

Lecture Series
“Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research”
WS 2004/2005

Solid-State Kinetics

Thorsten Ressler

Fritz-Haber-Institut der MPG
Abteilung Anorganische Chemie, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin
e-mail: ressler@fhi-berlin.mpg.de

"Kinetik von Festkörperreaktionen"

(Reaktivität von Festkörpern)

Punktdefekte in Kristallen

- Einführung - Ideale Systeme / Reale Systeme
- Kröger-Vink-Nomenklatur, Schottky- und Frenkel-Defekte
- Thermodynamik von Punktdefekten

Nichtstöchiometrie und elektronische Leitfähigkeit

- Die Rolle von Verunreinigungen - der thermoelektrische Effekt
- Optische Eigenschaften - Farbe, Struktur von F-Zentren

Zwei- und dreidimensionale Defekte

- Anordnung von Punktdefekten ("clusters"),
- Kristallographische Scherstrukturen
- Teilchengrenzen, Struktur und Energie

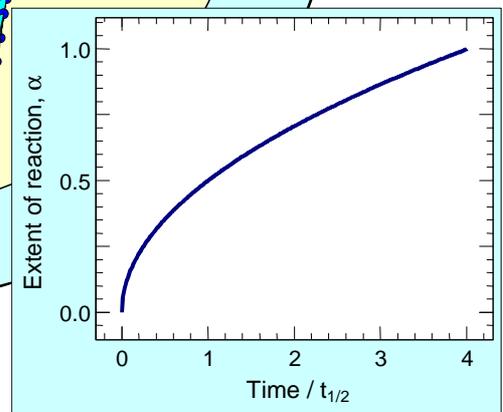
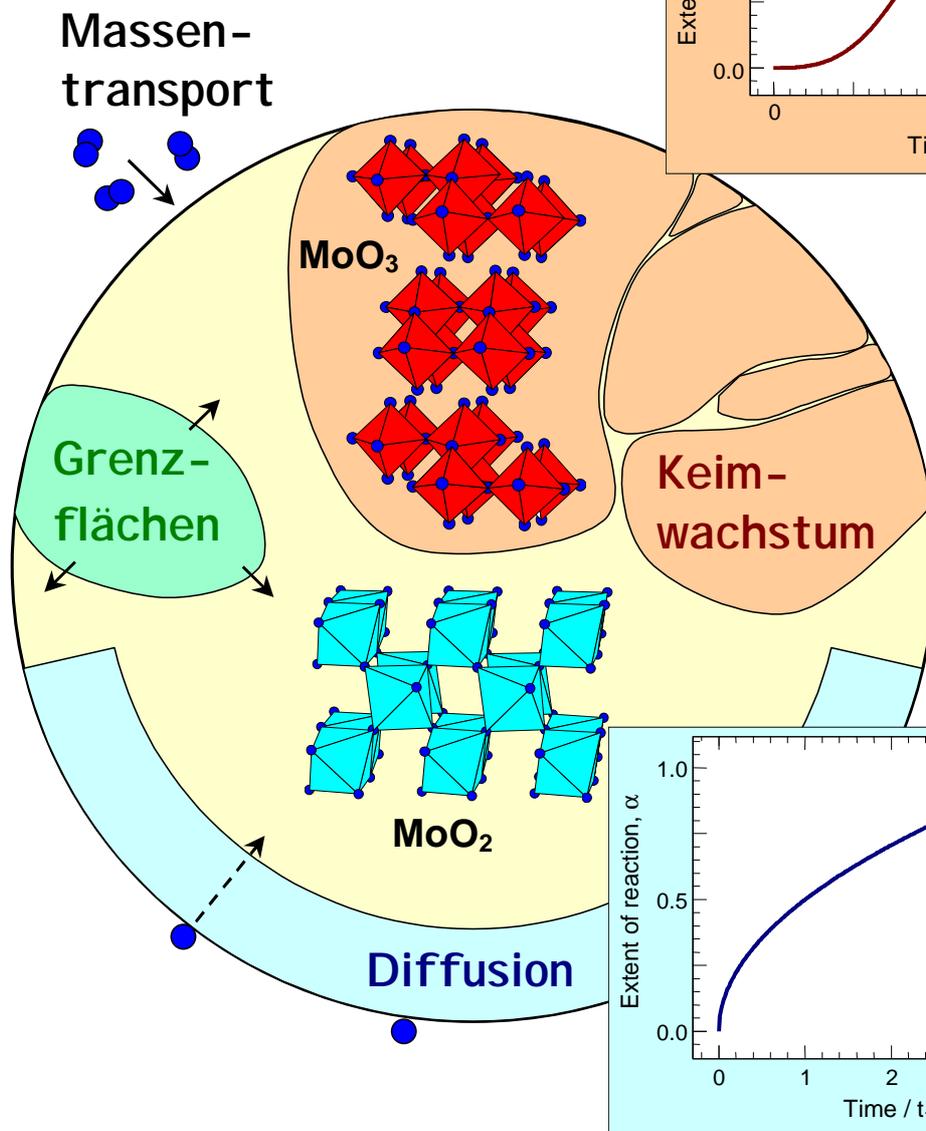
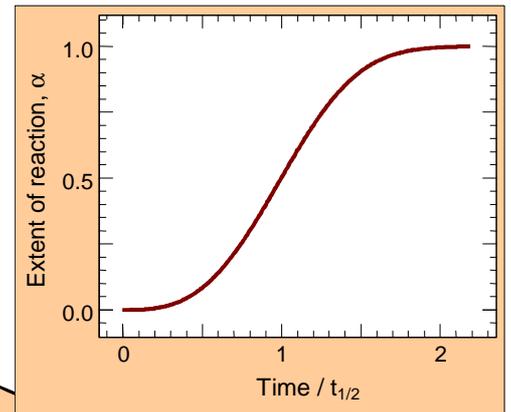
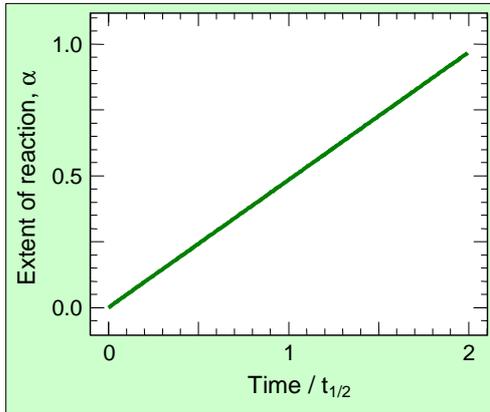
Diffusion

- "Self-diffusion" und "tracer diffusion"
- Diffusion in ionischen Kristallen - atomare Theorie der Diffusion

Kinetik im Festkörper

- Grundlegende Konzepte der Festkörperkinetik
- Heterogene Festkörperreaktionen
- Gas-Festkörper-Reaktionen , Phasenumwandlungen
- Kinetik fern vom chemischen Gleichgewicht - Oszillationen

Kinetics of Gas Solid Reactions



Literature

Defects

J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, Teubner (2000)

C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, 2nd Ed., Cambridge Press (1997)

R.J.D. Tilley, *Principles and Applications of Chemical Defects*, Stanley Thornes (1998)

Solid-state kinetics

C.H. Bamford, Ed., *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 2, Elsevier (1968).

H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH Weinheim (1995)

Solid-state chemistry and physics

U. Müller, *Strukturchemie*, Teubner (1996)

A.K. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry*, Oxford Science (1987)

A.R. West, *Festkörperchemie*, VCH Weinheim (1992)

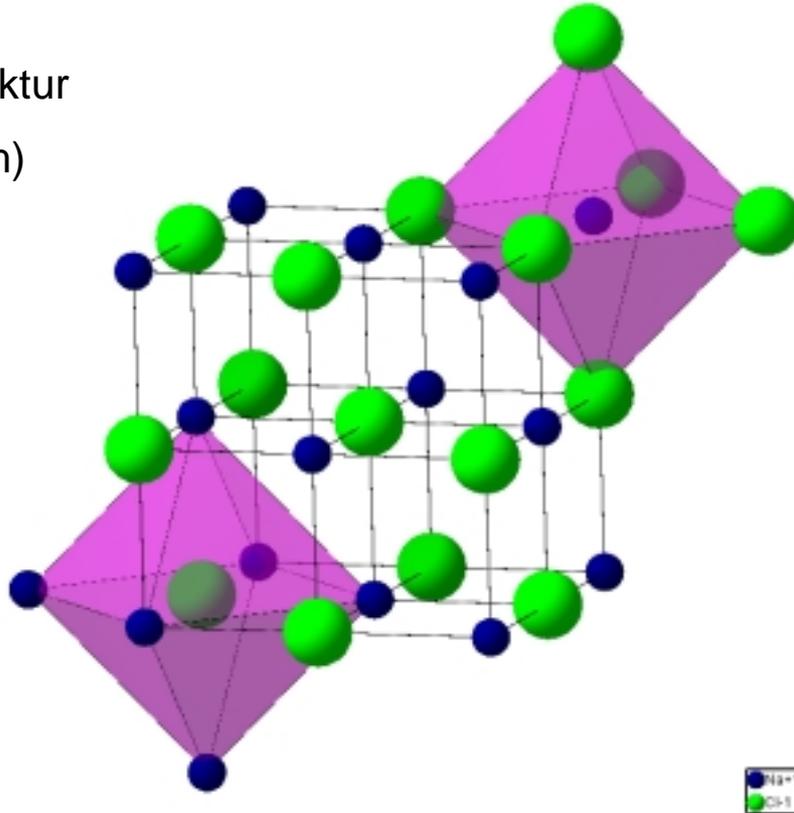
K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner (1989)

~ 1900 - Festkörper reagieren überhaupt nicht.

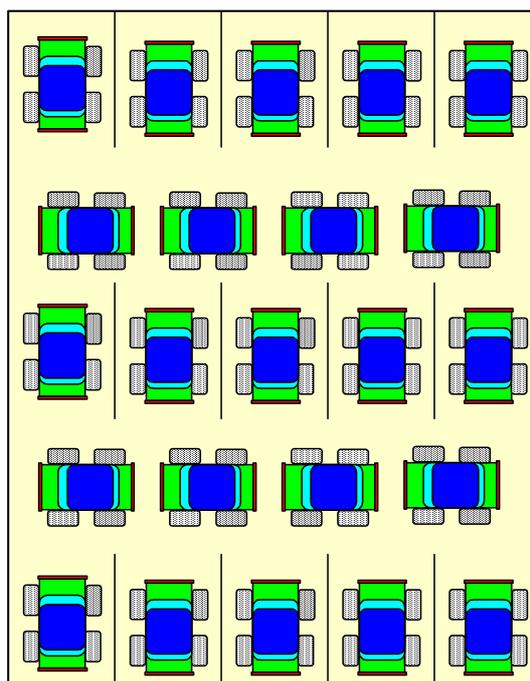
Widerspricht allen lange bekannten keramischen und metallurgischen Prozessen - aber im perfekten Kristall kann es keine Reaktionen geben.

Kochsalz-Struktur

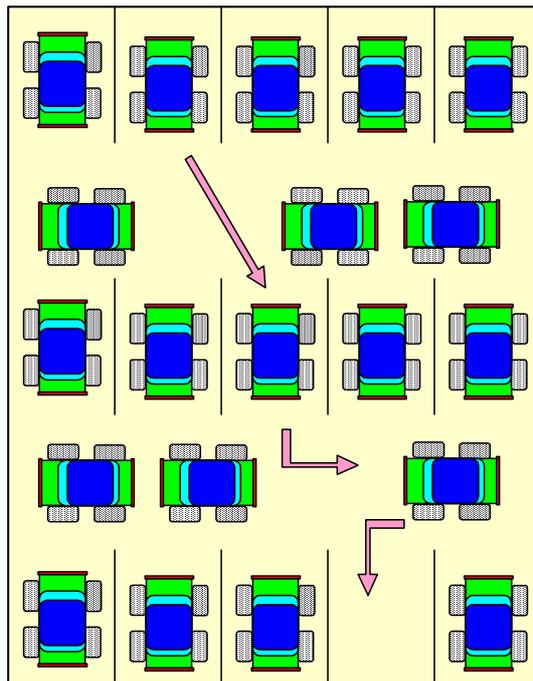
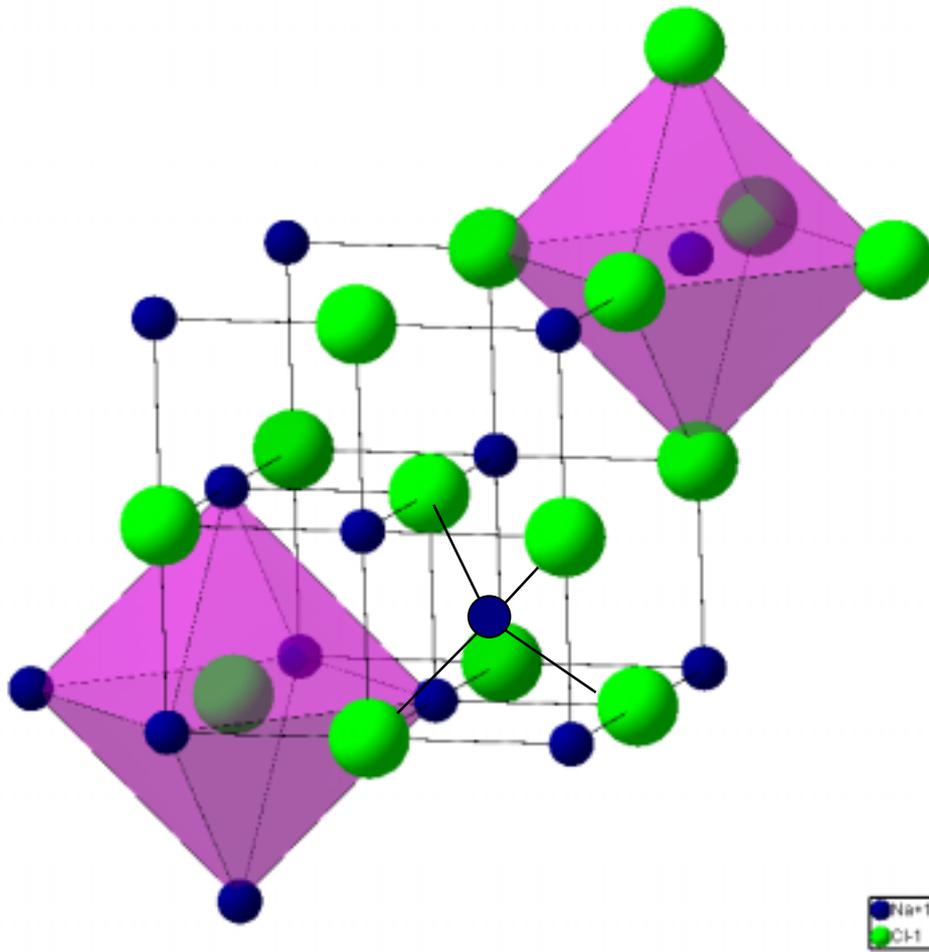
NaCl, ($Fm\bar{3}m$)



Wie soll sich da etwas bewegen?



