Chem. Listy *110*, 476–484 (2016) Referát

STANOVENÍ VELIKOSTI SPECIFICKÉHO POVRCHU KOBALTU

DANIELA VESELÁ a BOHUMÍR DVOŘÁK

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
daniela.s.vesela@gmail.com, bohumir.dvorak@vscht.cz

Došlo 7.7.15, přijato 2.3.16.

Klíčová slova: chemisorpce vodíku na kobaltu, specifický povrch kobaltu, stupeň redukce, povrchová hustota atomů kobaltu

Obsah

1. Úvod
2. Disociativní chemisorpce vodíku na povrchu kobaltu
   2.1. Statická, objemová metoda
   2.2. Dynamická metoda
      2.2.1. Teplotní desorpce vodíku
      2.2.2. Pulzní metoda
      2.2.3. Izotopická výměna vodík-deuterium
   2.3. Stanovení specifického povrchu kobaltu
   2.4. Stupeň redukce
      2.4.1. Pulzní titrace kyslíkem
      2.4.2. Teplotně programovaná redukce
      2.4.3. Termogravimetrická analýza
      2.4.4. Rentgenová absorpční spektroskopie
   2.5. Stechiometrie chemisorpce vodík/kobalt
   2.6. Povrchová hustota atomů kobaltu
      2.6.1. Alotropické modifikace
      2.6.2. Distribuce krystalografických rovin
3. Závěr

1. Úvod

Kobaltové sloučeniny (oxidy, uhličitany, karbonyly, sulfidy, aj.) jsou složkami celé řady katalyzátorů nebo jsou prekurzory kobaltových nosičových katalyzátorů. Katalyzátory na bázi kobaltu selektivně urychlují následující skupiny reakcí: hydrogenace, dehydrogenace, hydrogenolýzu (včetně hydrodesulfurizace a hydrodenitrogenace), selektivní oxidace, amoxidace, hydroformylace, polymerace nebo rozklad, ale též syntézu amoniaku.

Mezi velké průmyslové procesy, ve kterých jsou aplikovány katalyzátory s účinnou složkou na bázi kobaltu (Co), lze zařadit hydrodesulfuraci. Hydrodesulfurizační katalyzátory obsahují před jejich aktivací oxidy kobaltu (typicky 3–5 hm.% Co_3O_4) a molybdenu (14 hm.% MoO_3) a jsou nanesené na nosiči, většinou na alumině[1]. V nedávné době, vlivem vysoké ceny paliv a lokalizace jejich těžby v politicky nestabilních regionech, dochází k renesanci kobaltu jako katalyzátoru pro Fischer-Tropschovu syntézu. Ta umožňuje připravit ze syntézního plynu směs lineárních uhlovodíků, které jsou vhodnou náhradou vybraných ropných frakcí, užívaných jako palivo pro vznětové motory.

Specifický povrch kobaltu (S_{gCo}), popř. disperzita jeho částic (D_{Co}) v kobaltových nosičových katalyzátorech je jejich důležitou technickou charakteristikou. Práškovité a zejména vysoce dispergované vzorky kovového kobaltu jsou však na vzduchu nestabilní. Jsou připravovány redukcí z Co-prekurzorů nebo reaktivací z předem redukovaných a následně stabilizovaných (RS) vzorků. Reakční entalpie redukce kobaltových prekurzorů je relativně nízká, proto není nutné rychlost redukce řídit volbou parciálního tlaku vodíku. Teplota redukce je závislá především na koncentraci, disperzitě a typu nosiče, který určuje pevnost jeho vazby s Co-prekurzorem. Jak je vidět z údajů v tab. I, prekurzory jsou redukovány v rozmezí teplot 350–550 °C, doba jejich redukce je závislá na rychlosti a také na zvoleném stupni redukce.

Hodnota parametru S_{gCo} je užívaná zejména pro korelaci měřeného parametru s aktivitou katalyzátoru, ve kterém je Co jeho účinnou složkou a nachází uplatnění při cíleném vývoji katalyzátoru pro vybraný proces. Z literatury je známo[2–6], že hodnota tohoto parametru se nejčastěji určuje z množství chemisorbovaného vodíku na povrchu kobaltu. Jeho množství je měřeno buď statickou[2] nebo dynamickou[3] metodou. Ve statickém režimu je měřený parametr určován objemovou, popř. kalorimetrickou metodou. V dynamickém režimu pracuje metoda chromatografická. Exaktní stanovení velikosti parametru S_{gCo} je podmíněno znalostí následujících parametrů:

- povrchové hustoty atomů kobaltu a s ní související alotropické modifikace kobaltu,
- stupně redukce kobaltového prekurzoru,
- stechiometrie chemisorpce vodík/kobalt (H/Co) na povrchu kobaltu.

Alternativními metodami k technikám založeným na chemisorpci vodíku pro určení velikosti částic kobaltu jsou: a) transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a b) modifikace metody rentgenové difrakční analýzy, vycházející z rozšíření difrakčních linií (XRD-LB)[7]. Metoda TEM je jedinou metodou, umožňující přímé pozorování velikosti a tvaru částic. Pro získání věrohodné distribuce velikosti částic je nutná analýza většího počtu analyzovaných míst a dostatečně veliký soubor dat. Použití metody XRD-LB je omezeno pouze na vzorky obsahující více než

Tabulka I
Přehled experimentálních podmínek studia chemisorpce H_2 na Co katalyzátorech

