

# Schlussbericht

zum Forschungsvorhaben

## Entwicklung und Erprobung eines H<sub>2</sub>S-Sensors zur On-Board-Überwachung von Desulfatisierungsprozessen von Entstickungskatalysatoren an Verbrennungsmotoren

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

FKZ: 1708B09

Bewilligungszeitraum: 01.07.2009 – 30.06.2012

Forschungsstelle: Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden  
Fakultät Maschinenbau/Verfahrenstechnik  
Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik

Verbundpartner: Hochschule Wismar  
Institut für Oberflächen- und Dünnschichttechnologie

Autoren: Prof. Dr.-Ing. Gennadi Zikoridse  
Dr. rer. nat. Uwe Hofmann

Dresden, 20.12.2012

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Gennadi Zikoridse

Leiter der Forschungsstelle

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>I. Kurze Darstellung</b>	<b>3</b>
I-1 Aufgabenstellung	3
I-2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
I-3 Planung und Ablauf des Vorhabens	6
I-4 Wissenschaftlich-technischer Ausgangsstand	9
I-5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	20
<b>II. Eingehende Darstellung</b>	<b>23</b>
II-1 Erzielte Ergebnisse	23
II-1.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	23
II-1.2 Ergebnisse	27
II-1.2.1 Untersuchungen zur Funktionalität	28
II-1.2.2 Vergleichsmessungen mit Referenzmessgerät MEXA 1170SX	35
II-1.2.3 Untersuchungen bei Einsatz eines NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysators	37
II-1.3 Zusammenfassung	40
II-2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	41
II-3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	42
II-4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse	42
II-5 Vorstellung bekannt gewordener Fortschritte bei anderen Stellen	43
II-6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	44

# I. Kurze Darstellung

## I-1 Aufgabenstellung

Der Dieselmotor ist bis heute die kraftstoffverbrauchsgünstigste Antriebsquelle und damit für die weltweit geforderte CO<sub>2</sub>-Reduktion unentbehrlich. Von Nachteil sind jedoch seine funktionsbedingt hohen Stickoxid- und Partikelemissionen.

In den letzten Jahrzehnten erfolgte weltweit eine stufenweise Verschärfung der Emissionsgrenzwerte in allen Einsatzgebieten von Dieselmotoren. Nachdem mit der serienmäßigen Einführung des Partikelfilters die Partikelemissionen erheblich gesenkt wurden, stehen gegenwärtig in Europa, Japan und in den USA die NO<sub>x</sub>-Emissionen im Vordergrund. So wurden beispielsweise in Europa im Pkw-Bereich die zulässigen NO<sub>x</sub>-Emissionen im Jahr 2009 auf 0,18 g/km abgesenkt, ab dem Jahr 2014 beträgt der Grenzwert 0,08 g/km (Tab. I-1).

**Tabelle I-1:** Emissionsgrenzwerte für Diesel-Pkw in Europa

	Datum	HC + NO <sub>x</sub> [g/km]	CO [g/km]	NO <sub>x</sub> [g/km]	PM [g/km]	PN [#/km]
Euro 4	2005	0,30	0,5	0,25	0,025	-
Euro 5	2009	0,23	0,5	0,18	0,005	6,0 x 10 <sup>11</sup>
Euro 6	2014	0,17	0,5	0,08	0,005	6,0 x 10 <sup>11</sup>

Die Einhaltung der zukünftigen Abgasgrenzwerte erfordert neben der weiteren Absenkung der Rohemission durch innermotorische Maßnahmen die Nutzung innovativer Abgasnachbehandlungssysteme. Zur Entstickung von Verbrennungsabgasen aus Motoren kommen zurzeit SCR-Systeme und NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren in Betracht.

Die Funktionalität von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren wird durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen im Kraftstoff beeinträchtigt, da der Schwefel in Form von Sulfaten in den Katalysatoren eingelagert wird und damit die Speicherplätze für die Stickoxide blockiert werden. Selbst der heute in den hoch entwickelten Kraftstoffen enthaltene geringe Schwefelgehalt von weniger als 10 ppm hat zur Folge, dass an NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren in periodischen Abständen ein Desulfatisierungsprozess erfolgen muss. Bei der Desulfatisierung entsteht unter bestimmten Prozessbedingungen das stark riechende und giftige Gas Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S). Aus diesem Grund wird eine Überwachung bzw. Kontrolle des H<sub>2</sub>S-Schlupfes zur Vermeidung von unzulässig hohen Emissionswerten angestrebt.

Sensoren zur Überwachung von H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in Gasgemischen sind seit vielen Jahren kommerziell erhältlich. Es handelt sich dabei entweder um so genannte Metalloxid-Halbleitersensoren oder um elektrochemische Sensoren. Diese Sensoren sind nur bei relativ geringen Temperaturen einsetzbar und weisen erhebliche Kreuzempfindlichkeiten auf.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen durch optische Verfahren zu bestimmen (z.B. Flammenphotometrie, Chemilumineszenz, IR-Spektroskopie). Diese Verfahren sind mit hohen Kosten verbunden, erfordern einen großen Platzbedarf und sind sehr anfällig gegenüber Verschmutzungen. Alle diese Sensoren sind für den On-Board-Einsatz am Katalysator von Automobilen nicht geeignet.

Aus den genannten Gründen bestand zum Zeitpunkt der Antragstellung dieses Vorhabens ein Forschungsbedarf für die Entwicklung kostengünstiger selektiver  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensoren für den Einsatz in Verbrennungsmotoren.

Diese Rahmenbedingungen bildeten einen wesentlichen Hintergrund zur Durchführung des nachfolgend beschriebenen Forschungsthemas „Entwicklung und Erprobung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensors zur On-Board-Überwachung von Desulfatisierungsprozessen von Entstickungskatalysatoren an Verbrennungsmotoren“.

Das Projekt beinhaltete die Entwicklung eines neuartigen  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensors für den Einsatz in Fahrzeugen zur On-Board-Überwachung von  $\text{NO}_x$ -Katalysatoren. Der Sensor soll eine gezielte Messung und Überwachung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Emission bei Desulfatisierungsprozessen von Katalysatoren ermöglichen. Eine weitere Aufgabe des Sensors ist die Erkennung der Fehlfunktion von  $\text{H}_2\text{S}$ -Sperrkatalysatoren, welche dem Speicherkatalysator zur Vermeidung eines unerwünschten  $\text{H}_2\text{S}$ -Schlupfes nachgeschaltet sind.

Dies war und ist eine große wissenschaftliche und technische Herausforderung. Der Sensor soll verlässlich  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen im Abgas messen, im Konzentrationsbereich unter 50 ppm und bei Temperaturen bis zu 750 °C. Zugleich soll er möglichst keine Querempfindlichkeiten zu anderen Abgasbestandteilen aufweisen und unter den Bedingungen, wie sie im Abgas von Verbrennungsmotoren vorkommen, einen zuverlässigen Betrieb über die Lebensdauer von  $\text{NO}_x$ -Speicher- und Sperrkatalysatoren gewährleisten.

Ein erster Gegenstand des Projektes war es, ein Materialscreening infrage kommender Funktionsschichten mit Blick auf die angestrebten Sensoreigenschaften durchzuführen sowie eine prozesssichere Technologie zur Herstellung von optimalen Sensorstrukturen zu entwickeln. Aus der Grundlagenforschung war bei Antragstellung bekannt, dass auf der Basis von Metalloxid-Funktionsschichten solche Sensoren möglich sind.

Ein nächstes Teilziel war die Entwicklung von Sensormustern, welche unter Laborbedingungen an einem Synthesegasprüfstand die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration mit hinreichender Messgenauigkeit erfassen. Auf Grundlage dieser Sensormuster sollte ein praxistauglicher Prototyp, welcher den hohen Anforderungen des realen Abgases gerecht wird, entwickelt und in ein definiertes Abgasnachbehandlungssystem integriert werden. Dieser Prototyp sollte den Kooperationspartnern aus der Wirtschaft zur weiteren Vermarktung zur Verfügung gestellt werden.

## **I-2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Am Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der Fakultät Maschinenbau/Verfahrenstechnik der HTW Dresden werden seit 1992 schwerpunktmäßig Projekte, in deren Mittelpunkt die Optimierung des Verbrennungsmotors steht, bearbeitet. Die Reduzierung der Schadstoffemissionen bei gleichzeitiger Erhöhung des Wirkungsgrades ist dabei eines der wichtigsten Entwicklungsziele. Dafür werden sowohl innermotorische als auch nachmotorische Maßnahmen untersucht.

Einen Schwerpunkt der Forschungsarbeiten stellt die Abgasnachbehandlung dar. In vielen öffentlich geförderten Projekten und in direkten Forschungsaufträgen der Industrie zur Entwicklung und Erprobung neuer Werkstoffe und Substrate sowie neuer Konzepte für Partikelfilter und Entstickungssysteme, zur Entwicklung von Steuer- und Regelstrategien, zur Erarbeitung neuer Prüfverfahren und zur Erprobung von Sensoren auf Motorenprüfständen und in Fahrzeugen wurden umfangreiche Erfahrungen und spezielles Fachwissen gesammelt. Unter Leitung von Herrn Prof. Zikoridse wurde der Forschungsschwerpunkt Abgasnachbehandlung weiter vorangetrieben. Im Ergebnis dieser Aktivitäten wurde im Jahr 2000 der Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e. V. (FAD) gegründet, zu dessen wissenschaftlichen Leiter und Geschäftsführer Herr Prof. Zikoridse bestellt wurde. Einige Mitglieder dieses Vereins bekundeten im Vorfeld des Vorhabens eine Unterstützung durch Bereitstellung von Abgasnachbehandlungskomponenten sowie durch eine intensive fachliche Beratung und trugen somit wesentlich zum Erfolg des Vorhabens bei.

Das Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik verfügt über sechs stationäre und einen dynamischen Motorenprüfstand für Entwicklungsaufgaben an Otto- und Dieselmotoren im Leistungsbereich bis 470 kW und für Drehzahlen bis  $9.000 \text{ min}^{-1}$ . Die Prüfstandsperipherie ist für die Durchführung von vollautomatischen und normgerechten Prüfläufen ausgelegt. Im Analytiklabor können Kraft- und Schmierstoffe sowie motorische Abgase hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften analysiert werden. Damit waren die materiellen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Bearbeitung des Vorhabens, welche die Verfügbarkeit eines Motorenprüfstandes mit moderner Abgasmesstechnik für gasförmige Komponenten und Partikelemissionen darstellten, gegeben.

Für die Unterstützung des Projektbearbeiters bei der Bearbeitung des Vorhabens stand am Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik sowohl wissenschaftliches als auch technisches Personal mit entsprechender Qualifikation und Erfahrung zur Verfügung.

Mit dem Institut für Oberflächen- und Dünnschichttechnik (IfOD) der Hochschule Wismar konnte ein leistungsfähiger und kompetenter Verbundpartner gewonnen werden. Das IfOD

wurde im Jahr 1999 durch das Zusammengehen der werkstoffwissenschaftlichen Arbeitsgruppen des Bereichs Elektrotechnik und des Maschinenbaus der Hochschule Wismar gegründet. Seine Ziele liegen in der Konzipierung und Verwirklichung angewandter Forschungsprojekte, die die ökonomische Entwicklung der Region fördern und die Kooperation zwischen Wissenschaft und Industrie verstärken. Der Schwerpunkt der Arbeiten im IfOD liegt auf der Entwicklung und Charakterisierung neuer funktionaler Werkstoffe bzw. Werkstoffverbunde sowie von Technologien zu deren Herstellung. Die Arbeiten sind insbesondere auf die Entwicklung neuer Materialien für die Sensorik sowie für die Medizintechnik gerichtet, dabei spielen Aspekte der Nanotechnologie eine große Rolle.

### **I-3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Tabelle I-2 zeigt die im Rahmen des Projektantrages geplanten Arbeitspakete (AP) und Meilensteine (MS). Bis einschließlich 6. Arbeitsquartal (Ende 2010) ist das Vorhaben entsprechend dem Arbeitsplan bearbeitet worden. Anfang des Jahres 2011 zeigten die Zuwendungsempfänger dem Zuwendungsgeber entsprechend Ziffer 11.1 BNBest-BMBF 98 an, dass im Bearbeitungszeitraum des Vorhabens vom 1. Quartal 2011 bis einschließlich 1. Quartal 2012 Abweichungen vom Arbeitsprogramm des ursprünglichen Zeit- und Arbeitsplanes beabsichtigt sind.

Betroffen waren die AP 220, 400, 520, 610 und 620. Die bei der bis zu diesem Zeitpunkt der Projektbearbeitung gewonnenen Ergebnisse führten zu der Schlussfolgerung, dass zwecks einer weiteren effektiven Vorhabengestaltung der zeitliche Bearbeitungsablauf dieser AP modifiziert werden sollte. Die inhaltlichen Schwerpunkte der AP blieben unverändert, einzelne Arbeitsinhalte sollten optimiert und gestrafft werden.

Als Begründung für die angestrebte Modifizierung des Zeitplanes ist zu nennen:

1. Als ein Ergebnis der Arbeiten in den AP 210 und 220 stand Ende des 1. Quartals 2010 ein Sensor- Funktionsmuster zur Verfügung, welches unter Laborbedingungen auf einem Synthesegasprüfstand eine prinzipielle Tauglichkeit zur Detektion von H<sub>2</sub>S aufwies. Damit ist der Meilenstein 1 („im 1. Quartal 2010 muss ein Funktionsmuster vorliegen, welches unter Laborbedingungen seine Funktionsfähigkeit bewiesen hat und für die Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand zur Verfügung steht“) planmäßig erreicht worden. Im ersten Halbjahr 2010 wurde im Rahmen der AP 210, 220 und 310 das auf einer SnO<sub>2</sub>-Funktionsschicht basierende Muster erfolgreich weiterentwickelt, als Ergebnis entstanden weitere Funktionsmuster auf Basis von SnO<sub>2</sub>/NiO-, SnO<sub>2</sub>/CuO- und TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Funktionsschichten. Mit diesen Funktionsmustern erfolgten Untersuchungen bezüglich des Alterungsverhaltens unter Labor- und Motorenprüfstandbedingungen (AP 320 und AP 520).

**Tabelle I-2:** Geplante Arbeitspakete (AP) und Meilensteine (MS) und realisierte Änderungen

Projektjahr	2009		2010				2011				2012	
	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
<b>AP 100: Konzeptentwicklung</b>												
<b>AP 200: Sensorherstellung</b>												
AP 210: Abscheidung von Metalloxid Funktionsschichten												
AP 220: Entwicklung Sensor-Funktionsmuster			M 1									
AP 220 modifiziert												
<b>AP 300: Erprobung im Labor mit Synthesegas</b>												
AP 310: Sensorkennlinien in Abhängigkeit von Temperatur u. Zeit												
AP 320: Alterung												
<b>AP 400: Redesign/Prototyp</b>												
<b>AP 400 modifiziert</b>												
<b>AP 500: Tests auf dem Motorenprüfstand bei H2S-Zumischung</b>												
AP 510: Prüfstandvorbereitung												
AP 520: Sensortest/Weiterentwicklung							M 2					
AP 520 modifiziert								M2				
<b>AP 600: Erprobung der Sensoren mit NSK</b>												
AP 610: Inbetriebnahme NSK												
AP 610 modifiziert												
AP 620: Sensortest/-modifikation												
AP 620 modifiziert												
<b>AP 700: Integration in das NSK-Gesamtkonzept</b>												
<b>AP 800: Verwertungsstrategie</b>												

Grüne Felder: Hochschule Wismar  
 Braune Felder: HTW Dresden  
 Blaue Felder: Hochschule Wismar + HTW Dresden  
 Rote Felder: Modifizierter Arbeitsplan

Im Verlauf dieser Arbeiten ist festgestellt worden, dass mit den verwendeten Sensorplattformen auf dem Motorenprüfstand Probleme mit der elektrischen Kontaktierung der Elektroden, auftreten. Insbesondere die mechanische Stabilität der Kontaktierung im Dauerbetrieb aufgrund der hohen thermischen Beanspruchung und der enormen Belastungen durch die Vielzahl an chemisch sehr aggressiven Abgasbestandteilen erwies sich als problematisch. Als Ergebnis fachlicher Diskussionen zwischen den Zuwendungsempfängern und den Projektpartnern erklärte die Fa. Heraeus die Bereitschaft, ihr umfangreiches Know-how auf diesem Gebiet in das Vorhaben einzubringen und verstärkt Kapazitäten in das Vorhaben zu investieren, um zeitnah geeignete Sensorplattformen zur Verfügung zu stellen. Bedingt durch die wirtschaftlichen Bedingungen bei der Fa. Heraeus verzögerte sich der ursprünglich vorgesehene Bereitstellungstermin um mehrere Wochen, so dass die neuen Sensorplattformen erst Ende 2010 geliefert werden konnten. Diese Plattformen standen nach Aufbringung der H<sub>2</sub>S-sensitiven Funktionsschichten ab März 2011 für die Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand (AP 520) zur Verfügung.

2. Aus bisher in den AP 310 und 520 gewonnenen Erkenntnissen konnte abgeleitet werden:
  - die entwickelten Funktionsschichten auf Basis von Metalloxiden besitzen im untersuchten Temperaturbereich (ca. 200 bis 600 °C) eine hohe Sensitivität gegenüber H<sub>2</sub>S
  - die Funktionsschichten sind weitgehend stabil in Bezug auf thermische und chemische Beanspruchung durch Motorenabgase
  - weitere Untersuchungen und Optimierungsarbeiten waren jedoch bezüglich der Einstellzeit und der Selektivität gegenüber anderen Gasen erforderlich; diese Arbeiten waren den AP 400 und 520 zuzuordnen
3. Neben den erfolgreich getesteten Metalloxid-Funktionsschichten wurde die Entwicklung von Funktionsschichten auf Grundlage von CNT (Carbon nano tubes) in Kombination mit Metalloxidhalbleitern verfolgt. Erprobungen auf dem Synthesegasprüfstand ergaben hoffnungsvolle Resultate bezüglich der H<sub>2</sub>S-Sensitivität. Aufgrund der Komplexität und der hohen wissenschaftlichen Ansprüche bei der Entwicklung entsprechender Technologien zur Erzeugung derartiger Schichten war bis zur Verfügbarkeit von Funktionsmustern für Tests unter realen Abgasbedingungen weiterer Arbeitsaufwand erforderlich. Aufgrund des großen Potentials dieser Funktionsschichten musste hier unbedingt Entwicklungsarbeit (innerhalb der AP 220 und 520) investiert werden.

Der Zeit- und Arbeitsplan wurde wie folgt angepasst:

1. Das AP 520 (Sensortests auf dem Motorenprüfstand/Weiterentwicklung) stellte für die Entwicklung eines Sensors mit entsprechender Qualität und damit für das Erreichen des Zieles des Vorhabens einen inhaltlichen Schwerpunkt dar und wurde bis ins 2. Quartal



- 2011 (anstelle 1. Quartal 2011) verlängert. Im AP 220 wurde zusätzlich zu den planmäßig beendeten Untersuchungen der Metalloxid-Funktionsschichten Entwicklungsarbeit in Schichten auf Basis von CNT investiert. Diese Arbeiten erfolgten bis ins 2. Quartal 2011.
2. Das AP 400 (Redesign/Prototyp) wurde wegen der im AP 220 zusätzlich vorgesehenen Arbeiten im 2. Quartal 2011 inhaltlich geringfügig gekürzt und planmäßig im 2. Quartal 2012 beendet.
  3. Das AP 620 (Sensortests/Modifikation mit NSK) wurde zeitlich gekürzt, startete im 3. Quartal (geplant war 2. Quartal) 2011 und wurde wie vorgesehen im 1. Quartal 2012 abgeschlossen. Das AP 610 (Inbetriebnahme NSK) war Voraussetzung für die Bearbeitung des AP 620 und ist in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Fa. Umicore so angepasst worden, dass im 3. Quartal 2011 das AP 620 bearbeitet werden konnte.
  4. Der Meilenstein 2 („im 1. Quartal 2011 muss ein abgastaugliches Sensor-Versuchsmuster zur Verfügung stehen, welches anschließend in das AGN-System NSK/H<sub>2</sub>S-Konverter integriert werden kann“) wurde um 3 Monate verschoben und Ende des 2. Quartals 2011 erreicht, anschließend stand ein Sensor für die Tests im AP 620 zur Verfügung.

Alle anderen Arbeitspakete und der Meilenstein 3 waren von der Änderung des Zeit- und Arbeitsplanes nicht betroffen.

Die Modifizierung des Zeit- und Arbeitsplanes hatte keine Auswirkungen auf die personellen und materiellen Kapazitäten sowie den Finanzierungsplan des Vorhabens.

