzeugt Spannung in Festkörper-Thermoelektrika.
- **Peltier-Effekt** (): Strom über eine Kontaktstelle kann Wärme aufnehmen/abgeben. In elektrochemischen Zellen ist die reversible Elektrodenwärme (2.18) das analog wichtigste Konzept.
- **Thomson-Effekt** (): Strom in einem Leiter *mit Temperaturgradient* erzeugt/absorbiert reversible Wärme entlang des Leiters. Für elektrochemische Selbstkühlung ist er meist *nicht* der primäre Mechanismus (dominant sind Reaktionsentropie + Verluste).

2.6 Mini-Leitfaden: Welche Messung liefert welchen Parameter?

Messgröße	Liefert direkt	Typische Stolperfallen
Leerlaufspannung $E_{\text{OC}}(T)$	$\partial E / \partial T \Rightarrow \Delta S$ über (2.16)	echte Isothermie, Drift, Referenzelektroden, Aktivitätsänderungen
I-V-Kurve / Lastsprung	R_{int} , Überspannungen, Leistungsmaximum	Polarisation, Massentransport, Pseudokapazität
Temperaturverlauf $T(t)$ unter Last	Hinweise auf \dot{Q}_{cell} (2.20)	Wärmeübergang dominiert, Sensor-Offset/Trägheit
Kalorimetrie / Wärmestrom	Energiebilanz Q vs. $\int VI dt$	Kalibrierung, Wärmeverluste, Randbedingungen

Tabelle 2.1: Messgrößen und ihre physikalische Bedeutung (als Vorbereitung für Kapitel 5/6).

2.7 Kurzfazit

Take-aways

1. **Spannung ist freie Energie:** $E = -\Delta G/(nF)$ (reversibel).
2. **Zusammensetzung zählt über Aktivitäten:** Nernst (2.13).
3. **Temperaturkoeffizient ist Entropie:** $\partial E/\partial T = \Delta S/(nF)$.
4. **Kühlen/Heizen ist bilanziert:** $\dot{Q}_{\text{cell}} = \dot{Q}_{\text{rev}} - \dot{Q}_{\text{irr}}$.
5. Diese Beziehungen sind die Basis für **TEC-G/TREC-Zyklen**, Energiebilanzen und Messmethoden.

Kapitel 3

Aufbau und Chemie der Heiontec-Zelle

Lernziel dieses Kapitels

Wir beschreiben die Heiontec-Zelle als **konkretes Beispiel** einer TEC-G/TREC-Zelle:

- Welche **Bauteile** (Elektroden, Elektrolyt, Gehäuse) öffentlich beschrieben sind,
- welches **Redoxsystem** ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und H_2/H^+) zugrunde gelegt wird,
- wie **Ionenselektivität** und **Blockierung** eine definierte Zellreaktion erzwingen,
- und wie sich daraus **stöchiometrische** Beziehungen (Ladung \leftrightarrow Stoffumsatz) ableiten lassen.

Der Fokus liegt auf einer **wissenschaftlich prüfbaren** Darstellung. Wo Details proprietär sind, kennzeichnen wir das explizit.

3.1 Quellenlage und Modellgrenzen

Der im Folgenden beschriebene Aufbau und die chemische Funktionszuordnung stützen sich auf:

- das öffentlich verfügbare **Erklärungsmodell** „HFe01ST TEC-G“ von HEIONTEC/HEIONIT [8],
- die öffentliche Technologie-/Übersichtsseite von HEIONTEC [9],
- sowie allgemeine Literatur zu Eisen-Elektrolyten, H_2 -Nebenreaktionen und „Rebalancing“ in Eisen-Flow-Batterien [10, 11].

Transparenzhinweis

Einige Begriffe im Heiontec-Modell (z. B. „modifizierte Polyole“, „reduzierend eingestellt“) sind **nicht vollständig spezifiziert**. Für das Skript behandeln wir diese Komponenten daher als **funktionale Bausteine** (Komplexierung, Redox-Puffer, Proton/ H_2 -Speicher) und leiten nur das her, was aus der Thermodynamik und der veröffentlichten Stöchiometrie zwingend folgt.

3.2 Schematischer Zellaufbau

Das Erklärungsmodell beschreibt eine Zelle mit zwei Elektroden, die in einem **geschlossenen Gefäß** in einen **flüssigen Elektrolyten** eintauchen [8]:

- eine **kohlenstoffbasierte Elektrode** (C-Elektrode),
- eine **eisenbasierte Elektrode** (Fe-Elektrode, „passiviert“),
- Elektrolyt mit Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , H_2 und „modifizierten Polyolen“. [8]

3.2.1 Skizze: Komponenten und Stromfluss

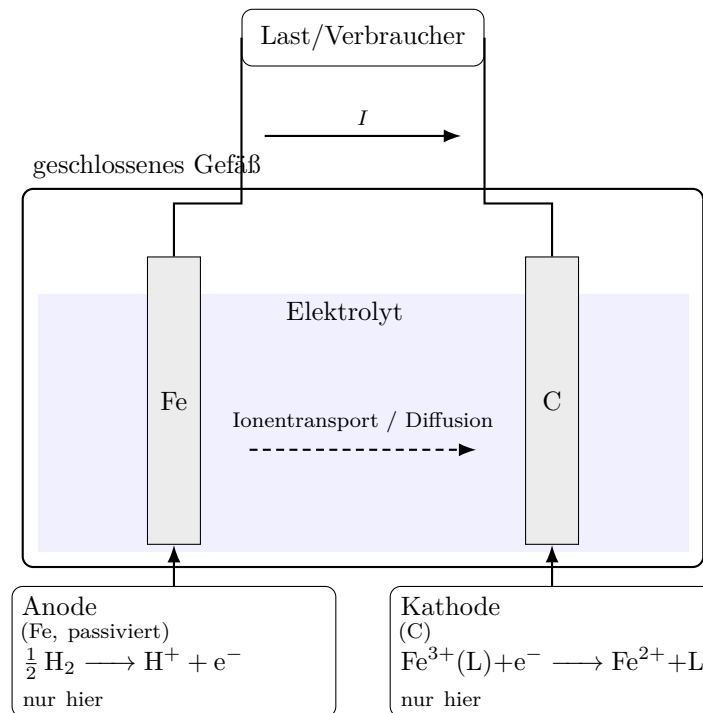


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Heiontec-Zelle gemäß veröffentlichtem Erklärungsmodell: zwei Elektroden in geschlossenem Gefäß, flüssiger Elektrolyt, äußerer Stromkreis über eine Last. Der Elektrolyt enthält Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , H_2 sowie Polyole/Komplexe. Die Selektivität („nur hier“) ist ein zentrales Designprinzip. [8]

3.3 Elektrolyt: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, H_2/H^+ und modifizierte Polyole

Das veröffentlichte Modell benennt explizit die im Elektrolyten enthaltenen Komponenten [8]:

1. **Fe^{2+} -Ionen** und **Fe^{3+} -Ionen** als Redoxpaar,
2. **H^+** und **H_2** als zweites Redoxpaar,
3. **modifizierte Polyole** (reduzierend eingestellt), die
 - Fe^{3+} komplexieren und
 - H^+/H_2 aufnehmen und abgeben können.

3.3.1 Warum ist das chemisch plausibel?

In wässrigen Eisen-Elektrolyten sind zwei Aspekte gut bekannt:

- Fe^{3+} ist in vielen pH-Bereichen hydrolyse- und ausfällungsanfällig (z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$); daher spielen Liganden/Komplexe und pH-Management eine große Rolle. [11]

- Bei negativen Potentialen ist die Wasserstoffentwicklung (HER) oft eine konkurrierende Nebenreaktion; in Eisen-Flow-Systemen wird deshalb „Rebalancing“ bzw. Re-Kombination von H_2 mit Fe^{3+} aktiv untersucht. [10, 11]

3.4 Ionenselektivität und Blockierung der Gesamtreaktion

Das Erklärungsmodell beschreibt eine **ionenselektive** Auslegung [8]:

- **Fe^{3+} -Komplexe** können **nur an der C-Elektrode** reagieren.
- **H_2/H^+** kann **nur an der Oberfläche der passivierten Fe-Elektrode** reagieren.

3.4.1 Was bedeutet „passiviert“ im Modellkontext?

Im vorliegenden Modell ist die Fe-Elektrode nicht primär „Eisen als Reaktand“, sondern wirkt als **reaktionsselektiver Ort** für die H_2/H^+ -Teilreaktion. Eine Passivschicht kann (qualitativ) drei Aufgaben erfüllen:

1. Unterdrückung direkter Fe-Korrosion/Fe-Auflösung,
2. Verhinderung eines direkten, unkontrollierten Kontakts zwischen Fe^{3+} -Komplexen und metallischer Oberfläche (Selbstentladung),
3. Bereitstellung einer definierten Grenzfläche für H_2 -Oxidation/Protonenbildung.

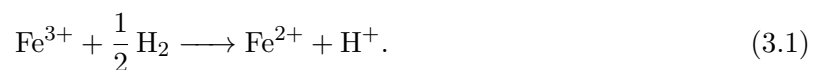
Warum ist Selektivität so wichtig?