Metoda, detekce H_2	Literatura	Podmínky redukce prekurzorů Co		Teplota	Katalyzátory	Obsah Co
		teplota [°C]	doba [h]	[°C]		[hm. %]
Statické techniky						
Objemová metoda, extrapolace na nulový tlak	Reuel a Bartholomew[2]	400	16	25–150 [a]	Co/SiO_2, Co/Al_2O_3, Co/C, Co/MgO, Co/TiO_2	3 a 10
	Lok[12]	425	6	150 [a]	Co/Al_2O_3	40–45
	Chen[4]	500	4	150 [a]	Co/SiO_2, $Co\text{-}ZrO_2/SiO_2$	20–80
Dynamické techniky						
1)Metoda GC-pulzní	Zowtiak a Bartholomew[6]	400	16	25–200 [a]	Co/SiO_2, Co/Al_2O_3, Co/C, Co/MgO, Co/TiO_2	3 a 10
2) Metoda TPD	Raróg-Pilecka[14]	550	20	0 [b]	Co_3O_4 s Ce a Ba	obsah Ce a Ba 0,75 a 1 mmol/ gCo_3O_4
	Jones a Bartholomew[3]	400	18 – 20	–73 [b]	Co/SiO_2	10
	Jacobs[16]	350	10	100 [b]	Co/Al_2O_3	15–33,4
	Schanke a Holmen[17]	350	14–16	25 [b]	Co/Al_2O_3	18 a 21
3) Metoda izotopické H_2-D_2 výměny	Schweicher[18]	400		25 [b]	Co/MgO	10

[a] Teplota adsorpce, [b] teplota záměny proudu H_2 za Ar nebo D_2

2 hm.% Co nebo jiného kovu s vyšším protonovým číslem z důvodu získání dostatečně intenzivních difrakčních čar. Difrakční linie kobaltu a dalších složek analyzovaného vzorku se nesmí vzájemně překrývat. Aplikovatelnost metody je vymezena intervalem velikosti částic <2,5–200> nm. Rozšíření difrakčních linií částic s dolní a podlimitní hodnotou je na úrovni šumu nulového signálu a je proto nevyhodnotitelné. Difrakční linie částic s horní a nadlimitní hodnotou přecházejí v diskrétní body[8], které jsou rovněž pro aplikaci XRD-LB metody nepoužitelné.

2. Disociativní chemisorpce vodíku na povrchu kobaltu

Vodík (H_2) je klíčovým sorbátem a jeho disociativní chemisorpce na povrchu kobaltu je nejčastěji užívanou metodou k měření velikosti parametru S_{gCo}. Jiným, alternativně zkoušeným sorbátem je oxid uhelnatý (CO)[2,9–11]. Reuel a Bartholomew[2] však zjistili, že stechiometrie adsorpce oxidu uhelnatého na kobaltu se v důsledku proměnné konfigurace adsorpce oxidu uhelnatého mění v rozmezí 0,4–2,3 CO/Co. Stechiometrie adsorpce oxidu uhelnatého na kobaltu je závislá na disperzitě Co, typu užitého nosiče a má na ni vliv i způsob přípravy katalyzátoru.

K určení množství chemisorbovaného vodíku se užívají jak statické, tak i dynamické metody (tab. I). Nejčastěji je citována aplikace statické, objemové metody[2,4,12].

2.1. Statická, objemová metoda

Objemová metoda spočívá v měření adsorpční izotermy vodíku při teplotě jeho maximální adsorpce a v následné extrapolaci linearizovatelné části adsorpční izotermy na nulový tlak. Teplota maximálního záchytu vodíku je určována z údajů získaných při teplotně progra-

mované desorpci vodíku a je pro každý vzorek individuální. Adsorpce vodíku na kobaltu je aktivovaná, tj. teplota maximální adsorpce vodíku na povrchu kobaltu je prokazatelně vyšší než laboratorní teplota[6]. Teplotu maximální adsorpce vodíku stanovoval Zowtiak[6] pulzy 10% H_2 v N_2 na čistý povrch kobaltu v kobaltových nosičových katalyzátorech při teplotách 25, 75, 100, 150 a 200 °C. Množství zachyceného vodíku bylo vyhodnocené z následně provedené teplotně programované desorpce.

Adsorpční izoterma je měřena *in situ* na povrchu redukovaného vzorku Co-prekurzoru po jeho evakuaci, 10 až 20 °C pod teplotou redukce. Množství chemisorbovaného vodíku, odečtené podle některých autorů[13] po extrapolaci na nulový tlak, eliminuje negativní vliv příspěvku chybného určení mrtvého objemu a fyzikální adsorpce na velikost S_{gCo}. Zmíněná fyzisorpce H_2 byla u některých nosičových materiálů prokázána i při teplotách $t > 25$ °C. Nevýhodou diskutované metody je její zdlouhavost a pravděpodobnost, že při ustalování adsorpční rovnováhy může docházet k přetoku (spillover) disociací aktivovaného vodíku z kovu na nosič, a tím k nadhodnocení určované velikosti specifického povrchu.

2.2. Dynamická metoda

Dynamické, průtokové chromatografické metody[3,6,14,15] jsou založeny na určení množství vodíku disociativně chemisorbovaného na povrchu kobaltu během jeho průtoku vrstvou sorbentu. Množství v monovrstvě chemisorbovaného vodíku se stanoví:

a) teplotní desorpcí vodíku z povrchu katalyzátoru[3,14,16,17],
b) ze změny koncentrace H_2 po kontaktu každého pulzu s vrstvou měřeného sorbentu a následné standardizaci naměřených údajů[6],
c) izotopickou výměnou vodíku deuteriem a následnou detekcí deuteridu vodíku (HD)[18].

Vodík zachycený na povrchu Co je podle síly vzájemné interakce rozlišován na vratně a nevratně chemisorbovaný. Jde ale jen o kvalitativní terminologické rozlišení, neboť kritéria vratnosti zcela závisí na podmínkách měření.