#### **I-4 Wissenschaftlich-technischer Ausgangsstand**

Zum Zeitpunkt des Beginns des Vorhabens stand neben der Erhöhung des Wirkungsgrades und der damit verbundenen Kraftstoffverbrauchsabsenkung auch die Reduzierung der Schadstoffemissionen im Fokus der Motorenentwicklung. An dieser Zielstellung wird auch noch zum gegenwärtigen Zeitpunkt intensiv gearbeitet. Die treibende Kraft ist vor allem die restriktive Abgasgesetzgebung, welche in nahezu allen Fahrzeug-, Maschinen- und Anlagenbereichen eingeführt wurde. Um zukünftige, noch strengere Emissionsvorschriften erfüllen zu können, sind umfangreiche innermotorische Maßnahmen allein nicht mehr ausreichend. Eine effektive Abgasnachbehandlung ist notwendig geworden, um die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte einhalten zu können.

Die Stickoxid-Nachbehandlung beim Dieselmotor kann Prinzip bedingt, da er immer mit Luftüberschuss arbeitet, nicht wie beim Ottomotor mit dem konventionellen Drei-Wege-Katalysator erfolgen. Durch den deutlich höheren Sauerstoffgehalt, welcher je nach Betriebszustand zwischen ca. 5 und 17 Vol.-% liegt, werden die potentiellen Reduktionsmittel Kohlenmonoxid, unverbrannte bzw. teilverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie Wasserstoff

bereits vor dem Erreichen des Katalysators in größerem Umfang oxidiert. Eine effiziente Stickoxidminderung im sauerstoffreichen Abgas von Dieselmotoren kann jedoch prinzipiell durch das SCR-Verfahren oder mittels NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren (NSK) erfolgen [Her07].

Beim SCR-Verfahren werden die unerwünschten Stickoxide durch Zugabe eines selektiv wirkenden Reduktionsmittels gezielt umgesetzt. Bei diesem aus dem Kraftwerksbereich stammenden Verfahren wurde ursprünglich als Reduktionsmittel Ammoniak eingesetzt. Aufgrund der hohen Toxizität von Ammoniak wird dieses derzeit nur für stationäre Dieselmotorenanlagen serienmäßig verwendet. Für den Fahrzeugbereich kommen Stoffe, die erst bei Erhitzung Ammoniak freigeben, zum Einsatz. Zu nennen ist hier insbesondere Harnstoff. Darüber hinaus wurden auch so genannte Alternativ-SCR-Verfahren untersucht, die andere Reduktionsmittel (HC, CO) verwenden. Hier ist bis heute jedoch kein kommerzieller Durchbruch gelungen. Das bisher am häufigsten untersuchte und inzwischen auch in die Serie im Nutzfahrzeugbereich eingeführte SCR-System basiert auf einer flüssigen Harnstofflösung, die unter dem Handelsnamen AdBlue™ vermarktet wird [Hil08].

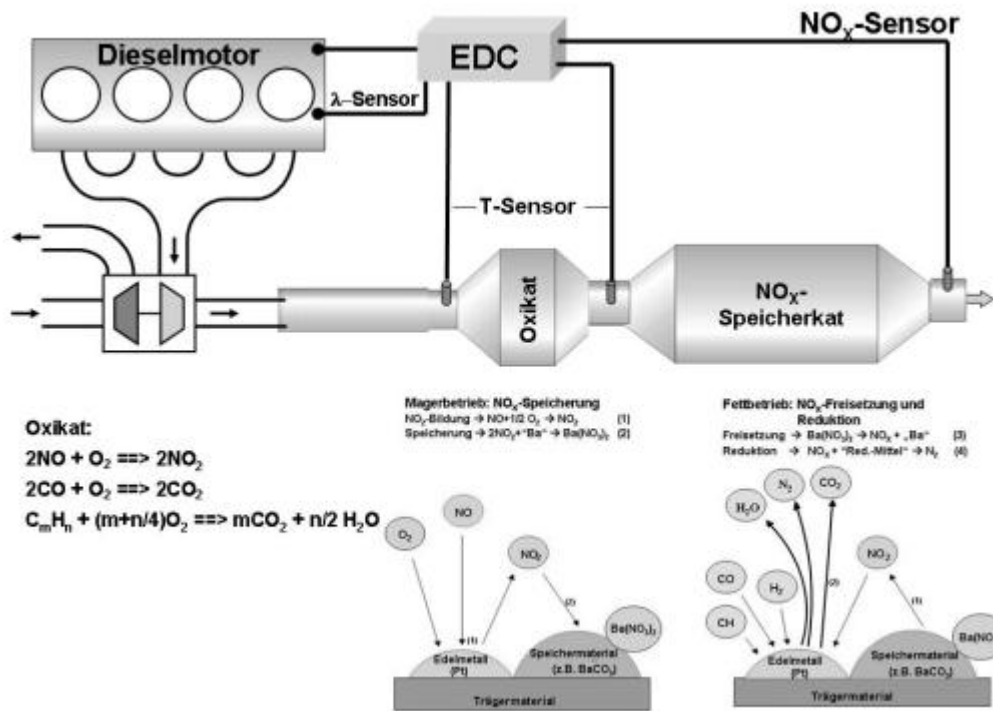
Die prinzipielle Funktionsweise eines NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysators basiert auf der Einlagerung von Stickoxiden unter magerem Luft-Kraftstoff-Gemisch und anschließender Freisetzung und Reduktion zu Stickstoff durch kurzzeitiges Anfeuchten des Gemisches. Auf Grund der Wechsel zwischen mageren, also sauerstoffreichen, und fetten, also sauerstoffarmen, Betriebsbedingungen werden NSK stets diskontinuierlich betrieben.

In der mageren Phase finden mehrere Prozesse statt. Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe werden an der Edelmetallkomponente des NSK zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert. Der überwiegende Teil der Stickoxide liegt im Abgas als NO vor, welches am Edelmetall zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Das NO<sub>2</sub> reagiert mit den im Katalysator vorhandenen Alkali- oder Erdalkaliverbindungen zu Nitraten. Das typische Aktivitätsfenster liegt zwischen 150 und 500 °C, mit einem Maximum bei 300 bis 400 °C.

Mit dem Wechsel auf fette bzw. stöchiometrische Bedingungen erfolgt eine Regeneration des Katalysators durch die nun im Überschuss vorhandenen Reduktionsmittel HC, CO und H<sub>2</sub>. Die dabei freigesetzten Stickoxide werden fast ausschließlich zu N<sub>2</sub> reduziert.

Im Temperaturbereich unter 300 °C wird die Katalysatoreffizienz im Wesentlichen durch die Oxidationsgeschwindigkeit von NO zu NO<sub>2</sub>, welche mit sinkender Temperatur abnimmt, bestimmt. Der Hochtemperaturbereich wird von der Speichereffizienz des Katalysatormaterials und dem thermischen Zerfall der Nitrate bei höheren Temperaturen dominiert [Roh08].

Das Funktionsprinzip ist in Abbildung I-1 dargestellt.



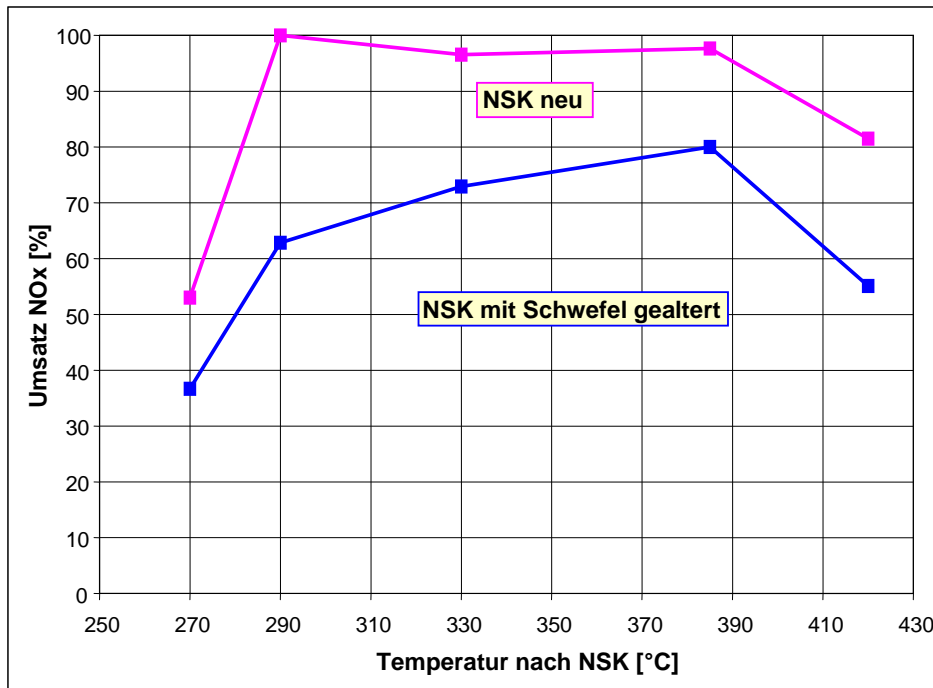
**Abb. I-1:** Funktionsprinzip eines NSK [Zik06]

Neben der Temperatur sind auch das Verhältnis der Mager- zur Fettphase, deren absolute Länge sowie die eingestellten Verbrennungsluftwerte für die Leistungsfähigkeit des Katalysators von Bedeutung. So kann es bei zu langen Fettphasen bzw. zu kleinen Verbrennungsluftwerten zum Durchbruch der Reduktionsmittel HC und CO kommen. Darüber hinaus wirken sich zu lange Fettphasen ungünstig auf den Kraftstoffverbrauch aus. Zu kurze Regenerationsphasen bewirken demgegenüber eine allmähliche Akkumulation der Stickoxide und führen so zu einer Verschlechterung des NO<sub>x</sub>-Umsatzes bei Beibehaltung der Zyklenlänge. Andererseits ist auch die Länge der Magerphase von Bedeutung für den NO<sub>x</sub>-Umsatz, da die NO<sub>x</sub>-Speicherung mit steigendem Speicherinhalt immer langsamer erfolgt. Eine kürzere Speicherdauer garantiert damit eine gleich bleibend hohe wie auch schnelle NO<sub>x</sub>-Speicherung. Typische Zeiten für Speicherphasen sind 30 bis 120 s und für Regenerationsphasen 10 und 20 s. Diese Zeiten sind jedoch nicht allgemeingültig, sondern müssen je nach Motor, Kennfeldpunkt und den vorgegebenen Randbedingungen optimiert werden.

Ein Problem im Langzeitbetrieb eines NSK ist, dass diese Katalysatoren einen Alterungsprozess durchlaufen. Einerseits verursachen hohe Temperaturen, die durch die regelmäßige Regeneration des dem NSK vorgeschalteten Partikelfilters auftreten, eine thermische Schädigung des Katalysators. Ein zweiter wichtiger Alterungsmechanismus liegt darin, dass in ähnlicher Weise wie Stickoxide auch Schwefel in Form von Sulfaten im NSK eingelagert wird und dieser damit einer Deaktivierung unterworfen wird. Für die Schwefeleinlagerung ist in erster Linie der Schwefel aus dem Kraftstoff verantwortlich,

welcher im Brennraum zunächst zu  $\text{SO}_2$  und anschließend zu  $\text{SO}_3$  oxidiert wird, welches mit den Alkali- bzw. Erdalkalikomponenten zu Sulfaten reagiert.

Die Zersetzung der eingelagerten Sulfate muss aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität bei deutlich höheren Temperaturen erfolgen als die Zersetzung der Nitrates. Dies bewirkt bei normalem Motorbetrieb eine Anreicherung von Sulfaten im Katalysator, wodurch die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität und die Konvertierungsrate verringert wird (Abbildung I-2) [Zik07, Kös08].



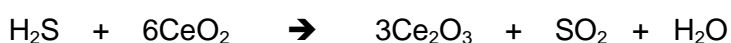
**Abb. I-2:** Einfluss der Schwefelvergiftung auf die  $\text{NO}_x$ -Konvertierung [Zik07]

Die Entfernung der Sulfate aus dem NSK ( $\text{DeSO}_x$ ) ist in regelmäßigen Abständen notwendig und erfordert ein fettes Abgas und hohe Temperaturen zwischen ca. 600 und 750 °C, was wiederum eine hohe thermische Belastung für den NSK darstellt. Bei der Zersetzung der Sulfate entstehen in Abhängigkeit von der Desulfatisierungsstrategie unterschiedliche Anteile an den unerwünschten Komponenten  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  (Abbildung I-3). Zur Vermeidung von  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen wurden spezielle  $\text{H}_2\text{S}$ -Sperrkatalysatoren entwickelt, welche dem NSK nachgeschaltet sind und den  $\text{H}_2\text{S}$ -Schlupf weitgehend verhindern sollen (Abbildungen I-4 und I-5).

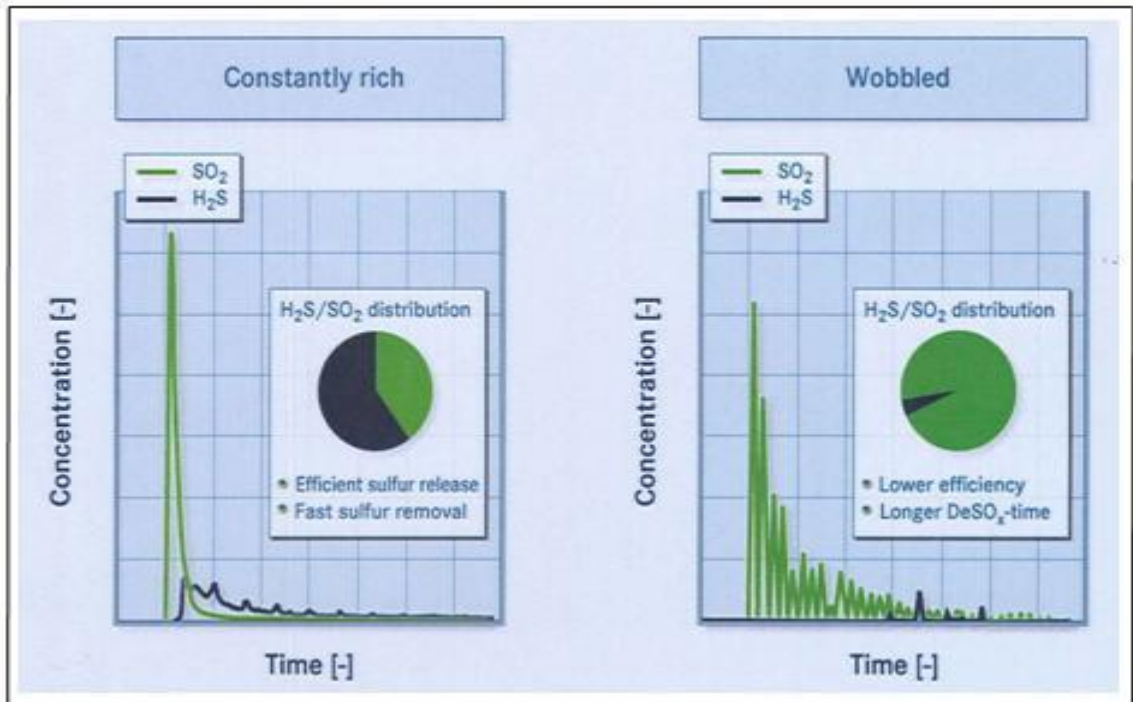
Als eine weitere Möglichkeit zur Minderung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Schlupfes werden gegenwärtig modifizierte Beschichtungen des NSK erforscht [Gri08]. So wird z.B. Cerium in die Beschichtung eingebracht, wobei zunächst die übliche Desulfatisierungsreaktion



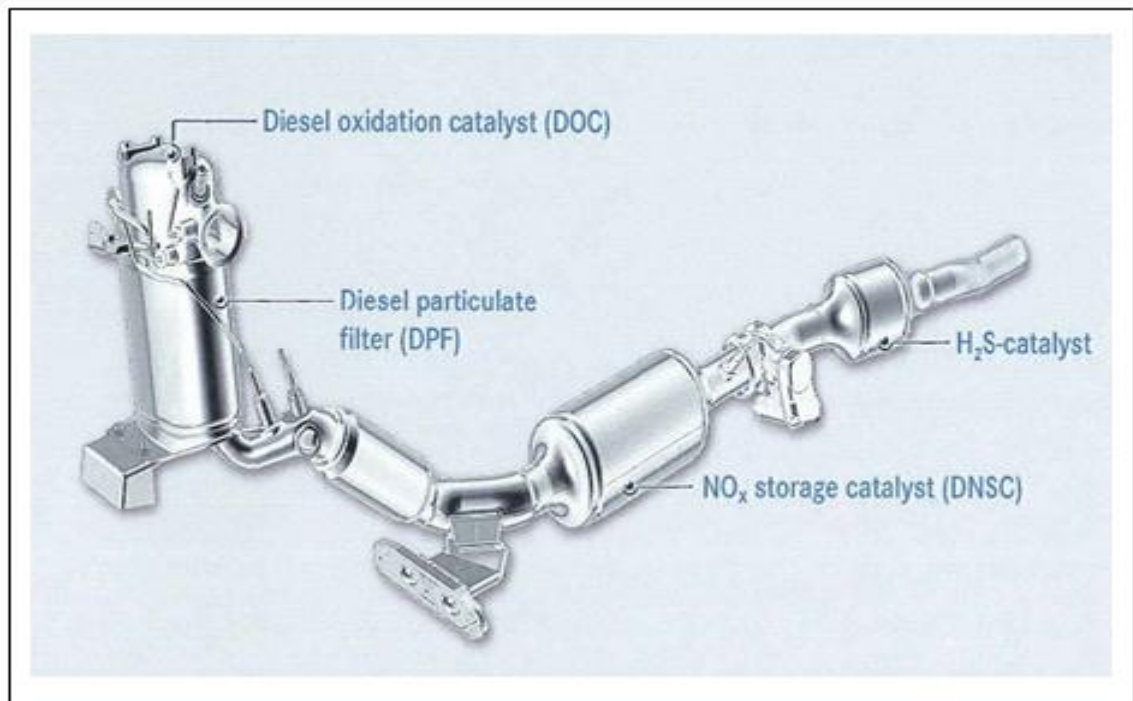
abläuft und anschließend  $\text{H}_2\text{S}$  nach Reaktion



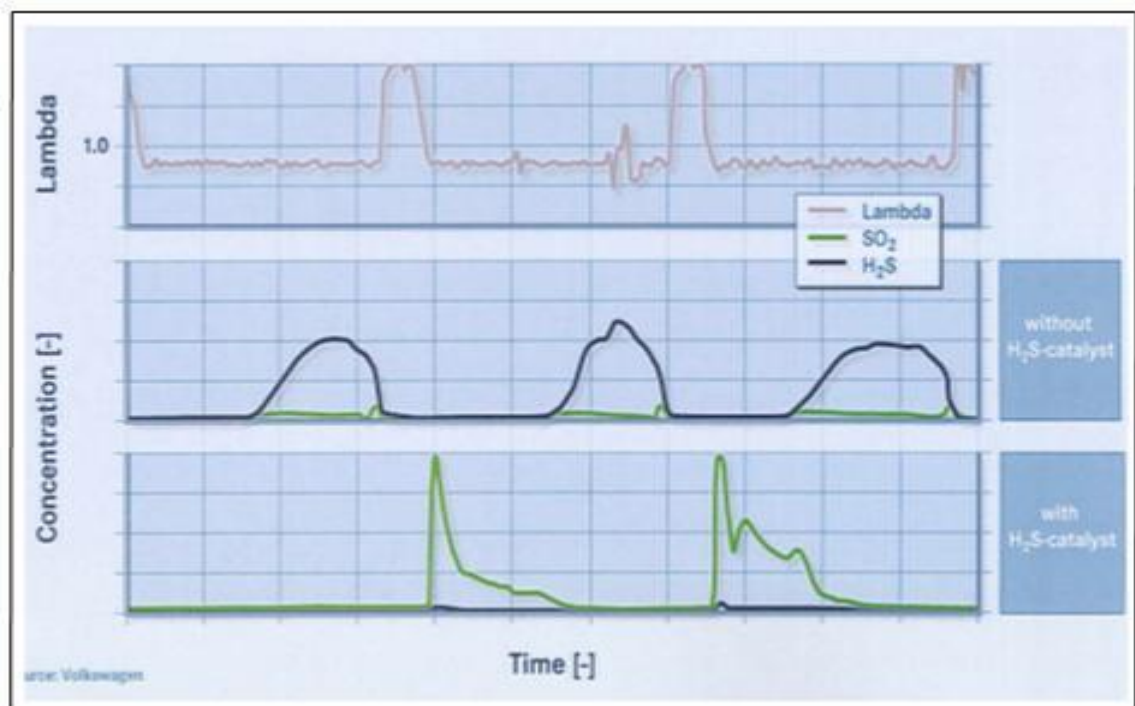
zu  $\text{SO}_2$  umgesetzt wird.