Defekte! (Idealstruktur - Realstruktur)



Punktdefekte in Verbindungen

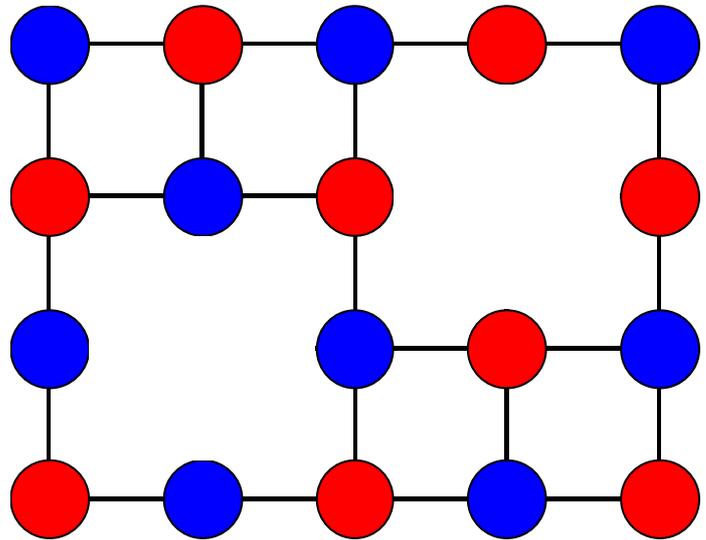
Schottky-Defekte

(Schottky und Wagner, 1930)

Einführung von Leerstellen unter
Wahrung der Neutralität

→

Gleiche Anzahl von Fehlstellen
im Anionen- und Kationengitter



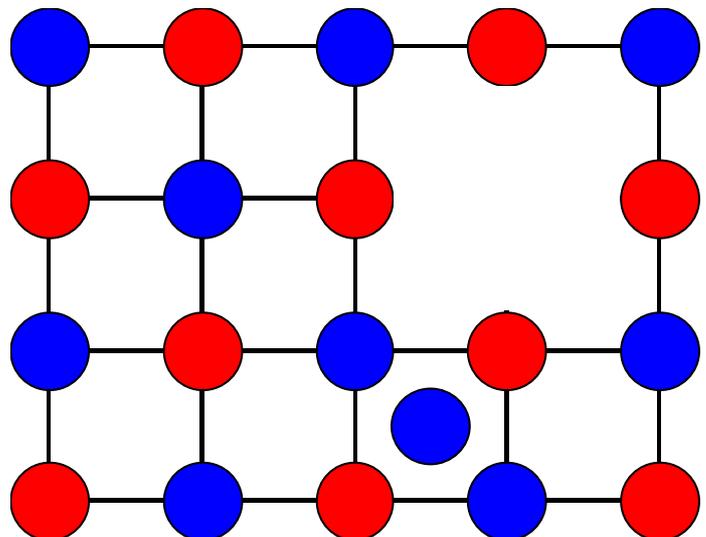
(in NaCl doppelt so viele Leerstellen wie Schottky-Defekte, in ZrO_2 ...)

Frenkel-Defekte

besteht aus einer Leerstelle
und einem Atom auf einem
Zwischengitterplatz

(Frenkel:
Kation als Zwischengitteratom)

(anti-Frenkel:
Anion als Zwischengitteratom)



Thermodynamik von Punktdefekten

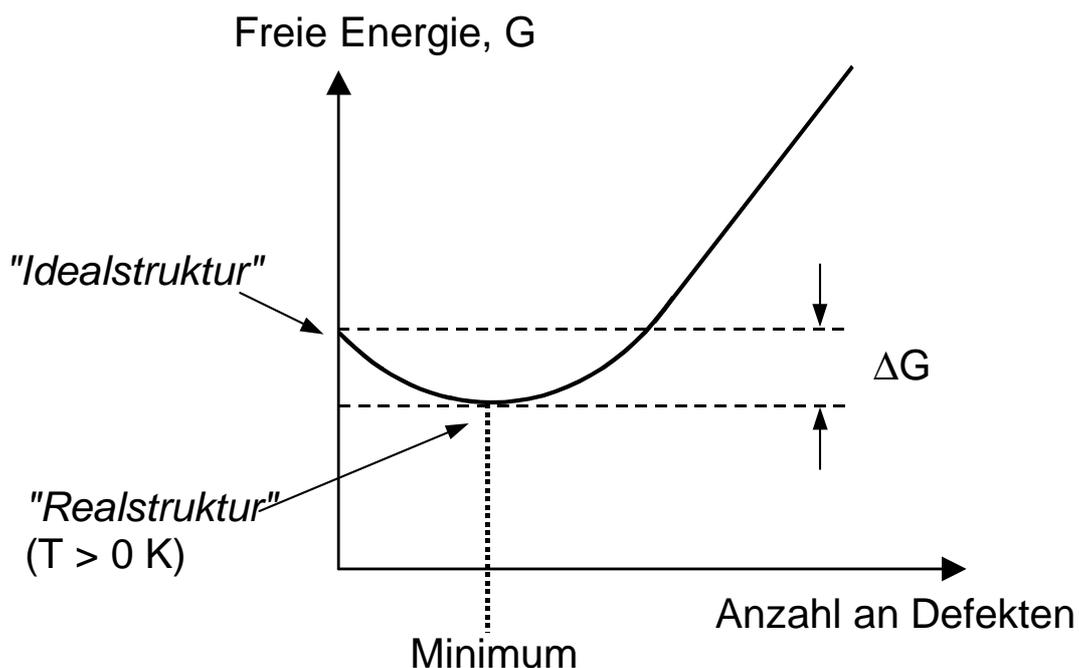
(Gleichgewichtskonzentration von Punktdefekten)

Freie Energie (ΔG) ändert sich beim Einbringen von Defekten

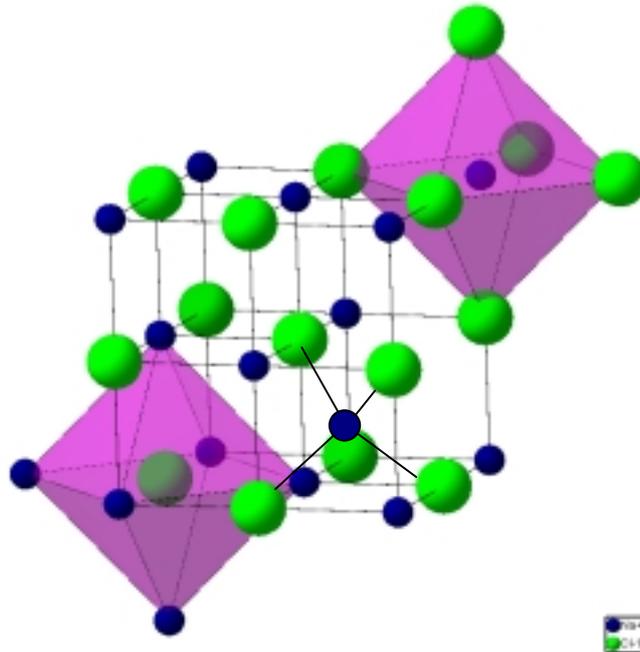
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH Energie muß aufgebracht werden um einen Defekt zu erzeugen
(kurze Reichweite, Bindungsenergie) \rightarrow Erhöhung von ΔG
(1. Hauptsatz)

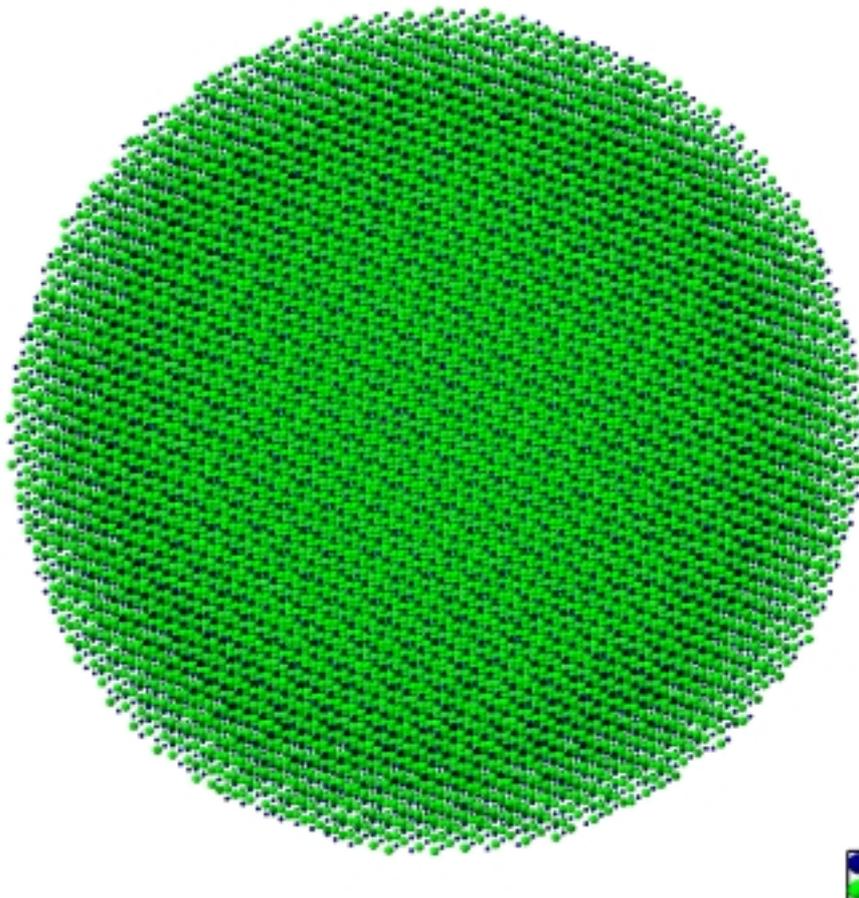
ΔS Defekte erhöhen die Unordnung im Kristall und damit die Entropie
(Schwingung der Atome, Anordnung der Defekte im Kristall (Konfigurationsentropie)) \rightarrow Erniedrigung von ΔG (2. Hauptsatz)



Idealstruktur - Realstruktur



Bei $T = 700 \text{ K}$ in 24000 Atomen (100 \AA AgBr) nur 2 Defekte!



Bedeutung der Realstruktur von Festkörpern

Reaktionen von Festkörpern spielen eine wichtige Rolle z.B. bei

- Korrosion (Verlust von $x.0 \cdot 10^9$ €/ a)
- Katalyse (Gewinn von $x.0 \cdot 10^9$ €/ a)

Eigenschaften eines Festkörpers häufig nicht durch seine Idealstruktur bestimmt, sondern durch **Defekte** (Punktdefekte, Dotierungen, 2-, 3-dimensionale Defekte) → "*Realstruktur*"

- Halbleiter
- Katalysatoren
- Ionenleiter
- Supraleiter
- Farbige Materialien (F-Zentren, photochrome Gläser)

Diffusion in Festkörpern

Geschwindigkeit der Volumendiffusion wird angegeben als Diffusionskoeffizient **D** mit den Einheiten $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

D hängt von einer Reihe von Faktoren ab z.B. (i) Temperatur, (ii) Kristallstruktur, durch die sich das Atom bewegen muß, (iii) die Anzahl von Defekten im Kristall, (iv) ob eine chemische Reaktion stattfindet, als Ergebnis der Diffusion.

Daher gibt es nicht den Diffusionskoeffizienten, sondern

1) *Selbst-Diffusionskoeffizient D*: zufälliger Diffusionsprozess ohne Konzentrationsgradienten.

2) *Isotopen-Diffusionskoeffizient D^** : Diffusion im sehr kleinen Diffusionsgradienten.

3) Chemischer Diffusionskoeffizient D_{AB} : Diffusion im Gradienten für die Reaktion zwischen A und B

Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten

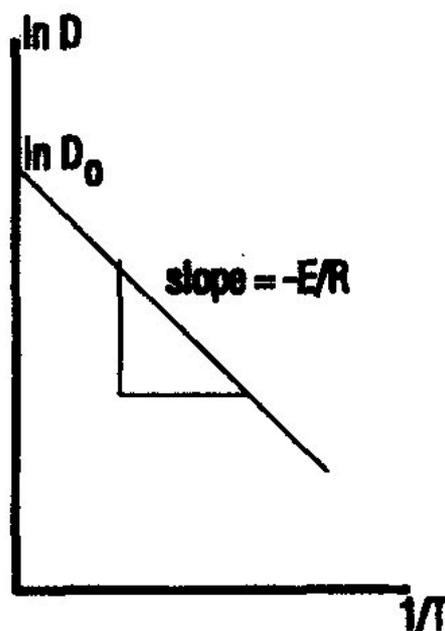
Läßt sich häufig durch eine Arrhenius-Gleichung beschreiben

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$$

D_0 ist der pre-exponentielle Faktor, E ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion

Wird graphisch bestimmt durch Auftragen von $\ln(D)$ gegen $1/T$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{RT}$$



Vergleich Festkörperreaktionen - Flüssigkeiten

Festkörperreaktionen zeichnen sich durch die vollständige Vernichtung der festen Phase (der Produkte) aus!

- Im Gegensatz dazu bleibt bei Reaktionen in Lösungen die flüssige Phase erhalten, es ändern sich lediglich die Aktivitäten der Reaktanten.
- Die "Ordnung einer Reaktion" ist definiert über die Konzentration von Edukten und Produkten. Dies erfordert, daß Konzentrationen über die Probe konstant sind (Änderungen mit Zeit aber nicht Ort).
- Zeitgesetze mit $c(A)^n$ ergeben sich i.d.R. nur, wenn die Konzentration eines Zwischenproduktes direkt mit der eines Eduktes verknüpft ist (kein unabhängiges Zeitgesetz).
- Jede Reaktionszone hat eine definierte Ausdehnung während der Reaktion.

Eine oder mehrere dieser Regeln sind bei den meisten Festkörperreaktionen verletzt!