2.2.1. Teplotní desorpce vodíku

Bartholomew[13] uvádí, že adsorpce vodíku na kobaltu je v širokém rozmezí experimentálních podmínek vratný proces. Vratnost adsorpce je podle Bartholomewa[13] způsobena snižováním vazebné energie vodíku a Co s rostoucím pokrytím jeho povrchu. Další možné důvody vratné chemisorpce, jako např. reakce s adsorbovanými kontaminanty, absorpce do objemové fáze, přetok vodíku na nosič (příliš pomalý proces), fyzisorpce vodíku nebo polyvrstvá adsorpce při $t < -123$ °C (cit.[19]), byly vyloučeny. Chemisorbovaný, atomární vodík může být účinně desorbován buď při evakuaci nebo výplachu vzorku inertem již při teplotách nad cca –73 °C (cit.[13]). Vratnost adsorpce vodíku je funkcí disperzity Co, použitého nosiče, stupně redukce kobaltového prekurzoru a obsahu kovu. Procento vratně adsorbovaného množství vodíku se pohybuje v rozmezí 15 až 90 % z celkově adsorbovaného množství. Vratně adsorbované množství roste s klesajícím stupněm redukce a v pořadí Co/SiO_2, Co/Al_2O_3, Co/TiO_2, Co/C a Co/MgO. Desorbované množství je větší pro katalyzátory připravené směsným srážením než pro katalyzátory s nižším obsahem kobaltu a připravené impregnační technikou[2]. U teplotně desorpčních technik dochází při výplachu zařízení, za obvykle doporučovaných teplot 0–25 °C, k desorpci vratně chemisorbovaného vodíku, proto je stanovení množství celkově chemisorbovaného vodíku typicky zpravidla o 30 až 50 % nižší[13]. Nutnou podmínkou úspěšné aplikace průtokových metod je výběr experimentálních podmínek, zajišťujících stanovení vratně i nevratně chemisorbovaného množství vodíku. Takové podmínky byly navrženy a jsou popsány v práci Jonese a Bartholomewa[3]. Jimi navržená varianta teplotní desorpce chemisorbovaného vodíku eliminuje problém s vratně chemisorbovaným vodíkem realizací výplachu inertním plynem při teplotě –78 °C. Za těchto podmínek dochází pouze k odstranění fyzisorbovaného vodíku a vodíku z prostoru měřicího zařízení. Metodu a metodiku popsanou ve zmíněné práci[3] jsme testovali na našem pracovišti na vzorcích α-Co o známé velikosti S_{gCo}. Velmi dobrá shoda v hodnotách parametru S_{gCo}, naměřených fyzi- a chemisorpční metodou, dovoluje označit dynamickou metodu Jonese a Bartholomewa[3] jako spolehlivou a doporučit ji k měření diskutovaného parametru. V porovnání s objemovou metodou, jsou dynamické metody rychlejší a svým uspořádáním potlačují možný negativní vliv přetoku vodíku.

2.2.2. Pulzní metoda

Většina autorů[6,14,16,17] užívajících průtočné metody však měřila pouze množství nevratně chemisorbovaného vodíku a tím podhodnocovala velikost měřeného parametru S_{gCo}. Pulzní metodou je již v principu určován pouze nevratně chemisorbovaný vodík, protože vratně chemisorbovaný vodík se stále uvolňuje zpět do proudu inertu[20]. Pulzní metoda je proto pouze vhodnou doplňkovou metodou užívanou při aplikaci statických technik pro stanovení teploty, při které se chemisorbuje maximální množství vodíku (viz kapitola 2.1.).

2.2.3. Izotopická výměna vodík-deuterium

Novou metodu pro měření specifického povrchu kobaltu navrhli a popsali Schweicher a spol.[18]. Podstatou metody je dynamická izotopická výměna vodíku a deuteria. Měření je realizováno skokovou záměnou proudu vodíku, po jeho disociativní chemisorpci, za deuterium a následně deuteria za vodík při různých parciálních tlacích vodíku (deuteria). Molekuly deuteria reagují s adsorbovanými vodíkovými atomy za vzniku molekul HD, které jsou detegovány hmotnostním spektrometrem. Podle autorů je hlavní výhodu metody možnost měření *in situ* v různých fázích katalytického testu, jednoduchost a rychlost měření a teplotní nezávislost výměny adsorbovaného množství v teplotním intervalu 20–250 °C.

Kromě již uvedených metod lze množství chemisorbovaného vodíku také stanovit z adsorpčního tepla, kalorimetrickou metodou[4].

2.3. Stanovení specifického povrchu kobaltu

Velikost specifického povrchu kobaltu je určována výpočtem z následujícího vztahu (*1*):

$$S_{\mathrm{gCo}} = \frac{n_{\mathrm{H_2}} \cdot N_A \cdot x}{s \cdot w_{\mathrm{Co}} \cdot f_{\mathrm{red}}} \qquad (1)$$

kde S_{gCo} je specifický povrch kobaltu (m^2_{Co}/g_{Co}), n_{H2} množství chemisorbovaného vodíku na povrchu Co obsaženého v 1 g vzorku (mol/g), N_A Avogadrova konstanta ($6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomů/mol), x stechiometrie adsorpce vodíku na kobaltu, s povrchová hustota atomů v definované alotropické modifikaci kobaltu (atomy Co/m^2), w_{Co} hmotnostní zlomek kobaltu ve vzorku, f_{red} stupeň redukce kobaltového prekurzoru.

Při zpracování a interpretaci údajů o chemisorpci vodíku na povrchu Co se většina autorů odkazuje na práce Barholomewa[2,6]. V následujících subkapitolách jsou shrnuty dostupné informace o konstantách, potřebných k určení velikosti parametru S_{gCo} (rovnice (*1*)) a také diskuse o faktorech, které velikost konstant ovlivňují.

Z chemisorpčních dat lze určit také disperzitu (D_{Co}), udávající v % poměr povrchových atomů kobaltu k celkovému počtu atomů kobaltu, a také velikost částic kobaltu v nm (d_{Co}), za předpokladu, že částice Co mají kulovitý tvar. Níže uvedené obecné vzorce (*2*) a (*3*), jsou v souladu se zjednodušenými vzorci popsanými v práci Reuela a Bartholomewa[2]:

$$D_{\mathrm{Co}} = \frac{n_{\mathrm{H_2}} \cdot x \cdot M_{\mathrm{Co}}}{w_{\mathrm{Co}} \cdot f_{\mathrm{red}}} \cdot 100 \qquad (2)$$

$$d_{\mathrm{Co}} = \frac{6000}{S_{\mathrm{gCo}} \cdot \rho_{\mathrm{Co}}} \qquad (3)$$

kde M_{Co} (g/mol) je molekulová hmotnost kobaltu a ρ_{Co} (g/cm^3) je hustota kobaltu.