**Abb. I-3:** H<sub>2</sub>S- und SO<sub>2</sub>-Konzentration während der Desulfatisierung [Göb08]



**Abb. I-4:** Abgassystem von VW Jetta 2.0I TDI mit Tier 2 Bin 5 Applikation [Göb08]



**Abb. I-5:** H<sub>2</sub>S- und SO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas während der Desulfatisierung ohne und mit H<sub>2</sub>S-Sperrkatalysator [Göb08]

Der im Folgenden dargestellte Stand der Technik von H<sub>2</sub>S-Sensoren bei Projektbeginn ist im Wesentlichen von Verbundpartner Hochschule Wismar erarbeitet worden.

Sensoren zur Überwachung von H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in Gasgemischen sind kommerziell erhältlich. Es handelt sich dabei entweder um so genannte Metalloxid-Halbleitersensoren auf der Basis von SnO<sub>2</sub> (Figaro oder Taguchi Typ, erhältlich z. B. bei Detcon, General monitors) oder um elektrochemische H<sub>2</sub>S-Sensoren (erhältlich z. B. bei alphasense, Dräger). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit H<sub>2</sub>S-Konzentrationen durch optische Verfahren zu bestimmen (z.B. Flammenphotometrie, Chemilumineszenz, IR-Spektroskopie). Alle diese Sensoren bzw. Verfahren sind jedoch für den On-Board-Einsatz am Katalysator von Automobilen nicht geeignet.

Kommerziell erhältliche SnO<sub>2</sub>-Sensoren sind bei Raumtemperatur (max. 75°C, siehe Datenblätter der o.g. Firmen) einsetzbar. Das Messprinzip beruht auf der Widerstandsänderung einer SnO<sub>2</sub>-Funktionsschicht (mit einer oder mehreren Additiven wie z.B. Au, Pd, CuO, NiO u.a.) und dies beruht auf der Wechselwirkung mit Luftsauerstoff unter Anwesenheit von H<sub>2</sub>S, findet also in oxidierender Umgebung statt. Da auch andere Gasbestandteile auf diese Wechselwirkung Einfluss nehmen, haben derartige Sensoren zudem den Nachteil erhebliche Kreuzempfindlichkeiten aufzuweisen.

Elektrochemische Sensoren basieren auf dem Prinzip der elektrochemischen Zelle, wobei sich deren Zellspannung ändert, wenn H<sub>2</sub>S auf eine PbS-Elektrode trifft oder auf einen mit schwefliger Säure gesättigten Nafionfilm. Auch diese Sensoren sind nicht oberhalb von

Raumtemperatur (bis 50 °C, laut Angaben der Hersteller) einsetzbar, benötigen Luftsauerstoff und weisen erhebliche Kreuzempfindlichkeiten auf.

Die optischen Vorrichtungen, die auf Flammenphotometrie oder Chemilumineszenz basieren, sind kostspielig und erlauben die Messung von H<sub>2</sub>S-Konzentrationen auch nur in Lösungen. Die IR-Spektroskopie ist ebenfalls zu kostspielig und andere optische Verfahren, die auf der Transmissionsänderung von Lichtleitern beruhen (faseroptische Sensoren sind heute auch bereits in großer Anzahl vorgeschlagen zur Detektion von Gasspezies, u. a. für H<sub>2</sub>S [Tul05]), können unter den Bedingungen im Abgas von Automobilen verschmutzen und deshalb ebenfalls nicht verlässlich messen.

Es bestand zu Vorhabenbeginn und es besteht auch noch gegenwärtig ein Forschungsbedarf für die Entwicklung selektiver H<sub>2</sub>S-Sensoren für den Einsatz bei hohen Temperaturen in Verbrennungsabgasen, die zudem kostengünstig herstellbar sind.

Die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet zeigt, dass es einige Arbeiten zur Entwicklung neuartiger elektrochemischer H<sub>2</sub>S-Sensoren, basierend auf Festelektrolyt-Zellen gibt [Lia07] [Kal05] [Van97]. So berichtet beispielsweise Liang et al. [Lia07] über einen potentiometrischen Festelektrolyt-Sensor mit NASICON (*sodium super ionic conductor*) als Elektrolyt und Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-dotiertem SnO<sub>2</sub> als Arbeitselektrode, der bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C exzellente Sensoreigenschaften aufweist: Sensitivität für H<sub>2</sub>S im Konzentrationsbereich 5-50 ppm, selektiv gegen SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO, Ansprechzeiten im Bereich weniger Sekunden. Dieser Sensor wird in Dickschichttechnologie auf einer Keramikröhre, ähnlich wie die Lambdasonde hergestellt.

Der überwiegende Teil der Arbeiten befasst sich jedoch mit der Erforschung neuer Materialien für H<sub>2</sub>S-Sensoren, die auf der Änderung des Widerstandes einer Metalloxid-Funktionsschicht beruhen. In einigen Arbeiten wird SnO<sub>2</sub> modifiziert [Vuo05] oder mit CuO [Liu03] [Rum01] [Kum03] [Zho03] [Lee05] [Pat06] oder La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [Zho01] dotiert. Eine weitere Anzahl von Autoren befasst sich mit Fe-dotiertem SnO<sub>2</sub> [Vai08] oder Mischungen verschiedener Metalloxide mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ferrite) [Gop00] [Jag08] [Liu04] oder dotiertem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Wan08] [Zha02]. Weiterhin wird über Funktionsschichten auf der Basis von ZnO und TiO<sub>2</sub> berichtet [Bod08] [LiC08] [Zha08] [Cha06] [Jai06] sowie über WO<sub>3</sub> basierte Schichten [Han02] [Mit03] [Hoe04] [Sta05]. Es werden Arbeitstemperaturen derartiger Sensoren zwischen 200 °C und 400 °C erreicht, z. B:

- etwa 200 °C werden von Lee et al. [Lee05] sowie von Liu et al. [Liu03] für das System SnO<sub>2</sub>-CuO<sub>2</sub> berichtet,
- mit La<sub>0,7</sub>Pb<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub> (Perowskit-Struktur) erreichen Jagtap et al. [Jag08] bei 250 °C einen großen Response gegenüber H<sub>2</sub>S,
- Gopal Reddy et al. [Gop00] berichten über verschiedene Ferrite und erreichen eine maximale Sensitivität gegenüber H<sub>2</sub>S mit CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei 225-250 °C,

- Bodade et al. [Bod08] untersuchten das System ZnO:TiO<sub>2</sub> und fanden einen exzellenten H<sub>2</sub>S-Sensor durch Zugabe von 10mol% CdO, der bei 250 °C maximale Sensitivität und Selektivität erreichte,
- Chaudhari et al. [Cha06] benutzen TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd als Sensormaterial und erreichen bei 300 °C maximale Sensitivität gegenüber H<sub>2</sub>S bei geringen Kreuzsensitivitäten gegenüber CO und H<sub>2</sub>,
- Han et al. [Han02] erzielten auf der Basis von WO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>S-Sensoren für den Einsatz in einem weiten Temperaturbereich von 240 bis 420 °C, mit geringen Kreuzempfindlichkeiten gegen SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. Die Querempfindlichkeit gegenüber NO<sub>x</sub> konnte durch Zugabe von 3-10% SnO<sub>2</sub> minimiert werden.

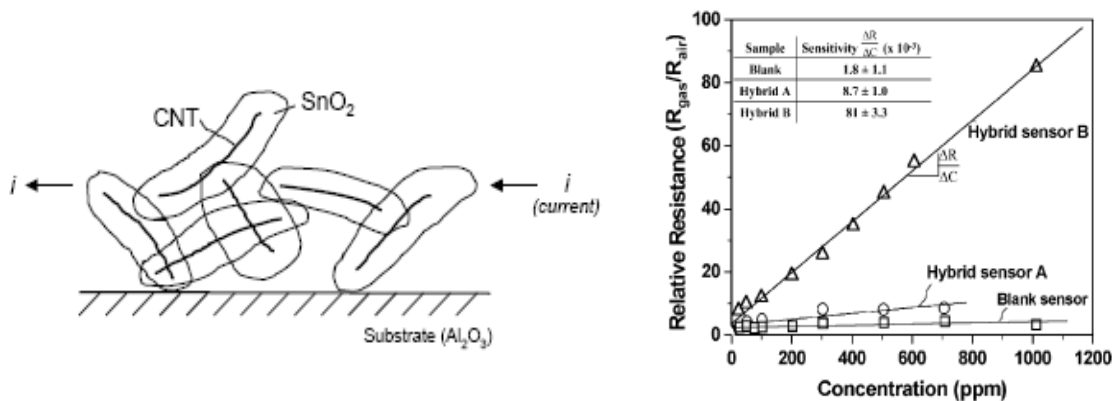
Übereinstimmend wird berichtet, dass insbesondere die Nanostrukturierung der Sensormaterialien, also nanoskalige Abmessungen von Kristalliten, zu einer Erhöhung von Sensitivität und Selektivität führen:

- nanokristalline Metalloxide aus SnO<sub>2</sub> mit NiO und CuO wurden von Romyantseva et al. [Rum01] untersucht und es zeigte sich ein maximaler Response auf H<sub>2</sub>S bei Korngrößen von 5-6 nm,
- Vaishampayan et al. [Vai08] haben nanokristallines Fe-dotiertes SnO<sub>2</sub> hergestellt und es zeigt sich, dass ein derartiger Sensor eine signifikant hohe Selektivität gegenüber H<sub>2</sub>S aufweist (10 ppm bei Raumtemperatur),
- Liu et al. [Liu04] haben NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopulver mit Gold, Silber oder Platin dotiert und berichten u.a. vom Nachweis von 5 ppm H<sub>2</sub>S bei 300 °C,
- Zhang et al. [Zha08] berichten über Gassensoren basierend auf ZnO *nanorods* (Einkristall-Dentriten mit nanoskaligen Abmessungen, hergestellt mittels Gasphasentransport als Massenprodukt), die eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität für H<sub>2</sub>S aufweisen,
- bienenwabenartige Strukturen aus ZnO wurden von Li et al. [LiC08] hergestellt und es wird über erhöhte Empfindlichkeit gegenüber H<sub>2</sub>S sowie kurze Ansprechzeiten berichtet,
- [Cha06] berichtet über H<sub>2</sub>S-Sensoren (300 °C Arbeitstemperatur, geringe Querempfindlichkeiten, siehe oben) hergestellt aus nanoskaligem TiO<sub>2</sub>,
- Nanokristalline WO<sub>3</sub>-Filme, Al- oder Au-dotiert, wurden von Hoel et al. [Hoe04] untersucht und eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber H<sub>2</sub>S bei 100 °C festgestellt.

Klassische Metalloxid-Halbleitersensoren basieren auf der Verschiebung der Sperrschicht an den Korngrenzen, wenn diese mit oxidierenden oder reduzierenden Gasen in Berührung kommen und dies verändert die Höhe der Energiebarriere für den Übertritt freier



Ladungsträger. Die Sensitivität derartiger Sensoren kann deshalb generell bedeutend erhöht werden, indem nanoskalige Metalloxid-Partikel abgeschieden werden. Eine große Anzahl von Publikationen berichtet in jüngster Zeit darüber, nicht nur mit Blick auf die Detektion von  $H_2S$ . Wei et al. [Wei04] haben mittels Sol-Gel-Technik  $SnO_2$  auf *Carbon Nanotubes* (CNTs) abgeschieden und dadurch eine Nanoskaligkeit der Sensormaterialien erzielt. Sie nutzten dies für die Erhöhung der Sensitivität einer Sensorstruktur (Widerstandsensor) gegenüber  $NO_2$  bei Raumtemperatur (siehe Abbildungen I-6 und I-7).



**Abb. I-6:** Schematische Darstellung CNTs-basierter  $SnO_2$ -Sensor nach [Wei04]

**Abb. I-7:** Erhöhte Sensitivität von CNT- $SnO_2$ -Hybrid-Sensoren nach [Wei04]

Die Entwicklung neuartiger Sensormaterialien auf der Basis von Hybridstrukturen aus sensitiven Materialien und CNTs als Support und zugleich nanoskaligem Elektrodenmaterial ist eine neue Entwicklungsrichtung in der Gassensorik. Eine ganze Reihe von Publikationen mit Blick auf die verschiedensten Gassensoren ist erschienen. Bis zum Zeitpunkt der Antragstellung waren keine Publikationen für derartige  $H_2S$ -Sensoren bekannt. Vor dem Hintergrund der oben beschriebenen vielfältigen für  $H_2S$  infrage kommenden Sensormaterialien, sollte die Untersuchung von CNT-Metalloxid-Hybriden viel versprechend sein.

Zur Herstellung der oben beschriebenen Sensorstrukturen bzw. der sensitiven Funktionsschichten wurden überwiegend Methoden der Dickschichttechnik eingesetzt. Diese basieren auf dem Herstellen von oxidischen Pulvern durch Sol-Gel-Technik und Kalzinieren, Herstellung von Pasten und Siebdruck. Einige Arbeiten berichten über die Verwendung von Dünnschichttechniken:

- [Kum03] [Lee05]  $SnO_2$ -CuO mittels PVD von Cu und Sn und anschließendem Oxidieren,
- [Zha02] Sn-dotiertes  $Fe_2O_3$  mittels MOCVD,
- [Zha08] ZnO nanorods mittels vapor phase transport,
- [Hoe04] nanokristallines  $WO_3$  durch PVD.

Mit Blick auf die Nanoskaligkeit von abgedruckten Materialien sowie auf die Miniaturisierung von Sensorstrukturen und deren kostengünstige Herstellung kamen die Methoden der Dünnschichttechnologie, wie sie in der Mikrosystemtechnik zudem für Sensor-Elektrodenstrukturen eingesetzt werden, für das Projekt insbesondere infrage.

Die Schutzrechtssituation bezüglich der Herstellung von H<sub>2</sub>S-Sensoren ist untersucht worden. Es existierten 3 Patente (siehe Tabelle I-3), die der hier angedachten Entwicklungsrichtung nicht entgegenstehen.

**Tabelle I-3:** Patentrecherche

Veröffentlichungsnummer	Anmelder	Inhalt
WO2007117290 (2007)	NEXTECH MATERIALS Ltd USA	Metalloxid-Sensor aus Mo-, Ni-, W-, Ce-Oxiden und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Messung von H <sub>2</sub> S in H <sub>2</sub> -haltiger Atmosphäre, Dickschichttechnik
CN1710417 (2005)	Zhang Ronghua (CN)	Elektrochemischer Sensor mit Ag <sub>2</sub> S/Ag Elektrode und YSZ/HgO/Hg Elektrode bzw. Zr/ZrO <sub>2</sub> für Messungen von H <sub>2</sub> S bei 200 bzw. 400 °C
CA1058707 (1979)	DICTAPHONE CORP (CA)	Elektrochemischer H <sub>2</sub> S-Sensor mit flüssigem Elektrolyt für Messungen bis 60 °C

### Literatur

- [Her07] Herrmann, H.-O.; Gulde, F. P.: Der PKW-Dieselmotor auf dem Weg zur Erfüllung von Euro 6 und LEVII. Vortrag, 7. Dresdner Motorenkolloquium, Dresden, 2007.
- [Hil08] Hilgendorff, M.; u.a.: Abgasnachbehandlung bei Otto-Magermotoren: Das System aus Dreiwege- und NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator. Vortrag, 5. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, Ludwigsburg, 2008.
- [Roh08] Rohr, F.; u.a.: Dauerhaltbarkeit von NO<sub>x</sub>-Nachbehandlungssystemen für Dieselmotoren. MTZ, Heft 3, 2008.
- [Zik06] Zikoridse, G.; u.a.: Rahmenbedingungen für die mehrstufige Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren. Vortrag, 4. FAD-Konferenz, Dresden, 2006.
- [Kös08] Kösters, M.; Düsterdiek, T.: Requirements for the Application of NO<sub>x</sub> Storage Catalysts to Achieve Lowest Diesel Passenger Car Exhaust Emissions for the New 2,0l TDI Engine. Vortrag, 2. Konferenz "MinNO<sub>x</sub> – Minimierung von NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Abgasnachbehandlung. Berlin, 2008.
- [Zik07] Zikoridse, G.; Kopte, J.; Hofmann, U.; Lindner, R.: Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren – aktuelle und künftige Entwicklungsschwerpunkte. Vortrag, 7. Dresdner Motorenkolloquium, Dresden, 2007.
- [Göb08] Göbel, U.; u.a.: Diesel NO<sub>x</sub>-aftertreatment systems for the Tier2/Bin5 legislation in North America. Vortrag, 2. Konferenz "MinNO<sub>x</sub> – Minimierung von NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Abgasnachbehandlung. Berlin, 2008.
- [Gri08] Grigorios, C.; u.a.: Oxygen storage effects on NO<sub>x</sub> trap performance. Vortrag, 2. Konferenz "MinNO<sub>x</sub> – Minimierung von NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Abgasnachbehandlung. Berlin, 2008.
- [Bod08] Bodade, AB; Bende, AM; Chaudhari, GN; *Vacuum* **82**, 6 (2008)588-593
- [Cha06] Chaudhari, G.N.; Bambole, D.R.; Bodade, A.B.; Padole, P.R.; *J Mater Sci* **41** (2006)4860-4864
- [Gop00] Gopal Reddy, C.V.; Manorama, S.V.; Rao, V.J; *Journal of Materials Science Letters* **19** (2000)775-778

- [Han02] Han, SD; Singh, I; Kim, HS; Kim, ST; Jung, YH; Kim, BK; *Indian Journal of Chemistry Section A* **41**, 9 (2002)1832-1836
- [Hoe04] Hoel, A; Reyes, LF; Heszler, P; Lantto, V; Granqvist, CG ; *Current Applied Physics* **4**, 5 (2004) 547-553
- [Jag08] Jagtap, S.V.; Kadu, A.V.; Sangawar, V.S.; Manorama, S.V.; Chaudhari, G.N.; *Sensors & Actuators: B. Chemical* **131**, 1 (2008)290-4
- [Jai06] Jain, GH; Patil, LA; Wagh, MS; Patil, DR; Patil, SA; Amalnerkar, DP; *Sensors and Actuators B-Chemical* **117**, 1 (2006)159-165
- [Kal05] Kalinina, L.A.; Shirokova, G.I.; Ushakova, Y u.N.; Fominykh, E.G.; Medvedeva, O.V.; Murin, I.V.; *Glass Physics and Chemistry* **31**, 3 (2005) 346-351
- [Kum03] Rajesh Kumar, Atul Khanna, Pragya Tripathi, Nandedkar, RV; Potdar, SR; Chaudhari, SM; Bhatti, SS; *Journal of Physics D* **36** (2003)2377-2381
- [Lee05] Lee, JM; Moon, BU; Shim, CH; Kim, BC; Lee, MB; Lee, DD; Lee, JH; *Sensors and Actuators B-Chemical* **108**, 1-2 (2005)84-88
- [Lia07] Liang, XS; He, YH; Liu, FM; Wang, B; Zhong, TG; Quan, B; Lu, G; *Sensors and Actuators B-Chemical* **125**, 2 (2007) 544-549
- [Lic08] Li, c; Yu, ZS; Fang, SM; Wang, HX; Gui, YH; Xu, JQ; Chen, RF; *Chinese Chemical Letters* **19**, 5 (2008)599-603
- [Lin04] Liu, YL; Wang, H; Yang, Y; Liu, ZM; Yang, HF; Shen, GL; Yu, RQ; *Sensors and Actuators B-Chemical* **102**, 1 (2004)148-154
- [Liu03] Jinhuai Liu, Xingjiu Huang, Gang Ye, Wei Liu, Zheng Jiao, Wanglian Chao, Zhongbai Zhou, Zengliang Yu; *Sensors* **3** (2003)110-118
- [Mit03] Mitzner, KD; Sternhagen, J; Galipeau, DW; *Sensors and Actuators B-Chemical* **93**, 1-3 (2003) 92-99
- [Pat06] Patil, LA; Patil, DR; *Sensors and Actuators B-Chemical* **120**, 1 (2006)316-323
- [Rum01] M.N. Rumyantseva, M.N. Bulova, T.A. Kuznetsova, L.I. Ryabova, A.M. Gas'kov, G. Loucaseau, M. Labeau; *Russian Journal of Applied Chemistry* **74**, 3 (2001)434-439
- [Sta05] Stankova, M; Vilanova, X; Calderer, J; Gracia, I; Cane, C; Correig, X; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7**, 3 (2005)1237-1242
- [Tul05] Tulaikov, T.V.; Goryunov, B.G.; Vinogradov, E.A.; Sivergin, S.M.; Veksler, K.V.; Kireeva, S.M.; Veksler, K.V.; Koldunow, M.F.; Dolotov, S.M.; Nemeruk, A.M.; Simakova, M.N.; Dorojkin, P.L.; Mitchenko, A.V.; Minhuey-Mendez, N.R.; *Proceedings of the SPIE* **5885** (2005) 58850T1-10
- [Vai08] Vaishampayan, MV; Deshmukh, RG; Walke, P; Mulla, IS; *Materials Chemistry and Physics* **109**, 2-3 (2008) 230-234
- [Van97] Vandecruys, F.; Stephen, R.; De Schutter, F.; Vangrunderbeek, J.; *Sensors and Actuators. B, Chemical* **43**, 1-3 (1997) 230-234
- [Vuo05] Vuong, DD; Sakai, G; Shimano, K; Yamazoe, N; *Sensors and Actuators B-Chemical* **105**, 2 (2005) 437-442
- [Wan08] Yan Wang, Yanmei Wang, Jianliang Cao, Fanhong Kong, Huijuan Xia, Jun Zhang, Baolin Zhu, Shurong Wang, Shihua Wu; *Sensors & Actuators: B Chemical* **131**, 1 (2008) 183-9
- [Zha 02] Zhao, SY; Ma, HY; Chen, SH; Wang, CT; Wang CT; Li, DG; *Journal of the Electrochemical Society* **149**, 10 (2002) H169-H172
- [Zha08] Zhang, N; Yu, K; Li, Q; Zhu, ZQ; Wan, Q; *Journal of Applied Physics* **103**, 10 (2008)104305-1-6
- [Zho01] Zhou, XH; Cao, QX; Hu, Y; Gao, JX; Xu, YL; *Sensors and Actuators B-Chemical* **77**, 1-2 (2001) 443-446
- [Zho03] Zhou, XH; Cao, QX; Huang, H; Yang, P; Hu, Y; *Materials Science and Engineering B* **99**, 1-3 (2003) 44-47

## **I-5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Vorhaben ist als Verbundprojekt zwischen der HTW Dresden und der Hochschule Wismar durchgeführt worden. Die Entwicklung und Erprobung der Sensoren erfolgte in enger Kooperation beider Hochschulen mit Industriepartnern sowohl aus der Automobil- als auch Sensorindustrie. Schwerpunkt der Arbeiten an der Hochschule Wismar waren die Entwicklung und Herstellung von Sensor-Funktionsmustern und die Überprüfung der Funktionalität unter Laborbedingungen. Das Ziel der Untersuchungen auf einem Motorenprüfstand der HTW Dresden bestand darin, die unter Laborbedingungen an der Hochschule Wismar entwickelten Sensoren unter realen Abgasbedingungen, d.h. unter weitaus anspruchsvolleren chemischen und thermischen Bedingungen zu erproben. Aus den Resultaten der Tests auf dem Motorenprüfstand wurden Schlussfolgerungen für Modifikationen bzw. erforderliche Weiterentwicklungsmaßnahmen der Sensoren gezogen. Die Realisierung dieser Anpassung oder Entwicklung erfolgte an der Hochschule Wismar und bei den Kooperationspartnern.

