(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/041209 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: H01M 10/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04109

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. November 2002 (01.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 53 395.0	1. November 2001 (01.11.2001)	DE
101 54 204.6	7. November 2001 (07.11.2001)	DE
102 31 837.9	12. Juli 2002 (12.07.2002)	DE
102 43 623.1	19. September 2002 (19.09.2002)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **MIR-CHEM GMBH** [DE/DE]; Mary-Astell-Strasse 10, 28359 Bremen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PLATH, Peter, Jörg** [DE/DE]; Daverden-Tegelhoff 10, 27229 Langwedel (DE). **BUHLERT, Magnus** [DE/DE]; Ottostrasse 10, 28201 Bremen (DE). **HASS, Ernst-Christoph** [DE/DE]; Hauptstrasse 2, 14554 Seddiner See (DE). **SYDOW, Uwe** [DE/DE]; Osterdeich 95, 28205 Bremen (DE).

(74) Anwalt: **BITTNER, Thomas, L.**; Boehmert & Boehmert, Meinekestrasse 26, 10719 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR THE TEMPORALLY AND SPATIALLY DEPENDENT MEASURING OF AN OPERATING PARAMETER OF AN ELECTROCHEMICAL CELL

(54) **Bezeichnung:** VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM RAUM- UND ZEITAUFGELÖSTEN MESSEN EINES BETRIEBSPARAMETERS EINER ELEKTROCHEMISCHEN ZELLE

(57) **Abstract:** The invention relates to a device and a method for the temporally and spatially dependent measuring of at least one operating parameter of an electrochemical cell, in which several electrodes are provided. An electrolyte solution is located in a space formed between the several electrodes. One or several measuring probes are positioned at different points in the space between the electrodes, for measuring the state of the electrochemical cell and said probes are connected to a measuring device for carrying out the temporally and spatially dependent measurement.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung und ein Verfahren zum raum- und zeitaufgelösten Messen mindestens eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle. In der elektrochemischen Zelle sind mehrere Elektroden vorgesehen. In einem Raum zwischen den mehreren Elektroden ist eine Elektrolytlösung angeordnet. Zum Messen des Zustands der elektrochemischen Zelle werden eine oder mehrere Messsonden in verschiedenen Raumpunkten des Raums zwischen den Elektroden angeordnet und zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung mit einer Messeinrichtung verbunden.

WO 03/041209 A2

Vorrichtung und Verfahren zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet elektrochemischer Zellen.

In elektrochemischen Zellen können verschiedene Reaktionen ablaufen. Hierzu gehören beispielsweise die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie, das galvanische Abscheiden von Metallen und Redox-Reaktionen. Eine elektrochemische Zelle umfaßt typischerweise wenigstens zwei Elektroden, die in einer Elektrolytlösung angeordnet sind. Zu den elektrochemischen Zellen gehören zum Beispiel die galvanischen Elemente, beispielsweise galvanische Primärelemente, die nach Ablauf einer chemischen Reaktion zu Energieumwandlung nicht wiederverwendet können, Sekundärelemente bzw. Akkumulatoren, die wiederaufladbar sind, und Brennstoffzellen. Der Begriff elektrochemische Zelle in der hier verwendeten Bedeutung umfaßt neben elektrochemischen Zellen zum Abscheiden und Auflösen von Metallen und zum Durchführen von Redox-Reaktionen auch sämtliche Arten der verschiedenen galvanischen Elemente.

Um Informationen über die in der elektrochemischen Zelle ablaufenden Prozesse zu erhalten und auf der Basis dieser Informationen die ablaufenden Prozesse zu steuern oder zu regeln, ist es notwendig, geeignete Meßverfahren und -vorrichtungen zur Verfügung zu stellen. Im Zusammenhang mit einem Akkumulator sind beispielsweise Informationen über den gegenwärtigen Ladezustand des Akkumulators von Interesse. Dieses ist von größter Bedeutung beim Betreiben von Geräten mit Hilfe von Akkumulatoren, da ein Abfall der mit Hilfe des Akkumulators zur Verfügung gestellten Spannung zu einem Ausfall des Geräts führen kann. Handelt es sich bei dem Gerät um eine tragbare Datenverarbeitungsanlage, beispielsweise einen Laptop, so kann der plötzliche Ausfall des Geräts aufgrund des zu niedrigen Ladezustands des Akkumulators zu einem Datenverlust führen. Informationen über den Ladezustand eines Akkumulators sind aber auch bei anderen Anwendungen von wesentlicher Bedeutung. Beispielsweise ist es wünschenswert, fortdauernd den Ladezustand einer Autobatterie zu prüfen, um rechtzeitig ein Nachladen oder einen Austausch der Autobatterie zu veranlassen oder um sicherheitsrelevante Systeme mit der Autobatterie betreiben zu können.

Im Zusammenhang mit Blei-Akkumulatoren ist es bekannt, daß die Kapazität eines solchen Akkumulators wesentlich von der Entladestromstärke J abhängt. Dieses wurde bereits 1897 von W. Peukert gezeigt und mit Hilfe eines empirischen Gesetzes beschrieben:

$$J^n \cdot t = \text{const.}$$

Im Laufe der Zeit sind verschiedene Erweiterungen dieses empirischen Gesetzes vorgeschlagen worden, um beispielsweise die Temperaturabhängigkeit der Prozesse in dem Blei-Akkumulator und die Dicke der Bleiplatten in dem Akkumulator zu berücksichtigen. Beispielsweise beruht eine aus dem US-Patent 5,656,919 bekannte Vorrichtung zum Aufzeichnen und zum Anzeigen des Ladezustands eines Akkumulators auf dem sogenannten Peukert-Effekt. Hierbei wird der von dem Blei-Akkumulator entnommene Strom mit einem Strommeßgerät gemessen und in einem Datenspeicher abgelegt. Um mit Hilfe des empirischen Gesetzes den Ladezustand des Blei-Akkumulators zu bestimmen, müssen Konstanten der empirischen Peukert-Gleichung vorher experimentell bestimmt werden. Bei dem bekannten Verfahren werden Messungen lediglich an den Klemmen des Blei-Akkumulators bzw. im äußeren Stromkreis ausgeführt, so daß beispielsweise eine Kapazitätsverringerung des Blei-Akkumulators aufgrund einer bei üblichen Betriebsbedingungen oftmals zu beobachtenden Säureschichtung nicht festgestellt werden kann. Die Kapazitätsverringerung hängt von der individuellen „Geschichte" einzelner Zellen des Blei-Akkumulators ab und kann deshalb nicht mit Hilfe empirisch ermittelter Konstanten beschrieben werden.

Es ist deshalb notwendig, Informationen über die tatsächliche elektrochemische Situation auf den plattenförmigen Elektroden des Blei-Akkumulators zu berücksichtigen. Die Arbeiten von Bode und Euler „Autoradiographische Untersuchung der Stromverteilung auf Platten von Blei-Akkumulatoren - I, II, III", Elektrochim. Acta 11(1966)1211-1234 widmen sich diesem Problem. Die Autoren benutzen mit ^{35}S bzw. mit ^{75}Se markierte Schwefelsäure als Elektrolytlösung. Die Stromdichteverteilung auf den Elektroden des Akkumulators nach spezifischen Belastungen konnte auf diese Weise mittels „Umkopierens" der plattenförmigen Elektroden auf einen Röntgenfilm sichtbar gemacht werden. Die Untersuchungen zeigen, daß zum Beginn und kurz vor dem Ende der Lebensdauer des Blei-Akkumulators kleinflächige, fast punktförmige Singularitäten der Sulfatverteilung an den positiven Elektrodenplatten zu beobachten sind. Während des größeren Teils der Lebensdauer des Blei-Akkumulators ist die Verteilung der Aktivität dagegen großflächig. Die auf den negativen Elektroden beobachteten Details waren bei den bekannten Untersuchungen diffus und weniger stark ausgeprägt als auf

den positiven Elektroden. Während sich die Stromverteilung auf den negativen Elektroden einebnet, werden die meisten Details auf den positiven Elektroden während des Zyklenbetriebs des Blei-Akkumulators stärker. Im allgemeinen gehen die Veränderungen auf den negativen Elektroden langsamer vor sich als auf den positiven Elektroden. Es besteht somit ein Bedarf für eine verbesserte Messung von Betriebsparametern in dem Blei-Akkumulator sowie anderen elektrochemischen Zellen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Vorrichtung und ein Verfahren zum raum- und zeitaufgelösten Messen wenigstens eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle anzugeben, welche(s) eine zuverlässige Diagnose und/oder Prognose des Zustands der elektrochemischen Zelle während der verschiedenen Phasen ihrer Lebensdauer ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung nach dem unabhängigen Anspruch 1, eine Vorrichtung nach dem unabhängigen Anspruch 4, ein Verfahren nach dem unabhängigen Anspruch 21 sowie ein Verfahren nach dem unabhängigen Anspruch 24 gelöst.

Nach einem Aspekt der Erfindung werden zum raum- und zeitaufgelösten Messen wenigstens eines Betriebsparameters der elektrochemischen Zelle mehrere Meßsonden in verschiedenen Raumpunkten eines Raums zwischen den Elektroden der elektrochemischen Zelle angeordnet und zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung zumindest eines Meßparameteres mit einer Meßeinrichtung verbunden. In der elektrochemischen Zelle sind üblicherweise mehrere Elektroden vorgesehen. In dem Raum zwischen den Elektroden ist eine Elektrolytlösung angeordnet. Um den lokalen Zustand in auswählbaren Bereichen des Inneren der elektrochemischen Zelle prüfen zu können, werden die mehreren Meßsonden in verschiedenen Abschnitten des Raums zwischen den Elektroden angeordnet und jeweilige Meßwerte erfaßt. Im Vergleich zum Stand der Technik, bei dem lediglich Messungen an den Klemmen bzw. im äußeren Stromkreis eines Akkumulators ausgeführt werden, erlaubt die Anordnung der mehreren Meßsonden in dem Raum zwischen den Elektroden eine detaillierte Analyse des jeweiligen lokalen Zustands in einem oder mehreren Bereichen der elektrochemischen Zelle.

Nach einem anderen Aspekt der Erfindung wird in einem Raumpunkt des Raumes zwischen den mehreren Elektroden der elektrochemischen Zelle eine Meßsonde angeordnet, so daß die Meßsonde zwischen einer positiven und einer negativen Elektrode der mehreren Elektroden angeordnet ist. Zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung wenigstens eines Meßparameters, welcher Rückschlüsse auf einen Betriebsparameter in einem lokalen Bereich der elektrochemischen Zelle zuläßt, wird die Meßsonde mit einer Meßeinrichtung verbunden.

Die Meßeinrichtung ist an einen Meßkreis mit einer Schalteinrichtung gekoppelt, um die Meßeinrichtung und die Meßsonde im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit Hilfe der Schalteinrichtung mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode elektrisch zu verbinden. Auf diese Weise kann mit Hilfe einer Meßsonde zu einem Zeitpunkt der Messung ein Meßwert bestimmt werden, welcher Informationen über die elektrochemischen Verhältnisse bezüglich der positiven Elektrode gibt. Zu einem anderen Zeitpunkt der raum- und zeitaufgelösten Messung, nach dem Umschalten der Schalteinrichtung, kann ein Meßwert erfaßt werden, der Informationen hinsichtlich der elektrochemischen Verhältnisse bezüglich der negativen Elektrode zur Verfügung stellt. Die Messung kann mittels nur einer einzigen Meßsonde ausgeführt werden.