2.4. Stupeň redukce

Pro exaktní stanovení velikosti S_{gCo} je znalost hodnoty parametru stupně redukce (f_{red}) kobaltového prekurzoru nezbytná, neboť všechny údaje, charakterizující kobaltovou složku (S_{gCo}, D_{Co} a d_{Co}) jsou vztaženy na hmotnostní jednotku kobaltu v nulovém oxidačním stupni. Stupeň redukce může být výrobcem katalyzátoru fixně nastaven a pasivací kyslíkem stabilizován. Na dosažený stupeň redukce kobaltového prekurzoru mají zásadní vliv podmínky redukce: teplota, doba, složení redukčního média, rychlost jeho proudění a další[21]. Rychlost a stupeň redukce je ovlivňován také velikostí částic kobaltového prekurzoru, přítomností promotorů a silou interakce kobaltu s nosičem. Síla interakce roste a rychlost redukce klesá v pořadí obvykle používaných nosičů: oxid křemičitý < oxid titaničitý < oxid hlinitý[16]. Tak např. kobaltové katalyzátory typu Co/Al_2O_3 jsou pro některé aplikace redukovány při teplotách nižších než 400 °C po dobu 10 a více hodin. Nízká teplota je volena záměrně, aby došlo k omezení tvorby obtížně redukovatelného hlinitanu kobaltnatého[2], který je neaktivní formou kobaltu. Proto jsou zřejmě neúplně zredukované katalyzátory velmi aktivní při Fischer-Tropschově syntéze na rozdíl od katalyzátorů s SiO_2 nosičem[2].

Pro určení stupně redukce se nejčastěji užívá relativně jednoduchá titrace Co^0 kyslíkem[16,22,23], dále je zmiňována teplotně programovaná redukce (TPR)[21], termogravimetrie (TGA)[23,24], měření saturační magnetizace[24] a *in situ* rentgenová absorpční spektroskopie (XAS)[21].

2.4.1. Pulzní titrace kyslíkem

Pro měření stupně redukce je v praxi frekventovaně užívaná metoda, založená na pulzní reoxidaci redukovaného katalyzátoru, tzv. titrace kyslíkem (O_2-titrace). Vzorky jsou oxidovány plynnou směsí (10 obj.% kyslíku v heliu) při teplotě shodné s teplotou redukce, tj. při 350–400 °C. Rychlost oxidace kobaltu, za uvedených experimentálních podmínek a dosažitelný stupeň jeho oxidace je určován především rychlostí transportu kyslíku do objemové fáze zrna. Prokázali jsme, že při pulzní oxidaci kobaltu s velikostí zrna 125 μm byla jeho přeměna na Co_3O_4 neúplná, zatímco při pulzní oxidaci řádově menšího zrna kobaltu v Co/Al_2O_3 byl kobalt zoxidován kvantitativně[25]. V klíčové práci Bartholomewa, zaměřené na O_2-titraci[2], na kterou se řada autorů odvolává, je však pouze odkaz na jinou práci[22], ve které je ale předmětem studia soustava Ni-NiO. Tento odkaz však není podle našeho názoru relevantní, neboť při oxidaci niklu vzniká pouze jeden oxid (NiO), zatímco při oxidaci kobaltu mohou vznikat dva stabilní oxidy, CoO a Co_3O_4. Také v parciálně redukovaných vzorcích mohou být před reoxidací vzorku vedle sebe přítomny Co, CoO i Co_3O_4. Například v již dříve citovaných pracích[2,16] ale není přítomnost CoO, ani jeho oxidace na nejvyšší oxidační stupeň, uvažována. Uvedený nedostatek může být příčinou, proč se někteří autoři domnívají[21,23], že metoda O_2-titrace poskytuje nižší hodnoty při stanovení stupně redukce prekurzorů Co-katalyzátorů.

Proto doporučujeme, aby stanovení stupně redukce vycházelo z měření celkové spotřeby kyslíku na oxidaci všech nižších oxidačních stupňů Co, tj. Co i CoO. Jejich obsah je možno určit z následujících bilančních rovnic (*4*) až (*7*):

$$n\mathrm{O_2(Co)} = \frac{2}{3} \cdot n\mathrm{Co} \qquad (4)$$

$$n\mathrm{O_2(CoO)} = \frac{1}{6} \cdot n\mathrm{CoO} \qquad (5)$$

$$n\mathrm{O_2(Co)} + n\mathrm{O_2(CoO)} = n\mathrm{O_2^{celkem}} \qquad (6)$$

$$n\mathrm{Co} + n\mathrm{CoO} = n\mathrm{Co}^{\mathrm{celkem}} \quad (7)$$

kde $n\mathrm{O}_2(\mathrm{Co})$, $n\mathrm{O}_2(\mathrm{CoO})$, $n\mathrm{Co}$ a $n\mathrm{CoO}$ jsou neznámé proměnné. Analyticky dostupnými parametry jsou $n\mathrm{O}_2^{\mathrm{celkem}}$, naměřená O_2-titrací a $n\mathrm{Co}^{\mathrm{celkem}}$, z XRF analýzy. Stupeň redukce Co prekurzoru je následně vypočten podle vzorce (*8*):

$$f_{\mathrm{red}} = \frac{n\mathrm{Co}}{n\mathrm{Co}^{\mathrm{celkem}}} \quad (8)$$

2.4.2. Teplotně programovaná redukce

Stanovení stupně redukce Co-prekurzorů metodou TPR je založeno na redukci kobaltového prekurzoru za lineárně se zvyšující teploty. Ze spotřeby vodíku, ale vztažené na odpovídající oxidační stupně Co, se následně stanoví celkový stupeň redukce. Pro výpočet stupně redukce je proto nezbytně nutná správná interpretace píků v H_2-TPR spektru Co katalyzátoru.