Im Forschungsvorhaben wurde vordergründig mit den nachfolgend genannten Unternehmen bzw. Institutionen zusammengearbeitet.

### Partner aus der Wirtschaft

#### *Fa. Materion GmbH Wismar*

Das Unternehmen hat sich die Aufgabe gestellt, neueste Ergebnisse von wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Oberflächentechnik und daran angrenzenden Fachgebieten in Produkte umzusetzen. Eines der Hauptarbeitsgebiete ist die Entwicklung, Produktion und Vermarktung von dünnschichtbasierter Sensortechnik. Die Firma verfügt über umfangreiches *Know How* und einen reichen Erfahrungsschatz im Bereich der Dünnschichttechnologien sowie über Anlagentechnik zur physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung. Im Rahmen des Projektes hat die Firma Materion für die Arbeitspakete 210 und 400 Anlagentechnik und Verbrauchsmaterialien zur Verfügung gestellt.

#### *Fa. IT Dr. Gambert GmbH Wismar*

Die Firma IT produziert elektrochemische Gassensoren für verschiedenste Anwendungsgebiete, z. B. für die Medizintechnik, die Lebensmittelindustrie und zur Überwachung von industriellen Prozessen. Sie vertreibt weltweit ihre Produkte mit höchsten Ansprüchen an die Qualitätssicherung. Jeder ausgelieferte Sensor wird getestet. Für das Projekt hat die Firma IT im Rahmen des Arbeitspaketes 320 an ihren vorhandenen Gasmessplätzen Testmessungen zur Querempfindlichkeit gegen verschiedene Gase und Luftfeuchtigkeit durchgeführt und Verbrauchsmaterialien zur Verfügung gestellt. Im Rahmen

des Arbeitspaketes 310 wirkte die Firma IT beratend mit und stellte zur Sicherstellung von Vergleichsmessungen einen Gaschromatographen leihweise zur Verfügung.

*Fa. Heraeus Sensor Technology GmbH Kleinostheim*

Die Firma Heraeus Sensor GmbH entwickelt, produziert und vertreibt weltweit Komponenten in Platin-Dünnschichttechnik. Dazu gehören u. a. Sensorplattformen, die für die Herstellung von Gassensoren zum Einsatz kommen. Die Firma Heraeus stellte für das Projekt für die Herstellung von Funktionsmustern (AP 220) und Prototypen (AP 400) Sensorplattformen zur Verfügung, die im Rahmen eines Screenings favorisierter Funktionsmaterialien beschichtet wurden. Für die Arbeitspakete 500 bis 700 (Tests im realen Abgas, Erprobung mit DeNO<sub>x</sub> - Katalysator bzw. Integration in das NSK-Konzept) wurden beschichtete Plattformelemente zu Einschraubfühlern in einer bestimmten Mustermenge verbaut und elektrische und mechanische Eigenschaften dieser Einbaufühler wurden überprüft.

*Fa. Umicore AG & Co. KG Hanau-Wolfgang*

Die Fa. Umicore ist weltweit in der Branche Abgasnachbehandlungssysteme für Verbrennungsmotoren tätig. Kernkompetenzen liegen u.a. auf dem Gebiet DeNO<sub>x</sub>-Systeme einschließlich NSK. Für das Vorhaben hat die Fa. Umicore die für die Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand erforderlichen Bauteile und Komponenten des AGN-Systems, insbesondere NSK-Muster zur Verfügung gestellt. Zudem hat Umicore bei allen den NSK betreffenden Problemstellungen beratende und materielle Unterstützung gegeben.

*Fa. Horiba Europe GmbH Oberursel*

Horiba ist ein weltweit operierendes Unternehmen, welches seine Kernkompetenzen u.a. in der Branche Motorenprüfstands-ausrüstung und Abgasmesstechnik hat. Zur Bewertung des zu entwickelnden Sensors waren umfangreiche Vergleichsmessungen mit einem Referenzmessgerät notwendig. Horiba stellte eine Messanlage zur Verfügung und leistete Unterstützung bei deren Inbetriebnahme und Wartung.

## Partner aus Wissenschaft und Forschung

### *Universität Rostock*

Mit der Universität Rostock, Institut für Allgemeine Elektrotechnik arbeitet die Hochschule Wismar schon seit langem im Rahmen einer Sensorikplattform im Land Mecklenburg-Vorpommern zusammen. Mit Blick auf dieses Projekt wurde eine intensivere wissenschaftliche Zusammenarbeit durch gegenseitige Teilnahme an Kolloquien bzw. Workshops, wissenschaftlichen Austausch insbesondere zu Fragen der Signalverarbeitung und gemeinsame Publikationen realisiert. Mit der Universität Rostock strebt die Hochschule Wismar eine strategische Zusammenarbeit mit Blick auf kooperative Promotionen an.

### *Kurt-Schwabe Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg*

Das Kurt-Schwabe-Institut ist auf Grund der Ausrichtung der Forschungsgebiete sehr an einer Zusammenarbeit mit der Hochschule Wismar interessiert. Mit Blick auf die physikalische Chemie von Sensorfunktionsmaterialien beabsichtigt die Hochschule Wismar innerhalb dieses Projektes die wissenschaftliche Zusammenarbeit mit dem Kurt-Schwabe-Institut zu intensivieren. Dies hat insbesondere die wissenschaftliche Konsultation und gegenseitige Teilnahme an Kolloquien und Projektmeetings beinhaltet und die wissenschaftliche Qualität und Anschlussfähigkeit auf dem Gebiet neuer Materialien und Technologien für die Gassensorik gesichert.

### *Technische Universität Dresden*

Das Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der HTW Dresden arbeitet seit einigen Jahren mit der TU Dresden, Lehrstuhl für Verkehrsökologie von Prof. U. Becker insbesondere in Form kooperativer Promotionen zusammen. Das beantragte Projekt hat dazu beitragen, den wissenschaftlichen Austausch zu verstärken mit dem Ziel, neue gemeinsame Projekte zu gestalten. Die Projektergebnisse sind für die TU Dresden insbesondere bezüglich von Primär- und Sekundäremissionen von Interesse, da diese direkt in Modelle für lokale Luftreinhalteprozesse einfließen können.

### *Fraunhofer Institut Werkstoff- und Strahltechnik Dresden*

Die HTW Dresden bearbeitet seit vielen Jahren gemeinsame Projekte mit Fraunhofer-Instituten. Zwischen dem Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik und dem Institut für Werkstoff- und Strahltechnik soll zukünftig eine intensive Zusammenarbeit erfolgen. So sind neben dem abgeschlossenen Projekt weitere Vorhaben in Vorbereitung.

## II. Eingehende Darstellung

### II-1 Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden wird auf die wesentlichsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des abgeschlossenen Projektes eingegangen. Dazu werden zunächst der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung am Motorenprüfstand der HTW Dresden erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit den an der Hochschule Wismar entwickelten Sensor-Funktionsmustern vorgestellt.

Die Ergebnisse zur Entwicklung der Sensor-Funktionsmuster und zur Testung dieser Muster auf einem Synthesegasprüfstand sind im Schlussbericht der Hochschule Wismar zu finden.

Die Sensor-Funktionsmuster sind in einem ersten Schritt auf einem Synthesegasprüfstand der HS Wismar untersucht worden. Schwerpunkte hierbei waren die Kontrolle der grundlegenden Funktionalität unter Laborbedingungen, die Aufnahme von Sensorkennlinien in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gaskonzentration sowie die Überprüfung der Reproduzierbarkeit im Dauerbetrieb.

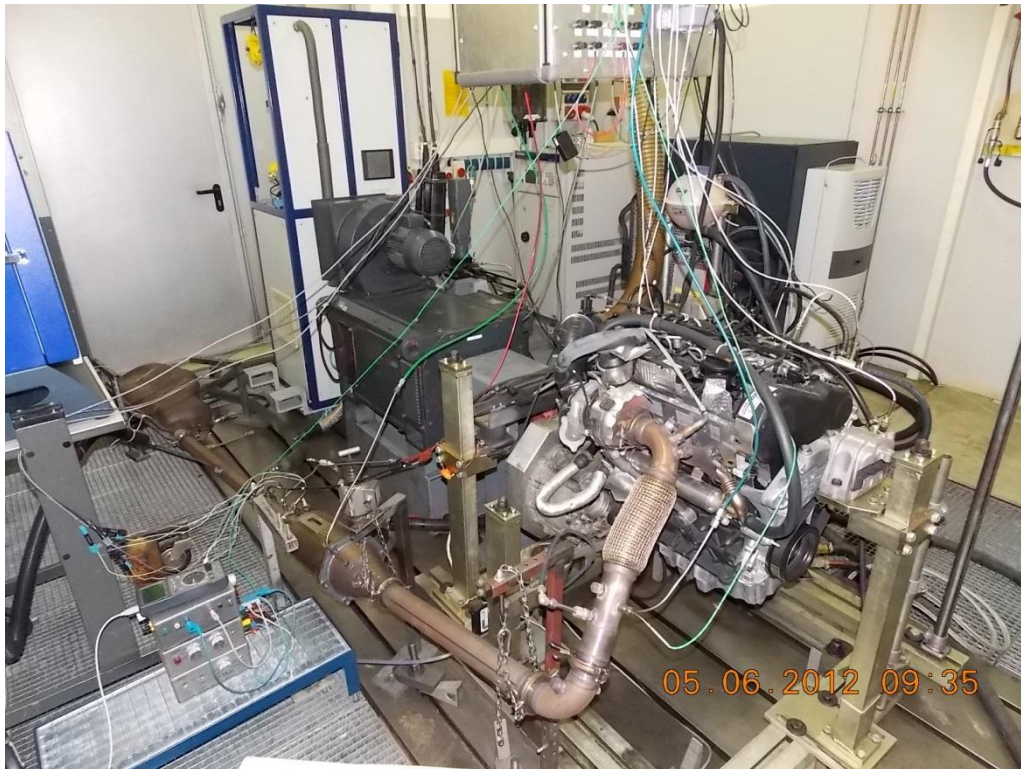
In einem zweiten Schritt wurden Funktionsmuster, mit denen auf dem Synthesegasprüfstand erfolgsversprechende Ergebnisse erzielt worden sind, auf einem Motorenprüfstand der HTW Dresden getestet. Im Vergleich zu Synthesegas des Laborprüfstandes unterscheidet sich das motorische Abgas bezüglich der Gaszusammensetzung und der thermischen Bedingungen. Motorenabgas enthält eine Vielzahl von unterschiedlichen Komponenten, die vorwiegend in sehr geringen Konzentrationen (ppm-Bereich) auftreten aber teilweise sehr aggressive bzw. korrosive Eigenschaften besitzen. Weiterhin sind das Temperaturniveau und die Änderungsrate der Temperatur sehr vielschichtig. Das Ziel der Untersuchungen auf einem Motorenprüfstand bestand darin, die unter Laborbedingungen entwickelten Sensoren unter realen Abgasbedingungen, d.h. unter weitaus anspruchsvolleren chemischen und thermischen Bedingungen als bei Synthesegas, zu erproben.

#### II-1.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Alle motorischen Untersuchungen sind auf einem Motorenprüfstand an der HTW Dresden, durchgeführt worden. Der Motorenprüfstand hatte folgende Spezifikation:

Belastungseinheit:	Gleichstrommaschine
Leistung:	134 kW
Drehmoment:	350 Nm
Drehzahlbereich:	8000 min <sup>-1</sup>
Prüfstandautomatisierungssystem:	CATS <sup>NT</sup> von Siemens

Abbildung II-1 zeigt den Motorenprüfstand, bestehend aus den Hauptkomponenten Belastungseinrichtung, Versuchsmotor mit Abgasanlage und dem Equipment für die Messtechnik.



**Abb. II-1:** Motorenprüfstand

Bei dem im Forschungsvorhaben verwendeten Verbrennungsmotor handelt es sich um einen serienmäßigen Pkw-Motor mit der Typbezeichnung CBD des Herstellers VW AG. Der Dieselmotor erfüllt die Abgasstufe EURO V. In der Tabelle II-1 ist eine Auswahl von Motordaten aufgeführt.

**Tabelle II-1:** Auswahl von Motordaten

Parameter	Einheit
Nennleistung	81 kW bei 4200 min <sup>-1</sup>
maximales Drehmoment	250 Nm bei 1750 ... 2500 min <sup>-1</sup>
Zylinderanzahl	4
Hubraum	1968 cm <sup>3</sup>

Für die Ermittlung der Abgaszusammensetzung wurde folgende Messtechnik verwendet:

- Abgasmesssystem Advance Optima (Fa. ABB)
  - O<sub>2</sub>: Analysator Magnos 106 (Magnetomechanisches Verfahren)
  - CO<sub>2</sub>, CO: Analysator Uras 14 (NDIR-Verfahren)
  - THC: Analysator Multi-FID 14 (Flammenionisationsdetektor)
- Chemolumineszenzdetektor CLD 700ht (Fa. Eco Physics) für NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>
- Schwärzungszahlmessgerät Smoke Meter 415S (Fa. AVL)



- Gravimetrische Partikelmessanlage Microtrol 5 (Fa. NOVA MMB)
- Kraftstoffverbrauchsmesseinrichtung 733S (Fa. AVL)
- Luftmassenmesser Sensyflow P
- MEXA 1170SX (Fa. Horiba) für Referenzmessungen H<sub>2</sub>S (siehe Abb. II-2)



**Abb. II-2:** H<sub>2</sub>S-Messgerät MEXA 1170SX (Fa. Horiba) für Referenzmessungen

Als Kraftstoff ist handelsüblicher Dieselmotorkraftstoff nach DIN EN 590 verwendet worden.

Die Untersuchungen sind in zwei Motorbetriebspunkten jeweils ohne und mit Oxidationskatalysator durchgeführt worden (Tab. II-2). Der eingesetzte Partikelfilter diente zum Schutz der Sensoren vor Kontamination mit Partikeln und insbesondere der Vermeidung von Rußablagerungen. In Tabelle II-3 sind die am Sensor auftretenden Abgaszusammensetzungen aufgelistet.

**Tabelle II-2: Motorbetriebspunkte und Abgasnachbehandlungskonfiguration**

Test-Nr.	Drehzahl min <sup>-1</sup>	Drehmoment Nm	Oxidations- katalysator	Partikelfilter
1	2000	40	nein	ja
2	2000	40	ja	ja
3	1700	170	nein	ja
4	1700	170	ja	ja

**Tabelle II-3: Abgaszusammensetzung am Sensor**

Test-Nr.	O <sub>2</sub> Vol-%	CO <sub>2</sub> Vol-%	NO <sub>x</sub> ppm	NO ppm	NO <sub>2</sub> ppm	CO ppm	THC ppm
1	12,5	6,4	140	135	5	340	120
2	12,5	6,4	140	105	35	5	8
3	6,0	10,8	530	520	10	170	20
4	6,0	10,8	530	475	55	20	5

Folgende Sensor-Funktionsmuster, welche an der Hochschule Wismar entwickelt und auf dem dortigen Synthesegasprüfstand mit positiven Resultaten getestet wurden, sind untersucht worden (Abb. II-3 und Abb. II-4):

- Sensor 1    SnO<sub>2</sub>-CuO
- Sensor 2    SnO<sub>2</sub>-Ni
- Sensor 3    Barium-Strontium-Titanat (BST)
- Sensor 4    TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd

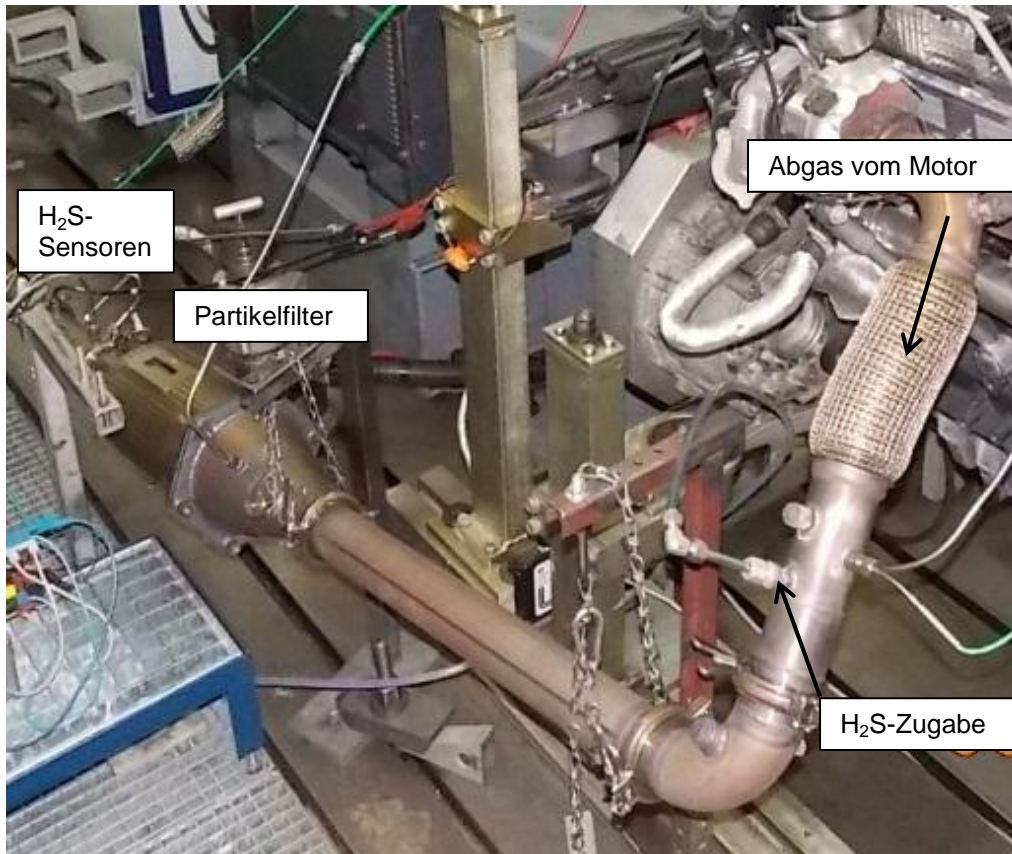


**Abb. II-3: Funktionsmuster Sensor**

Auf der Vorderseite der von der Fa. Heraeus Sensor Technology GmbH bereitgestellten Sensorplattformen befindet sich ein Elektrodenchip, auf welchem von der Hochschule Wismar die jeweilige H<sub>2</sub>S-sensitive Schicht aufgebracht worden ist. Als Maß für die Ansprechreaktion der funktionellen Schichten auf Schwefelwasserstoff wird der elektrische Widerstand gemessen.