Mit Hilfe des ständigen Umschaltens der Meßsonde kann das dynamische Verhalten der elektrochemischen Zelle analysiert werden, da nach dem Umschalten jeweils ein gewisser Zeitraum vergeht, bis sich hinsichtlich der Messung zu der negativen oder der positiven Elektrode ein stationärer (lokaler) Zustand eingestellt hat. Ein weiterer Vorteil des beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß das fortdauernde Umpolen der Meßsonde verhindert, daß die Meßsonde in der Elektrolytlösung zerstört wird. Zumindest wird der Prozeß, der zu einem elektrochemischen Elektrolytangriff auf die Meßsonde führt, verlangsamt.

Beide alternativ beschriebenen Vorgehensweisen zum Erfassen eines oder mehrerer Betriebsparameter in lokalen Bereichen der elektrochemischen Zelle dienen zum Sammeln von Meßwertinformation über den Zustand in lokalen Bereichen zwischen den Elektroden der elektrochemischen Zelle. Mit Hilfe einer Meßwerterfassung über einen Meßzeitraum kann das Zeitverhalten studiert werden. Im Vergleich zum Stand der Technik können auf diese Art und Weise exakte Informationen über den lokalen Zustand der elektrochemischen Zelle in den verschiedenen Bereichen gewonnen werden, in denen die in der elektrochemischen Zelle ablaufenden Reaktionen stattfinden. Die so gewonnenen Meßwertinformationen können ausgewertet werden, um den Alterungszustand der elektrochemischen Zelle, die Effizienz der Energieumwandlung in der elektrochemischen Zelle oder andere charakteristische Eigenschaften der elektrochemischen Zelle zu bestimmen und gegebenenfalls als Ausgangsinformation für eine Diagnose und/oder eine Prognose sowie eine Steuerung und eine Regelung der elektrochemischen Zelle verwendet zu werden.

Das zeitliche Verhalten lokaler Zustände bzw. lokaler Situationen im Inneren der elektrochemischen Zelle kann vom Verhalten des Gesamtzustands der elektrochemischen Zelle signifi-

kant abweichen. Die mit Hilfe einer oder mehrerer Meßsonden gewonnenen Informationen über den Zustand der elektrochemischen Zelle in lokalen Bereichen können deshalb sehr viel früher Aussagen über die zukünftige Entwicklung der elektrochemischen Zelle liefern als das bei Messungen von integralen Meßwerten an Klemmen der elektrochemischen Zelle oder im äußeren Stromkreis der elektrochemischen Zelle möglich ist. Die Messung lokaler Situationen im Inneren der elektrochemischen Zelle ist deshalb im Gegensatz zu Messungen an den Klemmen oder im äußeren Stromkreis dazu geeignet, eine Prognose über die weitere Entwicklung der elektrochemischen Zelle zu stellen, was beispielsweise eine frühzeitige Erkennung des Lebensendes der elektrochemischen Zelle umfassen kann.

Eine zweckmäßige Weiterbildung der Erfindung im Zusammenhang mit der Vorrichtung, bei der mehrere Meßsonden in verschiedenen Raumpunkten des Raums zwischen den Elektroden angeordnet sind, kann vorsehen, daß die mehreren Elektroden stapelartig angeordnet sind, so daß von jeweils zwei der mehreren Elektroden Stapelelemente gebildet sind, und zumindest ein Teil der mehreren Meßsonden in verschiedenen der mehreren Stapelelemente angeordnet ist. Auf diese Weise können mit Hilfe der mehreren Meßsonden Meßwerte in unterschiedlichen Bereichen des Stapels der Elektroden erfaßt werden.

Es kann auch vorgesehen sein, daß zumindest ein Teil der mehreren Meßsonden in einem der mehreren Stapelelemente angeordnet ist, um verschiedene örtliche Bereiche des Stapelelements im Detail zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit der Vorrichtung, bei der eine Meßsonde während des Ausführens einer Messung mehrmals mit einer positiven und mehrmals mit einer negativen Elektrode verbunden wird, kann eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vorsehen, daß in einem anderen Raumpunkt des Raums zwischen den mehreren Elektroden mindestens eine weitere Meßsonde vorgesehen ist, so daß in dem Raum zwischen den mehreren Elektroden mehrere Meßsonden angeordnet sind. Dieses hat den Vorteil, daß in verschiedenen Raumpunkten innerhalb der elektrochemischen Zelle Meßwerte erfaßt werden können, so daß eine gleichzeitige Verfolgung mehrerer lokaler Situationen im Inneren der elektrochemischen Zelle ermöglicht ist, um die Komplexität des Zustandsverhaltens der elektrochemischen Zelle umfassender und detaillierter untersuchen zu können.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, daß die mindestens eine weitere Meßsonde zwischen der positiven und der negativen Elektrode der mehreren Elektroden angeordnet ist und daß die mindestens eine weitere Meßsonde zum Ausführen der raum- und

zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit der Meßeinrichtung und dem Meßkreis mit der Schalteinrichtung verbunden ist, um die Meßeinrichtung und die mindestens eine weitere Meßsonde im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit Hilfe der Schalteinrichtung mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode zu verbinden. Auf diese Weise können mehrere Meßsonden mit Hilfe der Schalteinrichtung umgeschalten werden, um zu einem Zeitpunkt der Messung einen Meßparameter zu erfassen, der sich auf die positive Elektrode bezieht, und zu einem anderen Zeitpunkt der Messung einen Meßparameter zu erfassen, der sich auf die negative Elektrode bezieht.

Eine gleichzeitige Messung von Meßparametern, die sich auf die positive Elektrode beziehen, und von Meßparametern, die sich auf die negative Elektrode beziehen, ist bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung dadurch ermöglicht, daß die Meßsonde zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit einer weiteren Meßeinrichtung in einem weiteren, von dem Meßkreis galvanisch getrennten Meßkreis mit einer weiteren Schalteinrichtung verbunden wird, um die Meßsonde mit Hilfe der weiteren Schalteinrichtung und der Schalteinrichtung im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mehrmals mit der positiven und der negativen Elektrode gleichzeitig elektrisch zu verbinden.

Vorteilhaft kann bei einer Ausführungsform der Erfindung vorgesehen sein, daß die Schalteinrichtung und/oder die weitere Schalteinrichtung mit einer jeweiligen Ansteuereinrichtung zum Erzeugen eines zeitlich veränderlichen Ansteuersignals und zum Beaufschlagen der Schalteinrichtung und/oder der weiteren Schalteinrichtung mit dem zeitlich veränderlichen Ansteuersignal verbunden sind, um ein automatisches Umschalten der Schalteinrichtung und/oder der weiteren Schalteinrichtung in Abhängigkeit von dem zeitlich veränderlichen Ansteuersignal zu bewirken. Auf diese Weise kann das Umschalten mit Hilfe der Schalteinrichtung und/oder der weiteren Schalteinrichtung nach einem beliebigen vorgegebenen Muster automatisch ausgeführt werden.

Eine für die raumaufgelöste Messung optimierte Vorrichtung ist bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dadurch geschaffen, daß die mehreren Meßsonden in verschiedenen Höhenbereichen in dem Raum angeordnet sind. Auf diese Weise können Meßparameter in verschiedenen Schichten der elektrochemischen Zelle gemessen werden. Belastet man beispielsweise die Elektrodenplatten eines vorgeladenen Akkumulators, so sinkt der abgegebene Strom mit der Zeit, und ebenso sinkt auch die Klemmspannung. Eine zeitliche Zunahme

eines Potentials an den in verschiedenen Höhen angeordneten Meßsonden folgt jedoch unterschiedlichen Funktionsverläufen. Das Potential einer Meßsonde, die in einem oberen Bereich des Akkumulators angeordnet ist, steigt wesentlich stärker an als das Potential einer Meßsonde, die in einem unteren Bereich des Akkumulators positioniert ist. Der unterschiedliche Funktionsverlauf beruht auf der Änderung des pH-Wertes der Elektrolytlösung infolge der Bildung von Wasser während der Belastung des Akkumulators gemäß der chemischen Gleichung für den Gesamtprozeß an den Plattenelektroden des Akkumulators:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \leftrightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + \text{Energie(elektrischer Strom)}$$

Hierdurch wird die schwefelsaure Elektrolytlösung verdünnt. Die verdünnte Lösung weist jedoch ein geringeres spezifisches Gewicht auf und steigt deshalb in der nicht oder nur in geringem Umfang bewegten Elektrolytlösung nach oben. Auf diese Weise kommt es zu einer Schichtung mit unterschiedlichem Schwefelsäuregehalt, wodurch sich unterschiedliche Potentiale bilden, so daß das Leistungsvermögen des Akkumulators sich in Abhängigkeit von der Höhenposition in der Elektrolytlösung unterscheidet. Derartige Potentialunterschiede können mit Hilfe der vorgeschlagenen Anordnung der Meßsonden gemessen werden. Aus ihnen ist eine Diagnose und Prognose über den Ladezustand der Batterie möglich.

Grundsätzlich können die Meßsonden in Abhängigkeit vom Anwendungsfall in der elektrochemischen Zelle zwischen den Elektroden in beliebigen Positionen relativ zueinander und relativ zu den Elektroden angeordnet werden, um in dem jeweiligen Anwendungsfall Meßwerte für die gewünschten Meßparameter zu erfassen.

Bei einer zweckmäßigen Weiterbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß eine oder alle Meßsonden als eine Potentialmeßsonde ausgebildet sind. Dieses kann beispielsweise mit Hilfe einer Metallelektrode, einer Metalloxidelektrode, welche beispielsweise pH-sensitiv ist, einem leitfähigen Kunststoff, einer Mikro-Referenzelektrode (zum Beispiel Ag/AgCl) erreicht werden.

Zur Anpassung der Meßsonden an die jeweilige Meßaufgabe kann weiterhin vorgesehen sein, daß alle oder eine Meßsonde als eine Leitfähigkeitsmeßsonde, eine Induktionsmeßsonde, beispielsweise eine Spule, eine Impedanzmeßsonde oder eine Temperaturmeßsonde, beispielsweise ein Thermoelement, ausgeführt sind.

Um die mit Hilfe der Meßsonden erfaßten Meßwerte möglichst begrenzten Raumbereichen des Raums zwischen den Elektroden in der elektrochemischen Zelle zuordnen zu können, kann bei einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung vorgesehen sein, daß eine oder alle Meßsonden eine im wesentlichen punktförmige Meßspitze aufweisen. Hierdurch wird die Messung mit Hilfe der Meßsonde auf einen möglichst beschränkten Raumbereich zwischen den Elektroden begrenzt.

Zur Anpassung der Meßsonden an die verschiedenen Arten elektrochemischer Zellen und an unterschiedliche Meßaufgaben im Rahmen der raum- und zeitaufgelösten Messung kann vorgesehen sein, daß eine oder alle Meßsonden als eine Haber-Luggin-Kappilare, als ein isolierendes Flachband mit hierin angeordneten Leiterbahnen aus einem elektrisch leitenden Material oder mit Hilfe eines Metalldrahts mit einer Ummantelung außerhalb einer Metallspitze gebildet sind, wobei die Ummantelung aus einem elektrolytbeständigen Material ist. Im Fall des Metalldrahts verhindert die Ummantelung aus dem elektrolytbeständigen Material einen elektrolytischen Angriff auf die Meßsonde, wenn diese in der Elektrolytlösung der elektrochemischen Zelle zum Messen angeordnet ist.