Při redukci volného, tj. na nosiči nefixovaného $\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4$ se získá TPR spektrum se dvěma redukčními píky, odpovídajícími dvoustupňové redukci: $\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4 \rightarrow \mathrm{CoO} \rightarrow \mathrm{Co}$. Poměr spotřeby vodíku na dílčí redukční stupně je 1:3, tj. je konzistentní se stechiometrií dvoustupňové redukce $\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4$. Při redukci Co prekurzorů v nosičových katalyzátorech je situace složitější. Počáteční redukční krok, $\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4 \rightarrow \mathrm{CoO}$, je nezávislý na velikosti částic, jejich pórů a specifického povrchu. Tento redukční krok není ovlivněn ani typem užitého nosiče (SiO_2, γ-$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, TiO_2) a redukce $\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4$ je realizována v neměnném teplotním intervalu, tj. při 300 až 350 °C (cit.[16,21,26]). Další redukční krok/kroky však jsou, v závislosti na typu aplikovaného nosiče a technologii katalyzátoru, velmi rozdílné. Poloha teplotně redukčních maxim i jejich počet souvisí mj. s redukcí obtížně redukovatelných sloučenin kobaltu. Jejich výskyt je charakteristický pro daný vzorek a v něm přítomné sloučeniny jsou redukovány v širokém rozmezí teplot, závislé na interakci malých částic Co-prekurzoru s nosičem, stabilizující jeho oxidickou fázi[26]. U Co prekurzoru, naneseného na γ-$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, nelze prakticky jeho část totálně zredukovat, neboť se podle dřívějšího předpokladu vyskytuje ve formě jen obtížně redukovatelného spinelu $\mathrm{CoAl}_2\mathrm{O}_4$. Podle nejnovějších poznatků z XAS jde ale pouze o kobaltové kationty náhodně distribuované ve vakantních tetraedrálních pozicích v mřížce aluminy[21].

2.4.3. Termogravimetrická analýza

Při TGA je kalcinovaný vzorek izotermicky nebo s nárůstem teploty redukován v proudu vodíku a současně je zaznamenáván úbytek hmotnosti vzorku. Stupeň redukce kobaltového prekurzoru je určován z úbytku hmotnosti během redukce za předpokladu kompletní redukce $\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4$ na CoO a částečné redukce CoO na kovový Co. Získaná data je nutné korigovat koeficientem na hmotnostní ztráty nosiče vystaveného stejným podmínkám redukce[23]. Metoda není vhodná pro vzorky, jejichž redukce je doprovázena paralelními rozkladnými reakcemi, spojenými s hmotnostní ztrátou. Možná eliminace nežádoucího hmotnostního úbytku předřazenou předběžnou kalcinací nesmí vést ani ke změně složení Co-prekurzoru, ani k dalším změnám interakce kobaltových složek s nosičem.

2.4.4. Rentgenová absorpční analýza

Při analýze dat z XAS (EXAFS, XANES) je určováno koordinační číslo atomu Co ve vazbě Co-O, které odpovídá stupni redukce. Čím je hodnota koordinačního čísla větší, tím je menší stupeň redukce kobaltového prekurzoru. Borg a spol.[21] srovnávali stupeň redukce Co prekurzorů určený z XAS, TPR a titrace kyslíkem. Podle jejich názoru jsou výsledky stanovení stupně redukce titrační analýzou podhodnoceny.

2.5. Stechiometrie chemisorpce vodík/kobalt

Stanovení S_{gCo} z údajů získaných při chemisorpci vodíku je mj. založeno na předpokladu, že stechiometrie mezi sorbátem a sorbentem je $\mathrm{H/Co_s} = 1$, tzn., že jeden atom vodíku se sorbuje na jeden povrchový atom kobaltu. Oprávněnost tohoto předpokladu je doložena výsledky studia uvedenými v již citovaných pracích[2,3,6]. Reuel a Bartholomew[2] prokázali platnost stechiometrie $\mathrm{H/Co_s} = 1$ jak pro čistý kobalt bez nosiče, tak i pro kobalt nanesený na nosičích $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, SiO_2 a C. Anomální byly pouze výsledky měření chemisorpce vodíku na povrchu $\mathrm{Co/TiO}_2$ katalyzátoru. Bylo zjištěno, že stupeň pokrytí povrchu Co vodíkem byl přibližně poloviční[2]. Dále prokázali, že hodnoty parametru S_{gCo}, získané z chemisorpčních měření, jsou pro vzorky čistého kobaltu srovnatelné a kontrolovatelné se standardní fyzisorpcí dusíku. Ve vzorcích nosičových Co-katalyzátorů byla platnost stechiometrie potvrzena nepřímo. Průměrná velikost krystalitů kobaltu, určená z údajů o chemisorpci vodíku, byla ve velmi dobré shodě s výsledky XRD a TEM analýzy.

2.6. Povrchová hustota atomů kobaltu

Dalším důležitým parametrem pro stanovení hodnoty S_{gCo} je povrchová hustota atomů kobaltu (*s*). Hodnota tohoto parametru je funkcí: a) krystalografické struktury Co a b) distribuce krystalografických rovin s největší četností jejich výskytu na povrchu zrn.