Auf der Rückseite der Sensorplattform sind Elektroden zur Beheizung des Sensors und ein Pt1000-Element zur Ermittlung der Temperatur integriert.

Für die Untersuchungen wurde dem Abgas des Motors Schwefelwasserstoff (aus Gasflaschen mit 5000 ppm H<sub>2</sub>S in Stickstoff) zugegeben. Die Konzentrationen im Abgas sind auf Werte zwischen 10 und 80 ppm Schwefelwasserstoff eingestellt worden. Die Sensoren sind im Temperaturbereich von 200 bis 600 °C getestet worden.



**Abb. II-4:** Sensor-Funktionsmuster in der Abgasanlage des Motors

### II-1.2 Ergebnisse

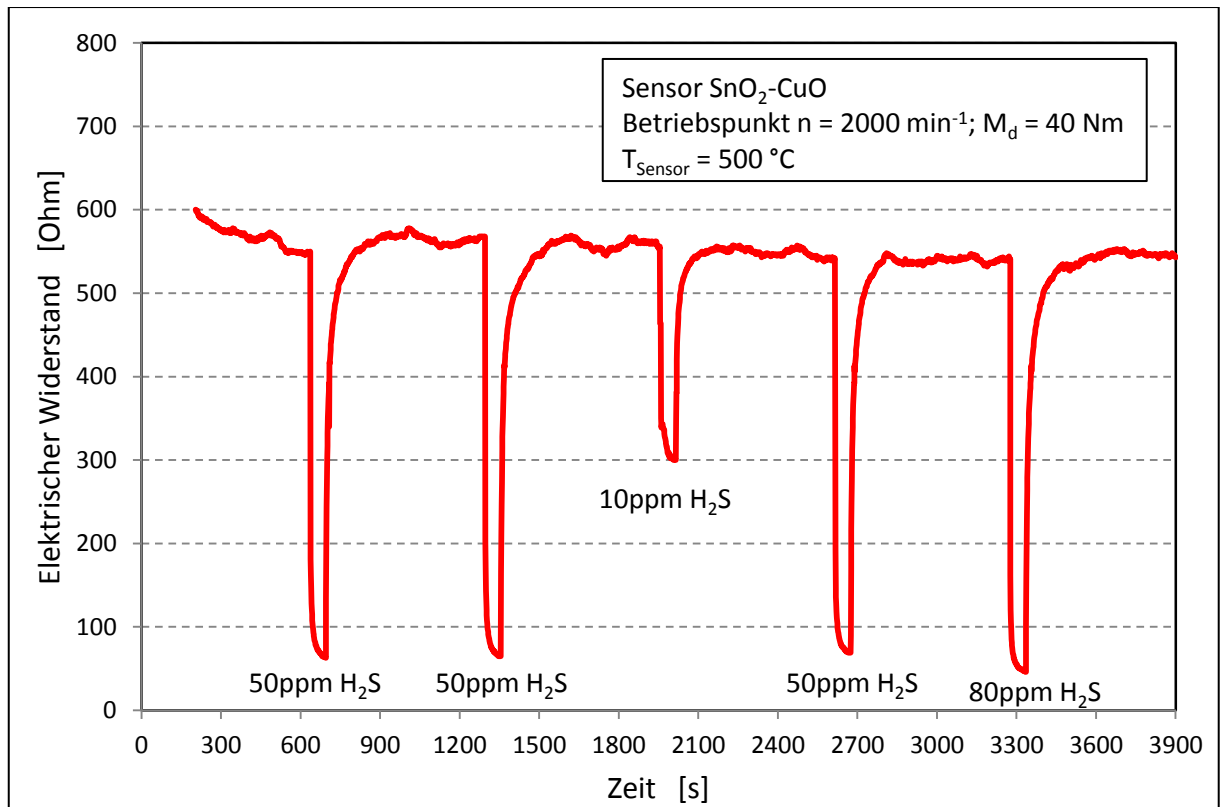
Im Folgenden wird nur auf die wesentlichsten Ergebnisse eingegangen. Neben den vorgestellten Resultaten sind weitere umfangreiche Untersuchungen insbesondere zum Einfluss der Temperatur und der Abgaszusammensetzung sowie zur Reproduzierbarkeit der Sensorsignale durchgeführt worden. Zudem erfolgte eine Anzahl von Tests hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Sensorsignale mit dem Referenzmessgerät sowie hinsichtlich der Integration der Sensoren in ein NSK-System.

Die vollständigen Ergebnisse können bei Bedarf von der durchführenden Forschungsstelle zur Verfügung gestellt werden.

## II-1.2.1 Untersuchungen zur Funktionalität

### Funktionsmuster SnO<sub>2</sub>-CuO

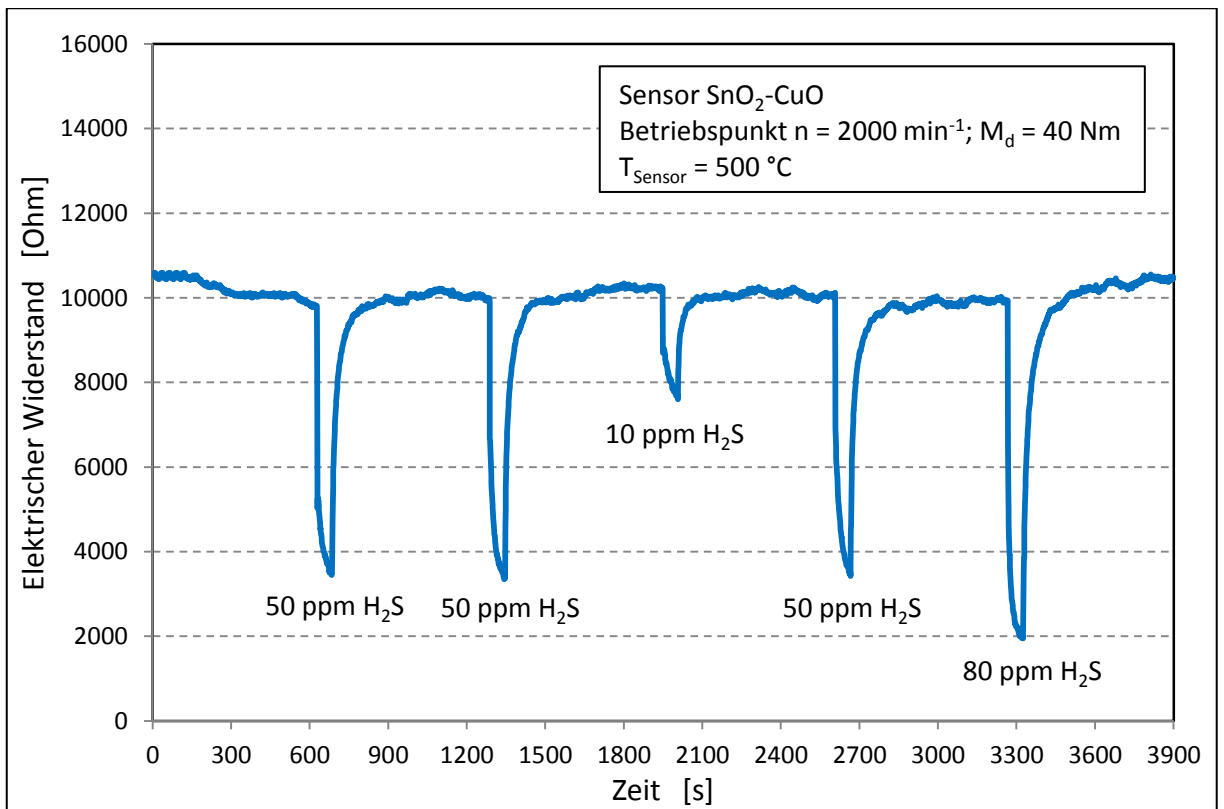
Abbildung II-5 zeigt das Sensorverhalten bei Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen von Schwefelwasserstoff zum Abgas des Motors im Betriebspunkt 2000 min<sup>-1</sup> und 40 Nm. Die Sensortemperatur betrug 500 °C, die Zeitdauer der H<sub>2</sub>S-Dosierung war 60 s. Deutlich zu erkennen ist das schnelle Widerstandsänderung bei H<sub>2</sub>S-Dosierung.



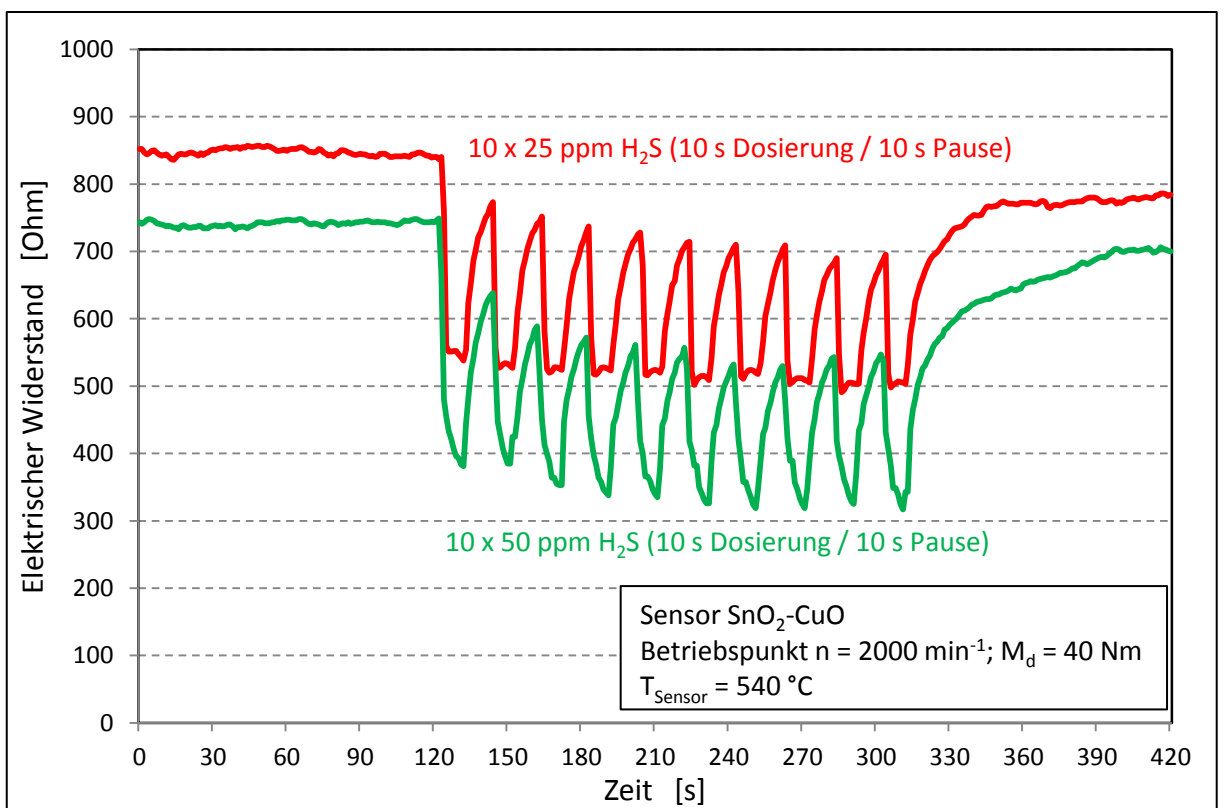
**Abb. II-5:** Sensorsignal in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgaszusammensetzung 1)

Ein analoges Verhalten wird bei veränderter Abgaszusammensetzung beobachtet (Abb. II-6). Im Vergleich zu den Untersuchungen in Abb. II-5 ist hierbei die CO- und HC-Konzentration durch Einsatz eines Oxidationskatalysators stark abgesenkt worden (siehe Tab. II-3). Zudem wurde das Verhältnis NO<sub>2</sub> zu NO in Richtung NO<sub>2</sub> erhöht. Die Abgasveränderung in Richtung niedrigerer CO- und HC-Werte bzw. erhöhter NO<sub>2</sub>-Konzentration bewirkt eine Erhöhung der Basislinie des Widerstandes von ca. 550 Ohm auf 10 kOhm, das gute Ansprechverhalten des Sensors hinsichtlich H<sub>2</sub>S wird nicht beeinflusst.

In Abbildung II-7 ist das Sensorsignal bei mehrmaliger, kurzzeitig hintereinander erfolgreicher Dosierung von H<sub>2</sub>S zu sehen. Bei beiden gewählten Konzentrationen von 25 bzw. 50 ppm kann ein deutliches Ansprechverhalten festgestellt werden, wobei die Intensität des Sensorsignales unter den gewählten Dosierparametern (10 s Dosierung, 10 s Pause) keinen signifikanten Unterschied zwischen 25 und 50 ppm aufweist.



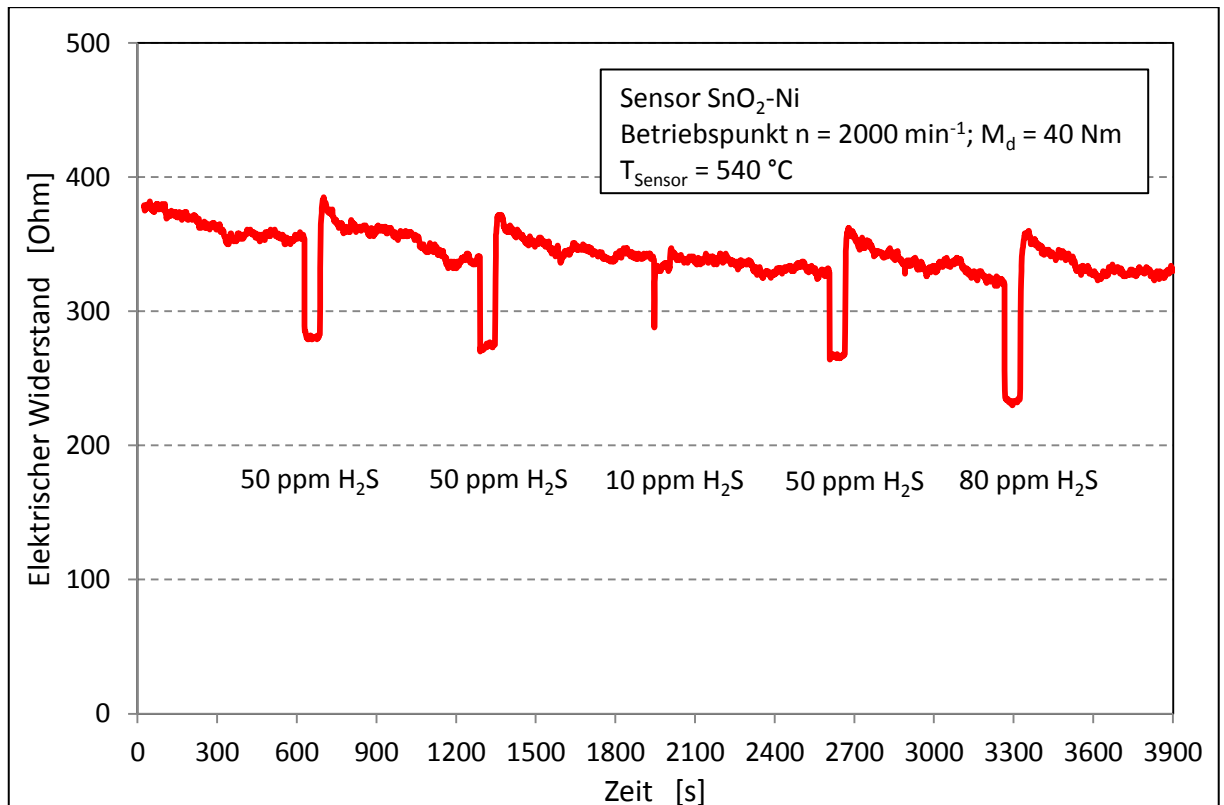
**Abb. II-6:** Sensorsignal in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgaszusammensetzung 2)



**Abb. II-7:** Sensorsignal bei mehrmaliger H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgaszusammensetzung 1)

## Funktionsmuster SnO<sub>2</sub>-Ni

Die Abbildungen II-8 und II-9 veranschaulichen das Sensorverhalten im Motorbetriebspunkt 2000 min<sup>-1</sup> und 40 Nm bei unterschiedlicher Abgaszusammensetzung (ohne und mit Oxidationskatalysator). Die Temperatur am Sensor betrug 540 °C. Bei beiden Abgasvarianten spricht der Sensor auf zu dosierten Schwefelwasserstoff an, wobei die Intensität des Signales bei Abgaszusammensetzung 2 (niedriger CO- und HC-Gehalt, erhöhtes NO<sub>2</sub>-NO-Verhältnis) stärker ist.