Keimbildung und -wachstum bei Festkörperreaktionen

$$V(t) = \int_0^t K_g k_\ell^m (t - y)^m (dN / dt)_{t=y} dy$$

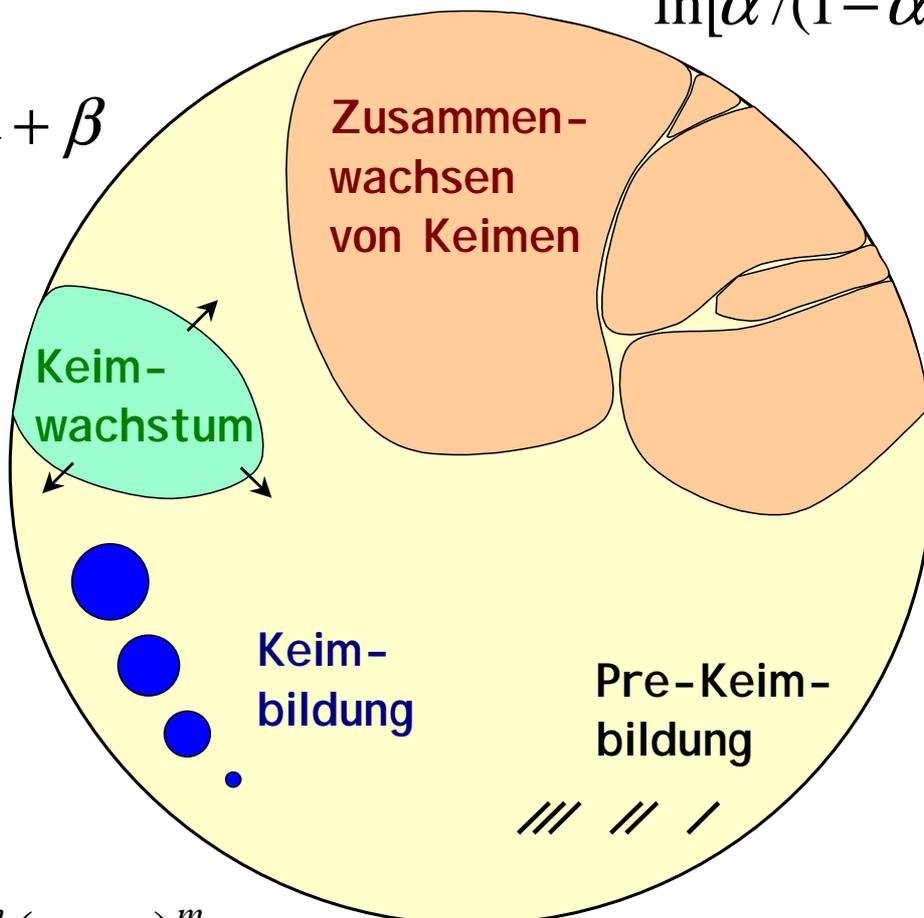
$$\alpha = V(t) / V_0$$

$$\alpha = 1 - e^{-kt^{\beta+3}}$$

$$\alpha = C_\alpha t^n$$

mit $n = m + \beta$

$$\ln[\alpha / (1 - \alpha)] = k_2 t + c$$



$$V = K_g k_\ell^m (t - y)^m$$

$$\dot{R}_n = \rho_n^* v_{i,s} = A \cdot e^{-\frac{\Delta g_i^* + \epsilon_D}{kT}}$$

Vereinfachtes Modell für die Zersetzung von Festkörpern



In defektreichen Regionen im Kristall (z.B. Versetzungen) wird die Reaktivität etwas größer sein als im Volumen.

Bei ausreichend hohen Temperaturen wird das Brechen von Bindungen und deren Neuverteilung in diesen Regionen starten.

Die ursprünglich gebildeten "Produktaggregate" in der Eduktmatrix sind hinreichend mobil und werden sich zu "Keimen" zusammenlagern

Charakteristisch für die gebildeten Keime ist die Grenzfläche zum Edukt, die eine erhöhte Reaktivität aufweist (Verspannung am Interface, Autokatalyse).

Die Zersetzung schreitet durch weitere Keimbildung und, wichtiger, durch Keimwachstum voran.

Das Keimwachstum kommt zum Stillstand, wenn die Keime aufeinandertreffen, oder wenn der Kontakt zwischen Produkt und Edukt fehlt.

Keimbildung wird i.d.R. an der Oberfläche stattfinden, was zu einer Bedeckung der Oberfläche mit einer Produktschicht führt.

Investigations of solid-state reactions

Konventionell wird der Verlauf einer Zersetzung (bzw. das Ausmaß in dem die Zersetzung fortgeschritten ist) durch die dimensionslose Verlaufszahl α beschrieben.

Unter der Annahme, dass sich die Zusammensetzung der festen und gasförmigen Produkte nicht mehr ändert, gilt

(i) Aus dem Massenverlust bei der Zersetzung,

$$\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$$

(ii) Aus dem Gasdruck des Produktes

$$\alpha = (p_t - p_0)/(p_f - p_0)$$

α läßt sich auch aus anderen Messgrößen bestimmen (XRD, DSC, etc.)

Für mehrstufige Zersetzungen sind separierte $\alpha(t,T)$ Kurven anzugeben

α kann bestimmt werden als $\alpha(t)$ in isothermen Experimenten, als $\alpha(T)$

bei Experimenten mit konstanter Heizrate, oder als $d\alpha/dt=const.$ in

"constant rate thermogravimetry"

Investigations of solid-state reactions – step by step

Untersuchungen zur Zersetzung von Festkörpern bestehen i.d.R. aus den folgenden Schritten (hierbei können einzelne Schritte fehlen, was sich meist negativ auf die Zuverlässigkeit der getroffenen Schlußfolgerungen auswirkt).

- Präparation des Ausgangsmaterials
- Charakterisierung des Ausgangsmaterials
- Bestimmung der Stöchiometrie der Zersetzungsreaktion (einschließlich Phasenbestimmung, Strukturen, topotaktische Beziehungen und Texturen der festen Produkte (Primärprodukt und Folgeprodukte))
- Bestimmung der "Thermochemie" der Zersetzungsreaktion
- Kinetische Messungen (isotherm oder TP)
- Bestimmung von Zwischenprodukten, deren Konzentrationsverlauf mit der Zeit und deren Eigenschaften als mögliche Reaktanten bei der Zersetzung
- Komplementäre Untersuchungen, z.B. Mikroskopie, etc.
- Variation der Zersetzungsbedingungen und der Vorbehandlung (Mahlen, Altern, Bestrahlung, etc.) und der Einfluß auf die Produkte.

Strukturelle Änderungen der Probe, die einer Zersetzung vorausgehen oder sie begleiten können

Auch ohne "Zersetzung" führt Temperaturerhöhung zu einer Zunahme der Amplitude der Gitterschwingungen (Phononen) und letztendlich zum Schmelzen → Verlust der langreichweitigen Ordnung (oftmals Erhalt von beträchtlicher kurzreichweitigen Ordnung).

Folgenden Prozesse können dem Schmelzen vorangehen:

- Phasenübergänge
- Ausheilen von Defekten (annealing)
- Sintern
- Sublimation
- (Oberflächen-)Schmelzen

Phasenübergänge, Sintern, Rekristallisation, etc. erhöhen die Komplexität des Zersetzungsmechanismus. Außerdem können sie die Defektstruktur des Ausgangsmaterials entscheiden verändern, so daß die Eigenschaften des Materials bei der Zersetzungstemperatur deutlich verschieden sein können von denen des Ausgangsmaterials.

Der Einfluß der strukturellen Änderungen, die der eigentlichen Zersetzung vorausgehen oder sie begleiten, ist oft unzureichend diskutiert.

Kinetische Modelle für Festkörperreaktionen

Die folgenden Faktoren beeinflussen die Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen

(i) Chemische Reaktionen

Ausbilden von neuen chemische Bindungen, die letztendlich die Umwandlung vom Edukt in das Produkt bewirken. Oft handelt es sich um aktivierte Prozesse an der Grenzfläche zwischen Edukt und Produkt.

(ii) Geometrische Faktoren

Die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Edukt und Produkt führen dazu, daß sich die Grenzfläche weiter in das Edukt hinein verschiebt. Oft wird die Reaktionsgeschwindigkeit als proportional zur Gesamtgrenzfläche angesehen. Dann ändert sich die Geschwindigkeit in dem Maße, wie sich die Geometrie der Grenzfläche ändert.

(iii) Diffusion

Reaktionsgeschwindigkeiten können durch den Transport von Edukt oder Produkt zur Grenzfläche oder von ihr weg bestimmt sein.

Die "geometrischen Modelle" für Festkörperreaktionen basieren auf Keimbildung gefolgt von Keimwachstum durch eine voranschreitende Grenzfläche zwischen Edukt und Produkt.

Keimbildung und Keimwachstum

Keimbildung kann definiert werden als Ausbildung eines neuen, diskreten Produktteilchens innerhalb der festen Edukt-Matrix.

Der Produktkeim wird anfänglich in Gitterpositionen lokalisiert sein, die denen im Edukt ähnlich sind. Mit fortschreitender Reaktion wird dann die Struktur in die eigentliche Produktstruktur transformiert.

Keimbildung wird an Stellen erhöhter lokaler Aktivität im Edukt beginnen, z.B. allg. Defekte oder Verunreinigungen (empirisch aus der Tatsache, daß Reaktionen häufig an einer limitierten Anzahl von Plätzen initiiert werden) (geringe Stabilität von Keimen bedingt durch Oberflächenenthalpie oder reversible Reaktion).

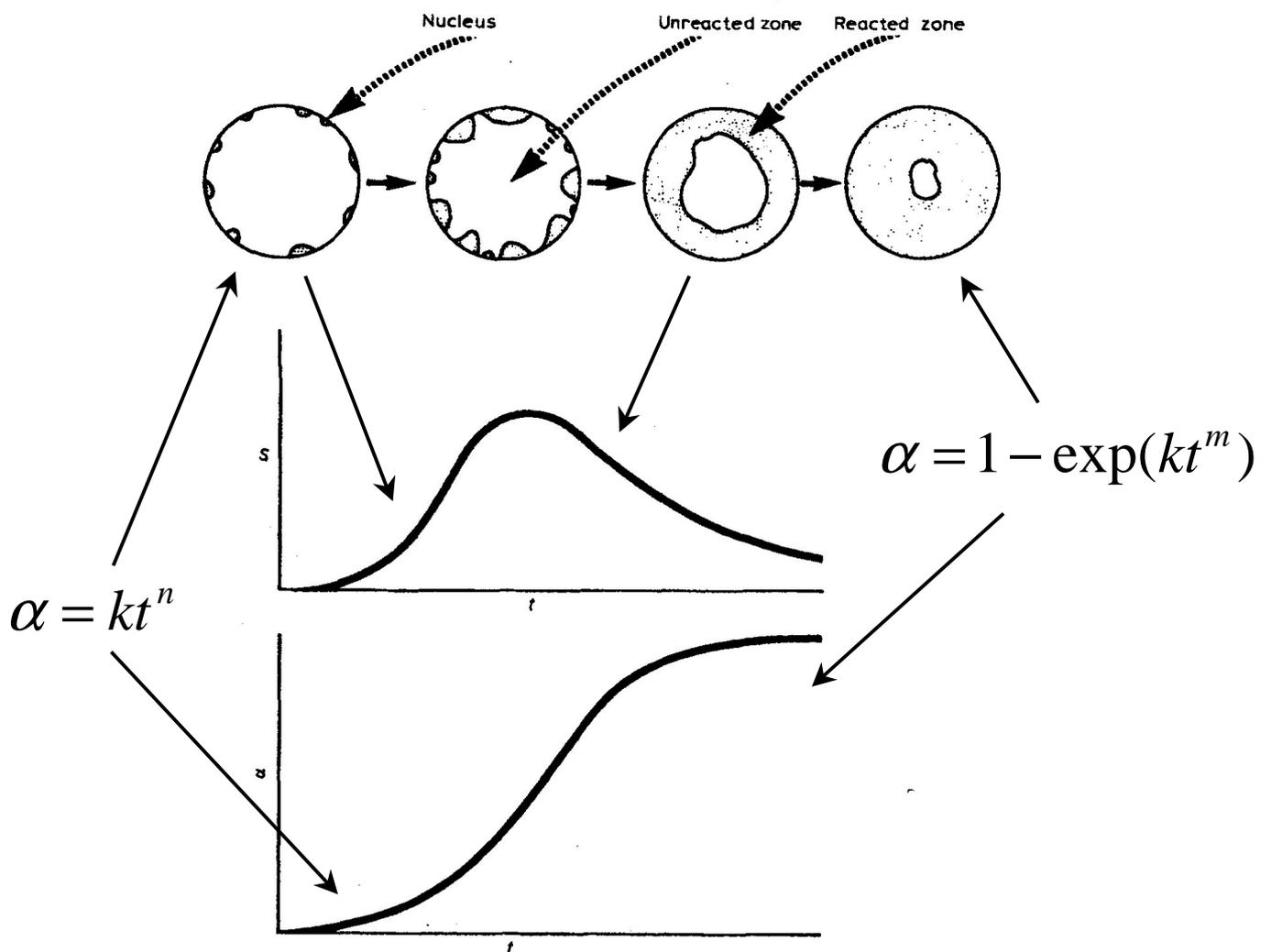
Eine experimentelle Bestimmung der chemischen Vorgänge, die zur Keimbildung führen, ist außerordentlich schwierig, bedingt durch die "Zerstörung" der Keimbildungsplätze in der Eduktstruktur. "Keime" und damit die "Keimbildungskinetik" können z.B. mit dem Mikroskop beobachtet werden

Die Leichtigkeit, mit der sich ein Produktkeim in der Eduktmatrix bildet hat einen profunde Einfluß auf die Gesamtkinetik. Wenn die Keimbildung eher selten geschieht (z.B. bedingt durch ein großes E_A) ergibt sich eine "sigmoidale" Reaktionskurve. Wenn die Keimbildung sehr schnell ist und die Oberfläche schnell zum Produkt reagiert, ergeben sich "parabolische" Reaktionskurven.

Reaktionen von Gasen mit Festkörpern

"Nukleation - Growth"

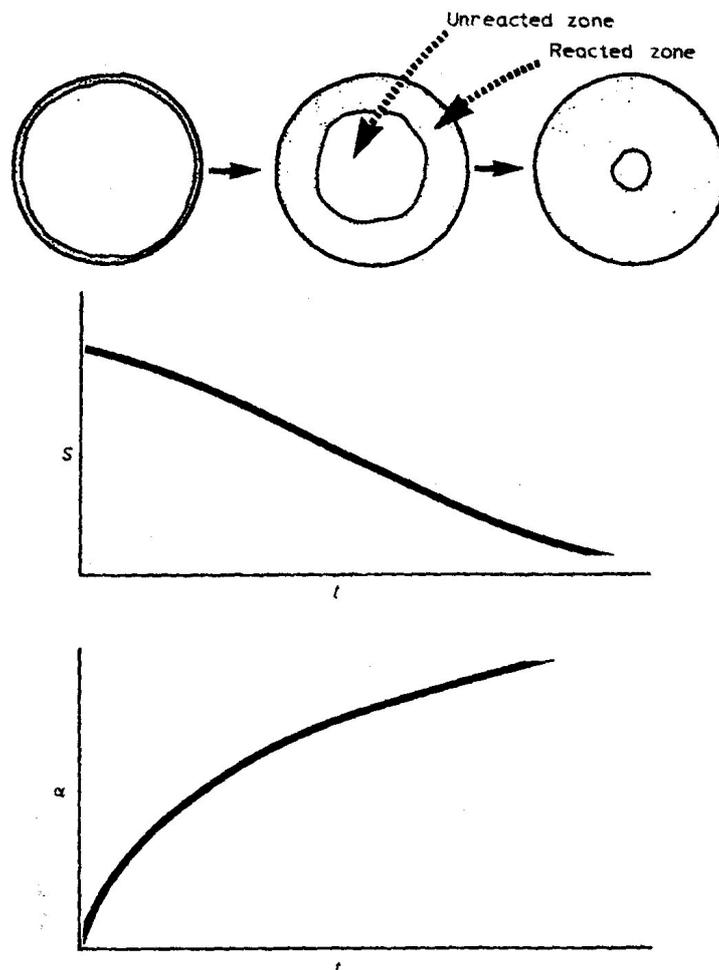
$R(T,C,t) = r(T,C) \cdot S(t)$, Reaktions-Interface $S(t)$ wächst bis die Mehrzahl der Keime überlappen und geht dann wieder zurück
→ sigmoidaler Zusammenhang von α und t .