Um die Meßspitze einerseits vor einer mechanischen Beschädigung zu schützen und andererseits einen notwendigen Kontakt mit der Elektrolytlösung zu gewährleisten, sieht eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor, daß der Metalldraht im Bereich der Meßspitze von einem elektrolydurchlässigen Material umgeben ist.

Ein widerstandsfähiger Schutz der Meßspitze ist bei einer zweckmäßigen Fortbildung der Erfindung dadurch erreicht, daß das elektrolytdurchlässige Material ein Kunststoff mit Elektrolytkanälen ist.

Ein Kurzschluß in der elektrochemischen Zelle beim Einführen und beim Betreiben der Meßsonden ist bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zweckmäßig dadurch verhindert, daß eine oder alle Meßsonden in einer jeweiligen Separatortasche angeordnet sind. Die Separatortasche ist aus einem elektrisch isolierenden Material gebildet, um einen Kurzschlußkontakt zwischen der Meßsonde und den Elektroden der elektrochemischen Zelle zu verhindern. Außerdem besteht alternativ die Möglichkeit, daß die Meßsonden zwischen Elektroden angeordnet sind, die ihrerseits jeweils in einer Separatortasche stehen, was das Herausnehmen/Einführen der Meßsonden erleichtert.

Die in Verbindung mit abhängigen Verfahrensansprüchen genannten Weiterbildungen der Erfindung weisen die im Zusammenhang mit zugehörigen abhängigen Vorrichtungsansprüchen genannten Vorteile entsprechend auf.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigen:

Figur 1	eine schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle eines Blei-Akkumulators, in dem eine Meßsonde angeordnet ist;
Figur 2	eine schematische Darstellung einer Meßsonde;
Figuren 3A, 3B	Systeme mit mehreren elektrochemischen Zellen in Draufsicht;
Figur 4	einen Plattenstapel einer elektrochemischen Zelle in Draufsicht;
Figuren 5A-5D	schematische Darstellungen für verschiedene Anordnungen von Meßsonden in einer elektrochemischen Zelle;
Figur 6	eine schematische Darstellung einer Anordnung zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters in einem oder mehreren lokalen Bereichen einer elektrochemischen Zelle;
Figur 7	eine schematische Darstellung einer anderen Anordnung zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters in einem oder mehreren lokalen Bereichen einer elektrochemischen Zelle;
Figuren 8A und 8B	grafische Darstellungen des zeitlichen Verlaufs eines Ansteuersignals und eines korrespondierenden Meßwerts;
Figuren 9A und 9B	grafische Darstellungen eines anderen Ansteuersignals und eines hierzu korrespondierenden Meßwerts; und
Figur 10	eine schematische Darstellung einer Anordnung zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparamters in einem oder mehreren lokalen Bereichen einer elektrochemischen Zelle.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Blei-Akkumulators 100 mit einer Pb-Elektrode 101 und einer PbO_2-Elektrode 102. Die beiden Elektroden 101, 102 sind in einer Elektrolytlösung 103 auf Basis von H_2SO_4 angeordnet. Zwischen den beiden Elektroden 101, 102 ist ein Separator 104 positioniert. In einem Raum 105 zwischen den beiden Elektroden 101, 102 ist eine Meßsonde 106 angeordnet, an der eine Meßspitze 107 ausgebildet ist. Die

Meßsonde 106 ist über eine hochohmige Meßeinheit 108 an einen Stromkreis 109, welcher die beiden Elektroden 101, 102 verbindet angeschlossen. Mit Hilfe der Meßeinheit 108 ist ein Meßkreis 110 zum Messen eines Potentials im Bereich der Meßspitze 107 gegenüber der Pb-Elektrode 101 geschaffen.

Um Informationen über den Zustand des Blei-Akkumulators 100 zu erhalten, kann die Meßspitze 107 in beliebigen Raumpunkten in dem Raum 105 zwischen den beiden Elektroden 101, 102 positioniert werden. Auf diese Weise können in den unterschiedlichen Raumpunkten jeweils lokale Potentialmessungen durchgeführt werden. Die Meßpunkte können sich in dem Raum 105 in beliebigen lokalen Positionen befinden, die hinsichtlich der gezeigten Position der Meßspitze 107 in der Höhe oder seitlich relativ verschoben sind.

Figur 2 zeigt eine beispielhafte Ausführung für die Meßsonde 106 in Figur 1. Eine Meßsonde 1 weist eine Lötkontaktierung 2 an einem Ende 4 eines dünnen, elektrisch leitenden Meßkabels 3 auf. Der Durchmesser des Meßkabels 3 mit einer elektrolytbeständigen Ummantelung 7 ist vorzugsweise kleiner als 0,5 mm. Ein anderes Ende 5 des Meßkabels 3 wird an einem geeigneten Meßgerät 6 angeschlossen, bei dem es sich beispielsweise um die Meßeinheit 108 nach Figur 1 handelt. Das Meßkabel 3 ist teilweise von der elektrolytbeständigen Ummantelung 7 umgeben, die zweckmäßig aus einem gegen Säure resistenten, elektrisch isolierenden Kunststoff ist. Die Lötkontaktierung 2 zwischen der Meßsonde 1 und dem Ende 4 des Meßkabels 3 ist mit einer Lackummantelung 8 versehen, die gegen einen Elektrolytangriff schützt. Auf diese Weise kann nur eine Meßspitze 8a mit dem Elektrolyt beim Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung in Kontakt kommen.

Als Material für die Meßsonde 1 wird zweckmäßig ein Material gewählt, das auch Bestandteil der elektrochemischen Zelle ist, in welcher die Messung des lokalen Zustands ausgeführt wird. Im Fall des Blei-Akkumulators wird die Meßsonde zweckmäßig mittels eines Bleidrahts ausgeführt. Mit Hilfe einer geeigneten elektrochemischen Vorbehandlung läßt sich die Meßsonde 1 wahlweise in einen ganz oder teilweise oder noch nicht oxidierten Zustand überführen.

Die in Figur 2 dargestellte Ausführungsform der Meßsonde 1 hat den Vorteil, daß die Meßspitze 8a auch zwischen eng nebeneinander angeordneten Elektrodenplatten einer elektrochemischen Zelle eingeführt werden kann. Zur Vermeidung eines direkten Kontaktes der Meßspitze 8a mit den Elektroden, was zu einem Kurzschluß führen würde, kann die Meßspitze 8a mit einem nicht leitenden, elektrolytdurchlässigen Material ummantelt werden (in Figur

1 nicht dargestellt). Das Material weist hierbei elektrolytdurchlässige Kanäle auf, so daß ein Kontakt zwischen der Meßspitze 8a und der Elektrolytlösung der elektrochemischen Zelle hergestellt werden kann. Ein hierfür geeignetes Material ist beispielsweise ein poröser Kunststoff, insbesondere Polypropylen.

Eine weitere Möglichkeit zum Separieren der Meßspitze 8a von den Elektroden der elektrochemischen Zelle ist die zumindest teilweise Anordnung der Meßsonde 1 in einer Separatortasche oder zwischen zwei Separatoren (vgl. Figur 1), so daß die Meßspitze 8a gegenüber beiden Elektroden 101 und 102 separiert ist.

In Abhängigkeit vom Anwendungsfall, insbesondere der zur vermessenden elektrochemischen Zelle, können verschiedene chemisch-physikalische Effekte genutzt werden, um die gewünschten Meßwerte in lokalen Bereichen zu erfassen. Beispielsweise kann eine lokale Potentialmessung mit Hilfe einer Metallelektrode, einer Metalloxidelektrode, die beispielsweise pH-sensitiv ist, eines leitfähigen Kunststoffs oder einer Mikro-Referenzelektrode (zum Beispiel Ag/AgCl) ausgeführt werden. Alternativ können Induktionssonden auf Basis einer Spule verwendet werden. Darüber hinaus ist eine Ausführung der Meßsonde als Leitfähigkeitssonde bzw. Widerstandssonde, als Impedanzmeßsonde, als Temperaturmeßsonde, beispielsweise in Form eines Thermoelements, oder als ein isolierender Widerstandsdraht möglich.

Im Falle des Einsatzes von Induktionsmeßsonden und Temperaturmeßsonden, die zur lokalen Messung von Meßwerten in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, ist eine Einbringung von Elektroden der elektrochemischen Zelle in den verwendeten Meßkreis nicht möglich. In diesem Fall wird an Stelle des periodischen Umschaltens zwischen verschiedenen Meßkreisen (vgl. Erläuterungen zu den Figuren 6 bis 10 unten) ein periodisches Signal, beispielsweise eine periodisch modulierte Spannung, den Meßsonden aufgeprägt und wiederum das Antwortverhalten der elektrochemischen Zelle untersucht.

Für die Messungen auf Basis der verschiedenen chemisch-physikalischen Effekte können unterschiedliche Bauformen für die jeweilige Meßsonde verwendet werden. Die Bauform muß zum Ausbilden von Meßsonden geeignet sein, mit denen die für den Anwendungsfall zu erfassenden Meßwerte gemessen werden können. Beispielsweise kann es sich bei der Meßsonde um eine Haber-Luggin-Kappilare handeln, bei der zum Beispiel Glas oder elektrolytbeständiges Material wie Kunststoff genutzt werden. Neben einem ummantelten Meßdraht, wie in Verbindung mit Figur 2 beschrieben wurde, kann ein isolierendes Flachband verwendet

werden, in das Leiterbahnen aus geeigneten elektrisch leitenden Materialien eingelassen sind. In Abhängigkeit von dem genutzten Meßprinzip stehen die Meßsondenmaterialien mit dem Elektrolyt in Kontakt oder sind hiervon isoliert, was beispielsweise bei der Induktionsmessung oder der Temperaturmessung der Fall ist. Wenn die Meßsonde als eine Spule ausgebildet ist, muß die Windungszahl bei der Messung der Spule an die durchfließende Ladungsmenge angepaßt sein. Ebenso ist eine von dem Strom durchflossene Fläche anzupassen. Im Fall einer Leitfähigkeitsmessung werden zweckmäßig Meßsonden verwendet, die den bei der Potentialmessung verwendeten Meßsonden entsprechen, wobei zwischen zwei benachbart angeordneten Meßsonden der Widerstand bzw. die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung in der elektrochemischen Zelle gemessen wird. Im Fall der Impedanzmessung sind Meßfrequenzen eines Wechselstroms, mit denen ein Wechselstromwiderstand gemessen wird, an den in der elektrochemischen Zelle verwendeten Elektrolyten anzupassen. Wird eine Temperaturmessung ausgeführt, werden beispielsweise Thermoelemente eingesetzt, die räumlich in der elektrochemischen Zelle angeordnet sind und hinsichtlich ihres Meßbereichs auf den Arbeitsbereich der elektrochemischen Zelle abgestimmt sind. Als Thermopaar kann für ein verwendetes Thermoelement beispielsweise NiCr-Ni verwendet werden.