2.6.1. Alotropické modifikace

Krystalický kobalt se vyskytuje ve dvou strukturně odlišných formách, hexagonální (hcp) a kubické, plošně centrované (fcc), nazývaných alotropické modifikace Co. Hexagonální, nejtěsněji uspořádaná krystalografická struktura, označovaná α-Co (cit.[27,28]), někdy také ε-Co (cit.[29,30]), je nízkoteplotní modifikací, která je stabilní přibližně do teploty 400 °C. K její přeměně na vysokoteplotní modifikaci, označovanou β-Co (cit.[27,31]), (někdy α-Co, cit.[29,30]) dochází při teplotě její fázové transformace, t_{FT} = 421,5 °C (cit.[29]). Tato fázová přeměna je extrémně rychlá a je uskutečňována tzv. martenzitickým mechanismem. Ve výsled-

cích několika prací byla ve studovaných katalyzátorech přítomna alespoň část Co-disperze ve formě vysokoteplotní modifikace, tj. mimo oblast její termodynamické stability. Tak např. v práci Hofera a Peeblese[31] byla XRD analýzou vzorků redukovaného katalyzátoru Co-Th-SiO_2 zjištěna přítomnost kubické β-formy kobaltu. Autoři však uvádějí, že difrakční linie byly velmi difuzní a vrstevnaté na pozadí amorfního thoria a křemeliny. Srinivasan[32] ve vzorcích připravených mechanickým smísením Co_3O_4 a SiO_2 po redukci zjistil 30 % podíl fcc fáze β-Co z celkového obsahu kobaltu (14 hm.% Co).

Autoři těchto prací uvádějí výsledky strukturní analýzy pouze jako součást charakterizace jimi připravených katalyzátorů, těžištěm jejich prací jsou katalytické studie. Většinou však zde chybí informace, které by umožňovaly vysvětlit příčiny vzniku a stabilizace vysokoteplotní modifikace Co pod transformační teplotou. To znamená, že teplota pravděpodobně není jediným parametrem, který stabilitu této alotropické modifikace Co ovlivňuje. O možném vlivu jiného faktoru, velikosti částic Co na stabilitu β-Co, byly v literatuře získány jen kusé, někdy rozporné informace. Pokusem o potvrzení možné závislosti je kompilace dostupných informací shrnutých v následující tab. II. Autoři, kteří se zabývali nanočásticemi kobaltu nanesenými na nosiči, získali rozdílné výsledky. Kobalt s velikosti částic do 10 nm byl detegován na nosiči oxidu křemičitém[32] nebo aktivním uhlím[33] ve formě smíšené fáze hcp a fcc kobaltu. Naopak Prieto[34] a Ho[35] nebyli schopni detegovat fázi kobaltu nanesenou na zeolitu ITQ-2, resp. na oxidu křemičitém. Práce Fischera[36] a Hofera[31] jsou naopak v souladu s dále uvedenými závěry práce Kitakamiho[27].

Jedinou cílenou studií, zaměřenou na prokázání vlivu velikosti částic Co na stabilitu β-Co pod transformační teplotou je práce Kitakamiho a spol.[27]. Výsledkem jejich práce je teoretické zdůvodnění i experimentální potvrzení přímého vztahu mezi velikostí částic a výskytem odpovídající krystalografické fáze. Kobaltové částice menší než 20 nm jsou stabilizovány výlučně v fcc modifikaci, směsná fcc a hcp modifikace je charakteristická pro velikost částic přibližně 30 nm. Výskyt nízkoteplotní hcp fáze s velmi malým množstvím fcc modifikace je podmíněn přítomností částic s velikostí větší než 40 nm. Vysoce disperzní částice kobaltu, bez kontaktu s podložním materiálem, s velikostí zrna menší než 50 nm, byly připraveny magnetickým rozprašováním za laboratorní teploty a tlaku argonu 13–67 Pa.

V literatuře se také uvádí, že vysokoteplotní kubická forma β-Co je stabilizována přítomností velmi malých částic kobaltu nebo několika procent železa zabudovaných v mřížce kobaltu[29].

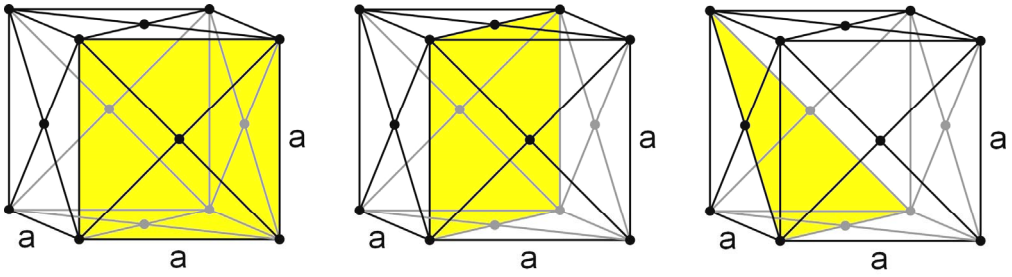
Dosud získané poznatky o stabilitě alotropických modifikací kobaltu jsou rozporné a je jasné, že velikost částic kobaltu není jediným kritériem. Dalším, pravděpodobně neméně významným faktorem, ovlivňujícím stabilitu dané modifikace kobaltu je chemické složení a disperzita nosiče. Systematickou studii zabývající se touto problematikou však v literatuře postrádáme.

2.6.2. Distribuce krystalografických rovin

Reálné katalyzátory mají kovovou krystalickou fázi bohatou na strukturní defekty. Distribuce krystalografických rovin neodpovídá rovnovážnému rozdělení, neboť podmínky jejich přípravy jsou od rovnovážných podmínek značně vzdálené. Skutečnou distribuci krystalografických rovin, ve vzorcích studovaných katalyzátorů, nelze pro absenci potřebných experimentálních metod stanovit. Vzhledem k nedostupnosti údajů o reálné distribuci krystalografických rovin je jako vhodná náhrada doporučována tzv. rovnoměrná distribuce. Povrchová hustota atomů Co, vypočtená z rovnoměrného zastoupení krystalografických rovin s největší četností jejich výskytu, je tak zatížena relativně nejmenší chybou[37]. Atomy kobaltu lokalizované na těchto rovinách jsou pak přednostně exponovány sorbátem – vodíkem. Krystalografickými rovinami s největší četností výskytu v kubické, plošně centrované soustavě (fcc) jsou roviny s nejnižšími Millerovými indexy (100), (110) a (111) (obr. 1).