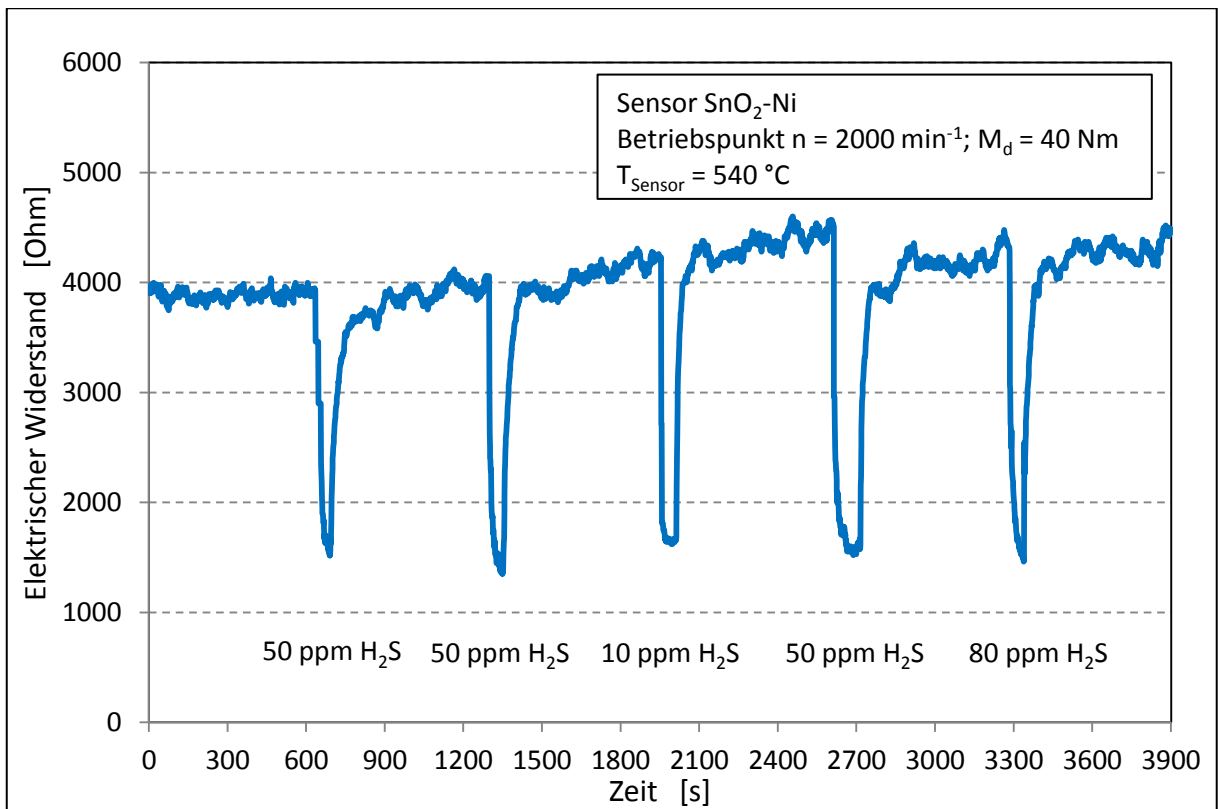


**Abb. II-8:** Sensorsignal in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgaszusammensetzung 1)

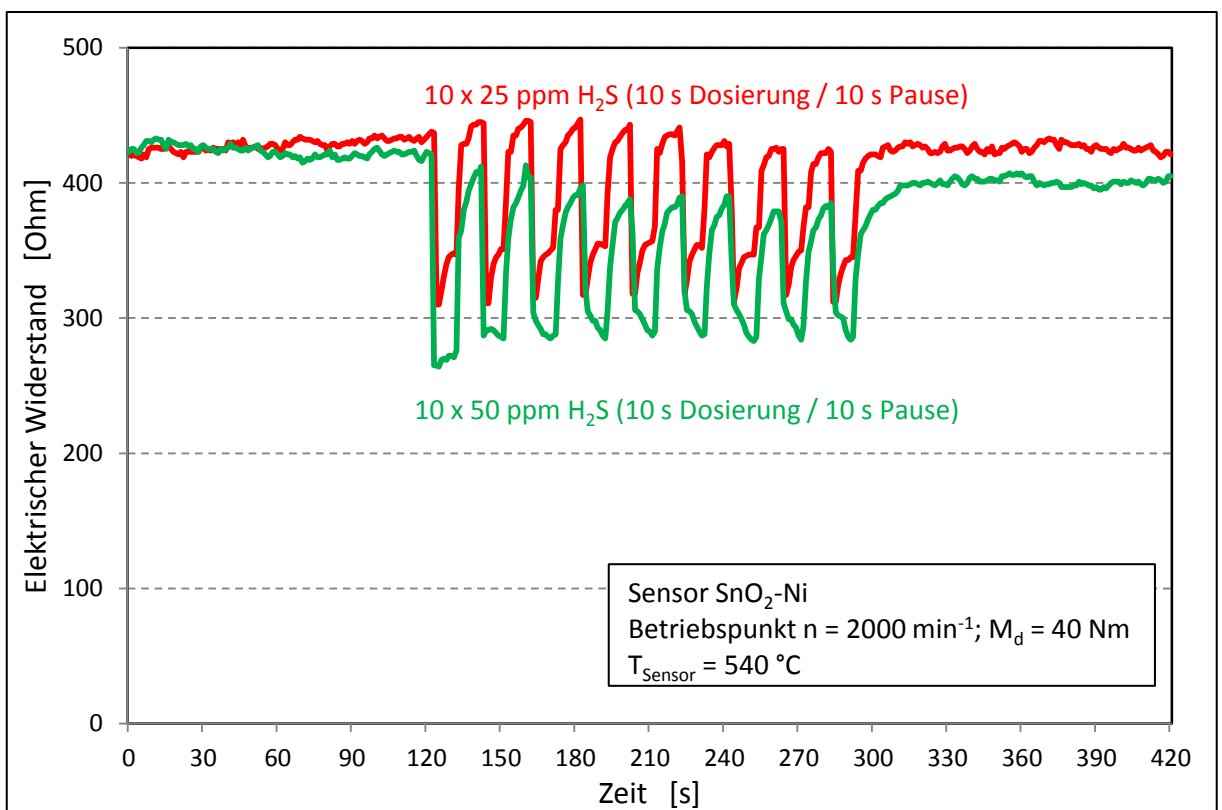
Bei Abgasvariante 1 ist sichtbar, dass die Erhöhung der H<sub>2</sub>S-Konzentration von 10 auf 50 und weiter auf 80 ppm eine Zunahme der Signalintensität bewirkt, während bei Abgaszusammensetzung 2 keine signifikanten Unterschiede bei den verschiedenen Konzentrationen auftreten.

Die Basislinie liegt bei Abgaszusammensetzung 1 zwischen 300 und 400 Ohm, bei Abgasvariante 2 ist eine Erhöhung um das ca. 10-fache zu beobachten.

Bei mehrmaliger kurzzeitiger Dosierung von 25 und 50 ppm H<sub>2</sub>S ist eine schnelle Widerstandsänderung feststellbar (Abb. II-10). Unterschiede in der Signalintensität bei verschiedenen Konzentrationen werden unter den gewählten Randbedingungen nicht erhalten.



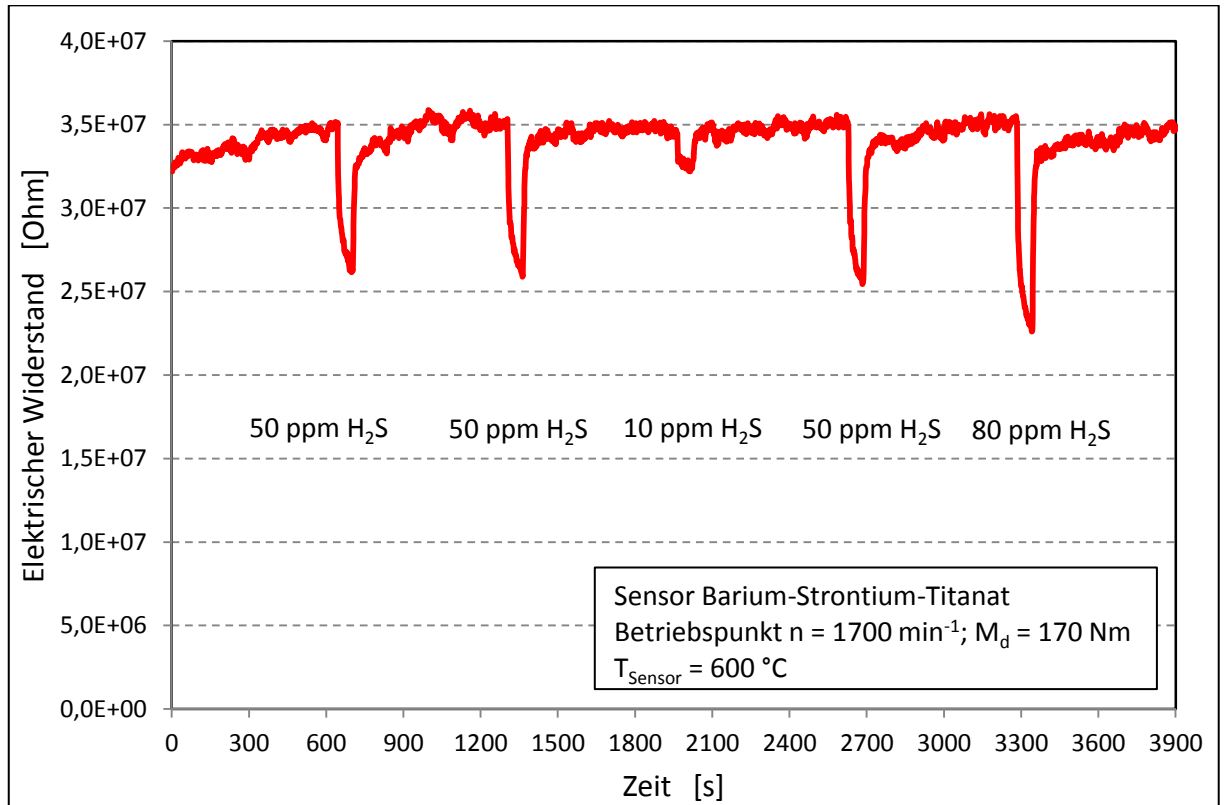
**Abb. II-9:** Sensorsignal in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgaszusammensetzung 2)



**Abb. II-10:** Sensorsignal bei mehrfacher kurzzeitiger H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgasvariante 1)

## Funktionsmuster Barium-Strontium-Titanat (BST)

Das Funktionsmuster BST weist ein deutliches Ansprechverhalten auf  $\text{H}_2\text{S}$  auf (Abb. II-11). Deutlich erkennbar ist auch, dass die Signalintensität mit zunehmender  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration zunimmt.

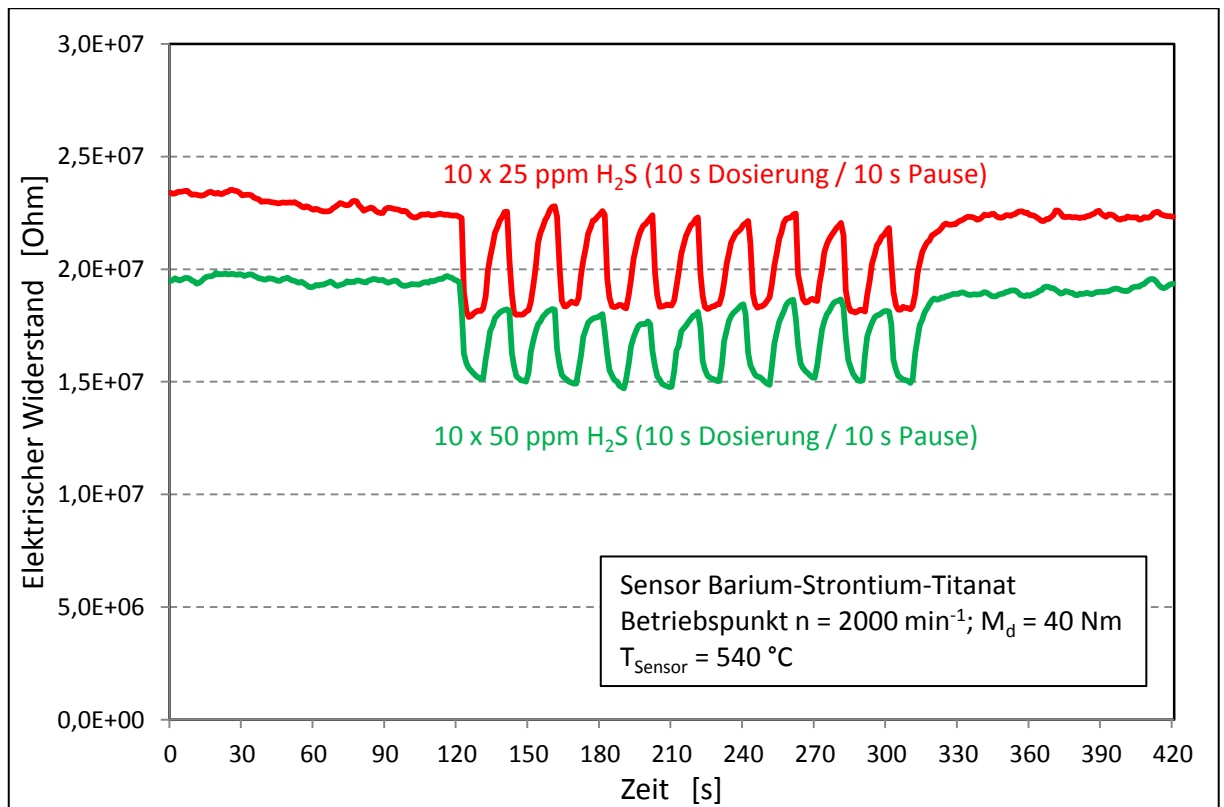


**Abb. II-11:** Sensorsignal in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{S}$ -Dosierung (Abgasvariante 3)

Das Funktionsmuster BST konnte nur oberhalb Temperaturen von  $475\text{ °C}$  und ohne Oxidationskatalysator vermessen werden, da die Basislinie des Widerstandes bei anderen Bedingungen oberhalb  $40\text{ MOhm}$  lag und dafür keine geeigneten Messinstrumente zur Verfügung standen.

Auch auf mehrfache kurzzeitig hintereinander erfolgende Dosierungen von  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert das BST-Funktionsmuster mit deutlicher Widerstandsänderung (Abb. II-12). Eine Differenzierung der Signalstärke zwischen  $25$  und  $50\text{ ppm H}_2\text{S}$  ist wie bei den Funktionsmustern  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  und  $\text{SnO}_2\text{-Ni}$  nicht zu erkennen.



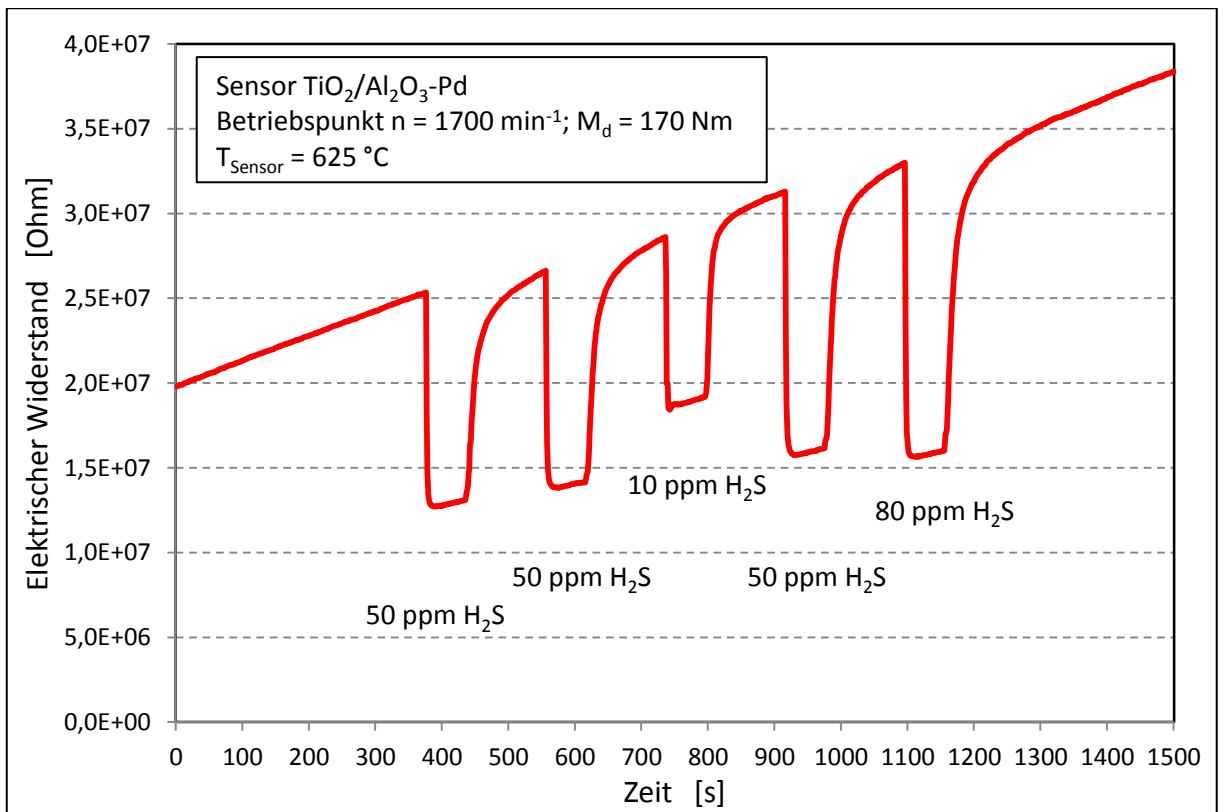


**Abb. II-12:** Sensorsignal bei mehrfacher kurzzeitiger H<sub>2</sub>S-Dosierung (Abgasvariante 1)

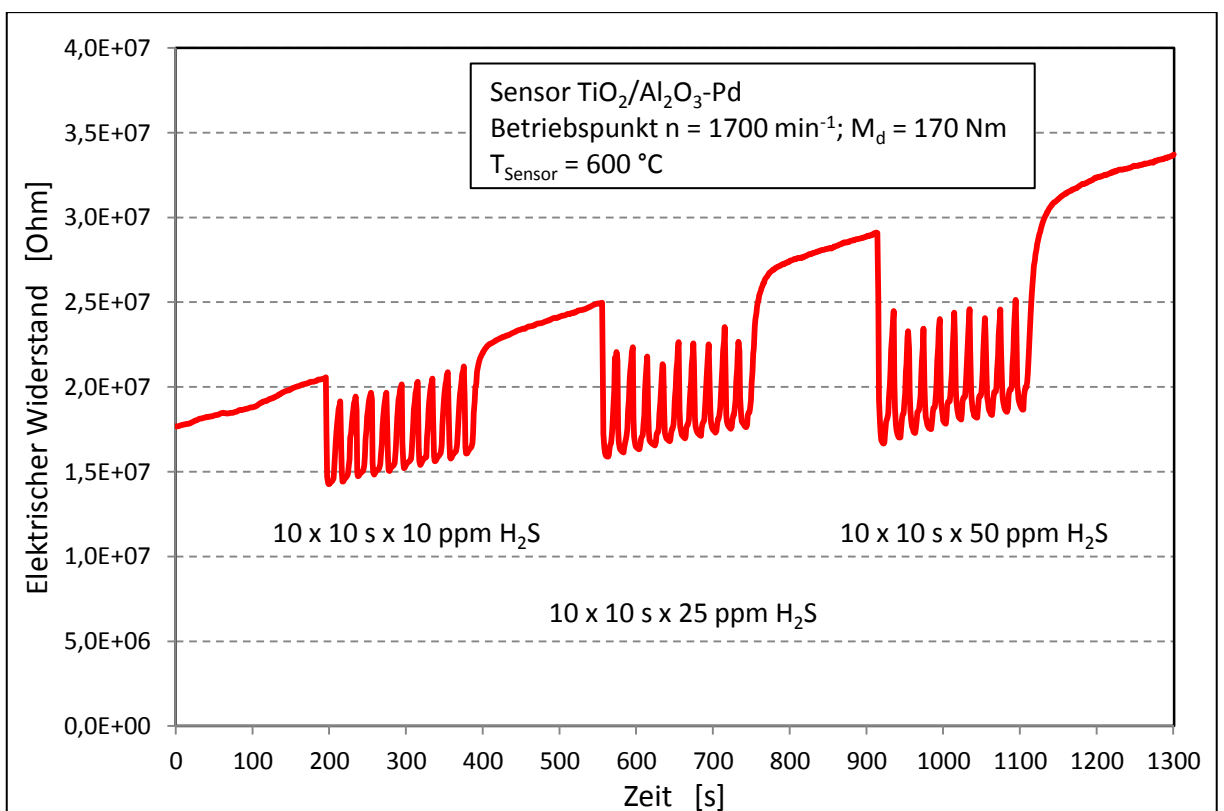
#### Funktionsmuster TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd

Ebenfalls aufgrund nicht vorhandener messtechnischer Voraussetzungen (oberes Messbereichsende des Widerstandsmessgerätes betrug 43 MOhm) war es beim Funktionsmuster TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd nicht möglich, das vollständige bei den Mustern SnO<sub>2</sub>-CuO und SnO<sub>2</sub>-Ni durchgeführte Versuchsprogramm zu absolvieren. Die Untersuchungen beschränkten sich deshalb auf die Abgasanlagenkonfiguration ohne Katalysator und auf Temperaturen oberhalb 600 °C.

Bei diesen Temperaturen konnte eine hohe Sensitivität gegenüber H<sub>2</sub>S nachgewiesen werden (Abb. II-13). Auch bei kurzzeitig hintereinander erfolgten Dosierungen ist ein gutes Ansprechverhalten zu beobachten, wobei die Signalintensität, wie schon bei den anderen Funktionsmustern gefunden, kaum zwischen unterschiedlichen Konzentrationen unterscheidet (Abb. II-14). Ein Nachteil dieses Funktionsmusters ist, dass die Basislinie mit der Zeit zu höheren Werten driftet.



**Abb. II-13:** Sensorsignal in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{S}$ -Dosierung ( Abgasvariante 3)

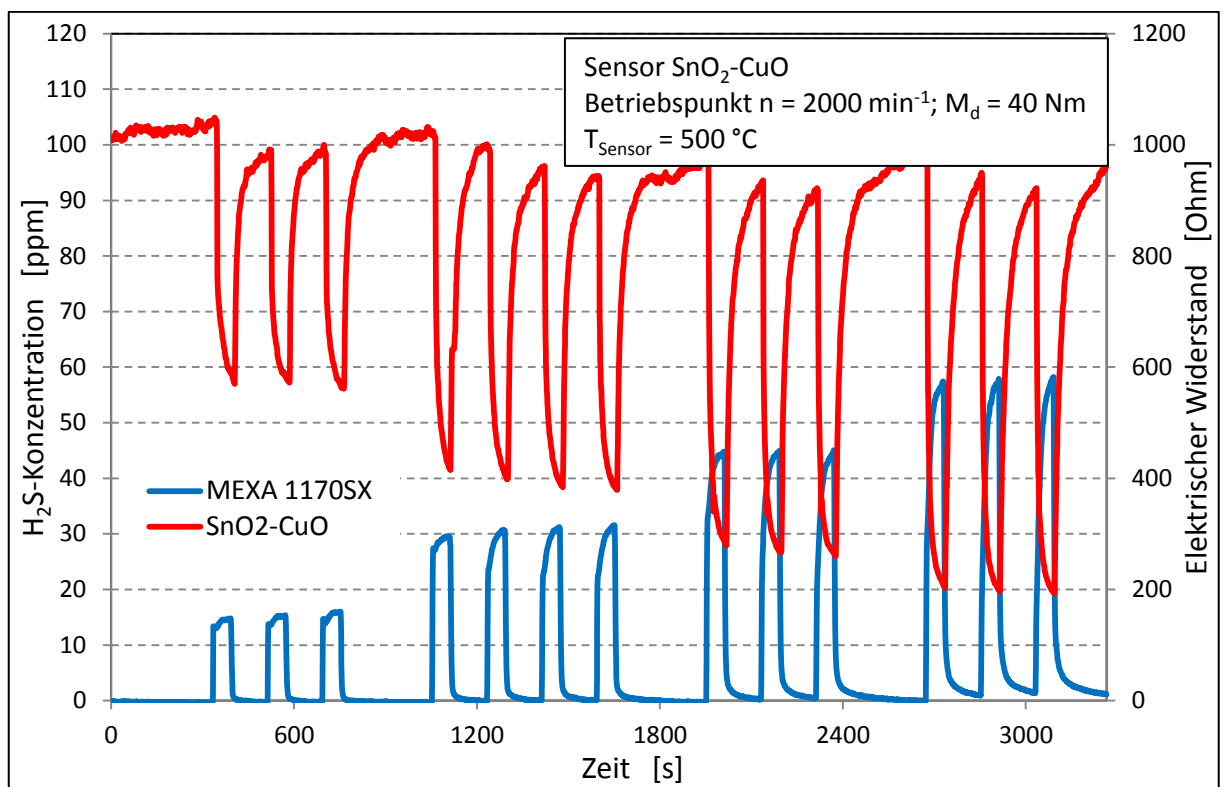


**Abb. II-14:** Sensorsignal bei mehrfacher kurzzeitiger  $\text{H}_2\text{S}$ -Dosierung (Abgasvariante 3)

### II-1.2.2 Vergleichsmessungen mit Referenzmessgerät MEXA 1170SX

Vergleichsmessungen sind mit den Funktionsmustern SnO<sub>2</sub>-CuO, SnO<sub>2</sub>-Ni und BST durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen sind verschiedene Konzentrationen an H<sub>2</sub>S im Abgas eingestellt worden. Die Dosierdauer betrug jeweils 60 s, die Pausen dazwischen waren 120 s. Das Referenzmessgerät MEXA 1170SX wurde für das Vorhaben von der Fa. Horiba Europe GmbH Oberursel zur Verfügung gestellt.

