

# Experimentelle Bestimmung kinetischer Größen der Entwässerung von Lanthanhydroxid - Thermogravimetrie unter isothermen oder dynamischen Bedingungen?

Dirk Walter

Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität,  
Aulweg 129, 35392 Gießen

## Motivation

Lanthanoxid erlangt zunehmend Bedeutung als Katalysatormaterial. Über die thermische Entwässerung von Lanthanhydroxid kann die Oberflächenbeschaffenheit des gebildeten Lanthanoxids gezielt beeinflusst werden. Dazu ist es jedoch notwendig, den Verlauf der Reaktion zu verstehen und Kenntnis über relevante thermodynamische und kinetische Größen zu erhalten. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, bieten sich thermoanalytische Experimente an. Die Ergebnisse aus Thermogravimetrie, Differenzthermoanalyse und Hochtemperatur-Röntgenbeugung zeigen einen zweistufigen Umwandlungsprozess. Zunächst wird Lanthanoxidhydroxid gebildet, gefolgt von der Umwandlung zum Lanthanoxid [1].

## Problematik der Bestimmung kinetischer Daten

Untersuchungen zur Reaktionskinetik von Festkörperreaktionen beschränken sich bislang fast ausschließlich auf Messungen unter isothermen Bedingungen. Im Falle der zu untersuchenden Entwässerung des Lanthanhydroxides ergeben sich für die beiden Entwässerungsstufen ( $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH}$  und  $\text{LaOOH} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ ) Aktivierungsenergien von  $E_A = \sim 91$  bzw.  $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Je nach Teilchengometrie wird zur Kalkulation der Werte eine modifizierte Jander-Gleichung (Zusammenhang zwischen Umsatzgrad  $\alpha$  und Geschwindigkeitskonstante  $k$ ) herangezogen. Diese übliche Vorgehensweise ist jedoch mehr als problematisch, weil eine geometrisch modifizierte Jander-Gleichung, neben der Schwierigkeit die Geometrie der Pulverteilchen zu bestimmen, nur dann verwendet werden darf, wenn die zu untersuchende Reaktion mechanistisch nach einem dreidimensionalen Diffusionsprozess abläuft. In der Realität ist das aber nur für wenige Reaktionen zutreffend. Anders formuliert: über die Einführung der Jander-Gleichung wird der Reaktion automatisch eine Reaktionsordnung zugeordnet, die jedoch aus den thermoanalytisch isotherm gewonnenen Daten nicht bekannt ist.

## Lösungsansatz und Ergebnisse

Einen erfolgversprechenden Lösungsansatz bieten thermogravimetrische Untersuchungen mit unterschiedlichen Heizraten (Abb. 1) und anschließender kinetischer Analyse

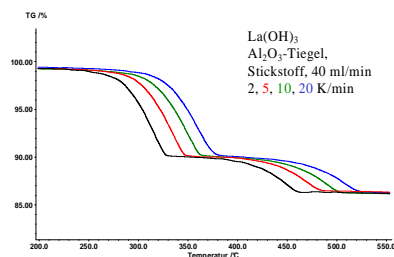


Abb. 1: TG-Kurven von Lanthanhydroxid mit Heizraten von 2, 5, 10 und 20 K/min (von links)

nach der Methode der „nichtlineare Regression“. Auf diese Weise werden Werte für das „kinetische Triplett“ Aktivierungsenergie, Präexponentialfaktor und Reaktionsordnung erhalten (Tab. 1), deren Güte zugleich durch eine Simulation der Messkurven überprüft werden kann (Abb. 2) [2, 3].

Tab. 1: Ermittelte Aktivierungsenergien, Präexponentialfaktoren und Reaktionsordnungen für die beiden thermischen Umwandlungsstufen von Lanthanhydroxid

	$\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH}$	$\text{LaOOH} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$
Aktivierungsenergie / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$140,4 \pm 0,5$	$163,9 \pm 1,3$
Präexponentialfaktor $\log(A/s^{-1})$	$9,71 \pm 0,04$	$9,02 \pm 0,09$
Reaktionsordnung	$0,63 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,03$

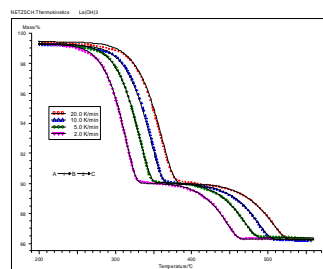


Abb. 2: Kalkulierte TG-Kurven ausgehend von einer Reaktion n-ter Ordnung. (Symbole entsprechen den Messwerten, die Linien der Kalkulation)

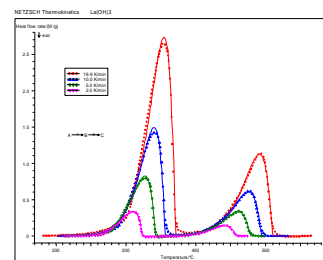


Abb. 3: Vergleich der gemessenen mit den berechneten DSC-Kurven ausgehend von den aus TG-Messungen erhaltenen Werten (Tab. 1) einer Reaktion n-ter Ordnung. (Symbole entsprechen den Messwerten, die Linien der Kalkulation)

## Zusammenfassung

Aufgrund der geschilderten Zusammenhänge am Beispiel der Entwässerung von Lanthanhydroxid kann die Zielsetzung einer kinetischen Analyse nur sein, zunächst die Reaktionsordnung zu bestimmen. Gelingt dies, so resultiert der Wert für die Aktivierungsenergie zwangsläufig daraus. Die so erhaltenen Daten sind ein erster Schritt zur Klärung des Reaktionsmechanismus der untersuchten Reaktion. Aus der Reaktionsordnung ergeben sich Hinweise auf den geschwindigkeitsbestimmenden mechanistischen Prozess für die betrachtete Reaktion. So deuten die ermittelten Reaktionsordnungen von 0,52 und 0,63 für die erste bzw. zweite Entwässerungsstufe des Lanthanhydroxids auf Phasengrenzprozesse als geschwindigkeitsbestimmende Schritte hin.

## Dank

Herrn Dr. Ekkhard Füglein, NETZSCH Gerätebau GmbH, 95100 Selb gilt unser Dank für die messtechnische Unterstützung sowie für die anregende Diskussion.

## Literatur

- [1] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* **2006**, *445*, 200-204.
- [2] D. Walter, A. Neumann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, *24*, 31.
- [3] D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2165.