

# **Direkte Zustandssensorik von Automobilabgaskatalysatoren**

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sebastian Reiß

aus

Bayreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2011

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2011



Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 9

**Sebastian Reiß**

**Direkte Zustandssensorik  
von Automobilabgaskatalysatoren**

Shaker Verlag  
Aachen 2012

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2011

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-0841-8

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Vorwort der Herausgeber

Automobil-Abgasnachbehandlungssysteme werden derzeit mit Hilfe von Sensoren, welche die Konzentration einer spezifischen Gaskomponente des Abgases messen, geregelt. Aus den Sensordaten wird der Beladungsgrad der Abgaskatalysatoren berechnet und dementsprechend der Motorbetriebszustand geändert und/oder die Reduktionsmitteldosierung angepasst. Solche Verfahren existieren für praktisch alle Abgasnachbehandlungssysteme, die sich in Serie befinden, also für Drei-Wege-Katalysatoren, für  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysatoren und für  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatoren. Die Bestimmung des Beladungszustandes mit Hilfe von Gassensoren ist ein indirektes Verfahren, das - obgleich weltweit im Serieneinsatz - prinzipielle Nachteile aufweist.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Ihr übergeordnetes Ziel ist es zu prüfen, ob der Zustand, insbesondere die Beladung, von Autoabgaskatalysatoren direkt und in situ ermittelt werden kann, indem man die elektrischen Eigenschaften der Katalysatorbeschichtung, die sich mit der Beladung ändern, während des Betriebs misst.

Zimmermann (Bd. 2 dieser Reihe) hat bereits die  $\text{NO}_x$ -Beladung von  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatoren bestimmt, indem die katalytisch aktive Beschichtung auf eine planare Struktur, welche zuvor mit Interdigitalelektroden versehen worden war, aufgebracht wurde. Der Verlauf der elektrischen Impedanz wurde beim Be- und Entladen verfolgt und daraus auf die  $\text{NO}_x$ -Beladung rückgeschlossen.

Aufbauend auf diesen Vorarbeiten wird in dem nun vorliegenden Band mit der oben beschriebenen Methode zunächst der von der Anwendungsseite her viel interessantere Fall des Drei-Wege-Katalysators untersucht. Darüber hinaus wird ein neuartiger vielversprechender kontaktloser Weg verfolgt. Dazu werden Mikrowellen in das Katalysatorbauteil eingekoppelt, und es wird in Reflexion und Transmission beobachtet, wie sich die ausbildenden Resonanzen mit der Sauerstoffbeladung verändern. Zusätzlich wird experimentell untersucht, ob das hochfrequenzgestützte Verfahren auch für die Bestimmung der  $\text{NH}_3$ -Beladung von zeolithbasierten SCR-Katalysatoren und die  $\text{NO}_x$ -Beladung von  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysatoren eingesetzt werden kann.

Bayreuth im Februar 2012

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer



# Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt neuartige Verfahren zur Zustandserkennung von Automobilabgaskatalysatoren. Dabei stand nicht die Analyse der Zusammensetzung des Abgases im Vordergrund, sondern der aktuelle chemische Zustand des katalytisch aktiven Materials. Die Zusammenhänge zwischen Katalysatorzustand und den Messinformationen wurden beispielhaft aber sehr ausführlich an Drei-Wege-Katalysatoren gezeigt und es wurde ein Ausblick auf die Anwendung für weitere Katalysatorsysteme gegeben. Die Messmethoden basierten dabei auf der Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften des Katalysatormaterials. Ziel war die einfachere und genauere, teilweise sogar orts aufgelöste in-situ Detektion der Sauerstoffbeladung des Katalysators im Vergleich zu der etablierten Methode durch den Vergleich der Signale zweier Lambda-Sonden vor und nach Katalysator. Eine genauere Kenntnis der Sauerstoffbeladung könnte eine Erhöhung des chemischen Umsatzes oder auch eine Reduzierung des Katalysatorvolumens ermöglichen.

Die Arbeit gliedert sich in drei Schwerpunkte. In einem ersten Teil wurden die elektrischen Eigenschaften der verwendeten Materialien charakterisiert, in einem zweiten Teil wurde die hochfrequenzgestützte Katalysatorzustandsdiagnose für die Überwachung von Drei-Wege-Katalysatoren verwendet und schließlich die Ergebnisse aus beiden Teilen zusammengeführt und zusätzlich mit klassischer Gasanalytik verglichen.

Außerdem wurde kurz gezeigt, wie die elektrischen Eigenschaften in Rechenmodelle für Speicherkatalysatoren eingebunden und somit auch Messsignale der hier vorgestellten Systeme vorausberechnet werden können.