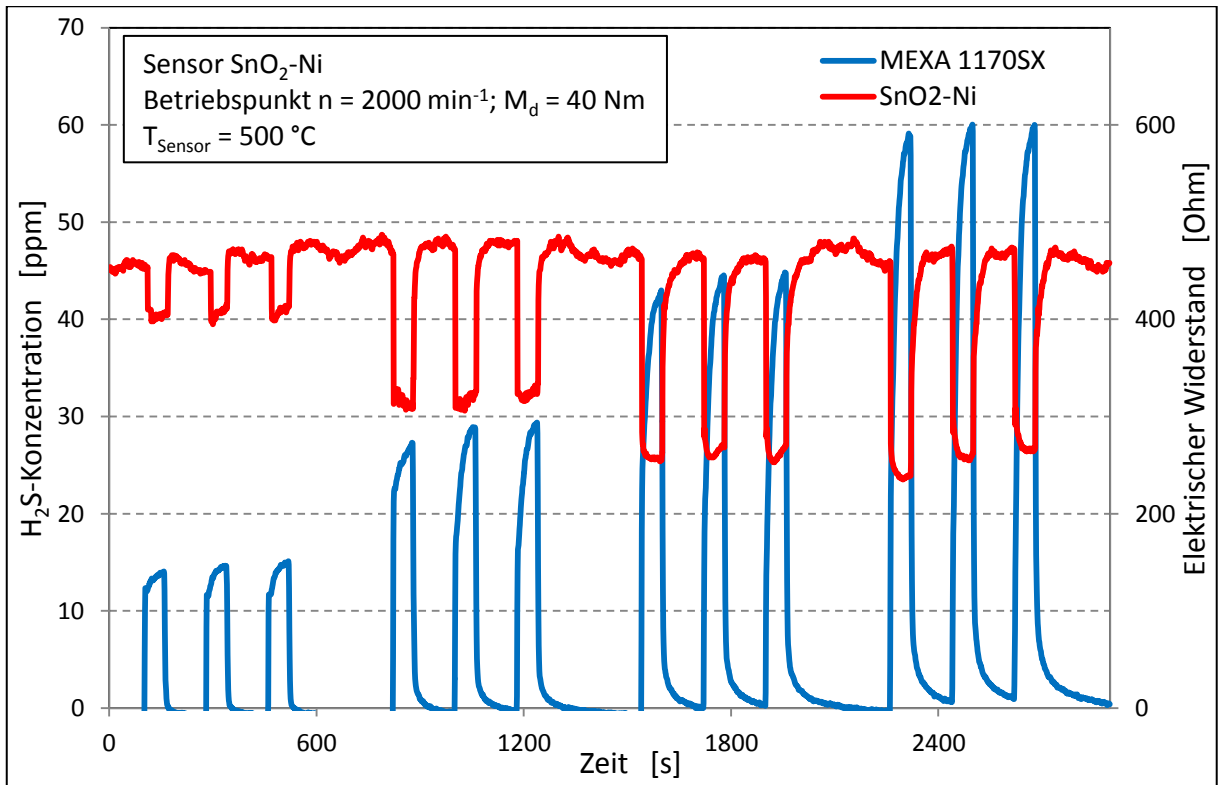
Abbildung II-15 zeigt die Messergebnisse bei Verwendung des Funktionsmusters SnO<sub>2</sub>-CuO. Deutlich sichtbar ist, dass das Ansprechverhalten des Sensors bei Dosierbeginn mit dem des Vergleichsmessgerätes vergleichbar ist. Bei Abschalten der Dosierung reagiert das Referenzgerät schneller, beim Sensor wird der Ausgangszustand der Basislinie innerhalb 120 s nicht erreicht.



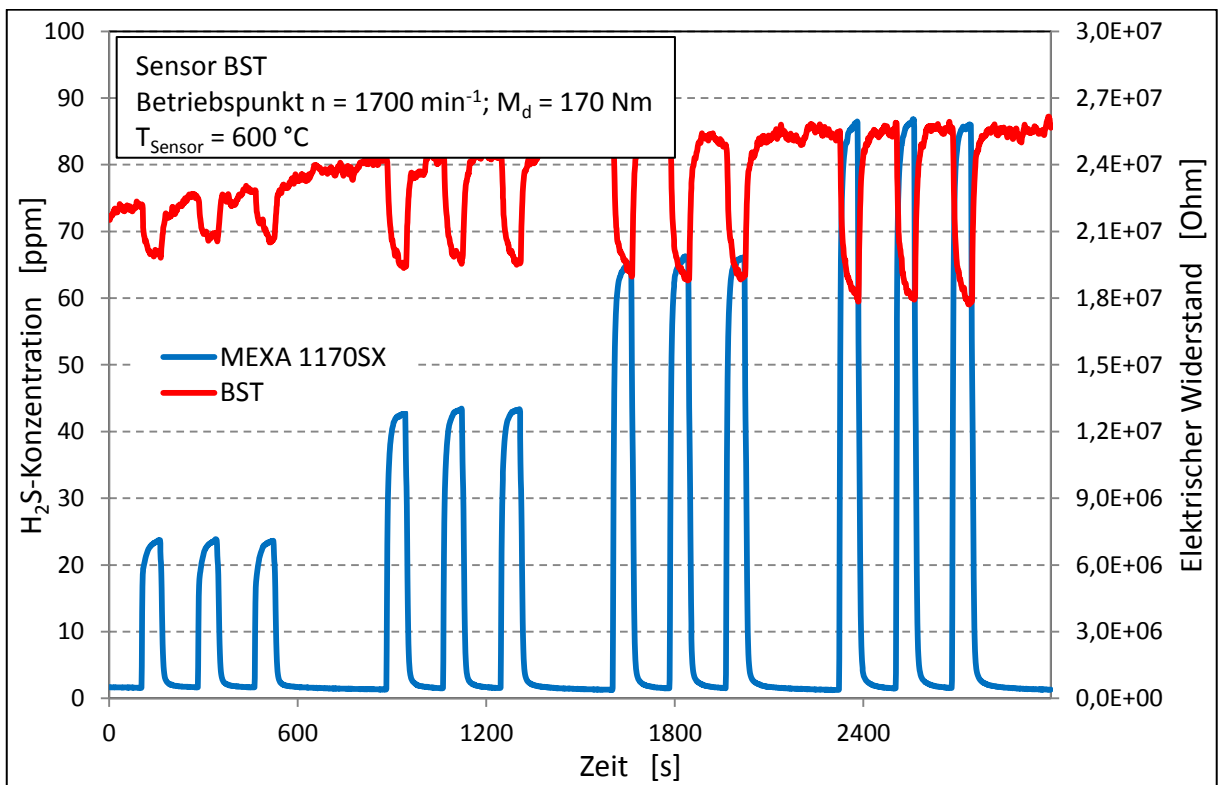
**Abb. II-15:** Vergleichsmessungen Funktionsmuster SnO<sub>2</sub>-CuO mit MEXA 1170SX

Das Funktionsmuster SnO<sub>2</sub>-Ni weist sowohl hinsichtlich des Starts als auch des Endes der Dosierung ein Verhalten auf, wie es auch das Referenzgerät zeigt (Abb. II-16). Im Gegensatz zum Muster SnO<sub>2</sub>-CuO wird das Niveau der Basislinie wenige Sekunden nach Abschalten der Dosierung wieder eingenommen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt bei niedrigen H<sub>2</sub>S-Dosiermengen (bis ca. 30 ppm) das Funktionsmuster BST (Abb. II-17). Bei höheren Konzentrationen ist hier ab Ende der Dosierung eine Verzögerung bis zum Erreichen der ursprünglichen Basislinie zu beobachten.



**Abb. II-16:** Vergleichsmessungen Funktionsmuster  $\text{SnO}_2\text{-Ni}$  mit MEXA 1170SX



**Abb. II-17:** Vergleichsmessungen Funktionsmuster BST mit MEXA 1170SX

### II-1.2.3 Untersuchungen bei Einsatz eines NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators

Für die Untersuchungen ist von der Fa. Umicore AG & Co. KG Hanau-Wolfgang ein NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator mit folgenden Parametern zur Verfügung gestellt worden:

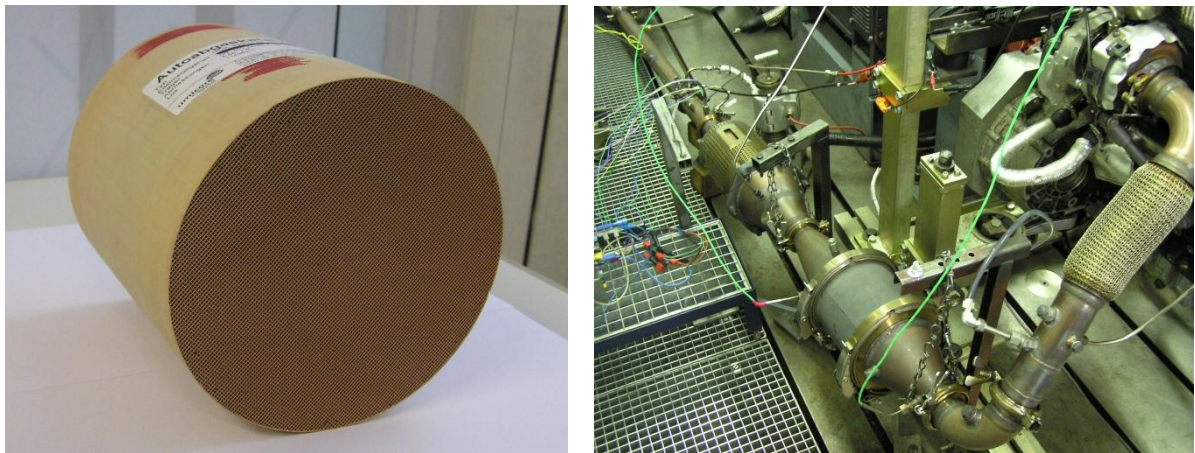
Abmessungen: 5,66“ x 6“

Volumen: 2,47 l

Zelldichte: 400 cpsi

Material: Keramik

In Abbildung II-18 ist der Katalysator im ursprünglichen Zustand (links) und am Prüfstand verbaut (rechts) zu sehen.



**Abb. II-18:** NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator

Im Rahmen des Vorhabens sollte das Speicher- und Regenerationsverhalten sowie das Desulfatisierungsverhalten untersucht werden.

In Absprache mit der Fa. Umicore sollte wie folgt vorgegangen werden:

In der ersten Phase erfolgt eine Speicherung der Stickoxide im NSK. Dieser Speichervorgang wird solange fortgeführt bis nach NSK ein definierter NO<sub>x</sub>-Durchbruch eintritt. Der Grenzwert für das Speicherende beträgt beispielsweise 100 ppm NO<sub>x</sub> nach NSK bei einer Rohemission (Emission vor NSK) von 500 ppm. Nach Erreichen des Grenzwertes wird in einer zweiten Phase die Regeneration des Katalysators eingeleitet. Dazu wird das Luft-Kraftstoff-Gemisch angefettet, wobei unter den dabei herrschenden Bedingungen die gespeicherten Stickoxide frei gesetzt und in Stickstoff umgewandelt werden. Die Länge der Regenerationsphase beträgt ca. 10 s.

Dieser Zyklus (Speicherung und Regeneration) wird solange durchgeführt bis im NSK eine definierte Menge an Schwefel eingelagert worden ist. Als Richtwert sind von der Fa. Umicore 1 g Schwefel pro Liter Katalysator bzw. ca. 2,5 g Schwefel pro Katalysator vorgegeben. Bei einem angenommenen Schwefelgehalt im Kraftstoff von 8 ppm und einem Kraftstoffverbrauch von 2,5 kg/h (Motorbetriebspunkt 2000 min<sup>-1</sup>; 40 Nm) wäre diese Schwefelmenge nach 125 h gespeichert. Ist dieser Schwefelgehalt erreicht, muss eine

Desulfatisierung durchgeführt werden. Zur Desulfatisierung sind hohe Abgastemperaturen (ca. 700 °C) und eine fette Gemischzusammensetzung erforderlich.

Die für die Regeneration und Desulfatisierung notwendige Anfettung wird üblicherweise mittels des Steuergerätes des Motors realisiert. Für Untersuchungen auf Motorenprüfständen muss dazu ein Zugriff auf Daten bzw. Software des Steuergerätes durch das Personal möglich sein. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die für eine gezielte Anfettung erforderlichen Eingriffe nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand durchgeführt werden können.

Aus diesem Grund wurde entschieden, nur das Speicherverhalten des NSK zu untersuchen.

Dazu ist folgende Vorgehensweise gewählt worden:

Zwecks Schaffung konstanter Ausgangsbedingungen ist die Temperatur des Abgases vor Katalysator vor jedem Test 10 min auf ca. 525 °C erhöht worden (Regeneration des NSK unter mageren Abgasbedingungen). Die Temperaturerhöhung wurde mittels Nacheinspritzung realisiert. Anschließend sind die jeweiligen Betriebspunkte eingestellt und die NO<sub>x</sub>-Emissionen nach NSK gemessen worden.

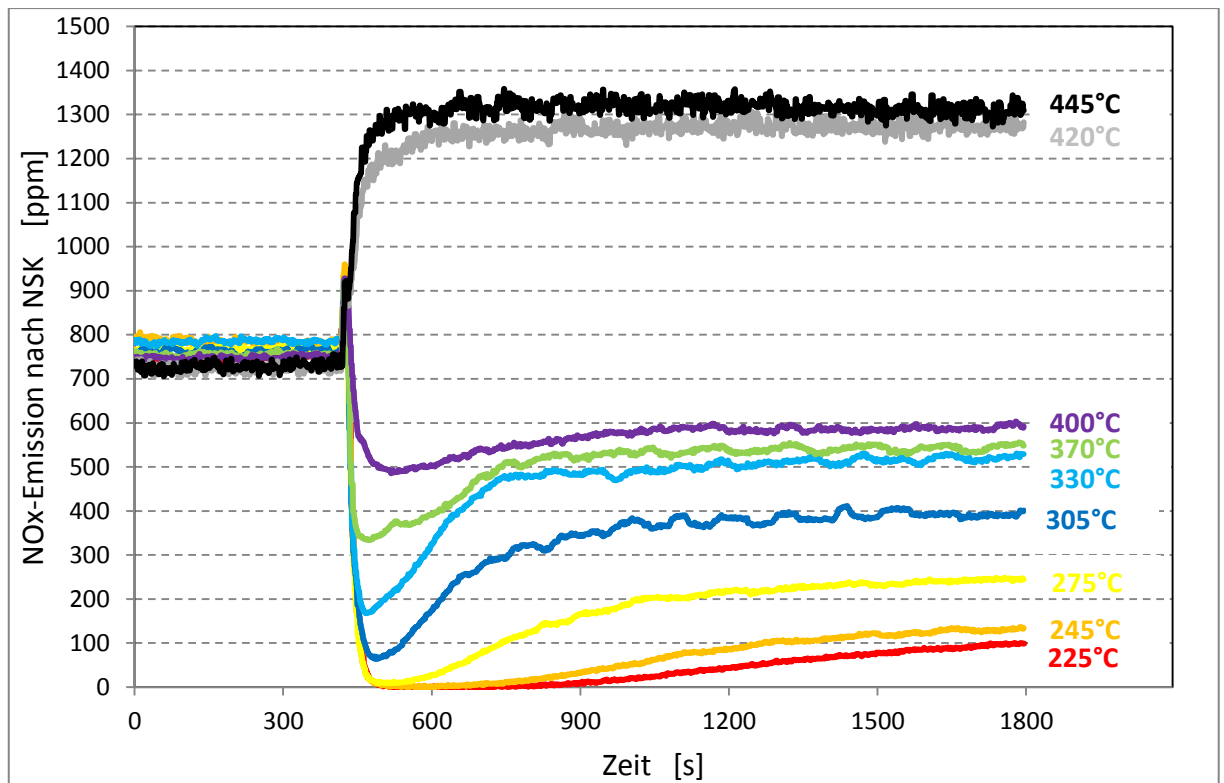
In 9 Motorbetriebspunkten mit unterschiedlichen Abgastemperaturen und NO<sub>x</sub>-Emissionen wurde das Speicherverhalten untersucht (Tab. II-4).

**Tabelle II-4:** Betriebspunkte und gespeicherte NO<sub>x</sub>-Masse im NSK

Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Drehmoment [Nm]	Abgastemperatur vor NSK [°C]	NO <sub>x</sub> -Rohemission [ppm]	NO <sub>x</sub> -Masse im NSK [g]
2000	30	225	100	4,3
2000	40	245	130	5,7
2000	60	275	240	12,2
2000	80	305	390	15,1
2000	100	330	540	40,3
2000	125	370	550	39,4
2000	150	400	600	33,6
2000	230	420	1280	28,6
2000	250	445	1320	22,5

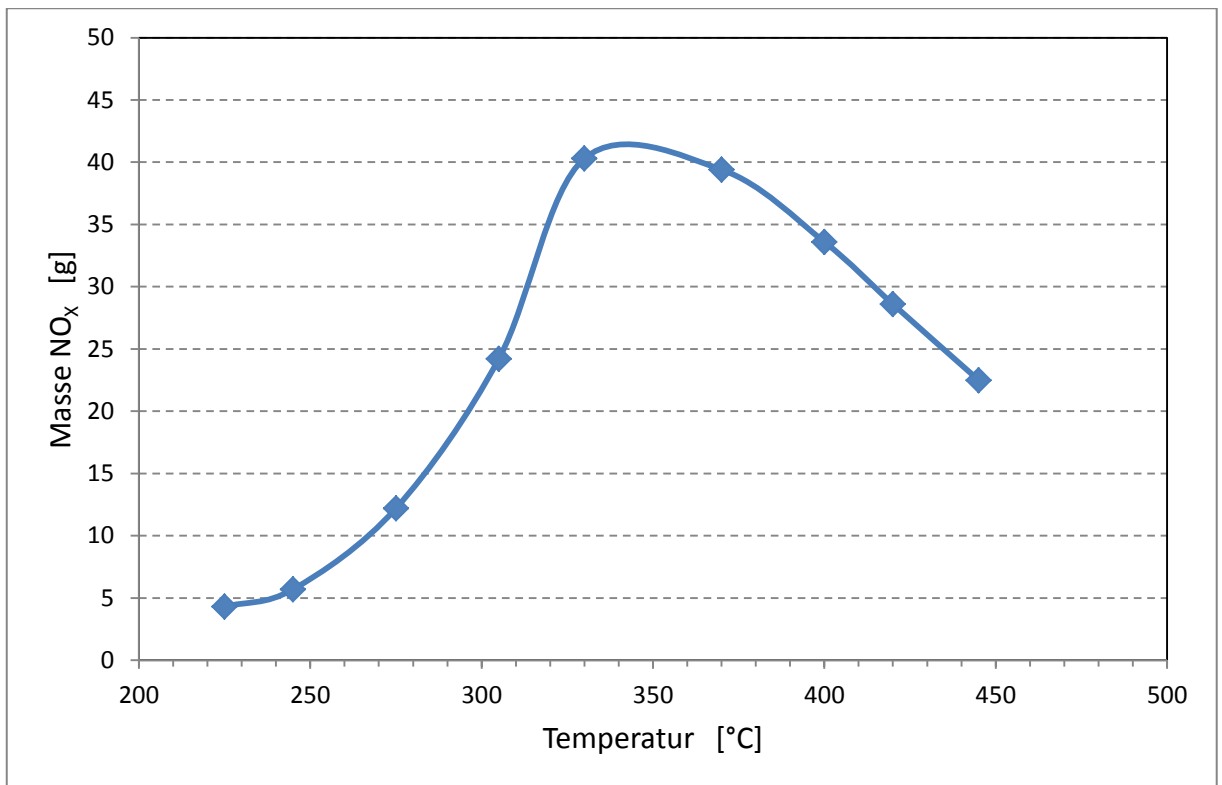
In Abbildung II-19 ist das temperatur- und emissionsabhängige Speicherverhalten des NSK dargestellt. Die dargestellten NO<sub>x</sub>-Werte zwischen 700 und 800 ppm im Zeitbereich bis 400 s sind die Emissionen während der Konditionierungs- bzw. Regenerationsphase des Katalysators. In dieser Phase wird kein NO<sub>x</sub> gespeichert. Nach Einstellung der definierten Betriebspunkte lagert der NSK zunächst Stickoxide ein. So sinkt die NO<sub>x</sub>-Emission nach Katalysator beispielsweise im Betriebspunkt mit einer Abgastemperatur von 400 °C auf ca. 500 ppm. Mit der Zeit nimmt die Emission zu und erreicht einen Wert von ca. 600 ppm,

welcher der Emission vor NSK (Rohemission) entspricht, d.h. es wird kein  $\text{NO}_x$  mehr im NSK eingelagert.