Die Figuren 3A und 3B zeigen schematisch den Aufbau von elektrochemischen Systemen 9 und 10 in Draufsicht, bei denen es sich beispielsweise um Blei-Akkumulatoren handelt. Die Systeme 9, 10 umfassen jeweils mehrere einzelne elektrochemische Zellen 11, die gemäß Figur 3A linear und gemäß Figur 3B in Form eines rechteckförmigen Gitters angeordnet sind, wobei eine Zusammenschaltung der elektrochemischen Zellen 11 vorzugsweise in Serie erfolgt. Die einzelnen elektrochemischen Zellen 11 sind in Form eines jeweiligen Plattenstapels 12 (kurz „Stack“) aufgebaut, wobei alternierend negative Platten 13 und positive Platten 14 gestapelt sind, beispielsweise PbO_2- und Pb-Platten. Alle negativen Platten 13 sind über einen negativen Plattenverbinder 15 und alle positiven Platten 14 sind über einen positiven Plattenverbinder 16 jeweils leitend verbunden. Ausführungsformen für die Positionierung von Meßsonden sehen vor, die Meßsonden in verschiedenen der elektrochemischen Zellen 11 des Systems 9 bzw. 10 einzubringen, um anhand lokaler Meßdaten in den elektrochemischen Zellen 11 (z.B. Spannung, Stromstärke, Temperatur ...) die räumliche und zeitliche Verteilung von Eigenschaften über die elektrochemischen Zellen 11 zu ermitteln.

Im Falle des Systems 9, 10 aus mehreren in Reihe geschalteten elektrochemischen Zellen (wie beispielsweise einer 12V-Autobatterie) kann vorgesehen sein, daß mehrere galvanisch ge-

trennte Meßsonden über mehrere oder alle der in Reihe geschalteten elektrochemischen Zellen verteilt sind.

Figur 4 zeigt einen Plattenstapel in den elektrochemischen Systemen 9, 10 im Detail mit n Platten P_1 bis P_n. Hierbei sind die negativen und die positiven Platten alternierend angeordnet, d.h. jedes Paar benachbarter Platten umfaßt eine negative und eine positive Elektrode. Ausführungsformen für die Positionierung der Meßsonden sehen vor, daß die Meßsonden zwischen einem, mehreren oder allen Plattenpaaren angeordnet werden. In Figur 4 sind die lokale Anordnung der Meßsonden beispielhaft eine vordere Position 17 zwischen Platten P_1 und P_2, eine mittlere Position 18 zwischen Platten P_i und P_{i+1} sowie eine hintere Position zwischen den Platten P_{n-1} und P_n eingezeichnet. Mittels Aufnahme von lokalen Meßdaten zwischen verschiedenen Plattenpaaren in einem Plattenstapel wird die Verteilung der lokalen Eigenschaften innerhalb der Zellen in Abhängigkeit von den Plattenpaaren ermittelt.

Zwischen jedem Plattenpaar oder in jedem Plattenstapel der elektrochemischen Zellen des elektrochemischen Systems 9, 10 können verschiedene Meßsonden in beliebiger horizontaler und vertikaler Lage eingebracht werden.

Strom umsetzende elektrochemische Systeme wie elektrochchemische Zellen zum Abscheiden und Auflösen von Metallen sowie zur Durchführung von Redox-Reaktionen sind vielfach durch einen größeren Abstand zwischen den Elektroden/Platten gekennzeichnet, wobei eine der Elektroden zugleich Werkstück sein kann. Außerdem umfassen sie häufig nur ein Elektrodenpaar.

Die Figuren 5A bis 5D zeigen Beispiele für vorteilhafte Anordnungen von mehreren Meßsonden relativ zu einer Elektrode bzw. Platte 500.

In Figur 5A sind drei Meßsonden 19, 20 und 21 in verschiedenen Höhenpositionen bei annähernd gleicher horizontaler Lage dargestellt. Diese Anordnung der Meßsonden 19, 20, 21 ermöglicht Aussagen über die Eigenschaftsverteilung (z.B. Spannung, Stromstärke, Temperatur ...) und nicht-lineare Strukturbildung an Orten unterschiedlicher Höhe relativ zur Platte 500, die zum Beispiel auf die durch die Schwerkraft verursachten unterschiedlichen Dichten des Elektrolyten in der untersuchten elektrochemischen Zelle zurückgeführt werden können.

Figur 5B zeigt drei Meßsonden 22, 23, 24 in verschiedenen horizontalen Positionen in annähernd gleicher Höhe relativ zur Platte 500. Bei dieser Anordnung der Meßsonden 22, 23, 24

kann zum Beispiel auf laterale Effekte der Eigenschaftsverteilung (z.B. Spannung, Stromstärke, Temperatur ...) bei der räumlich und zeitlich aufgelösten Messung in der elektrochemischen Zelle geschlossen werden.

Figur 5C zeigt drei Meßsonden 25, 26, 27, die in einer diagonalen Richtung relativ zu der Platte 500 angeordnet sind. Dies ist ein Beispiel für eine Kombination der in den Figuren 5A und 5B dargestellten Meßsondenverteilung.

Figur 5D zeigt fünf Meßsonden 28, 29, 30, 31, 32 in einer innenzentrierten Anordnung, mit der die raum-zeitliche Strukturbildung in der elektrochemischen Zelle besonders vorteilhaft erfaßt werden kann. Hierbei können Meßinformationen sowohl über die vertikalen und die horizontalen Effekte als auch ein Gesamtbild über eine zweidimensionale raumaufgelöste Verteilung der elektrochemischen Eigenschaften zwischen zwei Platten der elektrochemischen Zelle gewonnen werden.

Die Detailanordnungen der Meßsonden zwischen jeweils einem Plattenpaar, wie sie beispielhaft anhand der Figuren 5A bis 5D dargestellt wurden, können in beliebiger Kombination zwischen benachbarten Platten eines Plattenstapels eingesetzt werden. Die Anordnung der Meßsonden in einem ganzen Plattenstapel kann beliebig in den einzelnen elektrochemischen Zellen des elektrochemischen Systems 9, 10 (vgl. Figuren 3A, 3B oder 4) kombiniert werden. Auf diese Weise sind Aussagen über die lokalen elektrochemischen Eigenschaften (wie Spannung, Stromstärke, Temperatur) an jedem beliebigen Ort möglich.

Wenn zwischen verschiedenen Plattenpaaren eines Plattenstapels jeweils eine Meßsonde in gleicher horizontaler und vertikaler Lage eingebracht wird, so können bei einer durchgeführten Messung besonders vorteilhaft Aussagen über die Abhängigkeit der physikalischen Meßgröße innerhalb des Plattenstapels gewonnen werden. Beim Einbringen mehrerer Meßsonden zwischen mehreren Plattenpaaren eines Plattenstapels können kombinierte Aussagen über die räumliche und zeitliche Verteilung der lokalen elektrochemischen Eigenschaften sowohl zwischen Platten als auch innerhalb des gesamten Stapels gewonnen werden. Das Einbringen jeweils einer Meßsonde gleicher horizontaler und vertikaler Lage zwischen gleichen Plattenpaaren von mehreren elektrochemischen Zellen ermöglicht vorzugsweise Aussagen über die Abhängigkeit der gemessenen physikalischen Meßgrößen von den elektrochemischen Zellen.

Wenn zwischen verschiedenen Plattenpaaren mehrere elektrochemische Zellen des elektrochemischen Systems jeweils eine Meßsonde in gleicher horizontaler und vertikaler Lage ein-

gebracht wird, so kann die Messung kombinierte Aussagen über die Abhängigkeit der gemessenen physikalischen Meßgröße innerhalb der Stapel und zwischen den elektrochemischen Zellen liefern. Wenn mehrere Meßsonden in mehreren Plattenpaaren verwendet werden, können komplexe Aussagen über die Abhängigkeit der physikalischen Meßgröße für das gesamte elektrochemische System gewonnen werden.

Figur 6 zeigt beispielhaft eine Meßvorrichtung zur automatischen Aufzeichnung und Auswertung der Meßdaten mit Hilfe von Meßsonden $S_1...S_N$ in einem elektrochemischen System zum Erzeugen, Speichern, Umsetzen und/oder Transportieren eines Stroms. Mit der Meßvorrichtung werden entweder Meßwerte der Meßsonden $S_1...S_N$ gegenüber einer positiven Platte 33 (durchgezogene Linien 40) oder einer negativen Platte 34 (gestrichelte Linien 44) erfaßt. Jede Meßsonde Si (i = 1...N) ist über ein Meßkabel 35 mit Meßwerteingängen 36 einer Meßeinheit 37 verbunden, in der analoge Meßdaten weiter verarbeitet werden, beispielsweise kann eine Ausgabe an einen Analogschreiber (in Figur 6 nicht dargestellt) oder eine Analog-Digital-Wandlung und eine Weiterleitung über ein Datenkabel 38 an eine Datenverarbeitungseinheit 39 vorgesehen sein.

Beim Messen gegen die positive Platte 33 wird der Meßkreis mittels eines Kabels 40 geschlossen, das von einer Kontaktierung eines positiven Plattenverbinders 41 auf einen weiteren Eingang 42 der Meßeinheit 37 geführt ist. Das Kabel 40 wird über einen Schalter 43, bei dem es sich zum Beispiel um ein Relais oder einen Feldeffekttransistor handelt, geführt, wodurch die Messung unterbrochen werden kann. Alternativ ist ein geschlossener Meßkreis mittels der Verwendung zweiadriger Kabel an den Meßsonden $S_1...S_N$ ausbildbar. Eine solche Ausführung ist zum Beispiel bei einer Induktions- oder einer Leitfähigkeitsmessung vorgesehen. In gleicher Weise wird beim Messen gegen die negative Platte 34 der Meßkreis über ein Kabel 44 geschlossen (gestrichelt eingezeichnet), das von einer Kontaktierung eines negativen Plattenverbinders 45 über einen Schalter 46 auf den Eingang 42 der Meßeinheit 37 geführt ist.

Figur 7 zeigt eine vorteilhafte Erweiterung der in Figur 6 dargestellten Meßvorrichtung, mit der alternierend Meßdaten zwischen den Meßsonden $S_1...S_N$ und der positiven Platte 33 bzw. zwischen den Meßsonden $S_1...S_N$ und der negativen Platte 34 aufgezeichnet werden können. Für gleiche Merkmale werden in Figur 7 dieselben Bezugszeichen wie in Figur 6 verwendet. Die zwischen der positiven Platte 33 und der negativen Platte 34 befindlichen Meßsonden $S_1...S_N$ sind wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 6 jeweils über ein Meßkabel 35 mit den

Meßwerteingängen 36 der Meßeinheit 37 verbunden, von der die erfaßten Meßdaten weitergeleitet werden, beispielsweise in digitaler Form über das Datenkabel 38 zu der Datenverarbeitungseinheit 39, bei der es sich um einen für Meßzwecke angepaßten Personalcomputer handeln kann.

Um einerseits gegen die positive Platte 33 und andererseits gegen die negative Platte 34 messen zu können, sind diese über eine Steuerschaltung 47, die beispielsweise mit Hilfe eines Relais oder eines Feldeffekttransistors ausgeführt ist, mit der Meßeinheit 37 verbunden. Hierbei wird ein Kabel 48 von der Kontaktierung der positiven Plattenverbinder 41 auf einen Schaltkontakt 49 der Steuerschaltung 47 und ein weiteres Kabel 50 von der Kontaktierung der negativen Plattenverbinder 45 auf einen anderen Schaltkontakt 51 der Steuerschaltung 47 gelegt. Die Schließung des jeweiligen Meßkreises erfolgt über ein weiteres Kabel 52, das vom Schaltpunkt 53 der Steuerschaltung 47 aus zu dem weiteren Eingang 42 der Messeinheit 37 geführt ist. Je nach Schaltstellung in der Steuerschaltung 47 wird nun ein Meßkreis der Meßsonden $S_1...S_N$ gegen die positive Platte 33 oder ein Meßkreis der Meßsonden $S_1...S_N$ gegen die negative Platte 34 aufgebaut. Der jeweilige Meßkreis kann mittels eines Meßkreisunterbrechers 54 unterbrochen werden, bei dem es sich beispielsweise um einen externen Schalter (z.B. Relais oder Feldeffekttransistor) handelt.