Des Weiteren wurde die hochfrequenzgestützte Katalysatorordiagnose auf Katalysatoren für die Entstickung mageren Abgases angewandt. Es konnte gezeigt werden, dass im Fall von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren die Beladung des Katalysators mit Stickoxiden und für SCR-Katalysatoren der Ammoniak-Speicherzustand detektiert werden kann.

Die grundlegende Charakterisierung der Materialien des Drei-Wege-Katalysators wurde anhand von Sensorelementen mit Interdigitalelektroden durchgeführt, auf die die katalytisch aktive Beschichtung des Katalysators aufgebracht wurde. Durch eine entsprechende Gasbeaufschlagung konnte die Veränderung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung untersucht werden. Es wurde jeweils die elektrische Impedanz analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit durch den Oxidationszustand des als Sauerstoffspeicherkomponente eingesetzten Ceroxids dominiert werden. Als grundlegende Information ist daraus eine Kenn-

linie der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Gas entstanden.

Es konnte auch durch die Messdaten an diesen Sensoren gezeigt werden, dass die thermische Alterung sowie die Vergiftung des Katalysators durch  $\text{SO}_2$  Auswirkung auf die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Katalysatormaterials haben, welche auch im Sensorsignal widergespiegelt werden.

Für die Überwachung eines gesamten Katalysators wurden neun dieser Sensoren entlang der Strömungsrichtung in einen Katalysator integriert und der Sauerstoffspeicherhaushalt während Änderungen der Gaszusammensetzung (der Luftzahl  $\lambda$ ) lokal aufgelöst bestimmt. Mit diesem Aufbau wurden unterschiedliche Tests sowohl an einer Synthesegasanlage im Labor als auch am Motorprüfstand mit realem Abgas durchgeführt. Aus den Signalverläufen der einzelnen Sensoren konnte auch auf den gemittelten Sauerstoffbeladungsgrad des gesamten Katalysators geschlossen werden.

Die neu eingeführte hochfrequenzbasierte Katalysatordiagnose basiert auf der Beeinflussung stehender elektromagnetischer Wellen innerhalb des Katalysatorgehäuses. Dabei werden über eine Antenne Mikrowellen in das metallische Gehäuse eingekoppelt und deren Eigenschaften durch den Katalysator beeinflusst. Je nach Änderung der Leitfähigkeit des katalytisch aktiven Materials wird die elektromagnetische Welle unterschiedlich gestört und die Auswertung der Streuparameter lässt einen Rückschluss auf den Sauerstoffbeladungsgrad zu.

Zu diesem Verfahren der Katalysatordiagnose wurden sowohl an der Synthesegasanlage als auch am Motorprüfstand Versuche durchgeführt. Es konnte bestätigt werden, dass das Messsignal mit der Sauerstoffbeladung zusammenhängt und kaum Querempfindlichkeiten auf sonstige Anteile im Gas aufweist. Auch die Eignung für den Einsatz im realen Abgas konnte bestätigt werden.

Als wichtigster Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat sich die Temperatur herausgestellt. Daher ist es unumgänglich, die Temperatur zusätzlich zu kennen. Ein erster Ansatz für die Temperaturkompensation des Messsignals der hochfrequenzgestützten Katalysatordiagnose wurde vorgestellt.

Zusammenführend wurden die Messungen der Sensoren und der hochfrequenzgestützten Diagnose verglichen und gezeigt, dass die neuartige Katalysatordiagnose die elektrische Leitfähigkeit des Katalysators und damit den Grad der Sauerstoffbeladung widerspiegelt.

Da während der Versuche am Motorprüfstand eine Gasanalyse jeweils vor und nach Katalysator durchgeführt wurde, konnte aufgrund dieser Daten eine Sauerstoffbilanz erstellt und somit der Sauerstoffbeladungsgrad des Katalysators berechnet werden. Mit Hilfe dieser Information konnten Kennlinien sowohl für die Sensordaten als auch für die hochfrequenzgestützte Katalysatordiagnose erstellt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Methoden zur Messung der Beladung eines

Speicherkatalysators mit einer bestimmten Gaskomponente werden als geeignet angesehen, die Sauerstoffbeladung von Drei-Wege-Katalysatoren, die Stickoxidbeladung von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren oder auch die  $\text{NH}_3$ -Beladung von SCR-Katalysatoren direkt und ohne die Analyse der Gasphase zu bestimmen. Ein wesentlicher Vorteil ergibt sich daraus, dass zu jedem Betriebszeitpunkt der aktuelle Beladungsgrad gemessen werden kann und keine Betrachtung des zeitlichen Verlaufs von Gassensorsignalen vor und nach Katalysator erforderlich ist. Damit wäre auch eine genauere Regelung des Betriebspunktes für maximale Konversion im Katalysator möglich.



