

**Einfluss von NO_x auf die elektrische Leitfähigkeit
von NO_x-Speichermaterialien und
die Anwendung dieser Materialien
für neuartige NO_x-Dosimeter**

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

von

Dipl.-Ing. Andrea Groß

(geb. Geupel)

aus

Selb

(Ofr.)

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Dezember 2015

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth

2016

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 16

Andrea Groß

**Einfluss von NO_x auf die elektrische Leitfähigkeit von
NO_x-Speichermaterialien und die Anwendung dieser
Materialien für neuartige NO_x-Dosimeter**

Shaker Verlag
Aachen 2016

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., 2015

Copyright Shaker Verlag 2016

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4217-7

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Beim sog. NO_x -Speicherkatalysator, der für die Abgasnachbehandlung magerbetriebener Verbrennungsmotoren eingesetzt wird, werden in den Katalysator basische NO_x -Adsorbermaterialien eingebracht, die es erlauben, im Betrieb einige Minuten lang Stickoxide (NO_x) zu speichern. In einer nachgeschalteten kurzen fetten Regenerationsphase desorbieren die Stickoxide wieder und werden an den Edelmetallkontakten reduziert. Danach beginnt der Zyklus erneut.

NO_x -Speicherkatalysatoren benötigen einen NO_x -Sensor nach Katalysator, um festzustellen, ob der Katalysator bereits soweit beladen ist, dass ein NO_x -Schlupf auftritt. In einer Vorgängerarbeit von Zimmermann (Band 2 dieser Reihe) wurde grundsätzlich beschrieben und auch im Fahrzeug umgesetzt, wie durch *In-situ*-Messungen der elektrischen Impedanz des Beschichtungsmaterials der Zustand des NO_x -Speicherkatalysators direkt, d.h. ohne den Umweg über die Konzentration von Abgaskomponenten in der Gasphase, bestimmt werden kann.

Die vorliegende Arbeit hat zwei Schwerpunkte. Einerseits setzt sie dieses Thema fort, versucht aber grundlagenorientiert das Verhalten verschiedener Karbonatmaterialien, die auch in veränderter Form als NO_x -Adsorbermaterialien eingesetzt werden, zu ergründen. Dabei stellte sich heraus, dass die Nitrate, die sich bei der NO_x -Beladung bilden, nicht nur so stabil sind, dass sie bei Abwesenheit von NO_x kein NO_x ausspeichern, sondern man findet dabei auch eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Zumindest solange die Materialien nicht überladen sind, stellt sich sogar ein linearer Zusammenhang zwischen der NO_x -Beladung und dem Sensorsignal ein. Diese Feststellung ist die Grundlage für ein neuartiges Sensorprinzip, das resistive Gasdosimeter. Es misst zeitlich integral die Menge der dem Sensor angebotenen Stickoxide. Proportional zur Konzentration steigt die zeitliche Zunahme des Sensorsignals an. Damit lassen sich Stundenmittelwerte oder NO_x -Mengen (z.B. in g/km im Kfz) messen. Aus der zeitlichen Ableitung kann man den Momentanwert bestimmen. Durch kurzzeitiges Aufheizen lässt sich der Sensor vom zuvor gespeicherten NO_x befreien (regenerieren) und der Messzyklus kann erneut starten.

Bayreuth im Dezember 2015

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

Zusammenfassung

NO_x-Speicherkatalysatoren eignen sich zur Entstickung des Abgases magerer Verbrennungsprozesse aufgrund ihrer Fähigkeit Stickoxide (NO_x) durch Oxidation chemisch als Nitrat an den basischen Speicherkomponenten zu binden und in fetter Atmosphäre zur Reduktion freizugeben. In einem neuen Ansatz zur direkten *In-situ*- und *In-operando*-Beladungsdiagnose von Katalysatoren bedient man sich der beladungsabhängigen elektrischen Eigenschaften der katalytischen Beschichtungen.

Ziel der vorliegenden Dissertation war die grundlegende Untersuchung des Einflusses der Stickoxide NO und NO₂ auf die effektive elektrische Leitfähigkeit von NO_x-Speichermaterialien mit verschiedenen katalytisch aktiven Komponenten. Neben der elektrischen Zustandsdiagnose stellt die sensorische NO_x-Detektion eine mögliche Anwendung von NO_x-Speichermaterialien mit einer beladungsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit dar.