Ohne Selektivität könnte die (thermodynamisch mögliche) Redoxreaktion $\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ *direkt* im Elektrolyten oder an beliebigen Oberflächen ablaufen. Dann gäbe es zwar Chemie, aber keinen kontrollierten Elektronenfluss durch den äußeren Stromkreis. Die zentrale Idee ist daher: **Zwingen** die Elektronen über den Verbraucher. [8]

3.5 Formales Redoxsystem und Zellreaktion

3.5.1 Gesamtreaktion (wie im Modell angegeben)

Das Erklärungsmodell nennt als „blockierte Zellreaktion“ eine aus Eisen-Flow-Batterien bekannte „Rebalancing“-Reaktion [8]:



In der Flow-Battery-Literatur wird die Re-Kombination von Wasserstoff mit Fe^{3+} ebenfalls als Kapazitäts-/SoC-Rückführung diskutiert. [10]

3.5.2 Halbreaktionen und Elektronenbilanz

Eine konsistente Zerlegung (in saurem Medium) lautet:

An der Fe-Elektrode (im Entlade-Schritt: Oxidation von Wasserstoff)



An der C-Elektrode (Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+})

Addiert man (3.2) und (3.3), ergibt sich direkt (3.1). Damit ist die Elektronenzahl pro Gesamtreaktion $n = 1$. (Vgl. Kapitel 2.)

3.5.3 Komplexierte Spezies: symbolische Schreibweise

Das Modell spricht explizit von Fe^{3+} -**Komplexen** und einem „Öffnen“ dieser Komplexe unter Entropieanstieg [8]. Ohne Kenntnis der Ligandenstruktur schreiben wir formal:



wobei L die Liganden-/Polyol-Komponente bezeichnet.

Brücke zu Kapitel 2: Entropie als Signatur

Wenn bei der Reduktion von $\text{Fe}^{3+}(\text{L})$ Liganden freigesetzt werden und die Zahl mikroskopischer Zustände im Elektrolyten steigt, ist ein positiver Beitrag zu ΔS plausibel. Über $\partial E / \partial T = \Delta S / (nF)$ (Kapitel 2) wird daraus ein **thermisch** relevantes Zellverhalten.

3.6 Stöchiometrie: Ladung \leftrightarrow Stoffumsatz

Aus $n = 1$ folgt unmittelbar (Faraday):

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{Q}{F}, \quad n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{Q}{F}, \quad n_{\text{H}^{+}} = \frac{Q}{F}, \quad n_{\text{H}_2} = \frac{Q}{2F}. \quad (3.5)$$

3.6.1 Beispielrechnung 3.1: Stoffumsatz für eine Entladung**Beispiel 3.1: 10 mA für 10 min**

Eine Zelle liefert $I = 10 \text{ mA}$ für $t = 10 \text{ min}$. Dann ist die abgegebene Ladung

$$Q = It = 0.010 \cdot (600) = 6 \text{ C}.$$

Damit:

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{6}{96485} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}, \quad n_{\text{H}_2} = \frac{6}{2 \cdot 96485} \approx 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}.$$

Als Gasvolumen (grobe Orientierung, ideale Gasannahme bei 25°C , 1 bar):

$$V_{\text{H}_2} \approx nRT/p \approx 3,1 \times 10^{-5} \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{10^5} \approx 0,77 \text{ mL}.$$

Interpretation: Schon bei kleinen Strömen können messbare Stoffumsätze auftreten ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, pH-Verschiebung, H_2 -Inventar).

3.6.2 Beispielrechnung 3.2: pH-Änderung als Plausibilitätscheck

Beispiel 3.2: pH-Shift ohne Puffer (nur zur Größenordnung)

Angenommen, das Elektrolytvolumen betrage $V = 10 \text{ mL}$ und die Zelle liefert wie in Beispiel 3.1 $Q = 6 \text{ C}$. Dann ist die erzeugte Stoffmenge an H^+

$$\Delta n_{\text{H}^+} = \frac{Q}{F} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

Ohne Puffer/Komplexbindung ergibt das eine Konzentrationsänderung

$$\Delta c_{\text{H}^+} = \frac{\Delta n}{V} \approx \frac{6,2 \times 10^{-5}}{10^{-2}} \approx 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

Das entspräche allein bereits $pH \approx -\log_{10}(6,2 \times 10^{-3}) \approx 2,21$.

Wichtig: Reale Systeme enthalten Puffer-/Komplexierungsmechanismen und Transport, die die lokale pH-Dynamik stark verändern können. Dennoch zeigt die Rechnung, warum pH-Messungen und chemische Analytik in Kapitel 6 zentral sind.

3.7 Minimalmodell für spätere Kapitel

Für mechanistische Zyklen (Kapitel 4) und Energiebilanzen (Kapitel 5) ist es hilfreich, die Zelle als System mit wenigen **Zustandsvariablen** zu schreiben. Ein einfaches (lumped) Modell kann folgende Größen enthalten:

$$\mathbf{x} = [c_{\text{Fe}^{3+}}, c_{\text{Fe}^{2+}}, c_{\text{H}^+}, n_{\text{H}_2}, \theta_L]^\top \quad (3.6)$$

wobei θ_L (symbolisch) den Bindungs-/Komplexierungszustand der Polyol-Liganden beschreibt. Dazu kommen Transport- und Relaxationszeiten (Diffusion, Durchmischung) und ein thermisches Modell für $T(t)$ bzw. den Wärmestrom zur Umgebung.

Ausblick

Im nächsten Kapitel formulieren wir aus diesen Bausteinen den **mechanistischen Zyklus**: „Schließen des Stromkreises → gerichtete Reaktion → Abkühlung → Öffnen → Durchmischung → thermisch getriebene Regeneration“. [8]

Kapitel 4

Der mechanistische TEC-G/TREC-Zyklus

Lernziel dieses Kapitels

Wir formulieren den Betrieb einer TEC-G/TREC-Zelle als **mechanistischen Zyklus**:

- Zustände (A–F) und die zugehörigen physikalisch-chemischen Prozesse,
- was beim **Schließen** bzw. **Öffnen** des Stromkreises jeweils passiert,
- warum und wann eine Zelle **abkühlt** und wie eine **Regeneration** thermodynamisch zu interpretieren ist,
- und welche **Messsignaturen** man erwarten würde, wenn das Modell zutrifft.

Als durchgängiges Fallbeispiel dient das veröffentlichte Heiontec-Erklärungsmodell. [8]

4.1 Zyklusidee in einem Satz

Eine TEC-G/TREC-Zelle nutzt eine **thermodynamisch gekoppelte** Redoxchemie: *Beim Entladen wird elektrische Arbeit abgegeben und dabei (teilweise) Wärme aufgenommen (\Rightarrow Abkühlung); im offenen Zustand nimmt die Zelle Wärme aus der Umgebung auf und stellt ihre Ausgangszusammensetzung wieder her (\Rightarrow Regeneration).* [1,8]

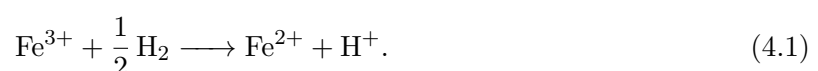
4.2 Zustände A–F: Übersicht als Tabelle

Um den Zyklus reproduzierbar zu beschreiben, zerlegen wir ihn in Zustände. Die Zustände sind **modelleigene Labels** (keine universelle Norm), orientiert am Heiontec-6-Schritte-Modell. [8]

4.3 Zyklusgrafik: A–F als Kreisprozess

4.4 Die zwei Kern-Teilreaktionen (als „Motor“ des Zyklus)

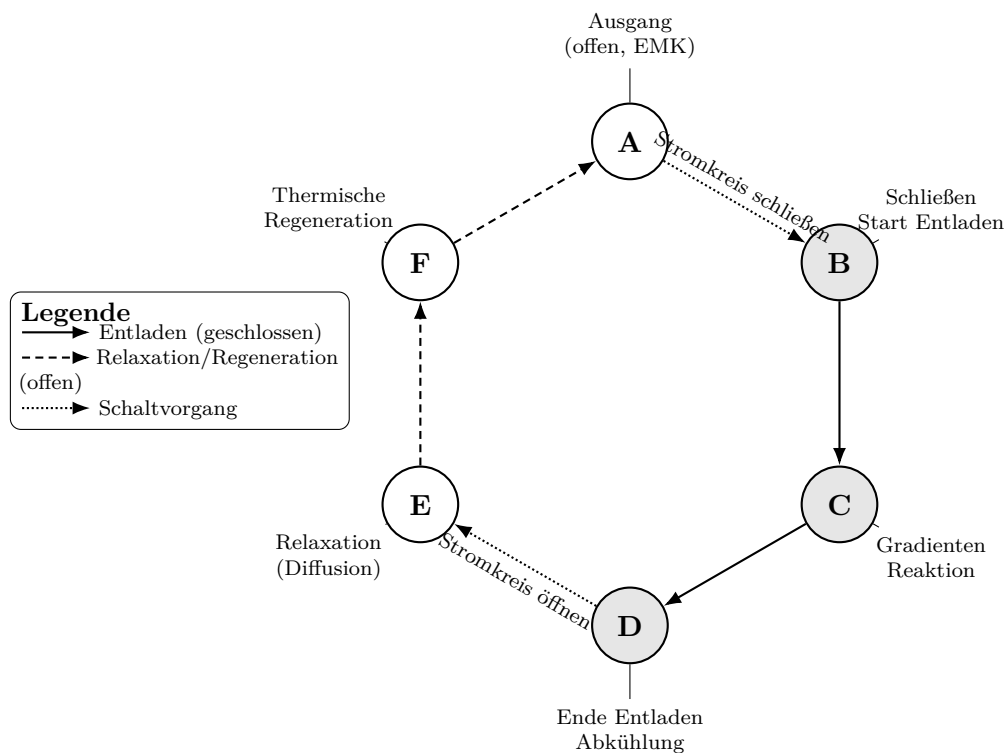
Für das Heiontec-Modell ist die formale Gesamtreaktion (Kapitel 3) [8]:



Sie wird im Entlade-Schritt durch zwei räumlich getrennte Halbprozesse realisiert:

Zustand	Schaltzustand	Physikalisch-chemische Beschreibung (kurz)
A	offen	Ausgangsverteilung der Spezies; blockierte Gesamtreaktion
B	geschlossen	Reaktion wird über getrennte Elektroden „freigeschaltet“; Stromfluss startet
C	geschlossen	Ionen-transport + pH-Gradient; Fe^{3+} -Komplexreduktion / H_2 -Oxidation laufen
D	geschlossen \rightarrow Ende	Reaktionsfähigkeit nimmt ab; Zelle kühlt; Leistungsabfall
E	offen	Relaxation: Diffusion/Migration, pH-Ausgleich, Durchmischung
F	offen	thermisch getriebene Rückbildung/Komplexierung; Annäherung an A

Tabelle 4.1: Zustandsübersicht (A–F) als Leitfaden für den mechanistischen Zyklus.

Abbildung 4.1: Zyklusdarstellung mit klarer Phasentrennung: **Entladen** bei geschlossenem Stromkreis (B–D, solide Pfeile) und **Relaxation/Regeneration** bei offenem Stromkreis (E–A, gestrichelte Pfeile). A–B bzw. D–E markieren den Schaltvorgang. [8]**Anode (Fe-Elektrode, nur H_2/H^+)****Kathode (C-Elektrode, nur $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)**

Merke: Warum „blockiert“ überhaupt?

Die Gesamtreaktion (4.1) wäre thermodynamisch auch ohne äußeren Stromkreis möglich. **Blockiert** bedeutet hier: Das System ist so gebaut (Selektivität/Passivierung/Komplexchemie), dass die Reaktion ohne äußeren Stromkreis *kinetisch oder räumlich* stark gehemmt ist. Erst beim Schließen des Stromkreises werden Elektronen über die Last verfügbar gemacht und die Reaktion „läuft geordnet“. [8]

4.5 Mechanistische Beschreibung Schritt für Schritt

Wir beschreiben nun jeden Zustand als Kombination aus:

1. **Schaltzustand** (offen/geschlossen),
2. **dominanter Chemie** (welche Spezies ändert sich wo),
3. **Transport** (Ionen, Diffusion, Durchmischung),
4. **Thermik** (Wärmeaufnahme/-abgabe, Abkühlung).

4.5.1 Zustand A: Ausgangszustand (offener Stromkreis)

Im Zustand A ist der Stromkreis offen: Es fließt kein makroskopischer Elektronenstrom. Die Zelle zeigt eine **Leerlaufspannung** (EMK), die durch die momentanen Aktivitäten von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, H^+/H_2 sowie Komplexbildungs-/Solvatationszustände bestimmt ist (vgl. Grundlagen in Kapitel 2). [6]

Modellannahme (Heiontec): Fe^{3+} liegt wesentlich als Polyol-/Ligandenkomplex vor, und die Elektroden reagieren selektiv, sodass die Gesamtreaktion ohne äußeren Elektronenpfad nur begrenzt ablaufen kann. [8]

4.5.2 A \rightarrow B: Schließen des Stromkreises (Start Entladung)

Beim Schließen des Stromkreises wird ein externer Elektronenpfad bereitgestellt. Die Halbprozesse (4.2) und (4.3) können dann gleichzeitig ablaufen:

- an der Fe-Elektrode wird H_2 oxidiert, H^+ entsteht,
- an der C-Elektrode wird Fe^{3+} reduziert,
- die Elektronen fließen durch die Last von der Fe- zur C-Elektrode.

4.5.3 Zustand B: „geordnete“ Reaktion, Stromfluss etabliert

In B setzt ein charakteristischer Anlauf ein: Die Doppelschicht lädt sich um, lokale Konzentrationsprofile bilden sich, die Klemmenspannung fällt von der Leerlaufspannung auf einen Lastwert. Das ist in nahezu allen elektrochemischen Systemen zu beobachten.

4.5.4 B \rightarrow C: Aufbau von Gradienten (pH, Redox, Komplexzustand)

Während Strom fließt, entstehen nahezu zwangsläufig Gradienten:

- nahe der Fe-Elektrode steigt lokal die H^+ -Aktivität (pH sinkt),
- nahe der C-Elektrode sinkt die Fe^{3+} -Aktivität und Fe^{2+} steigt,

- wenn Fe^{3+} komplexiert ist, kann es zu einem „Komplexöffnen“ bei der Reduktion kommen, das im Modell als Entropieanstieg beschrieben wird. [8]

Wichtige Konsequenz

Spannungs- und Temperaturverläufe sind hier eng gekoppelt: Ändern sich Aktivitäten (Nernst) und Komplexzustände, ändert sich nicht nur E , sondern häufig auch $\partial E/\partial T$, also die entropische Signatur.

4.5.5 Zustand C: Quasi-stationärer Betrieb (begrenzter Transport)

In C kann ein quasi-stationärer Entladebetrieb vorliegen: Die Reaktion läuft, aber wird zunehmend durch Transport (Diffusion/Migration) und/oder durch Erschöpfung reaktiver Spezies in der Grenzschicht limitiert.

Typische Indikatoren:

- Spannung fällt langsam (Konzentrationspolarisation),
- Temperatur driftet (Wärmeaufnahme vs. Verluste),
- Strom/Spannung reagieren empfindlich auf Durchmischung.

4.5.6 $C \rightarrow D$: Abkühlung und Reaktionsstopp (Ende der Entladephase)

Das Heiontec-Modell berichtet, dass die Zelle sich während der Entladung abkühlt und schließlich „keine Reaktion mehr möglich“ ist, bis wieder Wärme aufgenommen wurde. [8]

Thermodynamische Deutung. Wenn der reversible Wärmebeitrag (entropische Wärmeaufnahme) größer ist als die irreversiblen Verluste, ergibt sich netto eine Wärmeaufnahme und damit Abkühlung. Die Kernaussage ist nicht „Thomson“, sondern **Reaktionsentropie** und reversible Elektrodenwärme. [1, 6]

Zustand D als praktische Definition

In Messdaten erkennt man D oft daran, dass bei gleicher Last

- $V(t)$ stark abfällt (Leistungsabbruch),
- $I(t)$ bei Widerstandslast sinkt,
- und/oder $T(t)$ ein Minimum erreicht.

D ist also weniger „ein chemischer Zustand“ als ein **Betriebspunkt**, an dem eine Limitation greift.

4.5.7 $D \rightarrow E$: Stromkreis öffnen (Ende Entladung, Start Relaxation)

Sobald der Stromkreis geöffnet wird:

- bricht der Elektronenfluss ab,
- elektrochemische Gradienten beginnen sich abzubauen,
- die Klemmenspannung springt typischerweise nach oben (Rückkehr Richtung EMK).

4.5.8 Zustand E: Relaxation (Diffusion, Durchmischung, pH-Ausgleich)

Im offenen Zustand werden lokale Gradienten durch Transportprozesse reduziert: Diffusion, Migration (bei Restfeld), natürliche Konvektion. Im Heiontec-Modell wird beschrieben, dass sich H^+ und Fe^{2+} wieder gleichmäßig verteilen. [8]

Messbare Signaturen. E ist typischerweise mit einer zeitabhängigen Spannungs- und Temperaturerholung verbunden:

- $E_{OC}(t)$ nähert sich einem neuen Gleichgewichtswert,
- $T(t)$ nähert sich wieder der Umgebungstemperatur an.

4.5.9 E \rightarrow F: Thermische Rückkopplung und chemische Rückbildung

Das Heiontec-Modell beschreibt, dass im offenen Zustand die Zelle durch Aufnahme von Umgebungswärme in einen Zustand gerät, in dem Fe^{3+} -Komplexe und H_2 wieder aufgebaut werden, bis der Ausgangszustand erreicht ist. [8]

Wichtig (wissenschaftliche Einordnung). Eine solche Rückbildung muss mit dem 2. Hauptsatz konsistent sein: Wenn die Zelle nach einem Zyklus wieder im Ausgangszustand ist und Nettoarbeit abgegeben hat, muss diese Arbeit letztlich aus einer äußeren Nichtgleichgewichtsquelle stammen (z. B. Wärmefluss/Temperaturhub). [1, 5]

4.5.10 Zustand F: „bereit“ für den nächsten Entladeimpuls

In F sind die Zustandsgrößen (Aktivitäten, Komplexzustand, Temperatur) wieder nahe an A. In der Praxis ist das eine Frage von:

- Zeit (Relaxationszeit),
- Wärmeübergang (wie schnell $T \rightarrow T_{amb}$),
- und chemischer Kinetik (Komplexierung/Redox-Umsatz).