Die Ansteuerung der Steuerschaltung 47 erfolgt über eine Ansteuereinheit 55, die bei dem in Figur 7 gezeigten Ausführungsbeispiel von der Datenverarbeitungseinheit 39 über ein Steuerdatenkabel 56 angesteuert wird. Die einzelnen Steuersignale, bei denen es sich um Rechtekkimpulse handeln kann, gehen von der Ansteuereinheit 55 über Steuerleitungen 57 auf Steuereingänge 58 der Steuerschaltung 47. Eine mögliche Zeitspanne für das Umschalten der Steuerschaltung 47 kann beispielsweise dreißig Sekunden betragen. Der zeitliche Abstand zwischen dem Umschalten zum Messen bezüglich der positiven Platte 33 bzw. der negativen Platte 34 bestimmt sich zweckmäßig in Abhängigkeit von einer Eigenzeit, die insbesondere von dem Verhalten der zu untersuchenden elektrochemischen Zelle und der benutzten Meßeinrichtung beeinflußt wird. Die Eigenzeit kann hierbei als die Zeit beschrieben werden, die vergeht, bis sich nach dem Umschalten zum Messen bezüglich der positiven oder der negativen Elektrode 33, 34 ein qualitativ vergleichbarer Zustand in dem lokalen Bereich der elektrochemischen Zelle einstellt, welcher sich periodisch wiederholt.

Die Figuren 8 und 9 zeigen Beispiele für Steuersignale P, die zum Umschalten der Steuereinrichtung 47 nach Figur 7 auf die Steuereinrichtung 47 gegeben werden können, sowie ein je-

weiliges Beispiel für einen erfaßten Meßwert M. In Figur 8A ist beispielhaft der zeitliche Verlauf eines Rechteckpulses mit gleicher Pulsbreite (Dauer des Pulses) auf der unteren und der oberen Pulshöhe dargestellt. Figur 8B veranschaulicht beispielhaft den zugehörigen zeitlichen Verlauf der Meßwerte M, die mit einer Meßsonde in der elektrochemischen Zelle erfaßt werden. Aus Figur 8B ergibt sich, daß in Abhängigkeit von den Pulsen P alternierend die Meßwerte M gegenüber der positiven Platte und gegenüber der negativen Platte aufgezeichnet werden. Figur 9A zeigt beispielhaft einen Puls mit unterschiedlichen Pulsbreiten auf den beiden Pulshöhen. Auf diese Weise können beispielsweise Polarisationseffekte bei der Messung gegen die beiden Elektroden/Platten der elektrochemischen Zelle erfaßt werden. In Figur 9B ist ein charakteristischer zeitlicher Verlauf der zugehörigen Meßwerte M dargestellt.

Gemäß den Verläufen der Meßwerte in den Figuren 8B und 9B folgt der erfaßte physikalische Meßwert M in seinem zeitlichen Verhalten im wesentlichen dem mit Hilfe der Pulse P aufgeprägten Zeitverlauf. Dieses bedeutet, daß das Antwortverhalten der zu messenden elektrochemischen Zelle, was sich durch die Meßwerte M ausdrückt, hinsichtlich der zeitlichen Periodizität den von außen aufgeprägten Pulsen P im wesentlichen folgt.

Die in Figur 7 beschriebene Ausführungsform zur automatischen, alternierenden Meßwerterfassung der Meßsonden $S_1...S_N$ gegen die positive und die negative Elektrode 33, 34 kann in vorteilhafter Weise dahingehend erweitert werden, daß die Meßdaten gegen die beiden Elektroden zeitlich parallel aufgenommen werden. Diese Art der Messung hat den Vorteil, daß zeitgleich Meßwerte für die lokalen Eigenschaften der elektrochemischen Zelle des elektrochemischen Systems bezüglich der positiven und der negativen Platte erfaßt werden können. In Figur 10 ist ein Ausführungsbeispiel dargestellt, wie eine hierfür nutzbare Schaltung („Doppelwechselschaltung“) ausgeführt werden kann. Diese ist dadurch charakterisiert, daß für jeweils eine der Meßsonden $S_1...S_N$ gleichzeitig mit zwei galvanisch getrennten Meßkreisen gegenüber der positiven und gegenüber der negativen der beiden Elektroden 33, 34 der elektrochemischen Zelle gemessen wird. Die Anordnung der Sonder $S_1...S_N$ zwischen der positiven Platte 33 und der negativen Platte 34 entspricht aus Gründen der Vergleichbarkeit den Anordnungen in den Figuren 6 und 7. Im Vergleich zur Ausführungsform nach Figur 7 sind die für die Messung und die Ansteuerung benötigten Leitungen sowie die Meßeinheiten und die Steuerschaltung doppelt vorgesehen. Die Meßkabel 35 der Meßsonden $S_1...S_N$ werden in Verzweigungspunkten 59 geteilt und anschließend in zwei parallelen Gruppen auf Meßwerteingänge 60 einer Meßeinheit 61 bzw. Meßwerteingänge 62 einer Meßeinheit 63 geführt. In ähnlicher Weise werden jeweils das Kabel 48 von der positiven Platte 33 und das Kabel 50

von der negativen Platte 34 an Verzweigungspunkten 64 bzw. 65 geteilt und gekreuzt auf die Schaltkontakte 51 und 49 von Steuerschaltungen 66 und 67 gelegt, die beispielsweise als Relais oder Feldeffekttransistor ausgeführt sind. Die Meßkreise werden jeweils geschlossen, indem einerseits ein Schaltpunkt 68 der Steuerschaltung 66 über ein Kabel 69 mit einem Eingang 70 der Meßeinheit 61 und andererseits ein Schaltpunkt 71 der Steuerschaltung 67 über ein Kabel 72 mit einem Eingang 73 der Meßeinheit 63 verbunden wird. Die Meßkreise können jeweils mit Hilfe eines zusätzlichen Meßkreisunterbrechers 74 bzw. 75 unterbrochen werden, die beispielsweise als ein externer Schalter auf Basis eines Relais oder eines Feldeffekttransistors ausgeführt sind.

Zur Auswertung der erfaßten Meßdaten für die lokalen Eigenschaften in der elektrochemischen Zelle sind die beiden Meßeinheiten 61 und 63 über Datenkabel 76 und 77 mit der Datenverarbeitungseinheit 39 verbunden, bei der es sich zum Beispiel um einen geeigneten Personalcomputer handeln kann. Die Datenverarbeitungseinheit 39 sendet außerdem Steuerdaten über das Steuerdatenkabel 56 an die Ansteuereinheit 55, die ihrerseits aufbereitete Steuersignale über eine Steuerleitung 78 auf Steuereingänge 80 der Steuerschaltung 66 und über Steuerleitungen 79 an Steuereingänge 81 der Steuerschaltung 67 sendet.

Mit Hilfe des Schaltungsaufbaus nach Figur 10 können jeweils gleichzeitig Meßkreise zwischen den Meßsonden $S_1...S_N$ und der positiven Elektrode 33 und Meßkreise zwischen den Meßsonden $S_1...S_0$ und der negativen Elektrode 34 ausgebildet werden. Die Meßkreise können mittels Umschaltung, die von der Ansteuereinheit 55 initiiert wird, jeweils umgepolt werden. Auf diese Weise können zu beliebigen Meßzeitpunkten für alle Meßsonden $S_1...S_N$ Meßwerte sowohl gegen die positive als auch gegen die negative Elektrode 33, 34 aufgezeichnet werden, so daß sich jeweils eine zeitlich fortlaufende Meßreihe ergibt.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und der Zeichnung offenbaren Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen von Bedeutung sein.

Ansprüche

1. Vorrichtung zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle, in welcher mehrere Elektroden vorgesehen sind und in einem Raum zwischen den mehreren Elektroden eine Elektrolytlösung angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Meßsonden in verschiedenen Raumpunkten des Raums zwischen den Elektroden angeordnet und zum Ausführen einer raum- und zeitaufgelösten Messung eines Meßparameters mit einer Meßeinrichtung verbunden sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Elektroden stapelartig angeordnet sind, so daß von jeweils zwei der mehreren Elektroden Stapelelemente gebildet sind, und zumindest ein Teil der mehreren Meßsonden in verschiedenen der mehreren Stapelelemente angeordnet ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Elektroden stapelartig angeordnet sind, so daß von jeweils zwei der mehreren Elektroden Stapelelemente gebildet sind, und zumindest ein Teil der mehreren Meßsonden in einem der mehreren Stapelelemente angeordnet ist.

4. Vorrichtung zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle, in welcher mehrere Elektroden vorgesehen sind und in einem Raum zwischen den mehreren Elektroden eine Elektrolytlösung angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß
   - in einem Raumpunkt des Raums zwischen den mehreren Elektroden eine Meßsonde vorgesehen ist, so daß die Meßsonde zwischen einer positiven und einer negativen Elektrode der mehreren Elektroden angeordnet ist;
   - die Meßsonde zum Ausführen einer raum- und zeitaufgelösten Messung eines Meßparameters mit einer Meßeinrichtung verbunden ist; und
   - die Meßeinrichtung an einen Meßkreis mit einer Schalteinrichtung gekoppelt ist, um die Meßeinrichtung und die Meßsonde im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit Hilfe der Schalteinrichtung mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode elektrisch zu verbinden.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in einem anderen Raumpunkt des Raums zwischen den mehreren Elektroden mindestens eine weitere Meßsonde vorgesehen ist, so daß in dem Raum zwischen den mehreren Elektroden mehrere Meßsonden angeordnet sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine weitere Meßsonde zwischen der positiven und der negativen Elektrode der mehreren Elektroden angeordnet ist und daß die mindestens eine weitere Meßsonde zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit der Meßeinrichtung und dem Meßkreis mit der Schalteinrichtung verbunden ist, um die Meßeinrichtung und die mindestens eine weitere Meßsonde im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit Hilfe der Schalteinrichtung mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode elektrisch zu verbinden.

7. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
   - die Meßsonde zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit einer weiteren Meßeinrichtung in einem weiteren, von dem Meßkreis galvanisch getrennten Meßkreis mit einer weiteren Schalteinrichtung verbunden ist, um abwechselnd die mindestens eine weitere Meßsonde und die Meßsonde mit Hilfe der weiteren Schalteinrichtung und der Schalteinrichtung im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode elektrisch zu verbinden.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schalteinrichtung und/oder die weitere Schalteinrichtung mit einer jeweiligen Ansteuereinrichtung zum Erzeugen eines zeitlich veränderlichen Ansteuersignals und zum Beaufschlagen der Schalteinrichtung und/oder der weiteren Schalteinrichtung mit dem zeitlich veränderlichen Ansteuersignal verbunden sind, um ein automatisches Umschalten der Schalteinrichtung und/oder der weitere Schalteinrichtung in Abhängigkeit von dem zeitlich veränderlichen Ansteuersignal zu bewirken.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Meßsonden in verschiedenen Höhenbereichen in dem Raum angeordnet sind.

10. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden als eine Potentialmeßsonde ausgebildet sind.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden als eine Induktionsmeßsonde ausgebildet sind.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden als eine Leitfähigkeitsmeßsonde ausgebildet sind.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden als eine Impedanzmeßsonde, ein Thermoelement oder Widerstandsdraht ausgebildet sind.

14. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden eine im wesentlichen punktförmige Meßspitze aufweisen.

15. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden als eine Haber-Luggin-Kapillare ausgebildet sind.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden ein isolierendes Flachband mit hierin angeordneten Leiterbahnen aus einem elektrisch leitenden Material aufweisen.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden mit Hilfe eines Metalldrahts mit einer Ummantelung außerhalb einer Meßspitze gebildet sind, wobei die Ummantelung aus einem elektrolytbeständigen Material ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Metalldraht im Bereich der Meßspitze von einem elektrolytdurchlässigen Material umgeben ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolytdurchlässige Material ein Kunststoff mit Elektrolytkanälen ist.

20. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden in einer jeweiligen Separatortasche angeordnet sind.

21. Verfahren zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle, in welcher mehrere Elektroden vorgesehen sind und in einem Raum zwischen den mehreren Elektroden eine Elektrolytlösung angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Meßsonden in verschiedenen Raumpunkten des Raums zwischen den Elektroden angeordnet werden, die mehreren Meßsonden mit einer Meßeinrichtung verbunden werden und über einen Meßzeitraum zum Erfassen eines Meßsparameters Meßwerte mit Hilfe der Meßeinrichtung von den mehreren Meßsonden abgegriffen werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Elektroden stapelartig angeordnet sind, so daß von jeweils zwei der mehreren Elektroden Stapelelemente gebildet sind, zumindest ein Teil der mehreren Meßsonden in verschiedenen der mehreren Stapelelemente angeordnet wird und mit Hilfe des zumindest einen Teils Meßwerte in den verschiedenen der mehreren Stapelelemente gemessen werden.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Elektroden stapelartig angeordnet sind, so daß von jeweils zwei der mehreren Elektroden Stapelelemente gebildet sind, zumindest ein Teil der mehreren Meßsonden in einem der mehreren Stapelelemente angeordnet wird und mit Hilfe des zumindest einen Teils der mehreren Meßsonden Meßwerte in dem einen der mehreren Stapelelemente gemessen werden.

24. Verfahren zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle, in welcher mehrere Elektroden vorgesehen sind und in einem Raum zwischen den mehreren Elektroden eine Elektrolytlösung angeordnet ist, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

- Anordnen einer Meßsonde in einem Raumpunkt des Raums zwischen den mehreren Elektroden, so daß die Meßsonde zwischen einer positiven und einer negativen Elektrode der mehreren Elektroden angeordnet wird;
- Verbinden der Meßsonde mit einer Meßeinrichtung; und

- Abgreifen von Meßwerten von der Meßsonde zum Ausführen einer raum- und zeitaufgelösten Messung eines Meßparameters;

wobei die Meßeinrichtung an einen Meßkreis mit einer Schalteinrichtung gekoppelt wird, so daß die Meßeinrichtung und die Meßsonde im Verlauf des Abgreifens der Meßwerte mit Hilfe der Schalteinrichtung mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode elektrisch verbunden werden.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß ein zeitlicher Abstand zwischen einem Umschalten der Schalteinrichtung so gewählt wird, daß sich zwischen der Meßsonde und der positiven oder der negativen Elektrode ein stationären Zustand hinsichtlich des Meßparameters einstellen kann.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß in einem anderen Raumpunkt des Raums zwischen den mehreren Elektroden mindestens eine weitere Meßsonde angeordnet wird, so daß in dem Raum zwischen den mehreren Elektroden mehrere Meßsonden vorgesehen sind.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine weitere Meßsonde zwischen der positiven und der negativen Elektrode der mehreren Elektroden angeordnet wird und daß die mindestens eine weitere Meßsonde zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit der Meßeinrichtung und dem Meßkreis mit der Schalteinrichtung verbunden wird, um die Meßeinrichtung und die mindestens eine weitere Meßsonde im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit Hilfe der Schalteinrichtung mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode elektrisch zu verbinden.

28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßsonde zum Ausführen der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mit einer weiteren Meßeinrichtung in einem weiteren, von dem Meßkreis galvanisch getrennten Meßkreis mit einer weiteren Schalteinrichtung verbunden wird, um die Meßsonde mit Hilfe der weiteren Schalteinrichtung und der Schalteinrichtung im Verlauf der raum- und zeitaufgelösten Messung des Meßparameters mehrmals mit der positiven und mehrmals mit der negativen Elektrode gleichzeitig elektrisch zu verbinden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Schalteinrichtung und/oder die weitere Schalteinrichtung mit einer jeweiligen Ansteuereinrichtung verbunden werden, mit Hilfe der Ansteuereinrichtung eines zeitlich veränderlichen Ansteuersignal erzeugt wird und die Schalteinrichtung und/oder die weitere Schalteinrichtung mit dem zeitlich veränderlichen Ansteuersignal beaufschlagt werden, um ein automatisches Umschalten der Schalteinrichtung und/oder der weitere Schalteinrichtung in Abhängigkeit von dem zeitlich veränderlichen Ansteuersignal zu bewirken.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23 oder einem der Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Meßsonden in verschiedenen Höhenbereichen in dem Raum angeordnet werden.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder alle Meßsonden in einer jeweiligen Separatortasche angeordnet werden.

32. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 31 zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer Brennstoffzelle.

33. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 31 zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters eines Akkumulators.

34. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 31 zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters in Verbindung mit einer Redox-Reaktion.

35. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 31 zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters beim elektrochemischen Abtragen oder elektrochemischen Abscheiden.

36. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 31 zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters bei einer Gaserzerzeugung mittels Elektrolyse.