## Summary

In the scope of the present thesis, novel concepts to monitor the state of automotive exhaust gas catalysts are investigated. The aim was not to analyze the gas phase, but the current chemical condition of the catalytically active material. A correlation between the chemical status of the catalyst and the measurement information was drawn by the investigation of three-way catalytic converters. As an outlook, the transfer of the measurement principle to other catalyst systems and particulate filters was shown. Gauging bases upon the characterization of the electrical properties of the catalyst material. The goal was to detect the oxygen loading of the catalytic converter more simply and more precisely than by the conventional method of comparing signals of lambda probes upstream and downstream of the catalyst. A more accurate knowledge of the oxygen loading degree of the catalyst could allow to advance the chemical conversion or to reduce the catalyst volume.

This work is structured with three major parts. First of all, electrical properties of the materials used for the experiments were characterized. Secondly, the radio-frequency based monitoring technique was used to measure the state of a catalyst. And thirdly, the results of these aspects were combined and correlated with gas analysis data.

Furthermore, a possible extension for well-established chemical models of storage catalysts was shown briefly to be able to integrate electrical properties to chemical computations. So measurement data of the presented gauging systems could be calculated.

In addition, the radio-frequency based monitoring was used for NO<sub>x</sub> aftertreatment systems. It could be shown that both the NO<sub>x</sub> loading of a NO<sub>x</sub> storage catalyst and the NH<sub>3</sub> loading of a SCR catalyst can be detected.

The basic characterization of the three-way catalyst materials was done with sensor elements with interdigital electrodes and the catalytically active material on top. With varying the gas composition, changes in the electrical properties of the material could be evaluated. These measurements were conducted as impedance analysis. It turned out, that changes of the electrical conductivity were dominated by the oxidation state of the oxygen storage component in the material. Ceria was used as the storage component. This resulted in the characteristic curve of the sensor effect and described the correlation between electrical conductivity of the three-way catalyst material and the oxygen partial pressure in the exhaust gas.

Furthermore, the sensor data could indicate effects of thermal aging and sulfurization. Both affect the oxygen storage capacity and therefore the sensor signal. This means that

aging and sulfurization effects can be detected by the sensors.

For monitoring purposes of the whole catalyst, nine sensors were integrated in the catalyst housing and provide a spatially resolved signal for the oxygen storage and release due to changes in the gas composition. Several tests were done in synthetic exhaust and at the engine test bench to prove the stability in real exhaust. The signals of the single sensors could be used to calculate an averaged oxygen loading degree of the total catalyst volume.

The novel radio-frequency monitoring technique bases upon the cavity resonator perturbation method. Electromagnetic waves were coupled in the catalyst housing by an antenna. Propagable waves are influenced by the catalyst material. According to the electrical conductivity of the catalyst material, the propagation of electromagnetic waves is influenced differently. By evaluating the scattering parameters, one can deduce the oxygen loading of the catalyst.

The radio-frequency based catalyst monitoring technique was used in synthetic exhaust as well as at the engine test bench. It could be shown that the measurement signal correlates with the oxygen loading of the catalyst. The system is suitable for the measurement in real exhaust gas. Cross sensitivities were identified to be negligible.

The most important influence on the signal is the variation of temperature. Thus the temperature has to be known. A first attempt to compensate the influence of temperature on the radio-frequency measurement is presented in this work.

In summary, the measurements of the sensor elements and the radio-frequency measurements were compared. The novel technique of the radio-frequency measurement reveals the electrical properties of the catalyst and therefore the oxygen loading level of the catalyst.

The engine tests were conducted with gas analysis upstream and downstream of the catalyst to be able to balance the oxygen and to deduce the oxygen loading of the catalyst. From that characteristic curves can be inferred for the sensor elements and the radio-frequency measurement system.