Die Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte. Zunächst wurden die als Schichten abgeschiedenen NO_x-Speicherkomponenten einzeln sowie in Kombination mit weiteren funktionellen Katalysatorbestandteilen im synthetischen Abgas unter realitätsnahen Bedingungen in einem breiten Temperaturbereich mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Die Beladungsabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit erlaubt zudem eine Anwendung von NO_x-Speichermaterialien als sensitive Schichten neuartiger resistiver NO_x-Dosimeter zur direkten Detektion der kumulierten NO_x-Menge im Gasstrom. In einem zweiten Schritt wurden daher die sensorischen Eigenschaften ausgewählter NO_x-Speichermaterialien untersucht. Die abschließende Variation des Sensoraufbaus förderte das Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Messgröße und dem Sensorsignal und resultierte in einem ersten Ansatz der Modellbildung.

Im ersten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die bekannten katalytischen Funktionen der verschiedenen Komponenten des NO_x-Speicherkatalysators in den NO- und NO₂-bedingten Änderungen der thermisch aktivierten effektiven elektrischen Leitfähigkeiten der untersuchten Materialien widerspiegeln. Durch die Nitratbildung steigt die effektive Leitfähigkeit der reinen NO_x-Speicherkomponenten Bariumkarbonat sowie Kaliumkarbonat in Gegenwart von NO₂ an, wohingegen NO an den Karbonaten nicht oxidiert und somit nicht gespeichert werden kann. Die chemische Stabilität der Speicherprodukte bei geringer Beladung

resultiert in einem stufenweisen Anstieg der effektiven Leitfähigkeit bei einer pulsförmigen NO_2 -Dosierung. Während die geringe Leitfähigkeit von Bariumkarbonat die Beladungsdetektion erschwert, steigt die effektive Leitfähigkeit von Kaliumkarbonat nahezu linear mit der NO_2 -Dosis, d.h. dem Integral der NO_2 -Konzentration über der Dosierdauer bei einem konstanten Gasvolumenstrom. In fetter Atmosphäre erfolgt analog zur Regeneration der Speicherkapazität der Rückgang der effektiven Leitfähigkeit.

Durch die Abscheidung des hygroskopischen Kaliumkarbonats auf den als Träger in Katalysatorbeschichtungen eingesetzten Aluminiumoxidpartikeln verringert sich die effektive Leitfähigkeit der Speicherschicht. Zudem bewirkt die gleiche NO_2 -Menge mit steigendem Karbonatanteil eine geringere Änderung der effektiven Leitfähigkeit, vermutlich aufgrund der geringeren relativen Beladung.

Durch das Zusammenwirken der Karbonate mit den Oxidationsmitteln Ceroxid und Manganoxid wird die effektive Leitfähigkeit der Schichten neben NO_2 auch von NO beeinflusst. Dabei wirken sich NO und NO_2 nahezu gleich auf die effektive Leitfähigkeit der Schicht, bestehend aus Kaliumkarbonat auf Manganoxid, aus. In den Bariumkarbonat-Oxid-Mischungen wird die elektrische Detektion der fortschreitenden NO_x -Akkumulation vermutlich durch die geringe Leitfähigkeit der bariumhaltigen NO_x -Speicherkomponente verhindert.

Aufgrund des ähnlichen Einflusses von NO und NO_2 auf die effektive Leitfähigkeit wurden im Weiteren zwei kalium- und manganhaltige NO_x -Speichermaterialien hinsichtlich ihrer Eignung als sensitive Schichten von NO_x -Dosimetern charakterisiert. Dazu wurden zunächst die relevanten Aspekte des neuartigen Sensorprinzips resistiver Gasdosimeter zur Detektion kleinster Gaskonzentrationen über längere Zeiträume erarbeitet. In einem zweiten Schritt wurden diese experimentell durch die Analyse der relativen Widerstandsänderung als Sensorsignal während der NO_x -Dosierung belegt. Bei konstantem Gasvolumenstrom bietet das NO_x -Dosimeter im linearen Messbereich eine doppelte Sensorfunktionalität: Das Sensorsignal steigt proportional zur dosierten NO_x -Menge, während die zeitliche Signalableitung dem Verlauf der NO_x -Konzentration folgt. Die Eignung des untersuchten NO_x -Dosimeters zur Langzeitdetektion von NO_x -Konzentrationen im Sub-ppm-Bereich in oxidierenden Atmosphären mit einer hohen Empfindlichkeit, einem schnellen Ansprechverhalten sowie einem systembedingten Verhindern eines Nullpunktdrifts wurde demonstriert.