Reaktionen von Gasen mit Festkörpern

"shrinking core"

$R(T,C,t) = r(T,C) \cdot S(t)$, Reaktions-Interface nimmt während der Reaktion kontinuierlich ab. Nach Kontakt mit den Reaktanten überziehen sich die Teilchen mit einer dünnen Produktschicht, die in das Innere weiterwächst (definiert \rightarrow gut zu beschreiben - Ingenieure \uparrow , Chemiker \downarrow).



Reaktionen von Gasen mit Festkörpern

"shrinking core"

- i) Massentransport durch die Gasphase
- ii) Diffusion durch die poröse reagierte Zone (bei Reduktion haben die Produkte i.d.R. ein kleineres Volumen als die Edukte)
- iii) Chemische Reaktion an der Grenzfläche

Annahmen im Rahmen des "shrinking core"-Modells

- a) Die Grenzfläche zwischen Produkt und Edukt ist scharf.
- b) Die unter i) - iii) genannten Punkte sind additiv (quasi steady state)
- c) Die chemische Reaktion ist erster Ordnung in Bezug auf die Reaktanten.
- d) Die Form der reagierenden Teilchen ändert sich nicht während der Reaktion.
- e) Die Reaktion verläuft isotherm.

Wenn einer der unter i) - iii) genannten Punkte die Reaktionsgeschwindigkeit dominiert, lassen sich für die Abhängigkeit von α von t bestimmte Zeitgesetze formulieren.

Reaktionen von Gasen mit Festkörpern "shrinking core"

- i) Gasphasentransport ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

$$t = k_1 \alpha$$

- ii) Diffusion durch die Produktschicht ist geschwindigkeitsbestimmend.

$$t = k_{2a} \alpha^2 \quad \text{Plättchen}$$

$$t = k_{2b} [\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)] \quad \text{Zylinder}$$

$$t = k_{2c} [1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] \quad \text{Kugel (3)}$$

$$t = k_{2c} \left[1 - (1 - \alpha)^{2/3} - 1/(\beta - 1) \cdot ((1 + (\beta - 1)\alpha)^{2/3} - 1) \right] \quad (4)$$

Gl.(3) ist die Ginstling-Brounshtein-Gleichung

Gl.(4) ist die Modifikation von Gl.(3) nach Carter, β ist das Volumenverhältnis von Produkt und Edukt. Gl.(4) muß benutzt werden, wenn $\beta > 1$.

Reaktionen von Gasen mit Festkörpern "shrinking core"

- iii) Die chemische Reaktion an der Grenzfläche ist geschwindigkeitsbestimmend.

$$t = k_3 \left[1 - (1 - \alpha)^{1/F} \right]$$

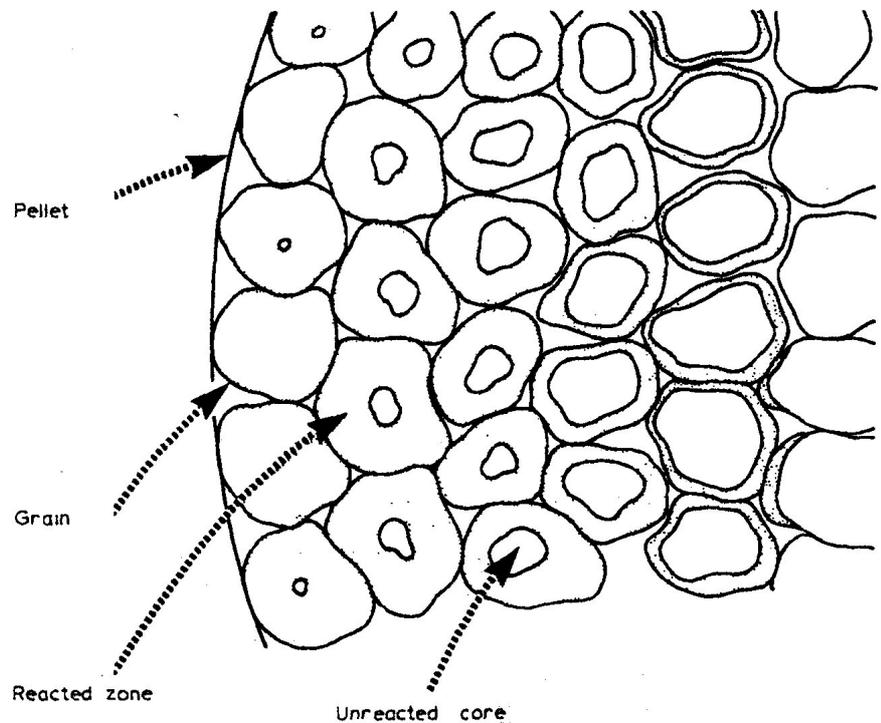
F ist ein Formfaktor und nimmt die Werte 1, 2 oder 3 an, für Plättchen, Zylinder oder Kugel

Beispiele sind Reduktion von Ni_3S_2 mit H_2 , oder Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 mit CO/CO_2 . Es muß außerdem berücksichtigt werden, dass Diffusion (ii) und Reaktion (iii) durchaus ähnliche Beiträge zur Gesamtkinetik haben können.

Um den Einfluß des Gasphasentransports auszuschließen kann man überprüfen, daß die Gesamtreaktionsrate unabhängig von der Flussrate der Reaktanten ist (in der Praxis nicht unumstritten).

Reaktionen von Gasen mit Pellets

Bei Pellets können die genannten $\alpha(t)$ -Gesetze strenggenommen nicht mehr verwendet werden. Faktoren wie Teilchengrößenverteilung, Porengröße und -form, etc. müssen berücksichtigt werden → sehr viel komplexere formelle Kinetik



$$\sigma = \frac{F_p V_p}{A_p} \cdot \sqrt{\frac{(1 - \varepsilon) k C_{A0}^{n-1}}{D_e} \cdot \frac{A_g}{V_g}}$$

F ist Formfaktor (1, 2, 3), V ist Volumen, A ist externe Oberfläche, ε ist Porosität, k ist Geschwindigkeitskonstante, n ist die Ordnung der Reaktion mit Bezug auf die gasförmigen Reaktanten, C_{A0} ist die Konzentration von gasförmigen Reaktanten im Volumen, D_e ist der effektive Diffusionskoeffizient im porösen Pellet.

Keimbildung und -wachstum bei Festkörperreaktionen

$$V(t) = \int_0^t K_g k_\ell^m (t - y)^m (dN / dt)_{t=y} dy$$

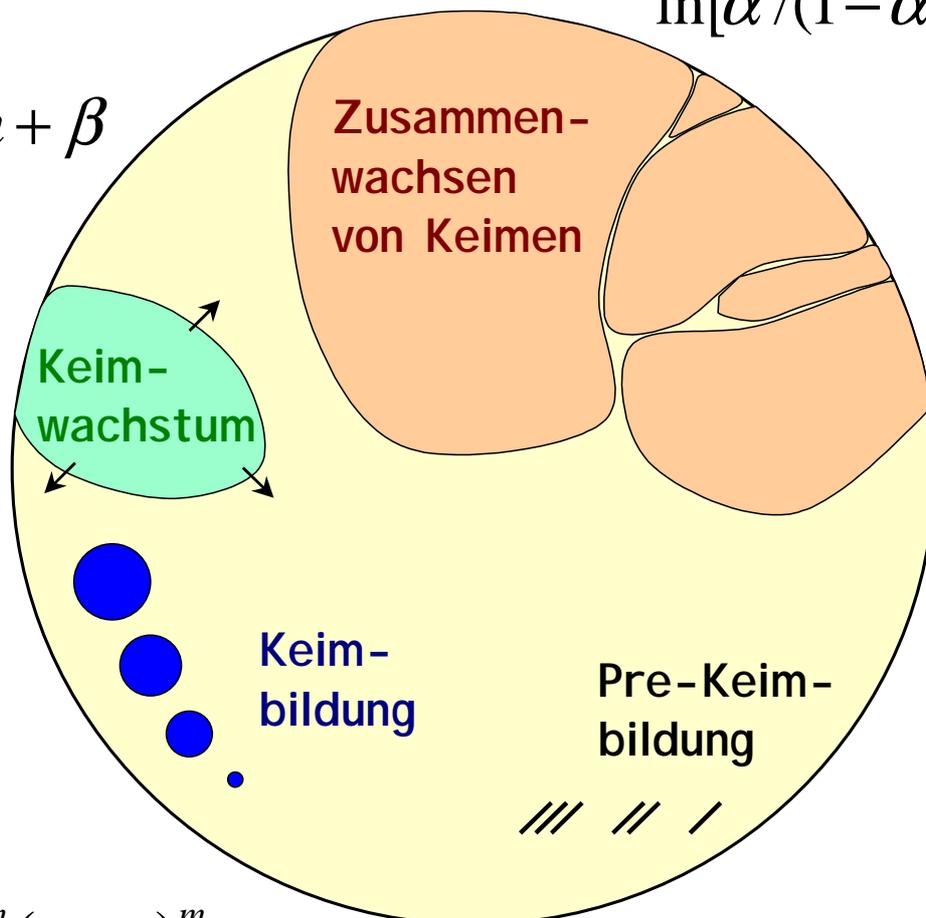
$$\alpha = V(t) / V_0$$

$$\alpha = 1 - e^{-kt^{\beta+3}}$$

$$\alpha = C_\alpha t^n$$

mit $n = m + \beta$

$$\ln[\alpha / (1 - \alpha)] = k_2 t + c$$



$$V = K_g k_\ell^m (t - y)^m$$

$$\dot{R}_n = \rho_n^* v_{i,s} = A \cdot e^{-\frac{\Delta g_i^* + \epsilon_D}{kT}}$$

Modell-Verfeinerung v. modell-freie Analyse der Kinetik

Zwei Ziele stehen bei den meisten Untersuchungen zur Festkörperkinetik im Vordergrund

- 1) Parametrisieren von Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion von T, P und c.
- 2) Aussagen zum Reaktionsmechanismus (i.d.R. kann kein Mechanismus nur anhand von kinetischen Daten bewiesen werden).

Methoden der Thermochemie (TG, TDA, DSC) sind Standard für Untersuchungen zur Festkörperkinetik. Da sie chemisch unspezifisch sind, sollten sie wo möglich ergänzt werden mit z.B. MS, FTIR, XRD, XAS, etc.

Kinetische Studien werden entweder unter isothermen oder nicht-isothermen (lineare Heizrate) Bedingungen durchgeführt.

Isotherme Experimente leiden unter a) beim Aufheizen findet bereits eine Reaktion statt oder b) bei hohen T ist der Anfang der Reaktion sehr schnell und daher schwerer zugänglich.

Nicht-isotherme Experimente erfordern einen erhöhten Aufwand zur Datenanalyse.

Modell-Verfeinerung v. modell-freie Analyse der Kinetik

Erste Studien zur Festkörperkinetik basierten auf isothermen Experimenten.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \Rightarrow g(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = k(T)t$$

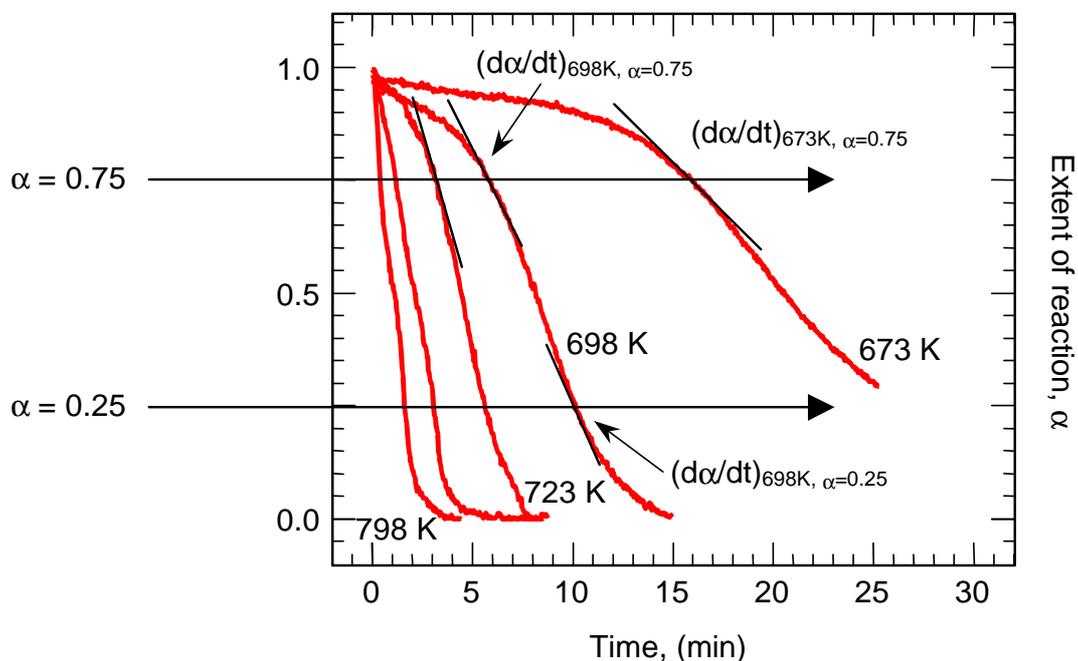
$f(\alpha)$ ist das Reaktionsmodell, das die Abhängigkeit der Reaktionsrate von α beschreibt (in Lösung $f(\alpha)$ eine Funktion der Konzentration der Edukte und Produkte - nicht sinnvoll für FK).