The methods to measure the loading state of storage catalysts presented in this work are applicable not only for measuring the oxygen loading of three-way catalysts, but also for determining the NO<sub>x</sub> loading of NO<sub>x</sub> storage catalysts and the NH<sub>3</sub> loading of SCR catalysts. The major advantage is to obtain information on the current loading level at every time during engine operation without looking at the chronological sequence of the gas sensor data. This could also enable a more precise control of the engine operation and therefore improve the catalyst condition for maximum conversion.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Summary</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Der Drei-Wege-Katalysator . . . . .	2
1.1.1 Definition des Lambda-Werts . . . . .	2
1.1.2 Betriebsfenster des Motors für den TWC . . . . .	3
1.1.3 Katalysatoraufbau . . . . .	4
1.1.4 Chemische Reaktionen im Drei-Wege-Katalysator . . . . .	6
1.2 Regelung des Motors mit dem Lambda-Sonden-Verfahren . . . . .	8
1.2.1 Aufbau von Lambda-Sonden . . . . .	8
1.2.2 Regelung nach Lambda-Werten . . . . .	11
1.3 Alternative Regelung des Motors . . . . .	13
<b>2 Motivation und Zielsetzung</b>	<b>15</b>
<b>3 Grundlagen</b>	<b>17</b>
3.1 Sauerstoffspeicherkomponente im Drei-Wege-Katalysator . . . . .	17
3.1.1 Oxidation und Reduktion von Ceroxid . . . . .	17
3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit von Ceroxid . . . . .	18
3.2 Impedanzmessung . . . . .	21
3.3 Hochfrequenzmesstechnik . . . . .	23
3.3.1 Prinzip der Messung . . . . .	24
3.3.2 Auswertemethodik . . . . .	27
<b>4 Experimentelles</b>	<b>29</b>
4.1 Sensorherstellung . . . . .	29
4.2 Aufbau zur Charakterisierung eines Katalysators . . . . .	31
4.2.1 Sensoren im Katalysator . . . . .	32
4.2.2 Antennen im Katalysatorgehäuse . . . . .	33
4.3 Antennenauslegung . . . . .	34
4.4 Synthesegasanlagen . . . . .	35

4.5	Motorprüfstände . . . . .	36
4.6	Messeinrichtungen . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Elektrische Charakterisierung des katalytisch aktiven Materials</b>	<b>39</b>
5.1	Sensorcharakterisierung: Sauerstoffabhängigkeit der Leitfähigkeit . . . . .	39
5.2	Sensoren im Katalysator . . . . .	43
5.3	Katalysatoraufbau am Forschungsmotor . . . . .	46
5.3.1	Lambda-Wechsel . . . . .	47
5.3.2	Ausräumen des Katalysators . . . . .	49
5.3.3	Langsame Sauerstoffbeladung des Katalysators . . . . .	51
5.3.4	Führungsregelungstest . . . . .	54
5.4	Quereinflüsse auf die Leitfähigkeit . . . . .	56
5.4.1	Alterungs- und Vergiftungseffekte . . . . .	56
5.4.2	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit . . . . .	60
5.5	Zusammenfassung der Teilergebnisse zu den Sensormessungen . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Kontaktlose Hochfrequenzmessung</b>	<b>65</b>
6.1	Effekt der Sauerstoffspeicherung im Drei-Wege-Katalysator . . . . .	65
6.2	Einsatz des Systems am Motorprüfstand . . . . .	69
6.2.1	Langsame Befüllung: Hochfrequenz-Messung . . . . .	70
6.2.2	Führungsregelungstest: Hochfrequenz-Messung . . . . .	71
6.3	Quereinflüsse auf das Hochfrequenzmesssystem . . . . .	73
6.3.1	Quereinflüsse durch Gase . . . . .	74
6.3.2	Einfluss der Temperatur . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Vergleich der Messergebnisse</b>	<b>83</b>
7.1	Vergleich von Sensordaten und Hochfrequenzmessung . . . . .	83
7.2	Katalysatorzustandsdiagnose und Gasanalytik im Vergleich . . . . .	86
7.2.1	Berücksichtigung der Gasanalyse am Katalysator . . . . .	86
7.2.2	Zusammenhang zwischen elektrischer Messtechnik und Gasanalyse . . . . .	87
<b>8</b>	<b>Katalysatormodellierung</b>	<b>91</b>
8.1	Aufbau des Modells . . . . .	91
8.2	Modellierung der Sauerstoffspeicherung . . . . .	93
8.3	Einbindung der elektrischen Leitfähigkeit in das Modell . . . . .	95
<b>9</b>	<b>Übertragung des Hochfrequenzmesssystems auf andere Katalysatorsysteme</b>	<b>99</b>
9.1	SCR-Katalysator . . . . .	99
9.2	NOx-Speicherkatalysator . . . . .	106

<b>10 Fazit und Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>Anhang</b>	<b>113</b>
A    Auswertung der HF-Messdaten . . . . .	114
B    Brennprogramm für die TWC-Materialien . . . . .	118
<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>119</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>Verzeichnis der eigenen Publikationen</b>	<b>135</b>
<b>Danksagung</b>	<b>139</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>141</b>