4.6 Zeitverläufe: Wie sehen $I(t)$, $V(t)$ und $T(t)$ typischerweise aus?

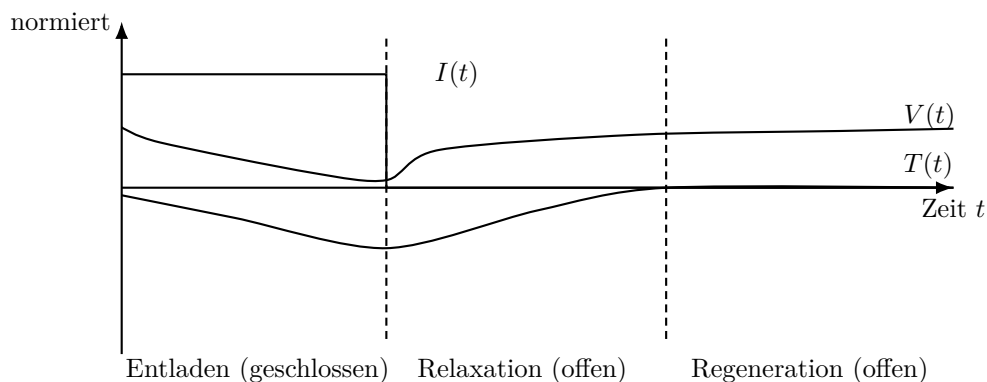


Abbildung 4.2: Schematische Zeitverläufe eines Zyklus (qualitativ): Unter Last fließt Strom, Spannung fällt; die Zelle kühlt. Im offenen Zustand erholen sich Spannung und Temperatur durch Relaxation und Wärmeaufnahme.

4.7 Beispielrechnungen: Arbeit, Wärmemenge und Temperaturhub

4.7.1 Beispiel 4.1: Elektrische Arbeit pro Entladeimpuls

Beispiel 4.1: Energie aus einem Lastimpuls

Nehmen wir einen einfachen Entladeimpuls an:

$$I = 20 \text{ mA}, \quad V \approx 0,50 \text{ V}, \quad t = 120 \text{ s}.$$

Dann ist die abgegebene elektrische Arbeit (Energie)

$$W_{\text{el}} \approx VIt = 0.50 \cdot 0.020 \cdot 120 \approx 1,2 \text{ J}.$$

Interpretation: Für kleine Demonstratorzellen sind Energiemengen im Joule-Bereich pro Zyklus leicht plausibel; ob das aus Umgebungswärme stammt oder aus chemischem Verbrauch, entscheidet die Bilanz.

4.7.2 Beispiel 4.2: Abkühlung aus Wärmeaufnahme (thermische Kapazität)

Beispiel 4.2: Wie groß kann ein Temperaturabfall sein?

Angenommen, die effektive thermische Kapazität der Zelle (Elektrolyt + Gehäuse + Elektroden) sei

$$C_{\text{th}} = 20 \text{ J/K}.$$

Wenn die Zelle während eines Entladeimpulses netto

$$Q_{\text{in}} = 1,0 \text{ J}$$

Wärme aufnehmen muss (weil der reversible Anteil dominiert), dann ergibt sich näherungsweise

$$\Delta T \approx \frac{Q_{\text{in}}}{C_{\text{th}}} = \frac{1.0}{20} = 0,05 \text{ K}.$$

Interpretation: Spürbare Temperaturänderungen (mehrere Kelvin) erfordern entweder sehr kleine C_{th} , große Wärmemengen, starke thermische Isolation oder lokale (nicht vollständig gemittelte) Temperaturspitzen. Daher ist die Sensorpositionierung in Kapitel 6 entscheidend.

4.7.3 Beispiel 4.3: Chemischer Umsatz pro Zyklus (Konsistenzcheck)

Mit $Q = It$ und $n = 1$ gilt für den Umsatz an Fe^{3+} bzw. H_2 (siehe Kapitel 3):

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{Q}{F}, \quad n_{\text{H}_2} = \frac{Q}{2F}.$$

Bei $I = 20 \text{ mA}$, $t = 120 \text{ s}$ ist $Q = 2,4 \text{ C}$ und damit

$$n_{\text{Fe}^{3+}} \approx \frac{2.4}{96485} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}, \quad n_{\text{H}_2} \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}.$$

Interpretation: Auch kleine Entladeimpulse erzeugen messbare Änderungen, die sich analytisch prüfen lassen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pH, H_2 -Inventar). [10]

4.8 Was müsste man experimentell sehen, wenn der Zyklus stimmt?

Ohne schon die vollständigen Messmethoden (Kapitel 6) vorwegzunehmen, lassen sich aus dem Zyklusmodell konkrete **Vorhersagen** ableiten:

1. **Korrelation Strom \leftrightarrow Abkühlung:** Temperaturminimum sollte in der Entladephase auftreten und mit dem integrierten Strom (Ladung) skalieren, zumindest in einem Bereich ohne starke Nebenreaktionen.
2. **Relaxationssignaturen:** Nach Lastabschaltung sollte $E_{OC}(t)$ eine zeitliche Erholung zeigen (Gradientenabbau).
3. **Chemische Bilanzierbarkeit:** Fe^{3+}/Fe^{2+} und pH sollten sich entsprechend der Faraday-Stöchiometrie bewegen — oder Abweichungen müssen durch Nebenreaktionen erklärt werden.
4. **Wärme-/Energiebilanz:** Über viele Zyklen muss gelten: Nettoarbeit kann nicht ohne Netto-Wärmeffluss/Temperaturhub oder Stoffverbrauch entstehen. Ein isothermer Test ist daher besonders aussagekräftig. [1, 5]

Pragmatischer Hinweis

Wenn ein Zyklus „zu gut“ aussieht (viel elektrische Energie, kaum messbarer Wärmeffluss, kaum chemischer Umsatz), ist das ein **Alarmzeichen**: Entweder fehlen Messpfade (Artefakte), oder es existiert eine nicht erkannte Energiequelle (z. B. Nebenreaktionen, Gas-/Feuchteausaustausch, Korrosion).

4.9 Kurzfazit

Take-aways

1. Der Zyklus lässt sich als Abfolge A–F beschreiben: **Entladen** (geschlossen) und **Relaxation/Regeneration** (offen).
2. Die treibende Chemie ist (modellhaft) Fe^{3+}/Fe^{2+} gekoppelt an H_2/H^+ , räumlich getrennt durch Elektrodenselektivität. [8]
3. Abkühlung ist thermodynamisch plausibel über **entropische, reversible Wärmeaufnahme** — nicht primär über den Thomson-Effekt.
4. Der Zyklus macht überprüfbare Vorhersagen: $I(t)$, $V(t)$, $T(t)$ und die chemische Bilanz müssen zusammenpassen.

Kapitel 5

Energiebilanzen, Wirkungsgrade und Grenzen

Lernziel dieses Kapitels

In diesem Kapitel bauen wir das **Werkzeugset** auf, um Aussagen über TEC-G/TREC-Zellen *hart* zu überprüfen:

- **Energie- und Entropiebilanzen** für Entladen, Regeneration und zyklischen Betrieb,
- sinnvolle Definitionen von **Wirkungsgrad** und **Leistungsdichte**,
- thermodynamische **Grenzen** (2. Hauptsatz, Carnot/Exergie),
- sowie einfache **Abschätzungen**, die zeigen, welche Wärmeströme für beobachtete Leistungen nötig sind.

Ziel ist nicht „rechnen um des Rechnens willen“, sondern ein **Prüfrahmen**, der Messungen (Kapitel 6) interpretierbar macht. [1, 2, 5]

5.1 Was muss in eine Bilanz hinein? (Systemgrenzen)

Bevor man Gleichungen schreibt, muss man klar sagen, **was** das System ist. Für eine Zelle gibt es zwei übliche Systemgrenzen:

1. **Zelle als geschlossenes System:** Elektrolyt, Elektroden, Gehäuse, interne Gasphase. Es gibt *keinen* Stoffaustausch nach außen (keine Gase, keine Flüssigkeiten). Energie kann als Wärme und elektrische Arbeit die Grenze passieren.
2. **Zelle als offenes System:** Falls z. B. Gas nach außen entweicht, Wasser verdunstet, oder Reaktanden von außen zugeführt werden, existiert zusätzlich **chemischer Energiefluss** über Stoffströme.

Warum das wichtig ist

Viele scheinbar „überraschende“ Ergebnisse verschwinden, sobald man feststellt, dass das System in Wahrheit offen war (z. B. H₂-Austritt, O₂-Eintrag, Feuchteänderungen), oder dass sich Elektroden irreversibel verändern (Korrosion, Nebenreaktionen).

Im Heiontec-Erklärungsmodell wird ein **geschlossenes** Gefäß beschrieben. [8] Daher ist der geschlossene-Bilanzfall eine zentrale Prüfannahme.

5.2 1. Hauptsatz für Entladung: $\Delta H = Q - W_{\text{el}}$

Wir betrachten eine Entladereaktion bei konstantem Druck. Dann gilt für die Zelle (geschlossenes System, keine Wellen-/Schaftarbeit):

$$\Delta H = Q - W_{\text{el,out}}, \quad (5.1)$$

wobei

- Q die **Wärme** ist, die *in die Zelle hinein* fließt (positiv: Wärmeaufnahme),
- $W_{\text{el,out}}$ die **elektrische Arbeit**, die die Zelle *nach außen abgibt* (positiv bei Entladung).