	Reaction model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Power law	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Power law	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Power law	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Power law	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	One-dimensional diffusion	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
6	Mampel (first order)	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
7	Avrami-Erofeev	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
8	Avrami-Erofeev	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
9	Avrami-Erofeev	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Three-dimensional diffusion	$2(1 - \alpha)^{2/3} (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
11	Contracting sphere	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
12	Contracting cylinder	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	Second order	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$

Modellfreie Analyse der Kinetik von Festkörperreaktionen

"Isoconversional" kinetische Analyse von isothermen Experimenten

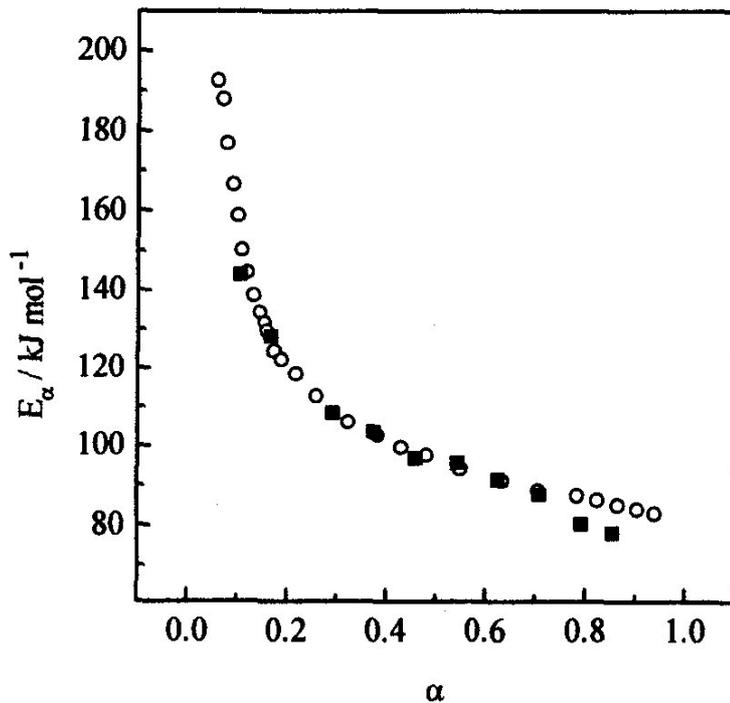
$$\left(\frac{d[\ln(d\alpha/dt)]}{dT^{-1}} \right)_{\alpha} \equiv \left(\frac{d(\ln k)}{dT^{-1}} \right)_{\alpha} + \left(\frac{d(f(\alpha))}{dT^{-1}} \right)_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R}$$



"Isoconversional" kinetische Analyse von nicht-isothermen Experimenten (Friedmann, Ozawa) (i.d.R. 3-5 Experimente bei unterschiedlichen Heizraten, alternativ "Temperatursprungmethode").

$$\ln[\beta_i \cdot (d\alpha/dT)_{\alpha,i}] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

Modellfreie Analyse - Reaktionsmechanismus

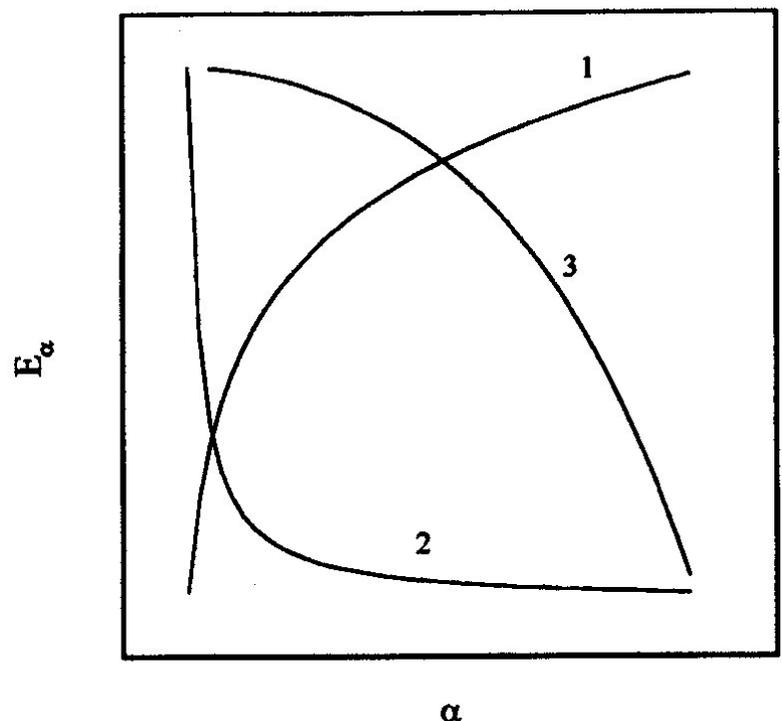


Zersetzung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt Charakteristika einer mehrstufigen Zersetzungsreaktion (wird allerdings auch als Referenzreaktion für einstufige Prozesse benutzt!).

Reaktionsmechanismen lassen sich aus $E_\alpha(\alpha)$ Kurven nicht direkt erhalten. Aus dem Vergleich mit simulierten Daten \rightarrow

Typische $E_\alpha(\alpha)$ Kurven für mehrstufige Reaktionen, z.B.

- 1) konkurrierend
- 2) reversible
- 3) Diffusionskontrolle



Experimentelle Methoden in der Festkörperkinetik

Standardmethoden der Festkörperkinetik

- Thermo-Analytik (TG, TDA, DSC)
- Temperaturprogrammierte Reaktionsführung (TPR, TPO)

Vorteil: genaue Messungen von $\alpha(t)$ oder $\alpha(T)$ Kurven

Nachteil: Chemisch (strukturell) unspezifisch

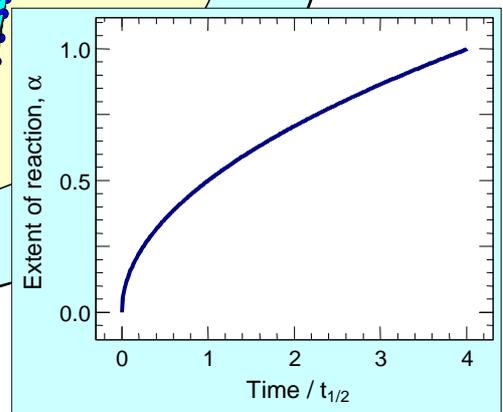
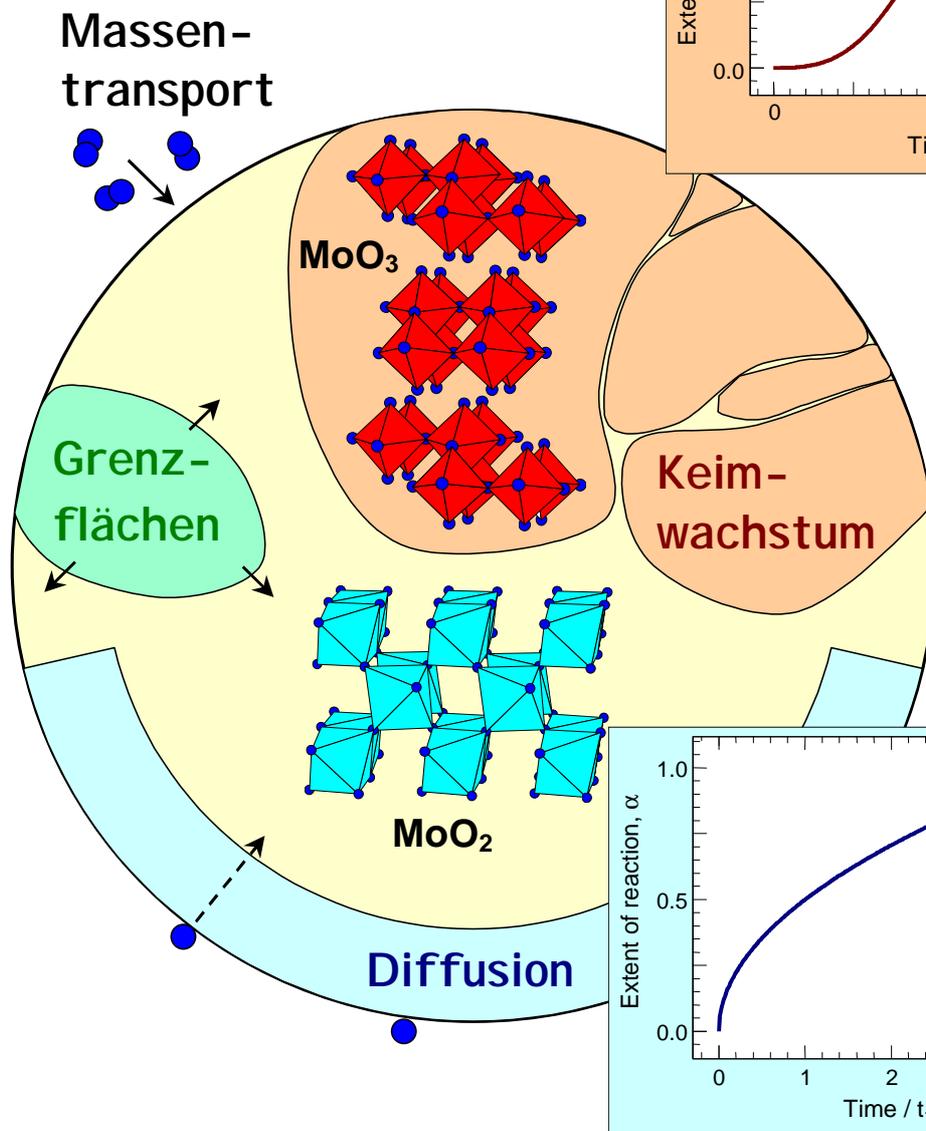
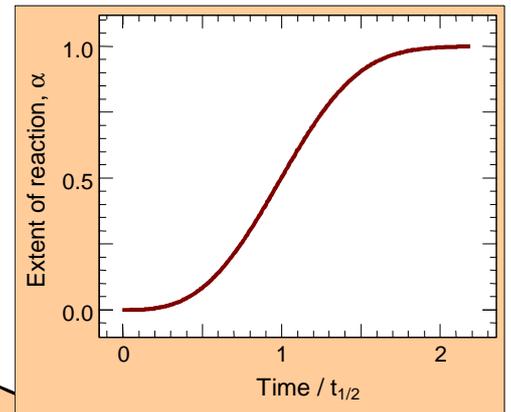
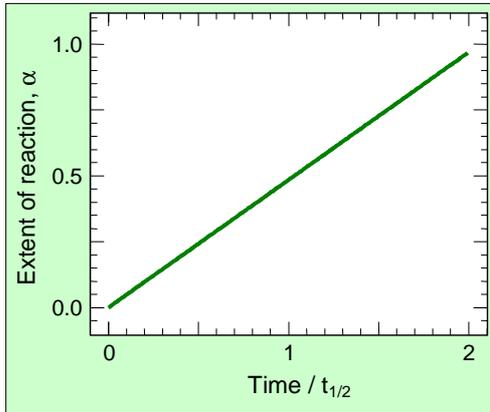
Chemisch-spezifische Methoden (in situ)

- HT-Röntgendiffraktometrie (XRD)
- Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)
- Schwingungsspektroskopie (IR, Raman)
- Mößbauer, ESR, UV/Vis, (NMR)

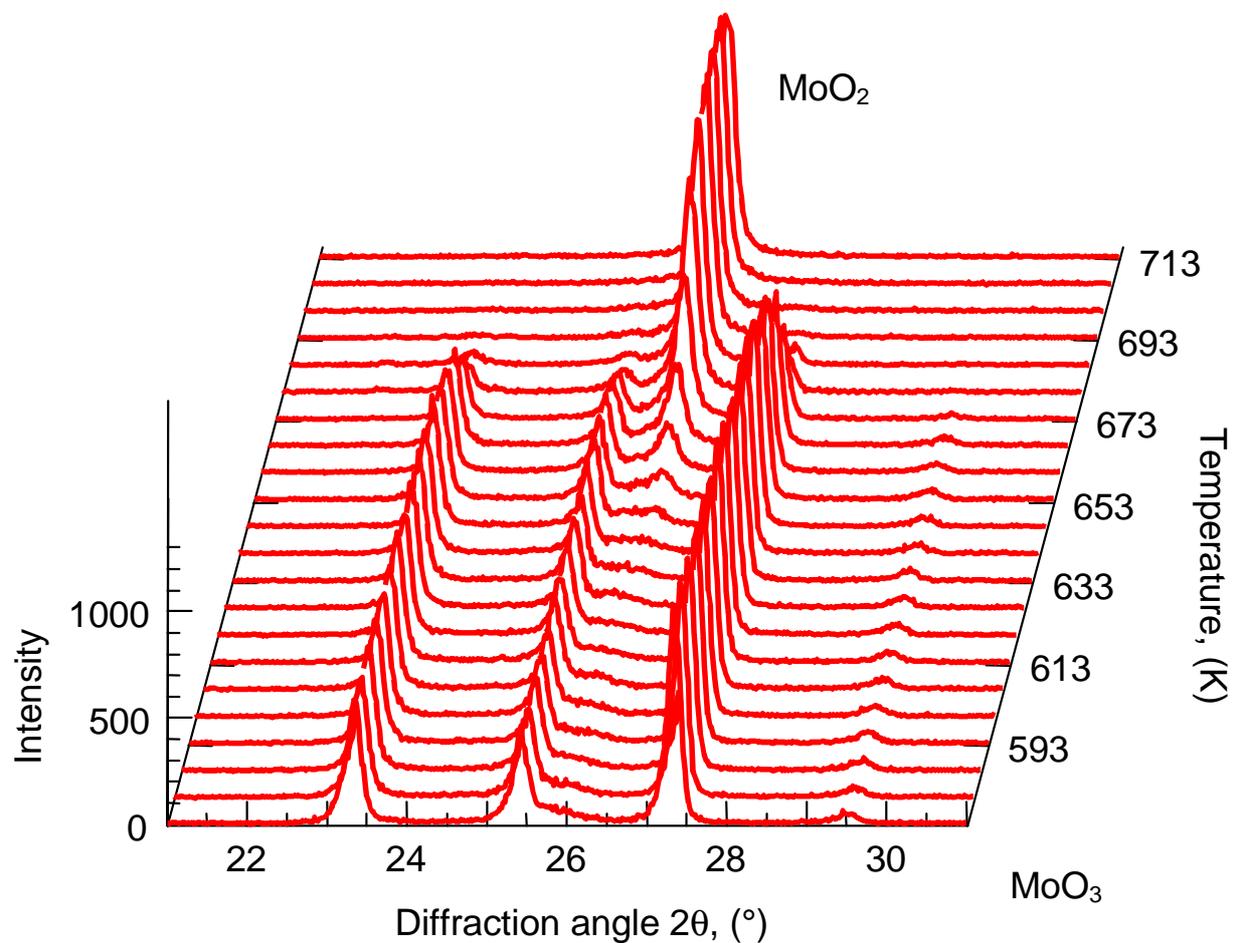
Vorteil: Phasen- und Strukturinformationen zusätzlich zur Festkörperkinetik ($\alpha(t)$ oder $\alpha(T)$)

Nachteil: i.d.R. weniger genaue Messungen von $\alpha(t)$
Methoden-spezifische „Blindheit“ (?)