Das Fehlen von Sauerstoff und Kohlendioxid beeinflusst den Widerstand des unbeladenen Sensors und die Empfindlichkeit des NO_x -Dosimeters nimmt mit höheren Sauerstoff- und geringeren Kohlendioxidkonzentrationen zu. Die aus der Katalyse bekannte Schwefelvergiftung mindert die NO_x -Empfindlichkeit der Speicherkomponente und ändert das Sensorsignal des NO_x -Dosimeters. Analog zu den katalytischen Eigenschaften der NO_x -Speichermaterialien führt im Bereich von 300 °C bis 450 °C eine Temperaturerhöhung zu einer Steigerung der NO_x -Empfindlichkeit des NO_x -Dosimeters zu Lasten des Umfangs des linearen Messbereichs.

Neben der Reduktion kann zur Regeneration der sensitiven Schicht die Nitratstabilität thermisch herabgesetzt werden. Die durch die Temperaturerhöhung desorbierte NO_x -Menge ermöglicht zudem die Korrelation des Sensorsignals des NO_x -Dosimeters während des vorangegangenen Sorptionsintervalls mit der resultierenden Beladung der sensitiven Schicht. Neben der zeitkontinuierlichen NO_x -Detektion während der NO_x -Sorptions kann der Beladungszustand der sensitiven Schicht, und somit die kumulierte NO_x -Menge im Gasstrom, zeitdiskret während der thermischen Regeneration elektrisch diagnostiziert werden.

Zur modellhaften Beschreibung der NO_x -bedingten Sensorsignaländerung wurde die oberflächennahe Bildung von Nitrat in NO_x -Speicherkatalysatoren in Form eines leitfähigeren, NO_x -beladenen Bereichs an der Oberfläche der sensitiven Schicht auf das NO_x -Dosimeter übertragen. Durch einen Vergleich der Sensorcharakteristik von Sensoren mit unterschiedlichen Elektrodenanordnungen und der modellierten Signalverläufe konnte auf eine Vorzugsrichtung der NO_x -Speicherfront senkrecht zu der dem Gasraum zugewandten Oberfläche geschlossen werden. Entsprechend diesem Schichtmodell ergab sich ein reziproker Zusammenhang zwischen der NO_x -Empfindlichkeit und der Dicke der sensitiven Schicht.

Schließlich wurde demonstriert, dass der Sensoraufbau die Messgröße des NO_x -Dosimeters bei variierenden Gasvolumenströmen bestimmt. Ein als Mengenintegrator bezeichnetes Dosimeter detektiert das kumulierte NO_x -Volumen (das zeitliche Integral über dem Produkt aus der Konzentration und des Gasvolumenstroms) bei vollständiger NO_x -Speicherung aufgrund einer ausreichend großen Verweilzeit des Gases über der sensitiven Schicht bei einer kleinen Gasraumhöhe. Der Mengenintegrator wurde in Form eines gasdurchströmten rechteckigen Kanals oder Röhrchens mit innenliegender sensitiver Schicht realisiert. Die sensitive Schicht des als Konzentrationsintegrator bezeichneten Dosimeters speichert hingegen nur

einen geringen Anteil der im Gasstrom vorhandenen NO_x -Moleküle aufgrund einer geringen Verweilzeit bei gleichzeitig einer großer Gasraumhöhe und es wird unabhängig vom Gasvolumenstrom die kumulierte NO_x -Menge (das zeitliche Integral der Konzentration) gemessen. Diese Diffusionslimitierung des Gaszutritts wurde mit einem planaren Sensoraufbau erreicht.

Die in dieser Arbeit gezeigte beladungsabhängige effektive elektrische Leitfähigkeit verschiedener NO_x -Speichermaterialien ermöglicht sowohl die elektrische *In-situ*- und *In-operando*-Zustandsdiagnose von NO_x -Speicher-katalysatoren als auch eine Anwendung dieser NO_x -Speicher in neuartigen, resistiven NO_x -Dosimetern zur Langzeitdetektion von NO_x im Sub-ppm-Bereich, wie sie zur Überwachung der Luftqualität benötigt wird.