Tabulka II
Vliv velikosti částic Co na krystalografickou strukturu Co v Co disperzích

Literatura	Strukturní analýza				
	typ Co-katalyzátoru	smíšená fáze hcp + fcc Co	nedetegovaná fáze	fcc Co	velikost částic *d* [nm]
Reuel[2] → Hofer[31]	Co-Th/křemelina			X	?
Srinivasan[32]	Co/SiO_2	X			cca 10
Bezemer[33]	Co/nanovlákna C	X			2,6; 4,7
Enache[40]	Co/ZrO_2	X			?
Prieto[34]	Co/ITQ-2		X		–
Ho[35]	Co/SiO_2		X		–
Fischer[36]	nanočástice Co			X	3,4–9,5
Kitakami[27]	nanočástice Co	d > 20 nm		d < 20 nm	–



krystalografická rovina (100) **krystalografická rovina (110)** **krystalografická rovina (111)**

Obr. 1. **Krystalografické roviny s největší četností výskytu v kubické (fcc) soustavě**

Povrchová hustota atomů kobaltu v kubické, plošně centrované (fcc) soustavě, vypočtená z jejího mřížkového parametru a = 0,35441 nm (cit.[29]), a za předpokladu rovnoměrné distribuce plošných hustot v rovinách s Millerovými indexy (100), (110) a (111)[38], má hodnotu 14,6 atomů/nm^2. Parametr její inverzní hodnoty, tzv. velikost kobaltového místa, je σ_{Co} = 0,0685 nm^2/atom Co. Hodnoty obou parametrů jsou ve velmi dobré shodě s literárními údaji[2].

Povrchová hustota atomů kobaltu v hexagonální, nejtěsněji uspořádané (hcp) soustavě byla vypočtena z jejích mřížkových parametrů a = 0,25071 nm a c/a = 1,6233 (cit.[29]). K výpočtu byly použity plochy s největší frekvencí výskytu v této soustavě: 2 × (0001), 6 × (10$\bar{1}$0), 6 × (11$\bar{2}$0)[2] (obr. 2). Jejich poměr byl odvozen z výskytu těchto rovin v primitivní buňce v poměru 2 : 6 : 6[2]. Povrchová hustota atomů kobaltu má hodnotu 11,2 atomů/nm^2, její inverzní hodnota, tzv. velikost kobaltového místa, odpovídá hodnotě σ_{Co} = 0,0893 nm^2/atom Co.

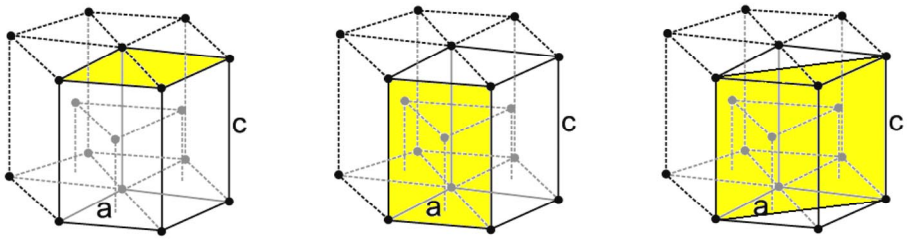
Povrchové hustoty atomů kobaltu v jednotlivých krystalografických modifikacích jsou rozdílné, hustota povrchových atomů v nízkoteplotní hcp modifikaci α-Co je v porovnání s kubickou, vysokoteplotní modifikací o 23 % nižší. Pro exaktní určení S_{gCo} je tedy nezbytná znalost krystalografické modifikace kobaltu. Celá řada autorů předpokládá[2,4,5,12,16,34,39], že kobalt získaný redukcí Co-prekurzorů je ve studovaných vzorcích přítomen v kubické alotropické modifikaci (β-Co, fcc). Pokud však uvedené vzorky obsahují α-modifikaci Co, jsou naměřené hodnoty S_{gCo} ve skutečnosti o cca 20 % nižší.

3. Závěr

a) K měření specifického povrchu kobaltu (S_{gCo}), jeho disperzity, popř. velikosti částic v kobaltových nosičových katalyzátorech metodou selektivní chemisorpce jsou nejčastěji užívány: statická objemová a dynamická teplotně desorpční metoda. Nově je publikována metoda izotopické výměny H_2-D_2. Preferovaným sorbátem je vodík, který se sorbuje disociativně se stechiometrií H/Co$_s$ =1.

b) Exaktní stanovení hodnoty S_{gCo} vyžaduje znalost obsahu kobaltu, stupně redukce parciálně redukovaného kobaltového prekurzoru a alotropické modifikace Co.

c) Adsorpce vodíku na povrchu kobaltu je v širokém rozmezí experimentálních podmínek vratný proces. Množství vratně vázaného vodíku s rostoucím pokrytím roste v důsledku poklesu vazebné energie Co–H. Vratnost adsorpce vodík-kov je funkcí disperzity a koncentrace Co, chemického složení nosiče a stupně redukce kobaltového prekurzoru. Exaktní měření pa-



krystalografická rovina (0001) **krystalografická rovina (10$\bar{1}$0)** **krystalografická rovina (11$\bar{2}$0)**

Obr. 2. **Krystalografické roviny nejvíce zastoupené v hexagonální (hcp) soustavě**

rametru S_{gCo} vyžaduje stanovení vratně i nevratně chemisorbovaného množství vodíku.

d) Pulzní O_2-titrace je vhodnou metodou pro stanovení stupně redukce Co-prekurzorů. U parciálně redukovaných vzorků je nutné počítat s reoxidací obou oxidických složek, Co i CoO, na Co_3O_4.

e) Kobalt se v nosičových katalyzátorech vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích, nízkoteplotní hcp a vysokoteplotní fcc. Vysokoteplotní β-Co může být stabilizována i pod teplotou transformace, na její stabilitu má, vedle velikosti částic Co, pravděpodobně vliv také disperzita a chemické složení nosiče a některé příměsi. Absence nebo chyba ve stanovení alotropické modifikace může být příčinou až 20 rel.% chyby ve stanovení velikosti parametru S_{gCo}.