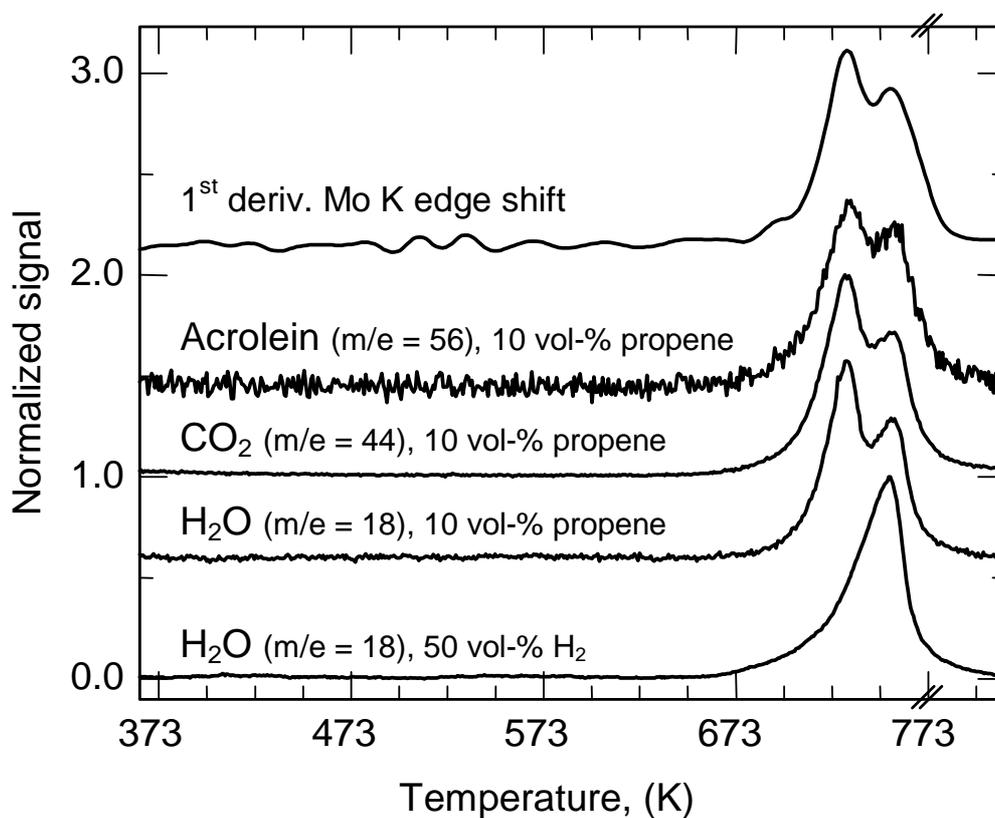
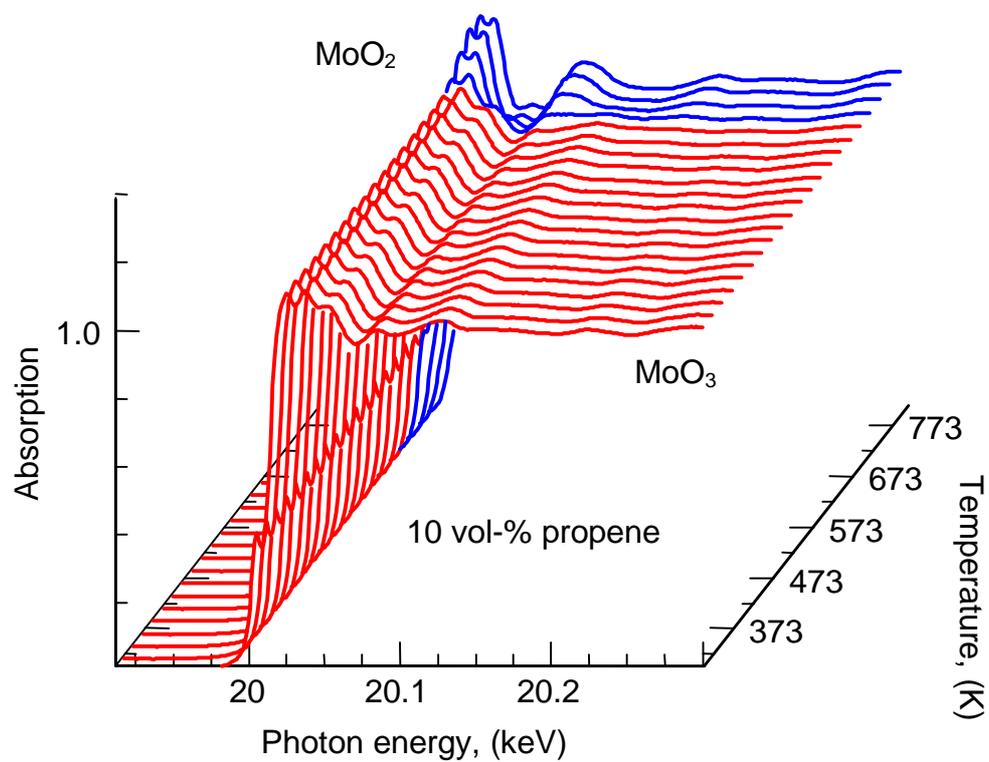
Kinetics of Gas Solid Reactions



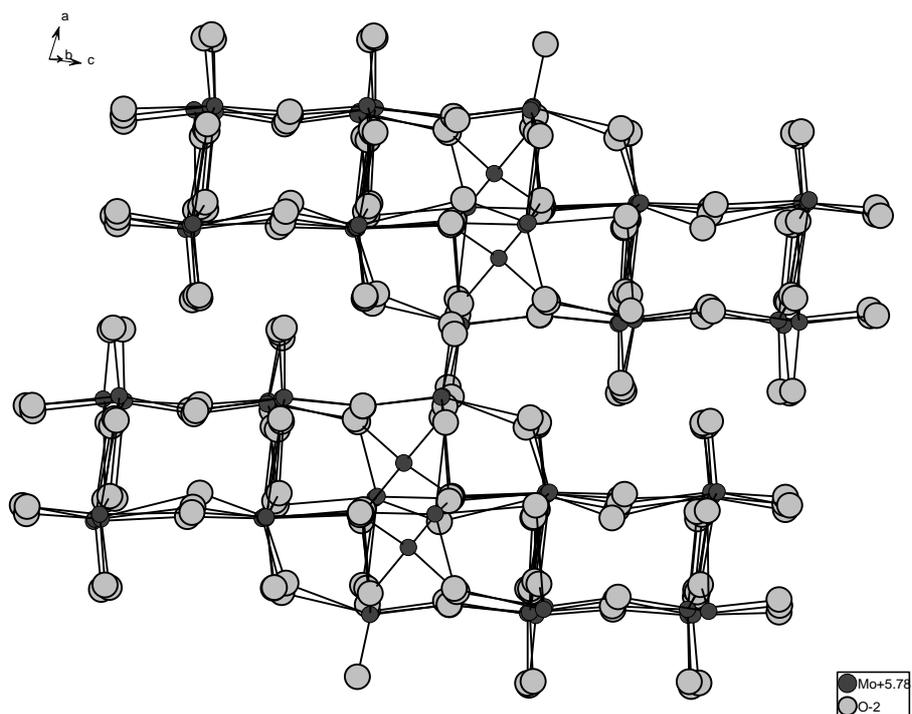
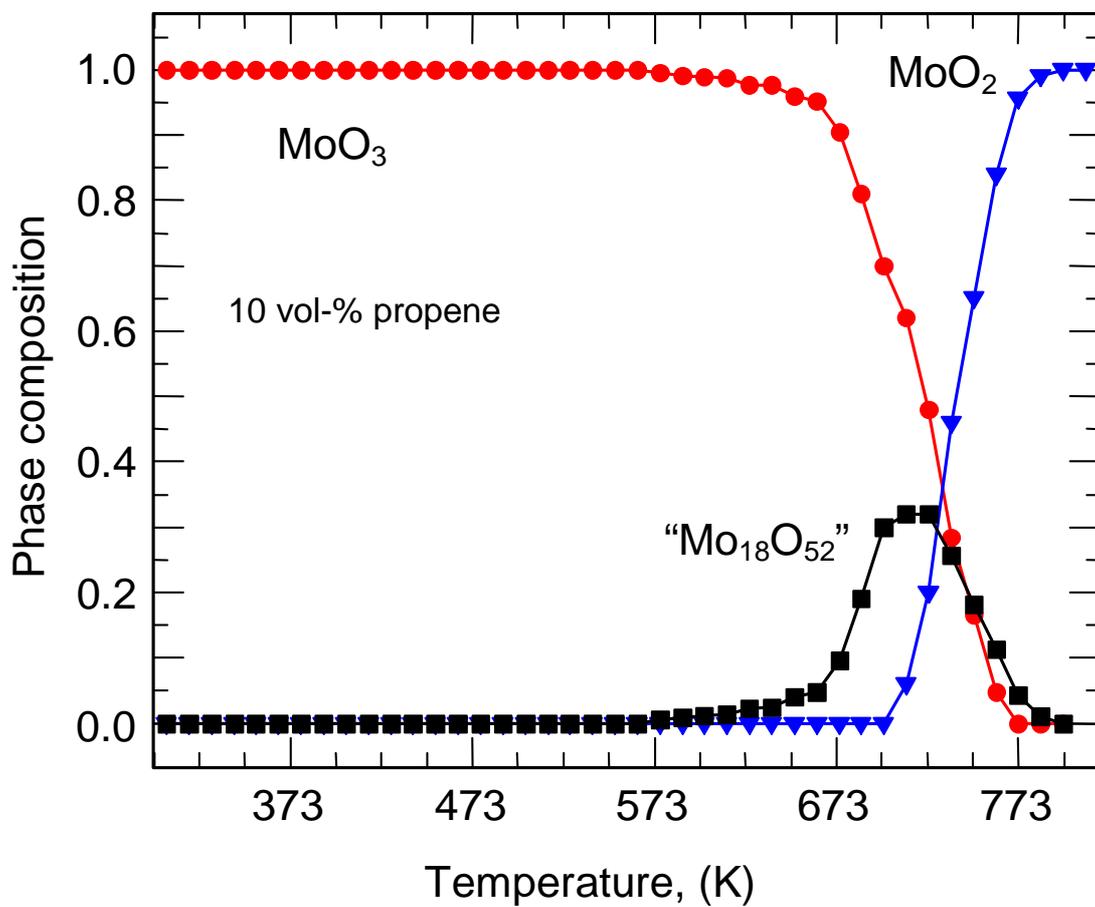
Reduction of MoO₃ with Propene - XRD



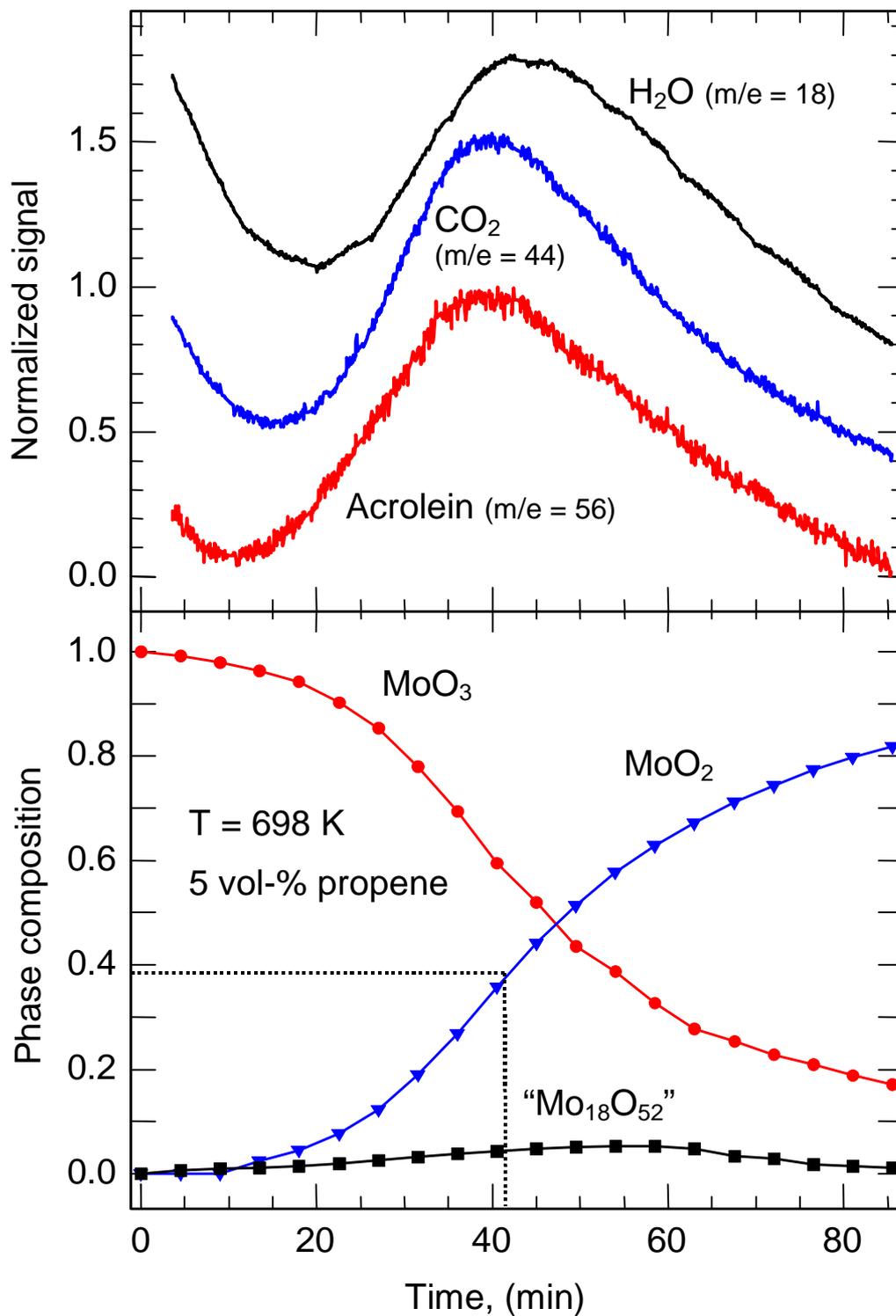
Temperature-programmed reduction of MoO_3 with propene - XAS