Summary

Due to their ability to store NO_x chemically via oxidation as nitrate at the alkaline storage sites and later to release and reduce it under rich conditions, NO_x storage catalysts are suitable for removing nitrogen oxide (NO_x) from the exhaust of lean combustion processes. A novel approach to a direct *in situ* and *in operando* diagnosis of catalysts is based on the loading level dependent electrical properties of catalytically active coatings.

The object of the present work was to provide a fundamental analysis of the influence of NO and NO_2 on the effective electrical conductivity of NO_x storage materials with different catalytically active components. In addition to electrical catalyst diagnosis, NO_x trap materials with a loading level dependent conductivity may serve as sensitive layers in resistive-type NO_x sensors.

This work is divided into three major parts. In the first part, deposited layers of different NO_x storage materials were characterized by impedance spectroscopy under conditions close to application using various gas mixtures and a broad temperature range. In this context, the NO_x storage components were examined individually and as part of mixtures with other functional catalyst components. The loading level dependent effective conductivity enables the application of NO_x storage materials as sensitive layers of novel resistive-type NO_x -dosimeters detecting directly the amount of NO_x . Hence, in the second part, appropriate materials for the resistive detection of the accumulated amount of NO_x were chosen and its sensing properties were investigated. Finally, modifications of the setup of the dosimeter performed in the third part contributed to a better understanding of the correlation between the quantity to be measured and the sensor signal and thus resulted in a first model approach.

In the first part, it was shown that the well-known catalytic properties of the functional components which make up NO_x storage catalysts are reflected by the NO and NO_2 dependent and thermally activated effective electrical conductivities of the investigated materials. While the effective conductivities of the pure NO_x storage components, barium carbonate and potassium carbonate, increase in the presence of NO_2 , due to nitrate formation, NO cannot be oxidized and hence cannot be stored by the carbonates. When NO_2 is added in pulses to the gas stream, the effective conductivities of both carbonates increase stepwise in the low loading state of the material, due to chemically stable storage products. However, the low conductivity of

barium carbonate hinders the electrical loading state detection. Contrary to this, the effective conductivity of potassium carbonate increases almost linearly with the NO_2 dose, i.e. the timely integral of the NO_2 concentration at a constant gas flow rate. Just as the regeneration of the storage capacity, the effective conductivity of the carbonates can be recovered under rich conditions.

The deposition of hygroscopic potassium carbonate on aluminum oxide particles used as catalyst support results in a decrease of the effective conductivity. Moreover, the higher the carbonate content, the less does the same amount of NO_2 affect the effective conductivity of the sensitive layer. The reason for this is presumably a lower relative NO_x loading level.

Because of the interaction between the carbonates with the oxidants ceria or manganese oxide, the effective conductivity of those mixed layers is affected by NO_2 and NO . The influence of NO and NO_2 on the effective conductivity of potassium carbonate deposited on manganese oxide particles is almost identical. In mixtures of barium carbonate and oxidants, the electrical detection of the proceeding NO_x accumulation is inhibited, most likely due to the low conductivity of barium carbonate.

Because of the similar influence of NO and NO_2 on the effective conductivity, potassium and manganese containing NO_x storage materials were further characterized with regard to their suitability as sensitive layers of NO_x dosimeters. First, the relevant aspects of the novel sensor principle of resistive-type gas dosimeters for the reliable detection of lowest gas concentrations over longer periods of time were compiled. In a second step, these aspects were validated experimentally through the analysis of the relative resistance change as sensor signal during NO_x dosage. At a constant gas flow rate, the NO_x dosimeter offers a dual-mode sensor functionality in the linear measurement range: The sensor signal increases proportionally with the cumulated NO_x amount while its time derivative correlates with the instantaneous NO_x concentration. The suitability of the developed NO_x dosimeter for the reliable long-term detection of NO_x concentrations in the sub-ppm range in oxidizing atmospheres with a high sensitivity, a fast sensor response as well as no baseline drift (per definition) was demonstrated.

It was found that the absence of oxygen and carbon dioxide in the gas stream influences the resistance of the unloaded sensor. The NO_x dosimeter becomes more sensitive with increasing oxygen and a decreasing carbon dioxide content. Additionally, the well-known sulfur poisoning of catalysts diminishes the NO_x

sensitivity of the storage component and affects the sensor signal of the NO_x dosimeter. Analogously to the catalytic properties of NO_x storage materials, an increase in the temperature in the range of 300 °C to 450 °C enhances the NO_x sensitivity of the NO_x dosimeter at the expense of a shortened linear measurement range.