Aus (5.1) folgt:

$$Q = \Delta H + W_{\text{el,out}}. \quad (5.2)$$

5.2.1 Reversibler Grenzfall

Im reversiblen Fall ist $W_{\text{el,out,rev}} = -\Delta G$ (Kapitel 2) [5, 6] und damit:

$$Q_{\text{rev}} = \Delta H - \Delta G = T\Delta S. \quad (5.3)$$

Das ist der zentrale Punkt für TEC-G/TREC: Wenn $\Delta S > 0$, ist $Q_{\text{rev}} > 0$, die Zelle muss Wärme aufnehmen, und kann dabei **kühlen**, wenn der Wärmenachfluss begrenzt ist.

5.3 Reversibel vs. irreversibel: Wärmeaufnahme, Wärmeabgabe, Verluste

In realen Zellen gilt während Entladung typischerweise $V < E_{\text{rev}}$. Die Differenz entsteht durch

- Aktivierungsüberspannung,
- Konzentrations-/Transportüberspannung,
- ohmsche Verluste ($I^2 R$).

5.3.1 Bernardi-Gleichung (praktische Wärmeformel)

Eine sehr verbreitete Wärmebilanzform in der Batterietechnik ist die sogenannte **Bernardi-Gleichung**. [6, 12] Mit unseren Vorzeichen (Entladung: $I > 0$, Wärmeabgabe an Umgebung positiv) lautet sie:

$$\dot{Q}_{\text{gen}} = I(E_{\text{rev}} - V) - IT \left(\frac{\partial E_{\text{rev}}}{\partial T} \right), \quad (5.4)$$

wobei \dot{Q}_{gen} die **Wärmeleistung** ist, die *netto als Wärme in die Umgebung geht* (positiv: Heizen, negativ: Kühlen).

Interpretation.

- $I(E_{\text{rev}} - V)$ ist **irreversibel** (Verlustleistung): sie wird immer in Wärme umgewandelt.
- Der Term $-IT(\partial E_{\text{rev}}/\partial T)$ ist **reversibel-entropisch**: er kann positiv oder negativ sein und ist der Schlüssel für thermo-elektrochemische Effekte.

Wenn $\dot{Q}_{\text{gen}} < 0$, kühlt die Zelle netto (sie nimmt Wärme aus der Umgebung auf).

Brücke zu Kapitel 2: gleiche Physik, andere Schreibweise

Kapitel 2 hat den Netto-Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{env} \rightarrow \text{cell}}$ betrachtet. Beide Darstellungen sind äquivalent:

$$\dot{Q}_{\text{env} \rightarrow \text{cell}} = -\dot{Q}_{\text{gen}} = IT \left(\frac{\partial E_{\text{rev}}}{\partial T} \right) - I(E_{\text{rev}} - V).$$

5.3.2 Beispiel 5.1: Kühlen oder Heizen?

Beispiel 5.1: \dot{Q}_{gen} aus Messgrößen abschätzen

Angenommen, bei 25 °C misst man:

$$I = 50 \text{ mA}, \quad E_{\text{rev}} = 0,80 \text{ V}, \quad V = 0,65 \text{ V}, \quad \frac{\partial E_{\text{rev}}}{\partial T} = 1,0 \text{ mV/K}.$$

Dann:

$$I(E_{\text{rev}} - V) = 0,05 \cdot (0,15) = 7,5 \text{ mW},$$

$$IT \frac{\partial E}{\partial T} = 0,05 \cdot 298 \cdot 0,001 \approx 14,9 \text{ mW}.$$

Somit:

$$\dot{Q}_{\text{gen}} \approx 7,5 - 14,9 = -7,4 \text{ mW}.$$

Ergebnis: Die Zelle kühlt netto mit ca. 7 mW (sofern Wärmeübergang das zulässt).

5.4 2. Hauptsatz: Warum ein Kreisprozess nicht „gratis“ sein kann

Der 2. Hauptsatz in Clausius-Form lautet:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (5.5)$$

Für einen **kreisförmigen** Prozess (Zelle kehrt in den Ausgangszustand zurück) bedeutet das: Man kann nicht beliebig Wärme aus *einem* Wärmereservoir in Arbeit verwandeln.

5.4.1 Kelvin-Planck-Statement (alltagsnah)

Eine Wärmekraftmaschine, die **nur** mit einem einzigen Wärmereservoir wechselwirkt, kann in einem Zyklus nicht ausschließlich Arbeit nach außen abgeben. Es muss mindestens ein zweites Temperaturniveau oder eine andere Nichtgleichgewichtsquelle geben. [5]

Konsequenz für TEC-G/TREC

Wenn eine Zelle zyklisch netto elektrische Energie liefert, muss in der Bilanz mindestens eine der folgenden Größen *extern* eine Rolle spielen:

- ein **Wärmefluss zwischen zwei effektiven Temperaturen** (klassisch: T_{hot} und T_{cold}),
- oder ein **Stofffluss/chemischer Verbrauch** (z. B. Nebenreaktionen),
- oder eine andere externe Nichtgleichgewichtsquelle (Strahlung, Feuchte, Druck, usw.).

Die Messmethoden in Kapitel 6 sind so gewählt, dass man diese Möglichkeiten voneinander trennen kann.

5.5 Wirkungsgrade: Welche Definition ist sinnvoll?

Es gibt nicht „den“ Wirkungsgrad, sondern mehrere sinnvolle Definitionen, abhängig davon, ob der Betrieb **gradientgetrieben** (thermogalvanisch) oder **zyklisch** (TREC) ist.

5.5.1 Gradientbetrieb (stationär, thermogalvanisch/TEC-G)

Wenn eine Zelle zwischen einem heißen und einem kalten Ende betrieben wird, ist eine typische Definition:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{P_{\text{el}}}{\dot{Q}_{\text{in}}}, \quad (5.6)$$

wobei \dot{Q}_{in} der Wärmestrom ist, der am heißen Ende in die Zelle geht. In der Praxis ist \dot{Q}_{in} schwer zu bestimmen, weil Wärme auch **parasitär** durch Wärmeleitung am Gehäuse oder über Elektroden/Zuleitungen fließt. [2]

5.5.2 Zyklusbetrieb (TREC)

Für einen Zyklus ist die natürliche Definition:

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{W_{\text{el,net}}}{Q_{\text{in,cycle}}}, \quad (5.7)$$

wobei $Q_{\text{in,cycle}}$ die Wärmemenge ist, die in den Zyklus *auf hohem Temperaturniveau* hinein muss (typischerweise in einem Heizschritt).

5.5.3 Exergieeffizienz (2.-Hauptsatz-Effizienz)

Wenn die Wärmequelle nahe Umgebungstemperatur liegt, ist Exergie besonders aussagekräftig. Für eine Wärmemenge Q aus einer Quelle bei T in eine Umgebung T_0 ist die Exergie

$$B_Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right). \quad (5.8)$$

Damit:

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{W_{\text{el,net}}}{B_{Q,\text{in}}}. \quad (5.9)$$

Warum Exergie bei ΔT klein ist

Bei kleinen Temperaturdifferenzen ist $1 - T_0/T \approx \Delta T/T$ klein. Das heißt: Selbst große Wärmeströme enthalten nur wenig „nutzbare“ Arbeit.

5.6 Carnot-Grenze und Größenordnung von Wärmeströmen

Für eine ideale Wärmekraftmaschine zwischen T_{hot} und T_{cold} gilt:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}}. \quad (5.10)$$

5.6.1 Beispiel 5.2: Mindestwärmestrom für eine beobachtete Leistung

Beispiel 5.2: 10 mW aus $\Delta T = 5 \text{ K}$

Nehmen wir $T_{\text{hot}} = 300 \text{ K}$, $T_{\text{cold}} = 295 \text{ K} \Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} \approx 1,7 \%$. Um eine elektrische Leistung von $P_{\text{el}} = 10 \text{ mW}$ zu erzeugen, müsste der Wärmestrom mindestens sein:

$$\dot{Q}_{\text{in}} \geq \frac{P_{\text{el}}}{\eta_{\text{Carnot}}} \approx \frac{0.010}{0.0167} \approx 0,60 \text{ W}.$$

Interpretation: Bei sehr kleinen ΔT sind \dot{Q} im Watt-Bereich schnell plausibel, selbst wenn die elektrische Leistung nur im mW-Bereich liegt.

5.7 Thermische Bottlenecks: Wärmewiderstand und Zeitkonstante

Ein extrem praktischer Parameter ist der effektive Wärmewiderstand R_{th} zwischen Zelle und Umgebung:

$$\dot{Q} \approx \frac{\Delta T}{R_{\text{th}}}. \quad (5.11)$$

Die zugehörige thermische Zeitkonstante ist

$$\tau = R_{\text{th}} C_{\text{th}}, \quad (5.12)$$

wobei C_{th} die thermische Kapazität der Zelle ist.

5.7.1 Beispiel 5.3: Obergrenze der Leistung aus Wärmeübergang

Beispiel 5.3: $\Delta T = 3 \text{ K}$, $R_{\text{th}} = 5 \text{ K/W}$

Aus (5.11) folgt:

$$\dot{Q}_{\text{max}} \approx \frac{3}{5} = 0,6 \text{ W}.$$

Bei $\eta = 1 \%$ wären das höchstens

$$P_{\text{el,max}} \approx \eta \dot{Q}_{\text{max}} = 6 \text{ mW}.$$

Interpretation: Selbst wenn die Elektrochemie „mitspielen“ würde, kann die **Thermik** die Leistung begrenzen.