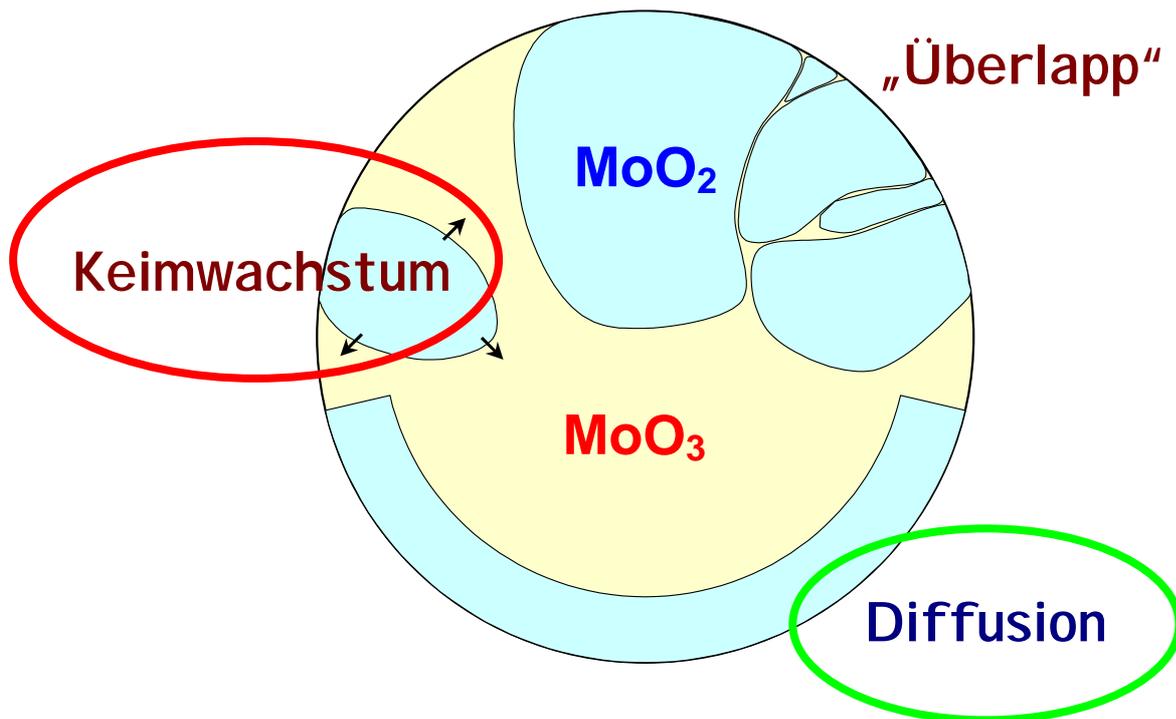
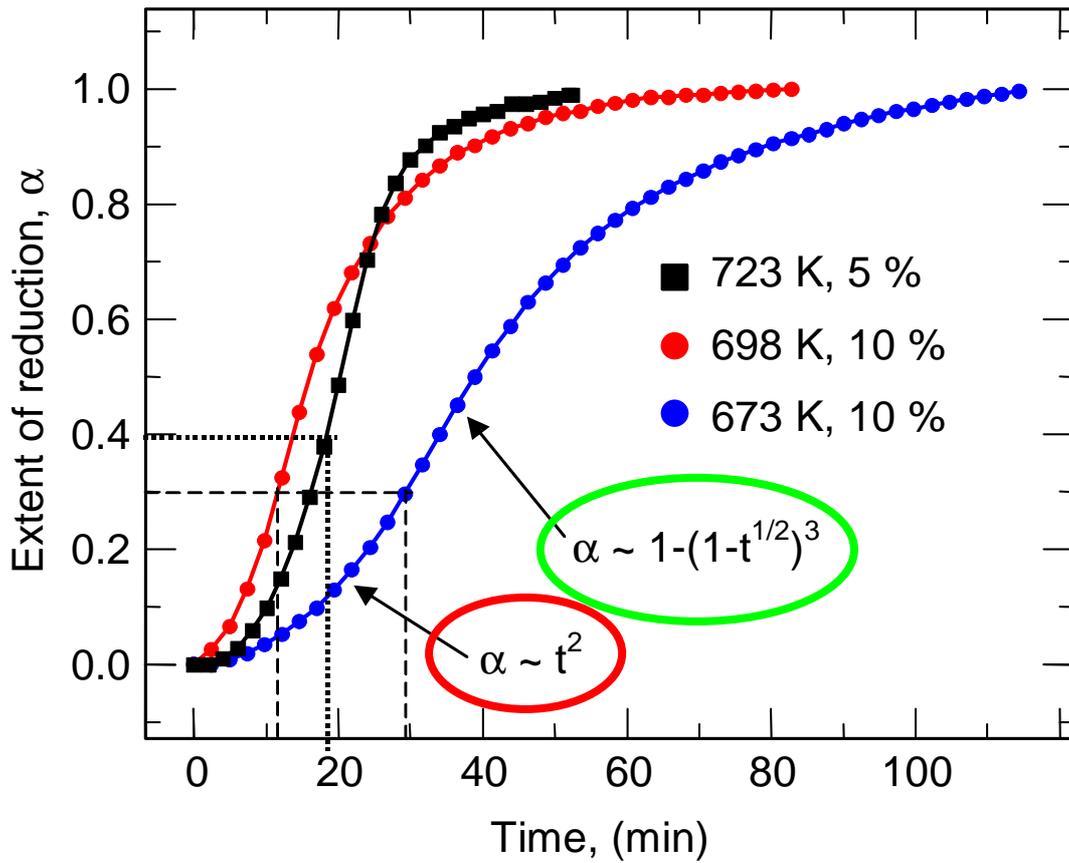
Temperature-programmed reduction of MoO₃ with propene - XAS



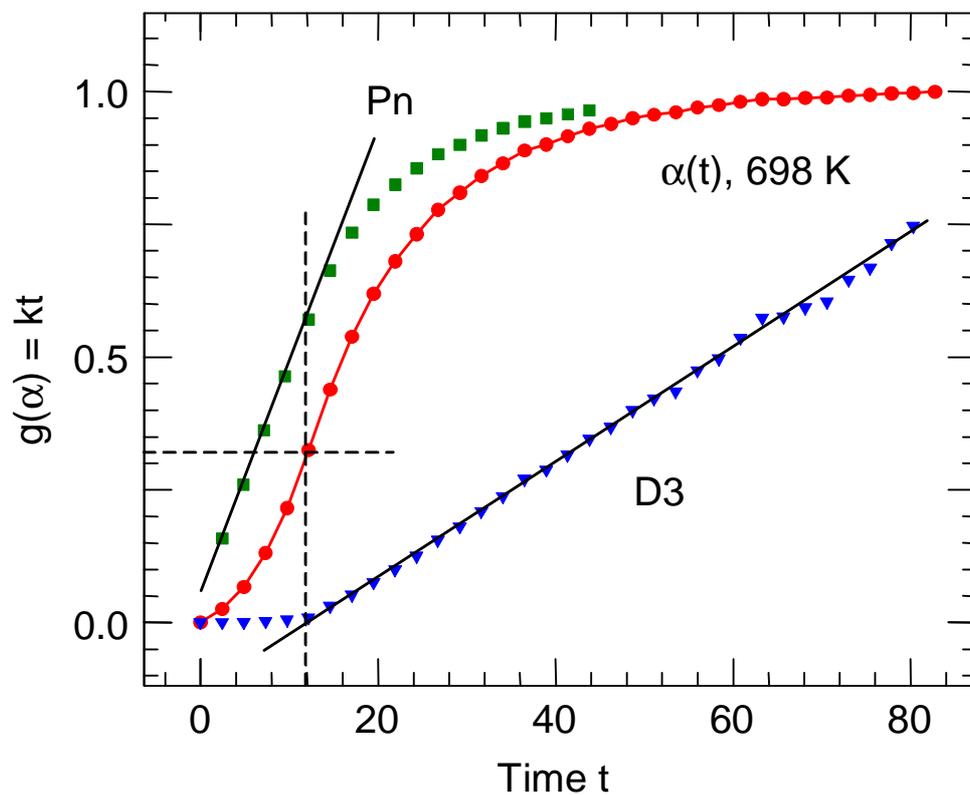
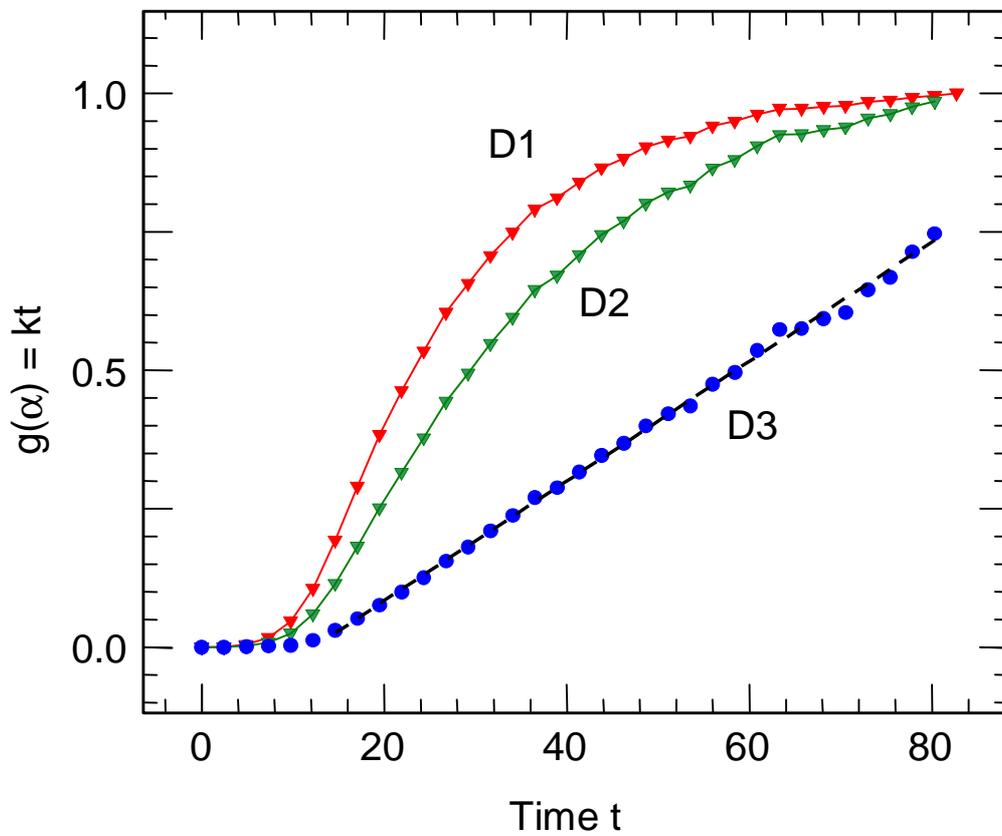
Isothermal Reduction of MoO₃ with propene - XAS



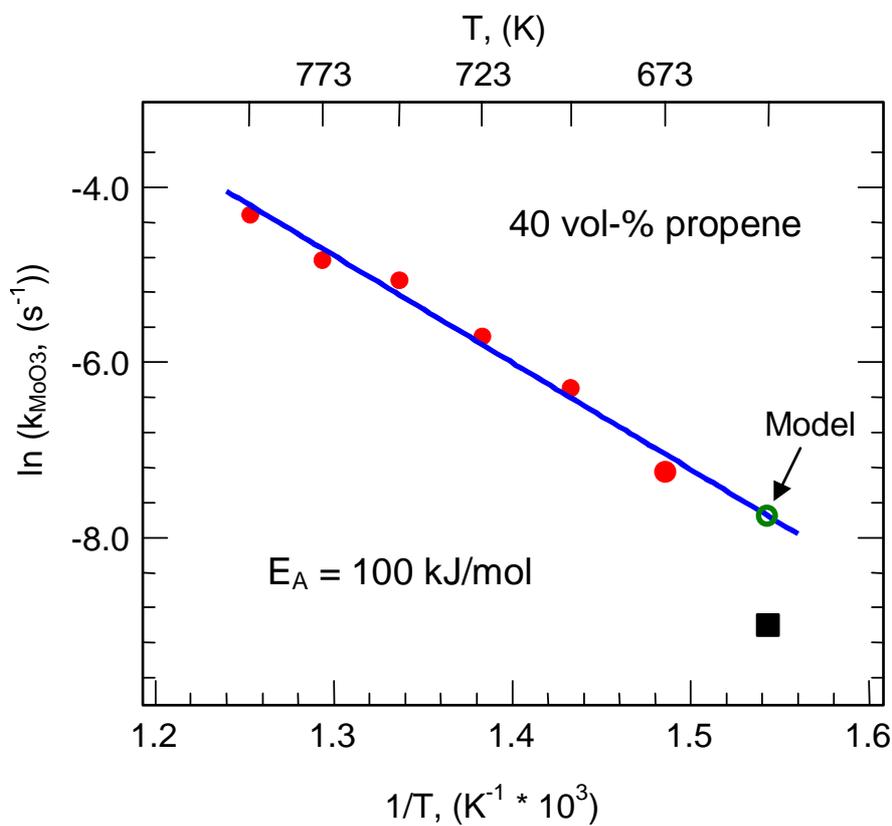
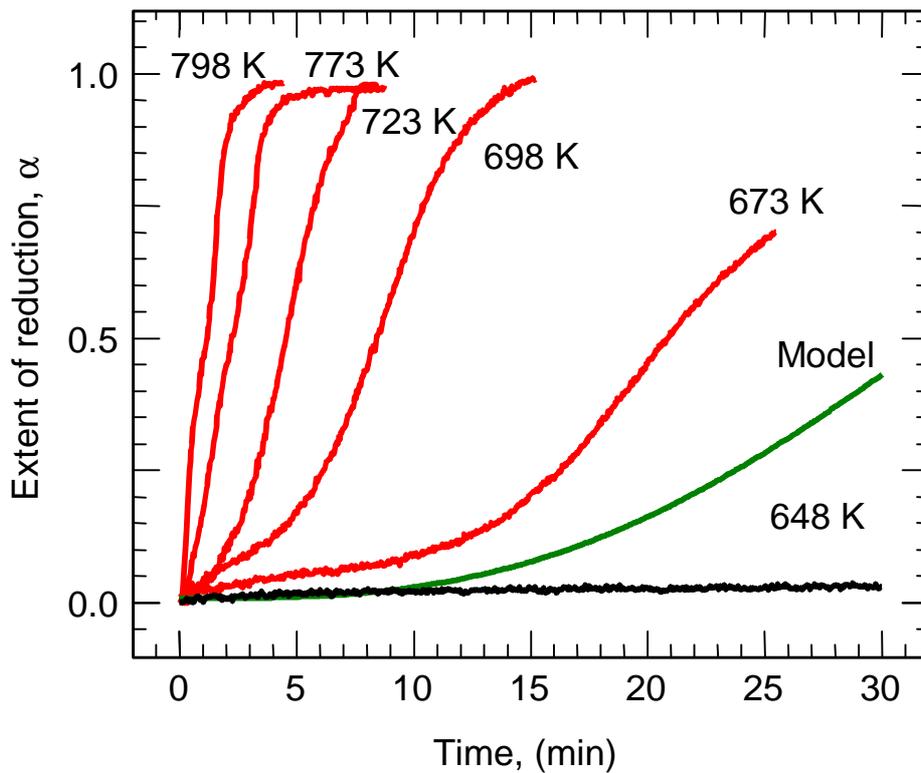
Isothermal Reduction of MoO₃ with propene - Kinetics