Besides chemical reduction, an additional means for achieving regeneration of the storage sites is to lower thermally the stability of the formed nitrate. The analysis of the NO_x amount desorbed during heating enables the correlation of the NO_x dosimeter sensor signal in the preceding sorption interval with the resulting NO_x loading level of the sensitive layer. It was shown, that the loading level of the sensitive layer and hence the cumulated NO_x amount in the gas stream can be detected electrically not only time-continuously during NO_x sorption but also in a single measurement at the time of periodic thermal regeneration.

For the model-based description of the sensor signal change due to NO_x , a NO_x -loaded area at the surface of the sensitive layer, similar to nitrate formation at the surface of NO_x storage catalyst coatings, was assumed. Applying different electrode configurations of the transducers, the comparison of the sensing characteristics with the modeled courses of the sensor signal suggested that NO_x storage in the layer propagates predominantly perpendicularly to the surface being faced to the gas. In accordance to this double-layer model, an inverse correlation between the NO_x sensitivity and the thickness of the sensitive layer was identified.

Finally, it could be demonstrated that at varying gas flow rates the configuration of the NO_x dosimeter determines the value to be measured. A so-called amount-integrator stores all NO_x molecules in the gas stream, due to a sufficiently long resting time of the gas above the sensitive layer and a small gas chamber height. Hence, it detects the cumulated NO_x volume (the integral of the concentration and gas flow rate over time). The amount-integrator was realized as a rectangular channel or tube through which the gas flows and inside of which the sensitive layer is located. Contrarily, a so-called concentration-integrator traps only a small fraction of the upcoming NO_x molecules, due to a relatively small resting time and a high gas chamber. It detects the cumulated NO_x amount (the integral of the concentration over time) independently from the gas flow rate. The required gas diffusion limitation is achieved with a planar sensor setup.

The displayed loading level dependent effective electrical conductivity of different NO_x storage materials allows for the *in-situ*- and *in-operando*-diagnosis of the state of NO_x storage catalysts as well as for an application of those NO_x traps as sensitive materials in novel NO_x dosimeters for the reliable long-term detection of NO_x in the sub-ppm range, as is for example required for air quality monitoring.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	i
Summary.....	v
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen.....	2
2.1. NO _x -Speicher-katalysatoren.....	2
2.1.1. Arbeitsweise und Materialaspekte.....	2
2.1.2. Einflussfaktoren.....	5
2.1.3. Stand der elektrischen <i>In-situ</i> -Katalysatordiagnose.....	6
2.2. Übersicht der Leitfähigkeiten der Karbonate und Nitrate.....	7
2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit von Bariumkarbonat und Bariumnitrat.....	7
2.2.2. Elektrische Leitfähigkeit von Kaliumkarbonat und Kaliumnitrat.....	9
2.2.3. Zusammenfassung im Hinblick auf NO _x -Speicher-katalysatoren.....	10
2.3. Impedanzspektroskopie zur Leitfähigkeitsbestimmung.....	11
3. Zielsetzung.....	14
4. Experimentelles.....	15
4.1. NO _x -Speichermaterialien.....	15
4.2. Herstellung der beschichteten Transducer.....	16
4.3. Mikroskopische Charakterisierung der Materialien.....	18
4.4. Synthesegasanlage.....	18
4.5. Elektrische Charakterisierung der Schichten.....	19
5. Einfluss von NO _x auf die elektrische Leitfähigkeit von NO _x -Speicherkomponenten.....	24
5.1. Probenpräparation und optische Charakterisierung.....	24
5.2. NO _x -Speicherkomponente Bariumkarbonat BaCO ₃	30
5.2.1. Effektive Leitfähigkeit von BaCO ₃ - sowie Ba(NO ₃) ₂ -Pulverschüttungen.....	30
5.2.2. Effektive Leitfähigkeit der BaCO ₃ -Schicht im regenerierten Zustand.....	32
5.2.3. Einfluss von NO und NO ₂ auf die effektive Leitfähigkeit von BaCO ₃	33