5.8 Elektrische Bottlenecks: Innenwiderstand und Leistungsmaximum

Neben der Thermik begrenzt auch die elektrische Seite die Leistung. Für eine einfache Thevenin-Näherung mit Leerlaufspannung E_{OC} und Innenwiderstand R_{int} gilt:

$$P(R_L) = \frac{E_{\text{OC}}^2 R_L}{(R_{\text{int}} + R_L)^2}. \quad (5.13)$$

Das Maximum liegt bei $R_L = R_{\text{int}}$:

$$P_{\text{max}} = \frac{E_{\text{OC}}^2}{4R_{\text{int}}}. \quad (5.14)$$

5.8.1 Beispiel 5.4: Leistungsmaximum aus E_{OC} und R_{int}

Beispiel 5.4: 0,8 V und 20 Ω

Mit $E_{\text{OC}} = 0,8 \text{ V}$ und $R_{\text{int}} = 20 \Omega$:

$$P_{\text{max}} = \frac{0,8^2}{4 \cdot 20} = \frac{0,64}{80} \approx 8 \text{ mW}.$$

Interpretation: Elektrische und thermische Grenzen müssen gleichzeitig erfüllt sein.

5.9 Energieflussbild (Sankey-ähnlich, qualitativ)

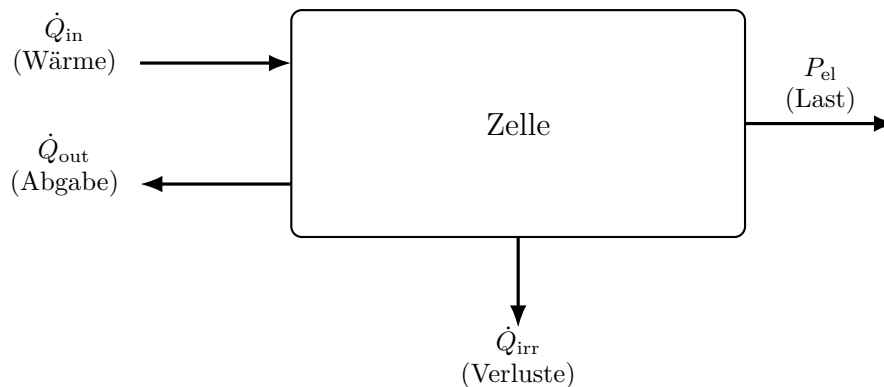


Abbildung 5.1: Qualitatives Energieflussbild: elektrische Leistung P_{el} entsteht aus einer Kombination aus reversibler Wärmeaufnahme/-abgabe und irreversiblen Verlusten. Ob die Zelle kühlt oder heizt, entscheidet die Bilanz (5.4).

5.10 Einordnung: Was bedeutet das für die Heiontec-Zelle?

Das Heiontec-Erklärungsmodell beschreibt:

- eine Entladephase mit Stromabgabe und Abkühlung,
- gefolgt von einer Regeneration im offenen Zustand durch Aufnahme von Umgebungswärme. [8]

Physikalische Kernaussage dieses Kapitels. Wenn eine solche Zelle über viele Zyklen **Nettoarbeit** liefert und zum Ausgangszustand zurückkehrt, dann muss in der Gesamtbilanz klar erkennbar sein:

1. **wo** die Wärme in den Prozess hineinfließt (Temperaturniveau, Wärmestrom),
2. **wo** Wärme wieder abgegeben wird (zweites Temperaturniveau oder andere Kopplung),
3. und ob zusätzlich **chemischer Verbrauch** (Nebenreaktionen, Korrosion, organische Oxidation) stattfindet.

Genau deshalb sind in Kapitel 6 Kalorimetrie und chemische Analytik keine „Nice-to-haves“, sondern zwingend, wenn man TEC-G/TREC-Ansprüche wissenschaftlich belastbar machen will.

5.11 Kurzfasit

Take-aways

1. Für Entladung gilt: $Q = \Delta H + W_{\text{el,out}}$; reversibel folgt $Q_{\text{rev}} = T\Delta S$.
2. Reale Wärmeleistung wird durch (5.4) beschrieben: Verluste heizen, entropische Beiträge können kühlen.
3. Der 2. Hauptsatz erzwingt: Nettoarbeit im Kreisprozess braucht mindestens zwei effektive Temperaturniveaus oder einen externen chemischen/stofflichen Fluss.
4. Leistung wird oft durch **Thermik** (R_{th}, τ) und **Elektrik** ($R_{\text{int}}, P_{\text{max}}$) begrenzt.

Kapitel 6

Messmethoden, Validierung und typische Artefakte

Lernziel dieses Kapitels

Dieses Kapitel macht aus „spannenden Kurven“ belastbare Wissenschaft. Wir zeigen, wie man TEC-G/TREC-Zellen so misst, dass man am Ende eine klare Antwort auf die Frage hat: *Woher kommt die Energie?*

- **Elektrisch:** $E(t)$, $I(t)$, $P(t)$, Innenwiderstand, Impedanz.
- **Thermisch:** $T(t)$, Wärmestrom, Wärmeübergang, kalorimetrische Energiebilanz.
- **Chemisch:** $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pH, H_2 -Inventar, organische Nebenprodukte.
- **Validierung:** Kontrollen, Systemgrenzen, Unsicherheit, typische Fehlinterpretationen.

Viele Methoden sind Standard in der Elektrochemie/Batterieforschung. [6, 7, 13]

6.1 Messphilosophie: Drei Bilanzen oder es war keine Wissenschaft

Eine TEC-G/TREC-Zelle ist ein **gekoppeltes** System aus Chemie, Elektrik und Thermik. Wer nur Spannung und Strom misst, kann leicht falsche Schlüsse ziehen. Für eine harte Aussage braucht man mindestens:

1. **Elektrische Bilanz:** $W_{\text{el}} = \int V I dt$,
2. **Thermische Bilanz:** Wärmestrom / Kalorimetrie (vgl. Bernardi-Gleichung, Kapitel 5) [12],
3. **Chemische Bilanz:** Abgleich von Faraday-Umsatz mit Analytik (Fe, pH, H_2 , Nebenprodukte).

Goldene Regel

Wenn eine Messkampagne nicht sagt, ob das System **chemisch**, **thermisch** oder durch **Artefakte** gespeist wurde, dann war sie im Kern eine Demonstration — keine Validierung.

6.2 Elektrische Messungen

6.2.1 Grundausrüstung und Verdrahtung

Für reproduzierbare Messungen sind oft nicht „bessere Zellen“, sondern „bessere Kabel“ der Gamechanger.

Empfehlungen.

- **4-Leiter-Messung (Kelvin)** für Spannung, wenn Ströme im mA-Bereich oder höher fließen.
- Strommessung über **Shunt** (kalibriert) oder Präzisionsammeter.
- Einheitliche Bezugspunkte (Sternmasse), Vermeidung von Masseschleifen.
- Temperaturgradienten entlang der Leitungen minimieren (Seebeck-Artefakte).

6.2.2 Leerlaufspannung $E_{OC}(t)$ und Drift

Leerlaufmessungen sind wichtig, weil sie die thermodynamische **EMK** erfassen (Kapitel 2). Aber: E_{OC} driftet oft, weil:

- sich Konzentrationsprofile abbauen,
- Gasphase/Elektrolyt relaxieren,
- Elektrodenoberflächen sich umorganisieren,
- Temperatur nicht stabil ist.

Praxis-Tipp: So misst man $E_{OC}(T)$ sauber

1. Zelle in temperaturstabiler Umgebung (Thermostat/Temperierbad).
2. Nach jedem Temperaturstep lange genug warten: τ aus thermischem Zeitkonstantenmodell (Kapitel 5).
3. Nur dann E_{OC} notieren, wenn $|dE/dt|$ und $|dT/dt|$ unter definierter Schwelle liegen.

6.2.3 I–V-Kennlinien und Leistungsmaximum

Eine I–V-Kennlinie ist schnell gemessen, aber leicht falsch interpretiert. Für TEC-G/TREC-Zellen ist wichtig:

- Kennlinie ist oft **zeitabhängig** (Chemie/Temperatur ändert sich während der Messung).
- Daher besser: **stufenweiser Lastplan** mit festem Halteintervall und Logging von $V(t)$, $I(t)$, $T(t)$.
- Ein echtes P_{\max} erfordert, dass die Zelle in diesem Zustand **quasi-stationär** ist.

6.2.4 Puls- und Relaxationsmessungen

Ein sehr mächtiges Experiment:

1. kurzer Lastpuls (1 s bis 60 s),
2. danach Leerlauf und Beobachtung der Spannungsrückkehr $E_{OC}(t)$.

Interpretation (grob):

- schnelle Erholung (ms–s): Doppelschicht, ohmisch,
- mittlere Zeiten (s–min): Konzentrationspolarisation, Diffusion,
- lange Zeiten (min–h): chemische Rückbildung, Komplexierung, Gasgleichgewicht.