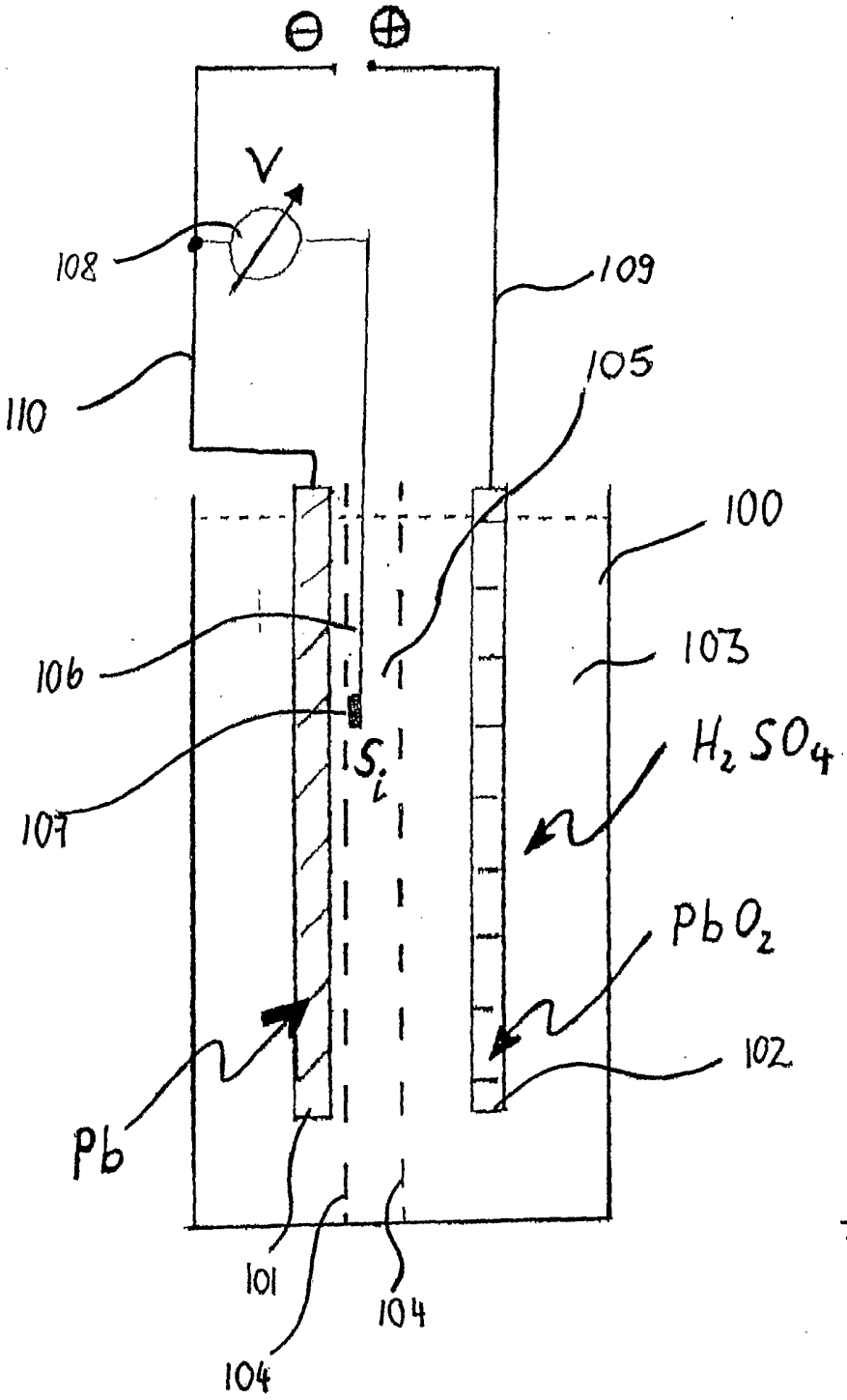

⊖
⊕
V
108
109
110
105
100
106
103
S_i
H_2SO_4
107
PbO_2
102
Pb
101
104
104

Fig. 1

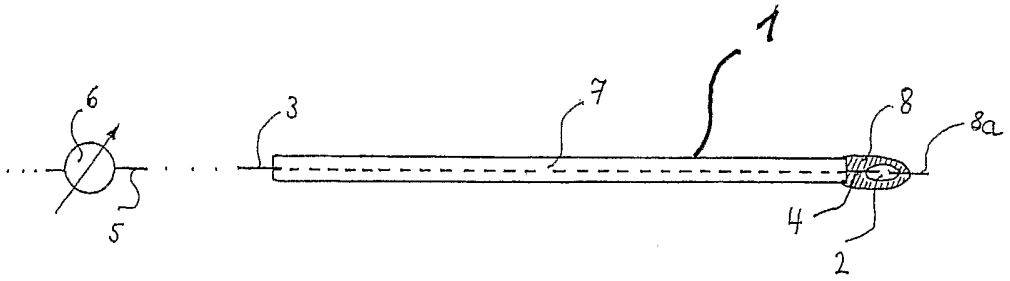


Fig. 2

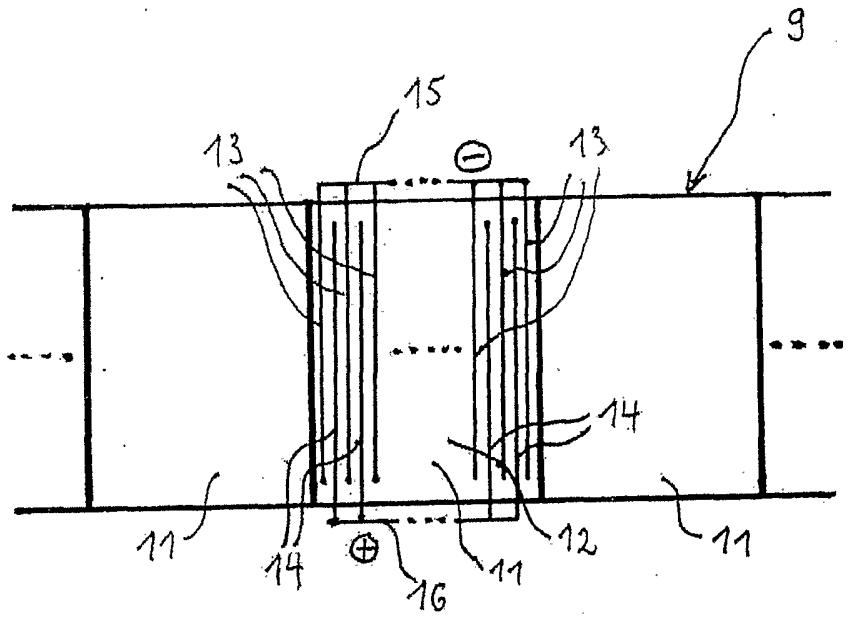
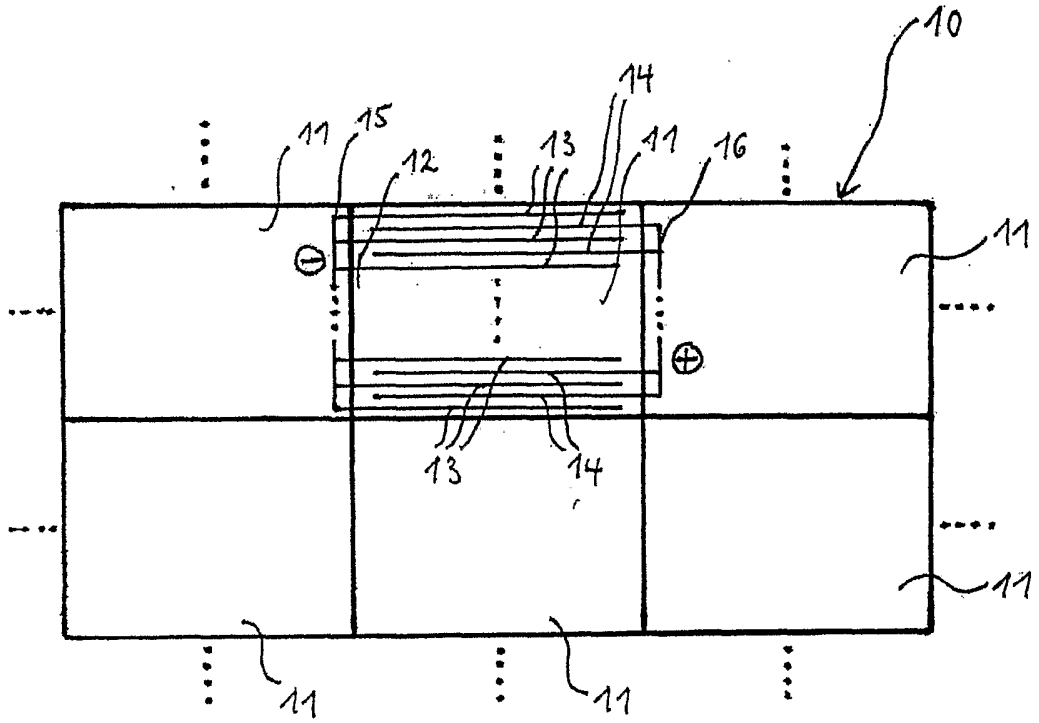