5.3.	NO _x -Speicherkomponente Kaliumkarbonat K ₂ CO ₃	39
5.3.1.	Effektive Leitfähigkeit der K ₂ CO ₃ -Schicht im regenerierten Zustand	40
5.3.2.	Einfluss von NO und NO ₂ auf die effektive Leitfähigkeit von K ₂ CO ₃	41
5.4.	K ₂ CO ₃ abgeschieden auf Al ₂ O ₃ sowie La-Al ₂ O ₃	45
5.4.1.	Vorüberlegungen zu möglichen Einflussfaktoren	46
5.4.2.	Effektive Leitfähigkeit im regenerierten Zustand.....	47
5.4.3.	Einfluss von NO _x auf die effektive Leitfähigkeit.....	49
5.5.	Vergleich der NO _x -abhängigen effektiven Leitfähigkeit der Karbonate.....	52
5.6.	Karbonate abgeschieden auf Cer- und Manganoxid	56
5.6.1.	Vergleich der Leitfähigkeit im regenerierten und NO _x -beladenen Zustand.....	57
5.6.2.	Übersicht des Einflusses von NO und NO ₂	60
5.7.	Zusammenfassung der NO _x -Empfindlichkeit der Komponenten.....	63
6.	NO _x -Dosimetrie mittels NO _x -Speichermaterialien	65
6.1.	Sensorprinzip resistiver Gasdosimeter	65
6.2.	Sensorpräparation und Grundcharakterisierung.....	71
6.3.	Resistive NO _x -Detektion während der NO _x -Sorption	74
6.3.1.	Einfluss von NO _x auf das Sensorsignal	74
6.3.2.	NO _x -Dosimetrie bei zyklischer NO _x -Dosierung	76
6.3.3.	Indirekte Bestimmung der NO _x -Konzentration.....	78
6.3.4.	Einfluss einer Vorbeladung.....	80
6.3.5.	Eignung zur Langzeitdetektion kleinster Mengen.....	82
6.3.6.	Querempfindlichkeit auf Bestandteile des mageren Gases.....	84
6.4.	Temperatureinfluss und thermische Desorption	89
6.4.1.	Einfluss der Temperatur auf die effektive Leitfähigkeit.....	90
6.4.2.	Einfluss der Temperatur auf die Empfindlichkeit	92
6.4.3.	Reproduzierbare NO _x -Detektion durch thermische Regeneration.....	95
6.4.4.	Quantitative Information über die NO _x -Beladung mittels TPD	97
6.4.5.	Beladungserkennung mittels eTPD	101
6.5.	Auswirkung von SO ₂	104
6.5.1.	Versuchsanordnung.....	105
6.5.2.	SO ₂ -Vergiftung des NO _x -Dosimeters.....	105
6.5.3.	SO ₂ -Empfindlichkeit des Sensorsignals.....	107
6.5.4.	Einfluss der Temperatur auf den Effekt von SO ₂	110

6.5.5.	Zusammenfassung des Einflusses von SO ₂	111
6.6.	Zusammenfassung der Eigenschaften des NO _x -Dosimeters.....	112
7.	Modellhafte Beschreibung der Sensorantwort	114
7.1.	NO _x -Speicherung in der sensitiven Schicht	114
7.2.	Einfluss der Elektrodenanordnung.....	116
7.2.1.	Vorüberlegungen zur Signalentstehung	116
7.2.2.	Sensorcharakteristik bei veränderter Elektrodenstruktur.....	120
7.3.	Einfluss der Dicke der Sorptionsschicht.....	123
7.3.1.	Vorüberlegungen zum Einfluss der Schichtdicke	123
7.3.2.	Variation der Schichtdicke	125
7.3.3.	Zusammenfassung des Einflusses der Schichtdicke.....	129
7.4.	Einfluss der Gasgeschwindigkeit und des Sensoraufbaus	129
7.4.1.	Konzentrationsintegration mit dem planaren NO _x -Dosimeter	130
7.4.2.	Mengenintegration mit dem kanalförmigen NO _x -Dosimeter.....	132
7.4.3.	Vergleich der NO _x -Detektion mit verschiedenen Sensoraufbauvarianten	134
7.5.	Zusammenfassung des Ansatzes zur Modellbildung.....	138
8.	Fazit und Ausblick	140
Anhang	145
A.	Brennprogramme der NO _x -Speichermaterialien	145
B.	Herleitung zur Empfindlichkeit des NO _x -Dosimeters	146
Abkürzungen und Symbole	148
Literaturverzeichnis	151
Verzeichnis der eigenen Publikationen	170
Danksagung	175
Lebenslauf	177