6.2.5 Impedanzspektroskopie (EIS)

EIS trennt Prozesse nach Zeitskalen. Man misst die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ über Frequenz:

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)}.$$

Typische Zuordnung (vereinfachend) [7, 13]:

- hoher f : ohmischer Elektrolyt-/Kontaktwiderstand R_Ω ,
- mittlerer f : Ladungstransferwiderstand R_{ct} und Doppelschichtkapazität C_{dl} ,
- niedriger f : Diffusion (Warburg), Massentransport, chemische Relaxation.

Wichtig: EIS ist kein „Knopf drücken“-Tool

EIS ist extrem informativ, aber nur, wenn:

- das System während der Messung **stationär** ist,
- das Anregungssignal klein genug ist (Linearität),
- und man geeignete Äquivalentschaltungen/Modelle nutzt.

Für TEC-G/TREC-Zellen ist EIS besonders interessant, um zu sehen, ob eine beobachtete Energieabgabe eher von **kapazitiven Effekten** oder von **faradaischen Reaktionen** kommt.

6.3 Elektrische Auswertung: Leistung und Energie aus Messdaten

6.3.1 Diskrete Integration

Messgeräte liefern diskrete Samples V_k , I_k mit Zeitabständen Δt_k . Die elektrische Energie ist dann:

$$W_{el} \approx \sum_{k=1}^N V_k I_k \Delta t_k. \quad (6.1)$$

Beispiel 6.1: Energie aus einer Logdatei

Angenommen, über $N = 600$ Samples wurde mit $\Delta t = 1$ s geloggt. Wenn im Mittel $V = 0,55$ V und $I = 12$ mA anliegen, dann:

$$W \approx VIN\Delta t = 0.55 \cdot 0.012 \cdot 600 \approx 3,96 \text{ J.}$$

Merke: Das ist die Grundlage jeder Energiebilanz — ohne diese Zahl sind Diskussionen über „Effizienz“ sinnlos.

6.4 Thermische Messungen

6.4.1 Sensorik: Was misst man wirklich?

Temperaturmessung ist tückisch, weil Zellen räumlich inhomogen sein können. Wichtige Punkte:

- Sensorposition: Oberfläche vs. Elektrolyt vs. Elektrodenanschluss.
- Thermischer Kontakt: Klebung/Pressung, Wärmeleitpaste, Isolationsfehler.
- Sensorträgheit: Zeitkonstante des Sensors kann die Dynamik verschleifen.

6.4.2 Thermischer Abgleich: R_{th} und C_{th}

Ein sehr nützliches Minimalmodell ist ein 1-Pol-System:

$$C_{\text{th}} \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{\text{in}}(t) - \frac{T - T_{\text{amb}}}{R_{\text{th}}}.$$

Im Leerlauf ($\dot{Q}_{\text{in}} = 0$) ergibt sich eine exponentielle Annäherung:

$$T(t) - T_{\text{amb}} = (T_0 - T_{\text{amb}})e^{-t/\tau}, \quad \tau = R_{\text{th}}C_{\text{th}}.$$

Beispiel 6.2: τ aus Abklingkurve bestimmen

Wenn $T(t) - T_{\text{amb}}$ nach 120 s auf $1/e$ des Startwerts gefallen ist, dann ist $\tau \approx 120$ s. Mit einem bekannten C_{th} kann man R_{th} bestimmen — oder umgekehrt.

6.4.3 Kalorimetrie

Für eine harte Aussage ist **isotherme Kalorimetrie** ideal: Man hält die Zelltemperatur konstant und misst den Wärmestrom, der zur Isothermie nötig ist. Dann ist die Wärmebilanz direkt.

In Verbindung mit der Bernardi-Gleichung [12] kann man prüfen:

- stimmt die entropische Wärme mit $\partial E/\partial T$ überein?
- sind Verluste konsistent mit $E_{\text{rev}} - V$?
- gibt es zusätzliche Wärmequellen (Nebenreaktionen)?

6.5 Chemische Analytik

6.5.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: Spektrophotometrie (Ferrozine/Phenanthrolin)

Fe^{2+} lässt sich in wässrigen Proben sehr empfindlich photometrisch bestimmen, z. B. mit **Ferrozine** (Komplex mit starker Absorption). [14] Für Fe^{3+} bestimmt man entweder:

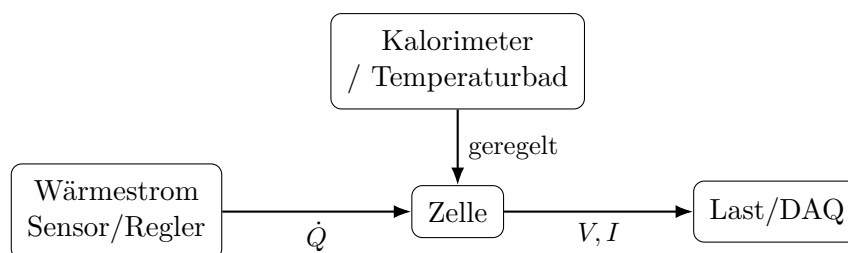


Abbildung 6.1: Prinzip einer kalorimetrischen Messung: Wärmefluss \dot{Q} und elektrische Größen V, I werden gleichzeitig erfasst.

- direkt (wenn passende Methode/Komplexierung vorliegt), oder
- **Gesamteisen** nach Reduktion von $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ und Differenzbildung.

Beispiel 6.3: Faraday-Umsatz vs. Analytik

Wenn im Entladeimpuls $Q = 6 \text{ C}$ übertragen wurden, ist der theoretische Umsatz $\Delta n_{\text{Fe}^{3+}} = Q/F \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ (Kapitel 3). Mit einer Volumenprobe $V = 10 \text{ mL}$ entspricht das $\Delta c \approx 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Eine Photometrie sollte diese Größenordnung sehen — sonst stimmt entweder das Modell nicht, oder es laufen Nebenreaktionen/Komplexeffekte, die die Messung verfälschen.

6.5.2 pH und Protonenbilanz

pH ist in solchen Zellen **nicht nur** ein „Nebenparameter“, sondern Teil der Stöchiometrie (H^+ entsteht/verschwindet, vgl. Kapitel 3). Praktische Hinweise:

- pH-Elektroden können bei hoher Ionenstärke / organischen Komponenten drifteten.
- Temperaturkompensation aktivieren und **Kalibrierung** vor/nach Messreihe dokumentieren.
- Am besten: pH als **Trend** und in Kombination mit Fe-Analytik interpretieren.

6.5.3 H_2 -Inventar: Druck, Volumen, GC

Wenn die Zelle geschlossen ist, kann man H_2 indirekt über Druckänderungen bestimmen. Mit idealer Gasnäherung:

$$n_{\text{gas}} = \frac{pV}{RT}. \quad (6.2)$$

Beispiel 6.4: H_2 aus Druckanstieg (geschlossenes Gefäß)

Angenommen, eine Gasphase mit $V = 50 \text{ mL}$ steigt um $\Delta p = 20 \text{ mbar}$ bei $T = 298 \text{ K}$. Dann ist

$$\Delta n = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{2000 \cdot 50 \times 10^{-6}}{8.314 \cdot 298} \approx 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}.$$

Das entspricht einem H_2 -Volumen von ca. 1 mL (bei 1 bar , RT).

Für hohe Genauigkeit: Gaschromatographie (GC) oder Massenspektrometrie.

6.5.4 Organische Komponenten: Was passiert mit den Polyolen?

Wenn Polyole „reduzierend eingestellt“ sind, muss man prüfen, ob sie über Zyklen chemisch stabil bleiben oder oxidieren. Geeignete Methoden:

- HPLC (Trennung/Quantifizierung),

- NMR (Struktur),
- GC-MS (flüchtige/derivatisierte Produkte).

Das ist besonders wichtig, um **chemischen Energieverbrauch** von **thermischer Energieernte** zu unterscheiden.

6.6 Kontroll- und Validierungsexperimente (Checkliste)

6.6.1 Mindestset an Kontrollen

1. **Dummy-Zelle:** rein ohmscher Widerstand gleicher Bauform im selben Messaufbau (prüft Thermoelektrik der Verkabelung und DAQ-Artefakte).
2. **Blank-Elektrolyt:** ohne Fe-Redox (prüft Kapazität/Elektrodenartefakte).
3. **Isothermer Betrieb:** Zelle im Bad/Calorimeter, $\Delta T \approx 0$ (prüft, ob Nettoenergie ohne Temperaturhub entsteht).
4. **Gasdicht vs. bewusst entlüftet:** prüft Rolle von H_2 -Inventar und Stoffaustausch.
5. **O_2 -Einfluss:** Messung in Luft vs. inert (N_2/Ar), weil Sauerstoff Redoxchemie beeinflussen kann.

6.6.2 Messprotokoll (minimal, aber belastbar)

Protokoll-Template (minimal)

1. **Zell-ID,** Aufbau, Elektrolyt-Volumen, Elektrodenflächen, Seriennummern Sensorik.
2. **Startzustand:** T , pH, Fe^{2+}/Fe^{3+} , Gasdruck, OCV.
3. **Lastprofil:** definiert (Widerstand/CC/CP), Dauer, Samplingrate.
4. **Logging:** $V(t)$, $I(t)$, $T(t)$ (mehrere Positionen), ggf. $\dot{Q}(t)$, Gasdruck.
5. **Endzustand:** wieder pH, Fe-Analytik, Gasdruck, Sichtprüfung Elektroden.
6. **Bilanz:** W_{el} aus (6.1), chemische Umsätze, Wärme (wenn vorhanden).