Fig. 3A



Fig, 3B

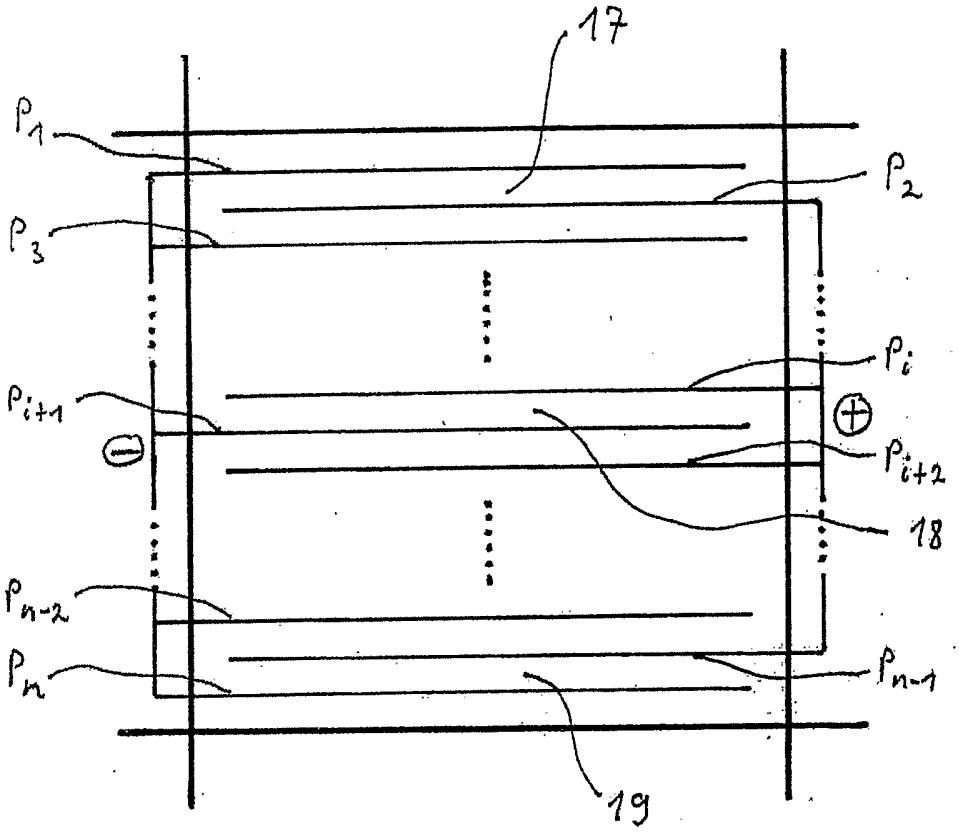


Fig. 4

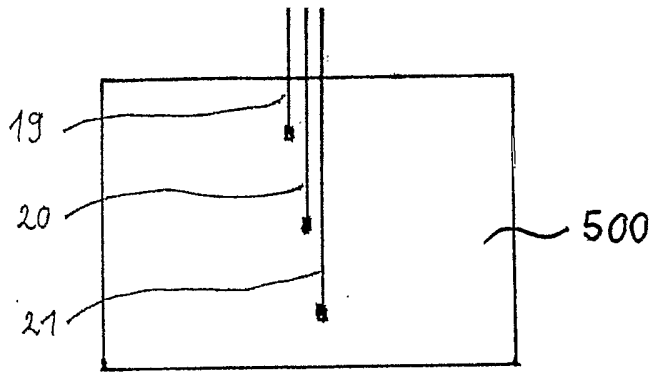


Fig. 5A

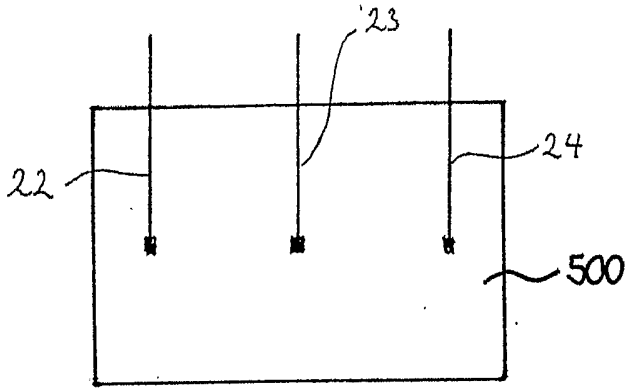


Fig. 5B

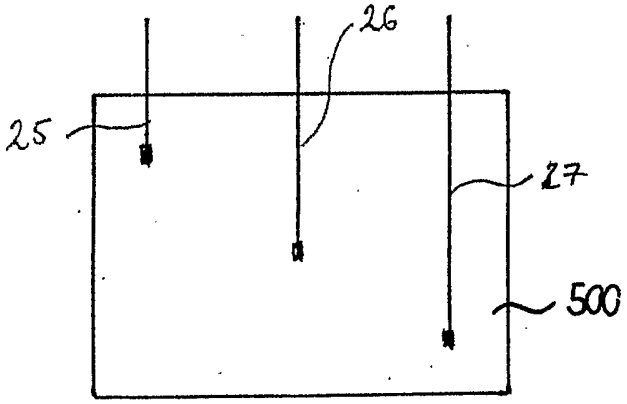


Fig. 5C

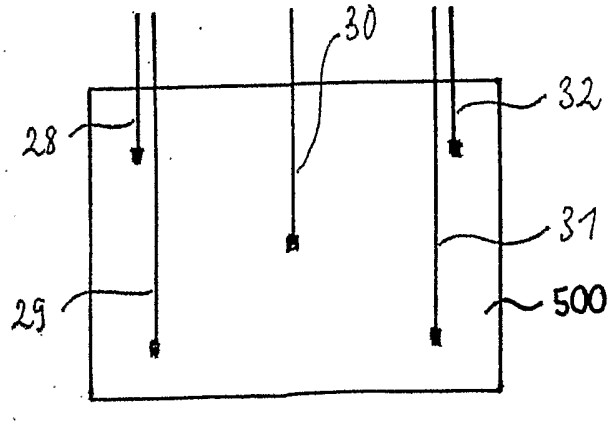


Fig. 5D

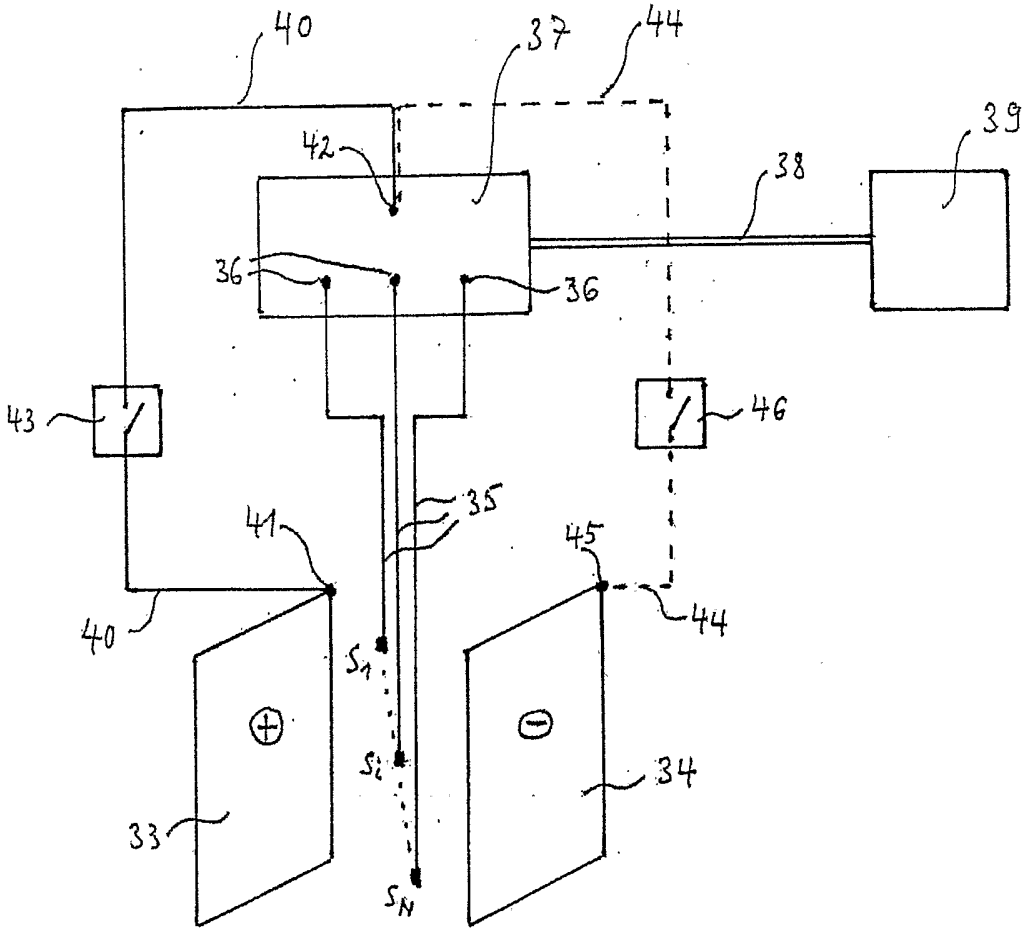


Fig. 6

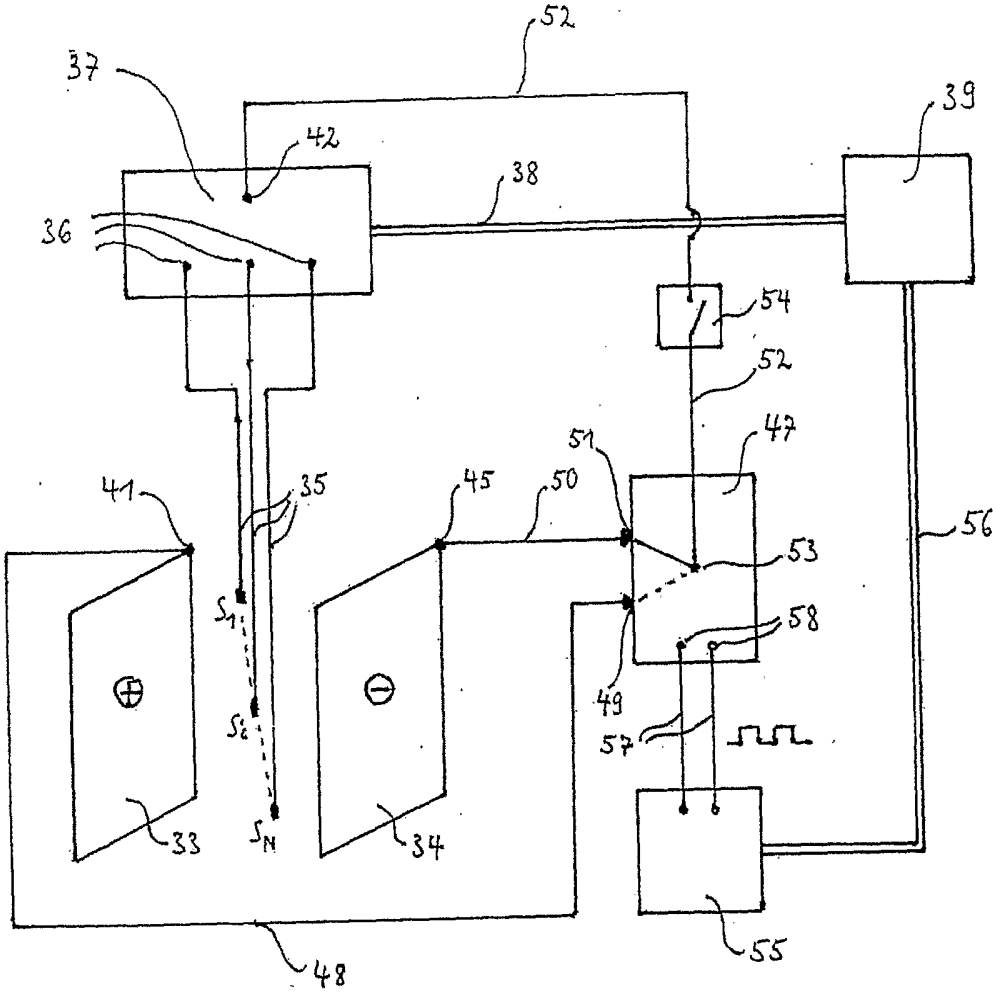


Fig. 7

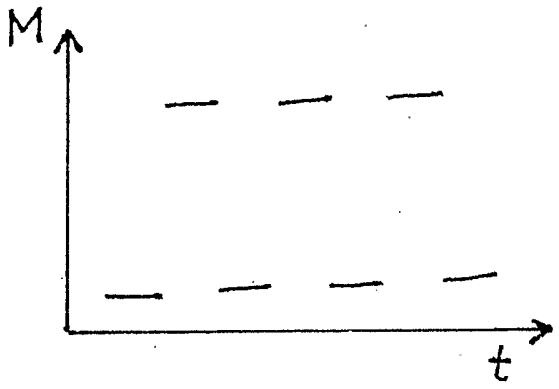


Fig. 8B

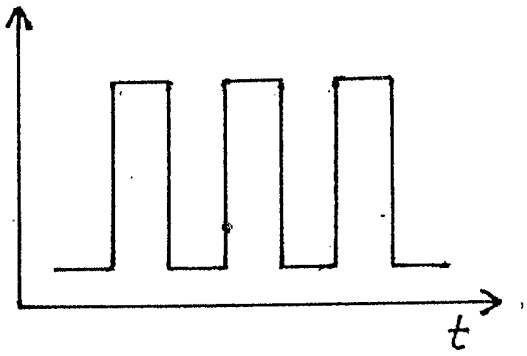


Fig. 8A

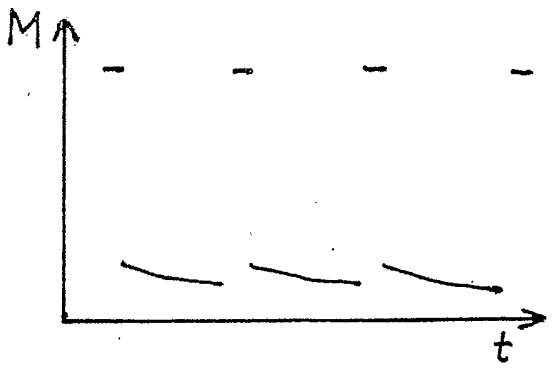


Fig. 9B

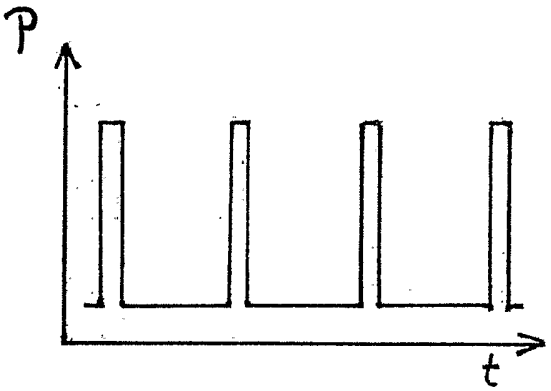


Fig. 9A

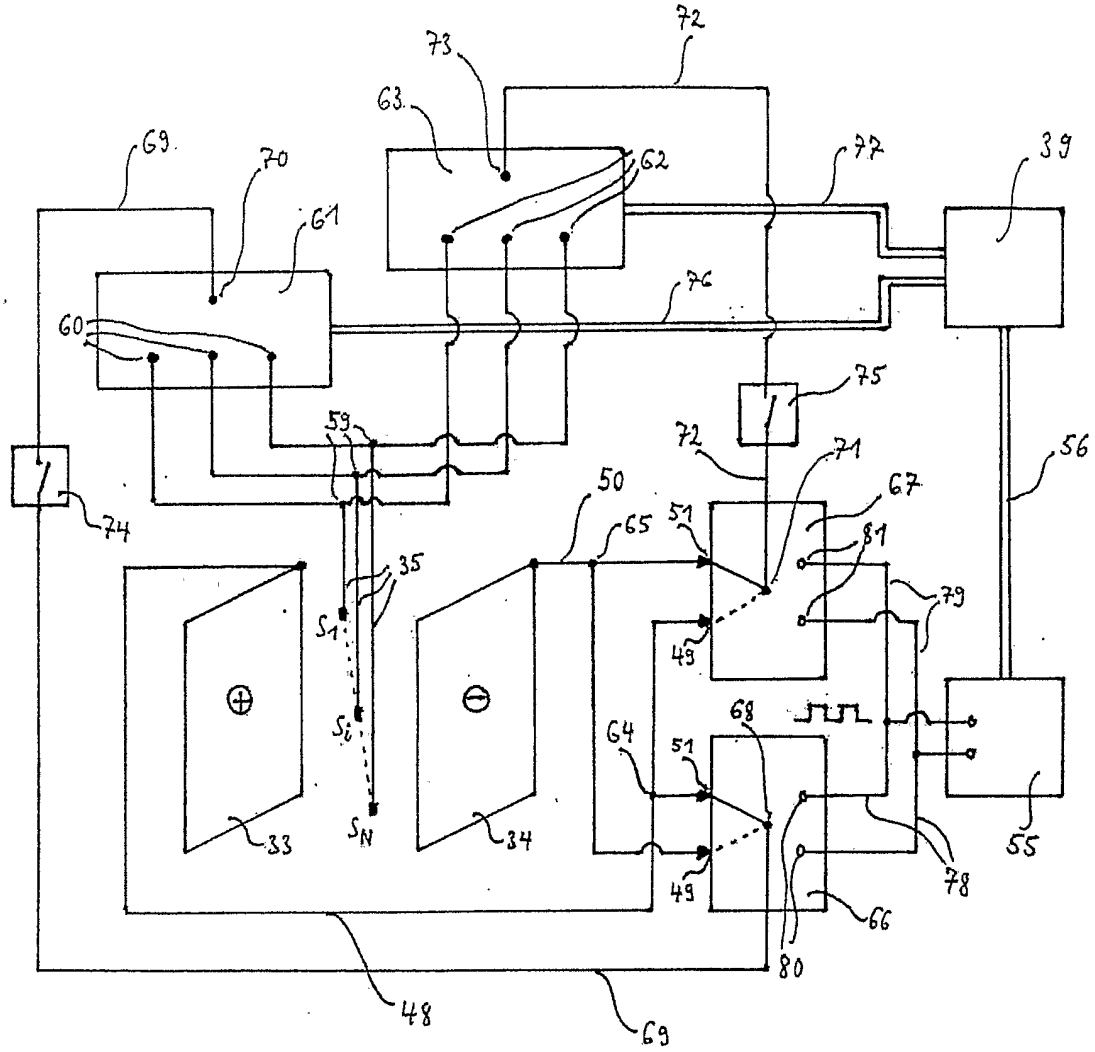

72
73
63
69
70
62
77
39
61
60
76
75
59
72
71
56
74
50
65
51
67
81
35
79
49
S_1
S_i
S_N
33
34
64
68
51
55
49
78
66
80
48
69

Fig. 10