**Abb. II-19:** Speicherverhalten des NSK bei unterschiedlichen Abgastemperaturen und  $\text{NO}_x$ -Emissionen

Aus den Emissionen vor und nach Katalysator ist die eingespeicherte  $\text{NO}_x$ -Masse berechnet worden. Daraus ableitend kann festgestellt werden, dass der NSK bei ca. 330 bis 370 °C das beste Speicherverhalten aufweist (siehe Tab. II-4 und Abb. II-20). Dieses Ergebnis entspricht den Literaturangaben, wonach bei niedrigeren Temperaturen die  $\text{NO-NO}_2$ -Oxidationsgeschwindigkeit und bei höheren Temperaturen der thermische Zerfall der Nitrate entscheidenden Einfluss auf das Speicherverhalten hat.



**Abb. II-20:** Gespeicherte NO<sub>x</sub>-Masse im NSK in Abhängigkeit von der Temperatur

### II-1.3 Zusammenfassung

Auf einem Motorenprüfstand des Forschungsinstitutes Fahrzeugtechnik der HTW Dresden sind vier Sensor-Funktionsmuster, welche an der Hochschule Wismar entwickelt und unter Laborbedingungen auf einem Synthesegasprüfstand erfolgreich getestet worden sind, unter realen Abgasbedingungen untersucht worden.

Untersuchungen zur grundlegenden Funktionalität haben ergeben, dass alle vier Funktionsmuster im motorischen Abgas Schwefelwasserstoff detektieren können. Der untersuchte Temperaturbereich war 200 bis 600 °C, die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Abgas betragen 10 bis 80 ppm.

Aus den Messergebnissen der Tests ohne und mit Oxidationskatalysator kann gefolgert werden, dass auch CO, HC und das Verhältnis NO zu NO<sub>2</sub> oder eine bzw. zwei dieser Parameter Einfluss auf das Sensorverhalten haben. Die Basislinie des Sensorsignales liegt bei hohen Konzentrationen von CO, HC und NO<sub>2</sub> niedriger als bei geringen Konzentrationen. Referenzmessungen mit dem kommerziell verfügbaren Messgerät MEXA 1170SX der Fa. Horiba zeigen, dass das Ansprechverhalten der Funktionsmuster bei Dosierbeginn von H<sub>2</sub>S mit dem des Referenzmessgerätes vergleichbar ist. Bei Abschalten der Dosierung treten Verzögerungen bis zum Erreichen der ursprünglichen Basislinie auf, wobei das Funktionsmuster SnO<sub>2</sub>-Ni die kürzesten Reaktionszeiten aufweist.



Die Tests mit dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator bestätigen die im Vorfeld der Arbeiten recherchierten Ergebnisse, wonach das Speicherverhalten signifikant von der Temperatur abhängig ist, beim eingesetzten NSK wurde das beste Verhalten im Temperaturbereich von ca. 330 bis 370 °C gefunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass auf verschiedenen sensitiven Schichten basierende Funktionsmuster zur Verfügung stehen, welche nach dem Vorhaben von interessierenden Firmen zur weiteren Anpassung an spezielle Einsatzgebiete und letztendlich zur Vermarktung genutzt werden können.

Je nach Einsatzbedingungen sollte zur weiteren Qualitätsverbesserung der Sensoren folgende Entwicklungsarbeit geleistet werden:

- Untersuchungen zur Dauerhaltbarkeit
- Untersuchungen zur Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gaskomponenten je nach Einsatzgebiet
- Tests zur Funktionalität bei Einsatz unter hohen partikelförmigen Gasverschmutzungen, z.B. Ruß.

## II-2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In Tabelle II-5 sind die wesentlichsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises aufgeführt. Von den im Rahmen der Antragstellung geplanten Gesamtausgaben von 259.666,00 Euro (ohne Projektpauschale) sind 253.483,51 Euro (ohne Projektpauschale) ausgegeben worden. Die zahlenmäßig größten Positionen waren die Personalausgaben sowie die Ausgaben für Verbrauchsmaterialien.

**Tabelle II-5:** Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Position	Summe [Euro]
Personalausgaben	211.723,47
Vergabe von Aufträgen	4.545,80
Verbrauchsmaterial und Geschäftsbedarf	27.753,27
Dienstreisen	5.727,76
Gegenstände und Investitionen	3.733,21
Gesamtausgaben (ohne Projektpauschale)	253.483,51
Gesamtausgaben lt. Finanzierungsplan (ohne PP)	259.666,00

Die detaillierten Ausgaben sind im zahlenmäßigen Nachweis des Verwendungsnachweises zu finden.

### **II-3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die in der Vorhabenbeschreibung dargelegte Ausgangssituation (u.a. der Stand der Technik), die Zielstellung, der Lösungsweg sowie der Arbeits- und Zeitplan sind in der Antragsphase des Projektes mit allen beteiligten Firmen und wissenschaftlichen Institutionen (siehe Kapitel I-5) ausführlich diskutiert worden. Während der Projektbearbeitung konnte der ursprüngliche Arbeits- und Zeitplan bis auf einige wenige Modifizierungen (siehe Kapitel I-3) eingehalten werden. Die wesentlichsten wissenschaftlich-technischen sowie förderpolitischen Projektziele konnten erreicht werden, was die Notwendigkeit und Angemessenheit der durchgeführten Arbeiten nachweislich untermauert.

Neben dem Arbeits- und Zeitplan konnte der Finanzierungsplan weitgehend eingehalten werden. Dem wirtschaftlich angemessenen Umgang mit den Finanzmitteln wurde während des Vorhabens Priorität eingeräumt. Das wurde u.a. durch Einhaltung der Beschaffungsordnung der HTW Dresden gewährleistet, nach welcher die Bereitstellung von Verbrauchsmaterial, die Tötigung von Investitionen sowie die Vergabe von Aufträgen realisiert worden sind.

### **II-4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Im Projekt wurden neuartige Funktionsmuster von Sensoren, welche das Gas Schwefelwasserstoff detektieren, entwickelt und auf einem Synthesegasprüfstand getestet. Im Rahmen dieser Arbeiten beim Verbundpartner Hochschule Wismar konnte dadurch ein Zuwachs von Wissen und Kenntnissen insbesondere auf dem Gebiet der Beschichtungstechnologie und der Entwicklung innovativer funktioneller Schichten realisiert werden.

Die Motorenprüfstandsuntersuchungen, durchgeführt vom Verbundpartner HTW Dresden, hinsichtlich der Funktionalität der entwickelten H<sub>2</sub>S-sensitiven Sensorfunktionsmustern zeigen, dass die Sensoren unter praxisnahen Bedingungen funktionstüchtig sind und in herkömmliche Abgasnachbehandlungssysteme integriert werden können. Die Ergebnisse können einen entscheidenden Beitrag zur Reduzierung von systembedingten Sekundäremissionen von Abgasnachbehandlungssystemen, insbesondere des Schwefelwasserstoffausstoßes, leisten. Eine Erweiterung des Anwendungsgebietes dieser Sensoren bietet ein vielfältiges Marktpotential. So ist ein Einsatz zur Überwachung von Immissionen in Räumen und Industrieanlagen sowie zur Kontrolle der Emission von Biogasanlagen angedacht.

## **II-5 Vorstellung bekannt gewordener Fortschritte bei anderen Stellen**

Die HTW Dresden und die Hochschule Wismar haben im Berichtszeitraum fortlaufend Informationsrecherchen zum Stand der Technik und Wissenschaft durchgeführt. Seitens der HTW Dresden wurden insbesondere Recherchen auf dem Gebiet des Einsatzes des Sensors mit dem Ziel, das Anforderungsprofil des Sensors fortlaufend an den technischen Stand der Abgasnachbehandlungsverfahren anzupassen, durchgeführt. Recherchequellen waren Fachzeitschriften (u.a. Motortechnische Zeitschrift (MTZ), Automobiltechnische Zeitschrift (ATZ)), Vorträge von Fachtagungen (z.B. 7.-9. FAD-Konferenz Herausforderung Abgasnachbehandlung, (8./9. Dresdner Motorenkolloquium, 8.-10. Fachtagung Kraftstoff Pflanzenöl) und Informationsportale und Datenbanken von Fachorganisationen (u.a. Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren (FAD), Society of Automotive Engineers (SAE), Datenbank für Maschinen- und Anlagenbau (DOMA)). Auf dem für das Vorhaben relevanten Fachgebiet NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator erschien eine Vielzahl an Publikationen, u.a. sind zu nennen:

- Takami, A. u.a.: Mazda-LNT- Katalytische Eigenschaften des neu geformten Trägermaterials. MTZ 03/2009.
- Maroteaux, D. u.a.: Entwicklung der NO<sub>x</sub>-Nachbehandlung für Renault-Dieselmotoren. MTZ 03/2010.
- Krämer, L.; Schrade, F.: MinNO<sub>x</sub>:Herausforderungen und Lösungen bei der Minimierung von NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Abgasnachbehandlung bei Diesel-Pkw. Vortrag, 8. FAD-Konferenz, Dresden, 2010.
- Weissel, W. u.a.: Herausforderung an zukünftige Konzepte zur Abgasnachbehandlung bei Pkw-Dieselmotoren. Vortrag, 8. FAD-Konferenz, Dresden, 2010.
- Adam, F. u.a.: Katalysatorstechnologien für stöchiometrisch und mager betriebene Ottomotoren mit dem Ziel der CO<sub>2</sub> -Reduktion. Vortrag, 5. Tagung Emission Control, Dresden, 2010.
- Spurr, P. u.a.: Die NO<sub>2</sub>-Bildung am DOC/DPF-System – eine Systemanalyse. Vortrag, 6. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2010.
- Messner, D. u.a.: Ventiltriebsvariabilität zur effektiveren DeNO<sub>x</sub>ierung bei modernen Dieselmotoren. Vortrag, 7. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg, 2012.

Die Erkenntnisse zur Entwicklung von Funktionsschichten für H<sub>2</sub>S-Sensoren unter den Bedingungen in Kraftfahrzeugen, wie hohen Temperaturen und Belastungen durch Verunreinigungen im Abgas, wurden regelmäßig seitens der Hochschule Wismar aktualisiert. Quellen der Recherchen waren naturwissenschaftliche Publikationen wie Sensors and

Actuators, Nanotechnology, Applied Physics Letters, Journal of Material Science und die DPMA-Patentdatenbank.

Die Recherchen ergaben, dass zum Zeitpunkt der Vorhabensbearbeitung keine Ergebnisse von dritter Seite vorlagen, welche für die Durchführung des Vorhabens relevant waren.

## **II-6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden und werden einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Bisher erfolgten die Vorstellung des Projektes und der Ergebnisse durch Posterpräsentationen sowie in Gesprächen und Diskussionsrunden auf Fachtagungen.

Nachfolgend sind einige Beispiele genannt:

- Posterpräsentationen auf der 7./8./9./10. FAD-Konferenz "Herausforderung - Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren", Dresden, 2009/2010/2011/2012.
- Posterpräsentation auf dem 9. und 10. Dresdner Motorenkolloquium, Dresden, 2009 und 2011.
- Vortrag auf der HORIBA CONCEPT 2011 – Conference for Combustion Emissions Particulates and Testing. Dresden, 2011.
- Vorstellung des Vorhabens bei potentiellen Nutzern auf der 8./9./10./11. Fachtagung „Kraftstoff Pflanzenöl“, 2009/2010/2011/2012, Dresden.
- Vorstellung des Vorhabens auf der Fachmesse Biogas, 2010, Leipzig.
- Vorstellung des Vorhabens auf der Fachmesse Terratec/Enertec, 2011, Leipzig.

Weitere Publikationen, Vorträge bzw. Konferenzbeiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften bzw. auf Fachtagungen und Konferenzen sind geplant.

Die Mitglieder der Forschungseinrichtung streben ständig danach, neue Kontakte zur gewerblichen Wirtschaft, zu wissenschaftlichen Einrichtungen und zu Organisationen bzw. Netzwerken zu schaffen. Beispielhaft zu nennen sind öffentliche Einrichtungen, wie das Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ) Straubing, das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG), das Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) Leipzig und das Forschungsnetzwerk Biogene Kraftstoffe (ForNeBiK) Straubing.

Die Ergebnisse des Vorhabens fließen außerdem in die Lehrveranstaltungen der Hochschule ein. Insbesondere in den Vorlesungen von Projektleiter Herrn Prof. Zikoridse auf den Gebieten Kolbenmaschinen, Verbrennungsmotoren und Abgasnachbehandlung profitieren die Studenten der Fakultät Maschinenbau/Verfahrenstechnik von den neuesten Ergebnissen.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart <b>Schlussbericht</b>
3. Titel <b>Entwicklung und Erprobung eines H<sub>2</sub>S-Sensors zur On-Board-Überwachung von Desulfatisierungsprozessen von Entstickungskatalysatoren an Verbrennungsmotoren</b>	
4. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) <b>Zikoridse, Gennadi Hofmann, Uwe</b>	5. Abschlussdatum des Vorhabens <b>Juni 2012</b>
	6. Veröffentlichungsdatum <b>geplant</b>
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) <b>Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden Fakultät Maschinenbau/Verfahrenstechnik Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik Friedrich-List-Platz 1  01069 Dresden</b>	9. Ber.Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) <b>1708B09</b>
	11. Seitenzahl <b>44</b>
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) <b>Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn</b>	13. Literaturangaben <b>40</b>
	14. Tabellen <b>8</b>
	15. Abbildungen <b>27</b>
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung <b>Der Dieselmotor ist bis heute die kraftstoffverbrauchsgünstigste Antriebsquelle und damit für die weltweit geforderte CO<sub>2</sub>-Reduktion unentbehrlich. Von Nachteil sind jedoch seine funktionsbedingt hohen Stickoxid- und Partikelemissionen. Die Einhaltung der zukünftigen Abgasgrenzwerte erfordert neben der weiteren Absenkung der Rohemission durch innermotorische Maßnahmen die Nutzung innovativer Abgasnachbehandlungssysteme. Für die Entstickung von Verbrennungsabgasen aus Motoren kommen zurzeit SCR-Systeme und NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren (NSK) in Betracht. Funktionsbedingt müssen NSK periodisch desulfatisiert werden, wobei als unerwünschtes Nebenprodukt Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) entstehen kann. Das Projekt beinhaltete die Entwicklung eines neuartigen H<sub>2</sub>S-Sensors für den Einsatz in Fahrzeugen zur On-Board-Überwachung von Katalysatoren. Der Sensor soll eine gezielte Messung und Überwachung der H<sub>2</sub>S-Emission bei Desulfatisierungsprozessen von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren ermöglichen. Das Vorhaben ist als Verbundprojekt zwischen der HTW Dresden und der Hochschule Wismar durchgeführt worden. Als weitere Partner wirkten 5 Unternehmen aus der Automobil- und Sensorbranche sowie 4 wissenschaftliche Einrichtungen mit. Schwerpunkt der Arbeiten an der Hochschule Wismar war die Entwicklung von Sensor-Funktionsmustern. Das Ziel der Untersuchungen auf einem Motorenprüfstand der HTW Dresden bestand darin, die unter Laborbedingungen an der Hochschule Wismar entwickelten Sensoren unter realen Abgasbedingungen zu erproben. Die Untersuchungen auf dem Motorenprüfstand mit 4 Funktionsmustern haben ergeben, dass alle Funktionsmuster im motorischen Abgas Schwefelwasserstoff detektieren können. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 200 und 600 °C, die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Abgas betragen 10 bis 80 ppm. Alle Funktionsmuster erlauben eine gezielte Messung und Überwachung der H<sub>2</sub>S-Emission bei Desulfatisierungsprozessen von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren. Die Funktionsmuster stehen zur Verfügung, um von interessierenden Firmen zur gezielten Anpassung an spezielle Einsatzgebiete und letztendlich zur Vermarktung genutzt zu werden. Die Sensoren können nicht nur in Fahrzeugen, sondern auch in anderen Bereichen, z.B. in stationären BHKW-Anlagen oder zur Überwachung der Luftqualität in Räumen oder Industrieanlagen, angewendet werden.</b>	
19. Schlagwörter <b>Abgasnachbehandlungssysteme, NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator, Stickoxidemissionen, H<sub>2</sub>S-Sensor, H<sub>2</sub>S-Sekundäremission</b>	
20. Verlag	21. Preis

\*) Auf das Förderkennzeichen und die Förderung durch das BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN <b>planned</b>	2. Type of Report <b>Final report</b>
3. Report Title <b>Development and test of a H<sub>2</sub>S-Sensor for on bord control of NO<sub>x</sub> storage catalyst desulfation of combustion engine.</b>	
4a. Authors of the Report <b>Zikoridse, Gennadi Hofmann, Uwe</b>	5. End of Project <b>June 2012</b>
4b. Author(s) of the Publication	6. Publication Date <b>planned</b>
	7. Form of Publication
8. Performing Organization <b>Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden Fakultät Maschinenbau/Verfahrenstechnik Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik Friedrich-List-Platz 1  01069 Dresden</b>	9. Originator's Report No.
	10. Reference No. <b>1708B09</b>
	11a. No. of Pages Report <b>44</b>
	11b. No. of Pages Publication
12. Sponsoring Agency <b>Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn</b>	13. No. of References <b>40</b>
	14. No. of Tables <b>8</b>
	15. No. of Figures <b>27</b>
16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date)	
18. Abstract <b>The diesel engine is due to its efficiency, robustness and various applicability currently the most efficient drive train. The reduction of NO<sub>x</sub> in the diesel exhaust gas is still a major challenge for the engine development. Currently two competing systems are available for effective NO<sub>x</sub> reduction the NO<sub>x</sub> storage catalyst as well as the SCR catalyst. NO<sub>x</sub> storage catalysts require a efficient sulfur removal at defined cycle times. During desulfation H<sub>2</sub>S can be formed and emitted. The aim of the project was the development of a H<sub>2</sub>S sensor for on board control of desulfation of NO<sub>x</sub> storage catalysts. The project was carried out in cooperation between Dresden University of Applied Sciences and Wismar University of Applied Sciences, Technology, Business and Design. Within the scope of the project four H<sub>2</sub>S sensor functional models were developed and tested under laboratory conditions. The aim of investigations on engine test bench was to check if these sensors could monitor the H<sub>2</sub>S emission under realistic exhaust gas conditions. The results show, that H<sub>2</sub>S is detected by all investigated functional models. The temperature was between 200 and 600 °C, the H<sub>2</sub>S concentration of exhaust gas was between 10 and 80 ppm. The sensor also can be used in other fields of gas monitoring such as for the determination of H<sub>2</sub>S in exhaust gas of stationary emission sources and for check the room air quality.</b>	
19. Keywords <b>Exhaust aftertreatment systems, NO<sub>x</sub> storage catalyst, NO<sub>x</sub> emission, H<sub>2</sub>S Sensor, H<sub>2</sub>S secondary emission</b>	
20. Publisher	21. Price