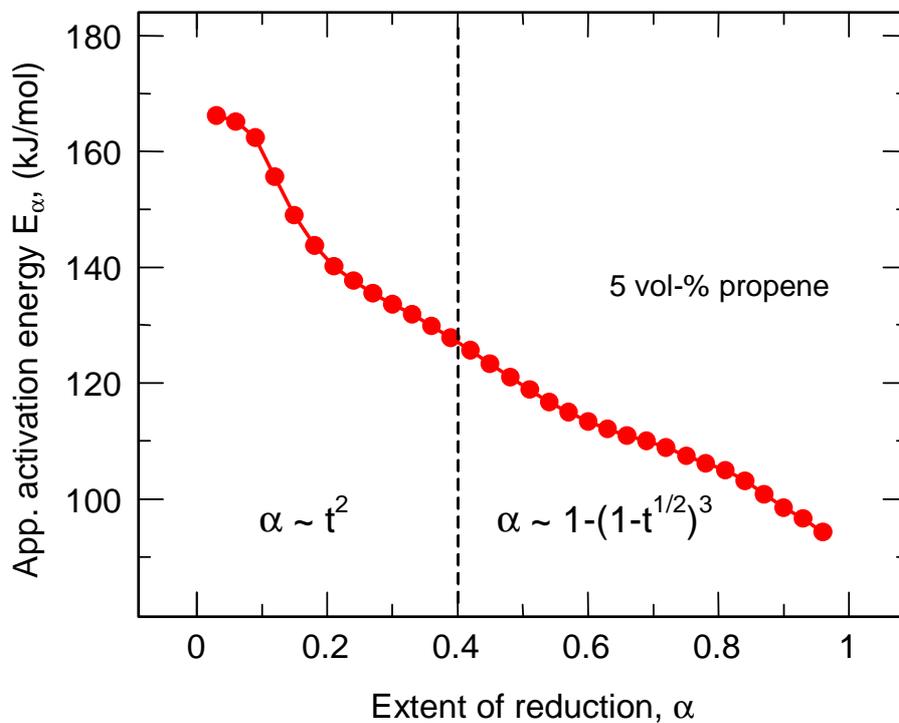
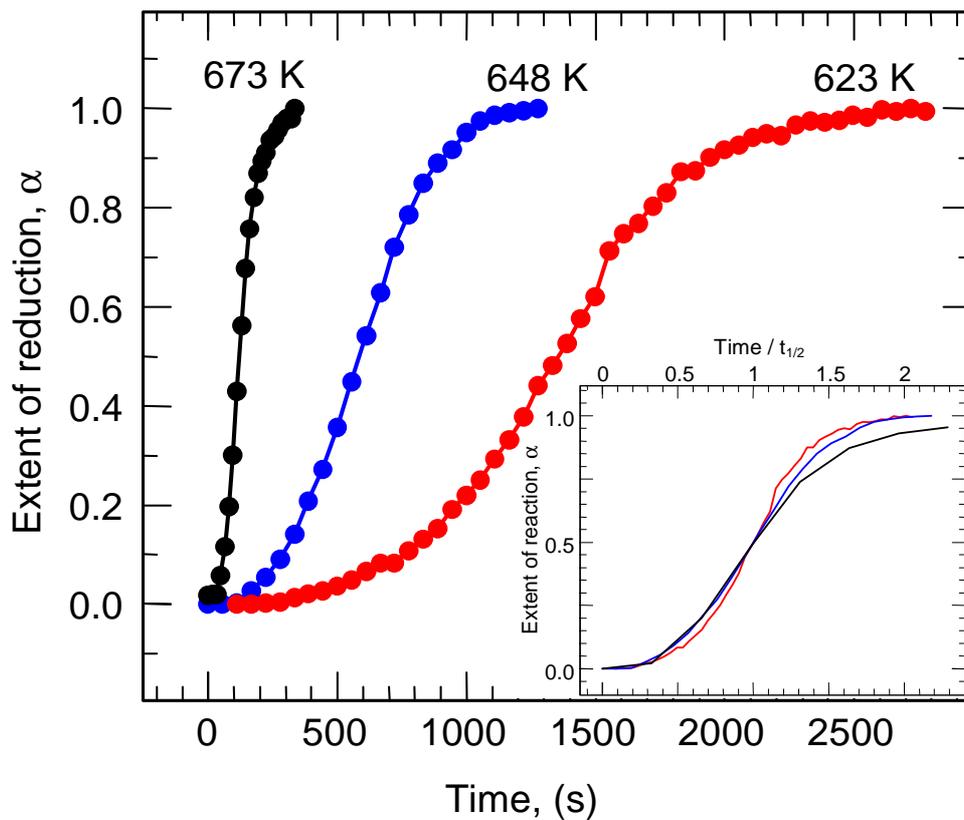
Isothermal Reduction of MoO₃ with propene - Kinetics



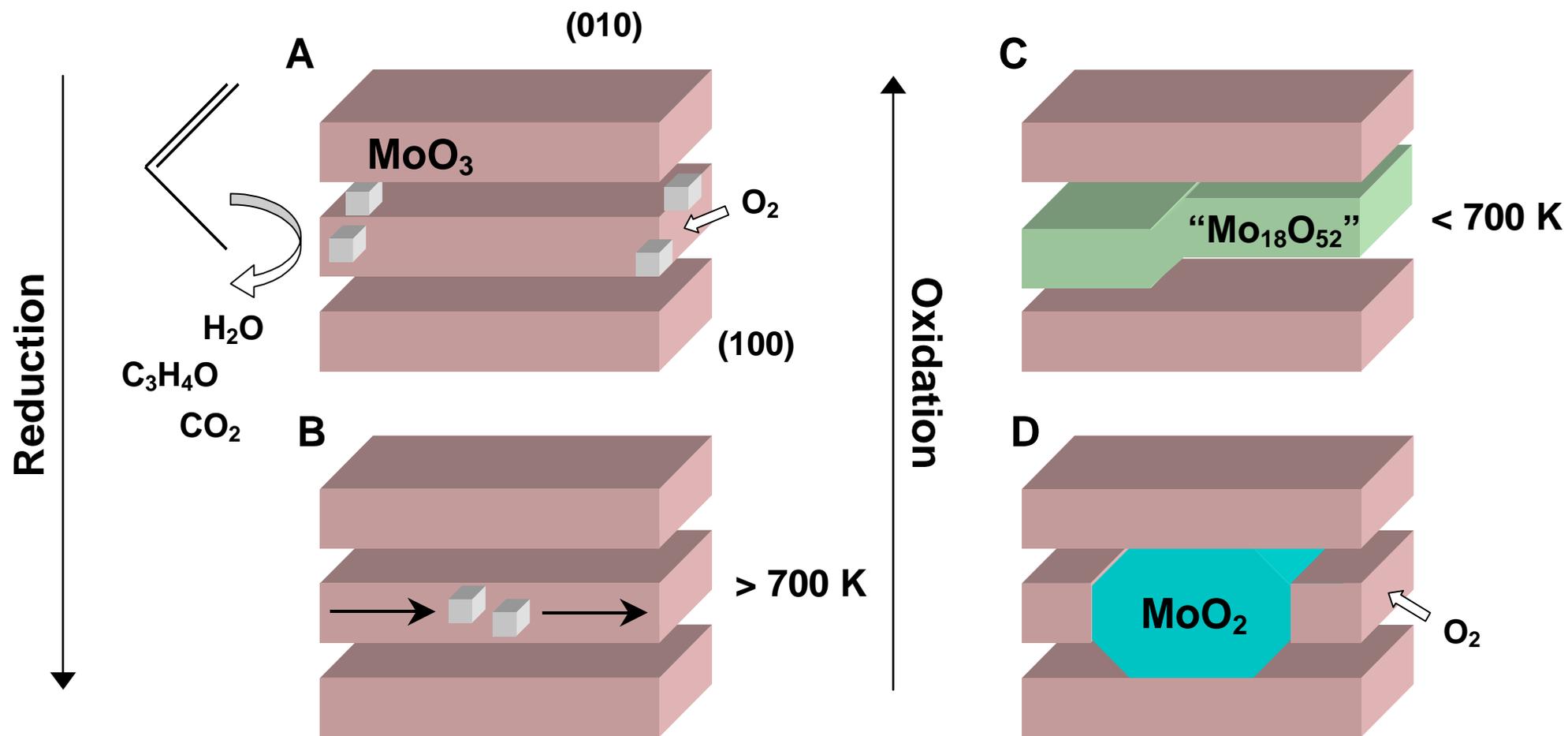
Isothermal Reduction of MoO₃ with propene – Activation energy



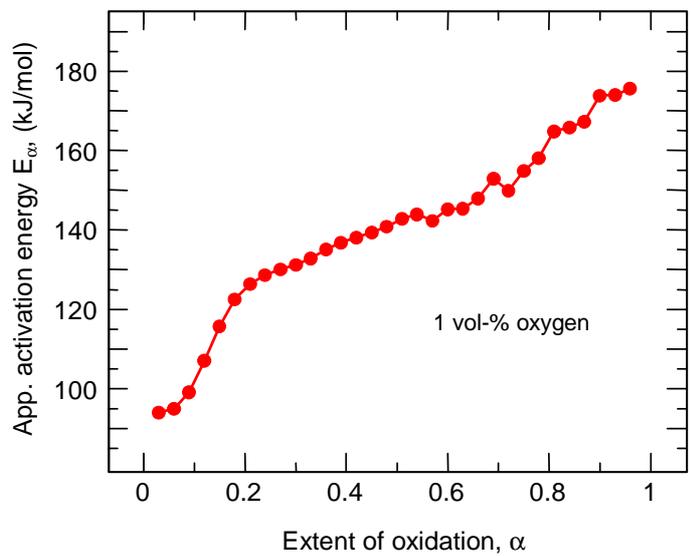
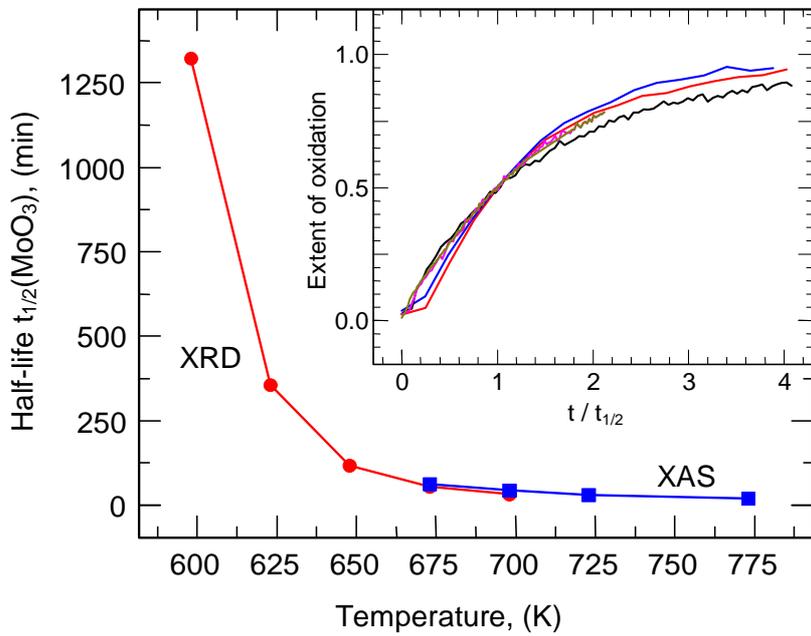
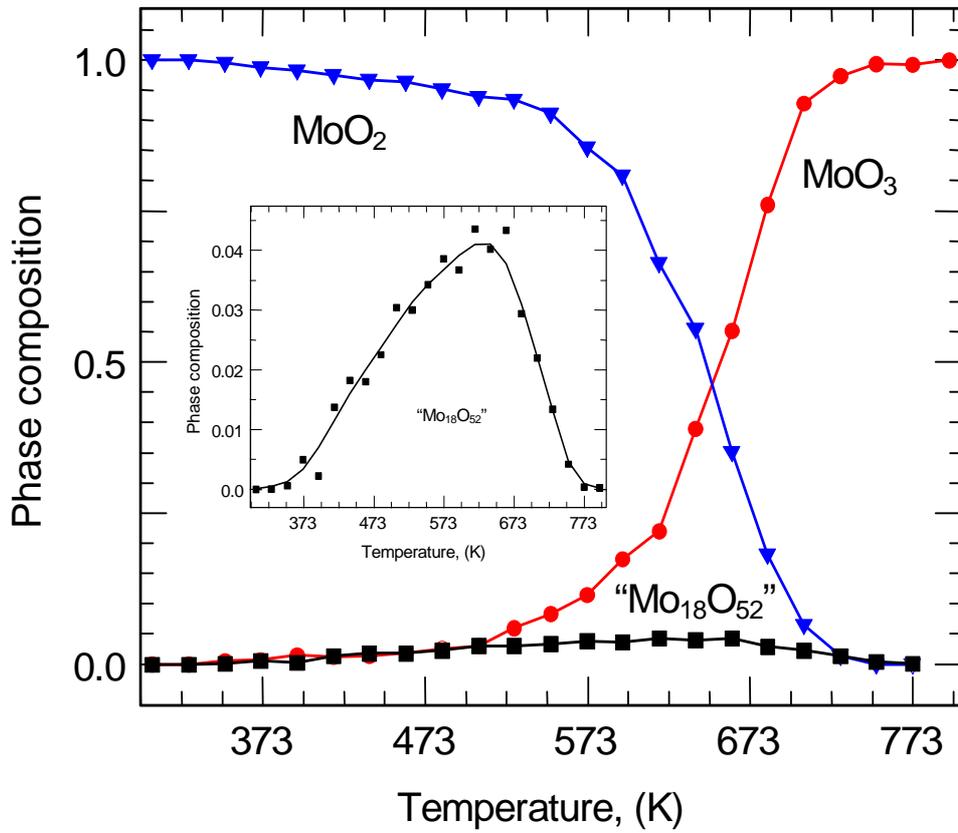
Isothermal Reduction of MoO₃ with propene – Activation energy



Reduction of MoO₃ with propene - Mechanism



Oxidation of MoO₂ with oxygen



Oxidation of MoO₂ with oxygen