Seznam zkratek užitých instrumentálních metod

TEM	transmission electron microscopy, transmisní elektronová mikroskopie
TGA	thermogravimetry analysis, termogravimetrická analýza
TPD	temperature programmed desorption, teplotně programovatelná desorpce
TPR	temperature programmed reduction, teplotně programovaná redukce
XAS	X-ray absorption spectroscopy, rentgenová absorpční spektroskopie
XRD	X-ray diffraction, rentgenová difrakce
XRD-LB	X-ray diffraction – line broadening, rentgenová difrakce – rozšíření difrakční linie

LITERATURA

1. http://www.thecdi.com, staženo leden 2012.
2. Reuel R. C., Bartholomew C. H.: J. Catal. *85*, 63 (1984).
3. Jones R. D., Bartholomew C. H.: Appl. Catal. *39*, 77 (1988).
4. Chen L., Shen J. Y.: J. Catal. *279*, 246 (2011).
5. Narayanan S., Unnikrishnan R. P.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. *93*, 2009 (1997).
6. Zowtiak J. M., Bartholomew C. H.: J. Catal. *83*, 107 (1983).
7. Dudkova I., Dvorak B.: Chem. Listy *102*, 1092 (2008).
8. Scholten J. J. F., Pijpers A. P., Hustings A. M. L.: Catal. Rev.: Sci. Eng. *27*, 151 (1985).
9. Vannice M. A.: J. Catal. *50*, 228 (1977).
10. Cortes J., Droguett S.: J. Catal. *38*, 477 (1975).
11. Pope D., Walker D. S., Whalley L., Moss R. L.: J. Catal. *31*, 335 (1973).
12. Lok C. M., West J. (Johnson Matthey Plc): WO 2006/021754 A1.
13. Bartholomew C. H.: Catal. Lett. *7*, 27 (1991).
14. Rarog-Pilecka W., Karolewska M., Truszkiewicz E., Iwanek E., Mierzwa B.: Catal. Lett. *141*, 678 (2011).
15. Amelse J. A., Schwartz L. H., Butt J. B.: J. Catal. *72*, 95 (1981)
16. Jacobs G., Das T. K., Zhang Y. Q., Li J. L., Racoillet G., Davis B. H.: Appl. Catal. A *233*, 263 (2002).
17. Schanke D., Hilmen A. M., Bergene E., Kinnari K., Rytter E., Adnanes E., Holmen A.: Catal. Lett. *34*, 269 (1995).
18. Schweicher J., Bundhoo A., Frennet A., Kruse N.: Catal. Lett. *144*, 204 (2014).
19. Paál Z., Menon P. G.: *Hydrogen Effects in Catalysis*. Marcel Dekker, Inc., New York 1988.
20. Zowtiak J. M., Weatherbee G. D., Bartholomew C. H.: J. Catal. *82*, 230 (1983).
21. Borg O., Ronning M., Storsaeter S., van Beek W., Holmen A., v knize: *Fischer - Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis* (Davis B. H., Occelli M. L., ed.), str. 255. Elsevier, Amsterdam 2007.
22. Bartholomew C. H., Farrauto R. J.: J. Catal. *45*, 41 (1976).
23. Khodakov A. Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Zholobenko V. L.: J. Catal. *206*, 230 (2002).
24. Bechara R., Balloy D., Dauphin J. Y., Grimblot J.: Chem. Mater. *11*, 1703 (1999).
25. Veselá D., Dvořák B.: *45. Symposium on Catalysis, Prague, 4 – 6 Nov. 2013*, Book of Abstracts (Žilková N., Horáček M., ed.) Poster no. 27.
26. Castner D. G., Watson P. R., Chan I. Y.: J. Phys. Chem. *94*, 819 (1990).
27. Kitakami O., Sato H., Shimada Y., Sato F., Tanaka M.: Phys. Rev. B *56*, 13849 (1997).
28. Hofer L. J. E., Peebles W. C.: J. Am. Chem. Soc. *69*, 893 (1947).
29. Donaldson J. D., Beyersmann D., v knize: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, kap. Cobalt and Cobalt Compounds. Wiley-VCH, Weinheim 2005.
30. Betteridge W.: Prog. Mater. Sci. *24*, 51 (1979).
31. Hofer L. J. E., Peebles W. C.: J. Am. Chem. Soc. *69*, 2497 (1947).
32. Srinivasan R., Deangelis R. J., Reucroft P. J., Dhere A. G., Bentley J.: J. Catal. *116*, 144 (1989).
33. Bezemer G. L., Bitter J. H., Kuipers H., Oosterbeek H., Holewijn J. E., Xu X. D., Kapteijn F., van Dillen A. J., de Jong K. P.: J. Am. Chem. Soc. *128*, 3956 (2006).
34. Prieto G., Martinez A., Concepcion P., Moreno-Tost R.: J. Catal. *266*, 129 (2009).
35. Ho S. W., Houalla M., Hercules D. M.: J. Phys. Chem. *94*, 6396 (1990).
36. Fischer N., van Steen E., Claeys M.: Catal. Today *171*, 174 (2011).
37. Dudková I.: *Disertační práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2009.
38. Anderson J. R.: *Structure of Metallic Catalysts*, str. 469. Academic Press, New York 1975.

39. Martinez A., Prieto G., Rollan J.: J. Catal. *263*, 292 (2009).
40. Enache D. I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R.: J. Catal. *205*, 346 (2002).

D. Veselá and B. Dvořák *(Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague):* **Determination of Cobalt Surface Area**

The article gives a review on measurements of cobalt surface area (S_{gCo}) by a method of dissociative hydrogen chemisorption which is a reversible process. It is therefore suitable to use techniques which enable one to determine amounts of both reversibly and irreversibly chemisorbed entities. This requirement is fulfilled with static techniques, the dynamic temperature desorption technique and the recently described technique of dynamic hydrogen-deuterium exchange. The precision of the measurements is influenced by the following critically and systematically discussed factors: the extent of reduction to cobalt metal, the surface site density of cobalt atoms and their allotropic modification, the occurrence and stabilization conditions of high temperature face-centered-cubic cobalt under its transformation temperature t = 421.5 °C.