6.7 Typische Artefakte und wie man sie entlarvt

6.7.1 Pseudokapazität und Doppelschicht als „Energiequelle“

Viele Zellen können kurzfristig Energie liefern, weil:

- die Doppelschicht geladen ist,
- adsorbierte Spezies umlagern,
- Oberflächenredox in sehr kleinen Mengen abläuft.

Das kann „batterieartig“ aussehen, ist aber oft **nicht zyklisch regenerativ**. Puls- und Relaxationsmessungen sowie EIS helfen bei der Trennung. [13]

6.7.2 Thermoelektrische Spannungen in Leitungen

Wenn Sensorleitungen Temperaturgradienten sehen, entsteht eine parasitäre Thermospannung (Seebeck-Effekt) im μV – mV -Bereich. Bei TEC-G/TREC-Zellen (wo mV wichtig sind) kann das fatal sein.

Gegenmaßnahmen:

- symmetrische Verdrahtung, isotherme Klemmen,
- gleiche Metalle / minimierte Thermoelemente,
- Dummy-Zelle als Kontrolle.

6.7.3 Leckströme und Messgeräteeingänge

Bei hohen Innenwiderständen können selbst DMM-Eingangsströme oder feuchte Isolatoren Leckpfade bilden.

Gegenmaßnahmen:

- Eingangsimpedanz dokumentieren, ggf. Elektrometer nutzen,
- Isolation trocken halten, Guarding,
- Messung gegen Kurzschluss-/Offen-Kontrolle.

6.7.4 Chemische Artefakte: Korrosion und Nebenreaktionen

Wenn Elektroden korrodieren oder organische Additive oxidiert werden, liefert das echte Energie, aber nicht aus „Umgebungswärme“. Genau deshalb braucht man chemische Bilanzierung (Fe-Analytik, organische Analytik, Elektrodeninspektion).

6.8 Unsicherheit und Fehlerfortpflanzung (kurz, aber nützlich)

Ein Ergebnis ohne Unsicherheit ist schwer einzuordnen. Für Produkte wie $P = VI$ ist eine grobe (unkorrelierte) Fehlerfortpflanzung:

$$\left(\frac{\sigma_P}{P}\right)^2 \approx \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2.$$

Für die Energieintegration (6.1) kommen zusätzlich Sampling- und Driftfehler dazu. Als Einstieg ist Literatur zur Fehleranalyse hilfreich. [15]

6.9 Kurzfazit

Take-aways

1. Ohne **elektrische** + **thermische** + **chemische** Bilanz ist TEC-G/TREC nicht valide.
2. 4-Leiter-Messung, definierte Lastprofile und saubere Integration sind Pflicht.
3. Kalorimetrie + Bernardi-Gleichung liefern einen direkten Test für „kühlt/heizt“ und für Nebenreaktionen.
4. Fe-Analytik (z. B. Ferrozine) und H_2 -Monitoring koppeln Messdaten an Stöchiometrie.
5. Artefakte (Thermospannungen, Kapazität, Leckströme) sind häufig und müssen aktiv ausgeschlossen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Abdollahipour and H. Sayyaadi, “A review of thermally regenerative electrochemical systems for power generation and refrigeration applications,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 187, p. 116576, 2021.
- [2] M. F. Dupont, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives,” *Chemical Communications*, vol. 53, no. 47, pp. 6288–6302, 2017.
- [3] J. Duan, G. Feng, B. Yu, J. Li, M. Chen, P. Yang, J. Feng, K. Liu, and J. Zhou, “Aqueous thermogalvanic cells with a high seebeck coefficient for low-grade heat harvest,” *Nature Communications*, vol. 9, p. 5146, 2018.
- [4] C. Heubner, T. Liebmann, M. Schneider, and A. Michaelis, “Intercalation electrochemistry for thermoelectric energy harvesting from temperature fluctuations,” *Chemical Communications*, vol. 58, pp. 1203–1206, 2022.
- [5] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [6] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [7] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004.
- [8] HEIONIT GmbH (HEIONTEC), “Erklärungsmodell HFe01ST TEC-G,” <https://www.heiontec.com/uploads/h5jfG6QE/20251120-HEIONTEC-Erklaerungsmodell.pdf>, Nov. 2025, accessed: 2026-01-28.
- [9] HEIONTEC, “TEC-G Zellen Innovation (Technologie-Seite),” <https://www.heiontec.com/technologie>, 2025, accessed: 2026-01-28.
- [10] S. M. Selverston, R. F. Savinell, and J. S. Wainright, “In-tank hydrogen-ferric ion recombination,” *Journal of Power Sources*, vol. 324, pp. 674–678, Aug. 2016.
- [11] C. He, Y. Zhang, S. Zhang, X. Peng, J. Noack, M. Skyllas-Kazacos, L. Wang, and B. Luo, “Aqueous iron-based redox flow batteries for large-scale energy storage,” *National Science Review*, vol. 12, no. 7, p. nwaf218, Jul. 2025.
- [12] D. Bernardi, E. Pawlikowski, and J. Newman, “A general energy balance for battery systems,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, no. 1, pp. 5–12, 1985.
- [13] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.
- [14] L. L. Stookey, “Ferrozine—a new spectrophotometric reagent for iron,” *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 7, pp. 779–781, 1970.

- [15] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2nd ed. Sausalito, CA: University Science Books, 1997.

Index

- Abkühlung, 22
- Abwärme, 1
- Aktivität, 8
- Analytik, 38
- Artefakt, 35, 40

- Batterie, 2
- Brennstoffzelle, 2

- Carnot-Effizienz, 3, 27
- chemisches Potential, 8
- Clausius-Ungleichung, 29

- Datenanalyse, 37
- Doppelschicht, 37
- Drift, 36

- Eisen(II), 14, 21, 38
- Eisen(III), 14, 21, 38
- Elektrische Arbeit, 28
- Elektrode, 13
- Elektrolyt, 13
- Elektronenzahl, 16
- EMK, 21
- Energiebilanz, 24, 27, 35
- Enthalpie, 7, 28
- Entladung, 21
- Erster Hauptsatz, 28
- Exergie, 27
- Exergieeffizienz, 30

- Faraday-Gesetz, 16, 24
- Faraday-Konstante, 8
- Fehlerfortpflanzung, 41

- Gasdruck, 39
- Gasphase, 38
- GC, 39
- Gehäuse, 13
- Gibbs-Energie, 7, 8

- Halbreaktion, 15, 19
- HEIONIT GmbH, 13
- HEIONTEC, 13
- Heiontec-Zelle, 4, 13, 32

- I-V-Kennlinie, 36
- Impedanzspektroskopie, 35, 37
- Innenwiderstand, 28, 31, 36
- Ionenselektivität, 15
- Irreversibilität, 28
- Isotherm, 38

- Kalorimetrie, 35, 38
- Kelvin-Planck, 29
- Komplexbildung, 8
- Komplexierung, 14
- Kontrollversuch, 40
- Kontrollvolumen, 27
- Konzentrationspolarisation, 21
- Korrosion, 41
- Kreisprozess, 19

- Lastprofil, 23, 36
- Leckstrom, 40
- Leerlauf, 21
- Leerlaufspannung, 36
- Leistungsdichte, 4
- Leistungsmaximum, 31, 36

- Messmethode, 11, 35
- Messprotokoll, 40
- Modell, 13

- Nernst-Gleichung, 8
- Niedertemperaturwärme, 1

- Passivierung, 15
- Peltier-Effekt, 10, 11
- Perpetuum mobile, 2, 29
- pH-Wert, 17, 21, 35
- Polyole, 14, 39
- proprietär, 13

- Reaktionsentropie, 9
- Rebalancing, 15, 19

- Redoxsystem, 15
- Regeneration, 23
- Relaxation, 22, 37

- Sankey-Diagramm, 32
- Seebeck-Effekt, 2, 10, 11
- Seebeck-Koeffizient, 1
- Selbstkühlung, 19, 29
- Stöchiometrie, 16
- Stoffbilanz, 35
- Systemgrenze, 27

- TEC-G, iii, 1, 19
- Temperaturkoeffizient, 1, 9
- Temperatursensor, 38
- Thermischer Wirkungsgrad, 30
- Thermisches Modell, 38
- Thermodynamik, 7
- Thermoelektrik, 2
- Thermoelektrische Spannung, 40
- Thermogalvanische Zelle, 1
- Thomson-Effekt, 10, 11
- TREC, iii, 1, 19

- Überspannung, 28
- Unsicherheit, 41

- Validierung, 25, 32, 35

- Wärmebilanz, 24
- Wärmeeffekt, 10
- Wärmekapazität, 24
- Wärmewiderstand, 31, 38
- Warburg-Impedanz, 37
- Wasserstoff, 14, 38
- Wasserstoffoxidation, 20
- Wirkungsgrad, 4, 27
- Wärmebilanz, 35
- Wärmestrom, 31, 38

- Zeitkonstante, 31, 38
- Zeitverlauf, 23
- Zellspannung, 8
- Zustand A, 19
- Zustand B, 19
- Zustand C, 19
- Zustand D, 19
- Zustand E, 19
- Zustand F, 19
- Zustandsgröße, 7
- Zustandsvariable, 17
- Zweiter Hauptsatz, 2, 27
- Zyklus, 19
- Zyklusdiagramm, 19