

دراسة البنية النسيجية لحفاز أكسيد الكوبالت (Co_3O_4)

فاطمة محمود، د. مصر العكلة، د. هانى زيدان

قسم الكيمياء التطبيقية، كلية العلوم، إدلب

المُلْخَصُ:

حضرَ في هذا البحث ست عينات من حفاز أكسيد الكوبالت بطريقة التكليس الحراري عند $pH = 9.5$ ، ثم جُففت العينات عند الدرجة 120°C وُكُلِّست العينات المُحضرَة عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$.

حددت الأطوار البلورية المتشكلة في العينات المُكلسة عند درجة الحرارة 500°C من تحليل أطيف انعراج الأشعة السينية XRD، إذ أظهرت الأطيف وجود الطور Co_3O_4 ، كما أظهرت أطيف الأشعة تحت الحمراء IR حزماً مميزة للحركات الاهتزازية للرابطة ($\text{Co}-\text{O}$). وبينت أطيف FTIR للبيريدين الممتر على العينات المُكلسة عند الدرجة 500°C وجود مراكز لويس وبراؤنشتيد الحامضية.

حدّدت خصائص البنية النسيجية لجميع العينات بتحليل بيانات امتراز النتروجين عند الدرجة 77°K ، إذ أبدت المساحة السطحية النوعية نهايات عظمى عند درجة 500°C ، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت النقي وعينات أكسيد الكوبالت الحاوية على $5\text{wt}\%$ و $3\text{wt}\%$ من كبريتات الأمونيوم وعند الدرجة 400°C ، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت الحاوية على $1\text{wt}\%$ من كبريتات الأمونيوم، كما بينت حسابات نصف قطر المسام الوسطى a أنَّ العينات تحوي مساماً انتقالية من النوع (ميزو).

الكلمات المفتاحية:

ترسيب مشترك، الحموضة، أكسيد الكوبالت (Co_3O_4)، الامتاز، انعراج الأشعة السينية (XRD)، الأشعة تحت الحمراء (IR).

Study Of the Textural of Cobalt Oxide Catalyst (Co_3O_4)

Fatima Mahmoud, Dr. Mudar Al Okleh, Dr. Hani Zidane

Idlib University, Faculty of Science, Department of Chemistry

Abstract:

Six samples of cobalt oxide catalyst were prepared in this paper by thermal calcination method at $\text{pH} = 9.5$, then the samples were dried at 120°C and the prepared samples were calcined at $400, 500, 600^\circ\text{C}$.

The crystal phases formed in calcined samples at 500°C were determined by XRD diffraction spectra, where the spectra showed the presence of the Co_3O_4 phase and the IR infrared spectra showed characteristic beams of the vibrational motions of the bond (Co -O). FTIR spectra for pyridine adsorbed on calcined samples at 500°C showed the presence of Lewis and Brownstead acid centers.

The properties of the textural of all samples were determined by analyzing nitrogen adsorption data at 77°K , where the specific surface area showed maximum ends at 500°C for pure cobalt oxide samples and cobalt oxide samples containing 3 wt% and 5 wt% ammonium sulfate and at 400°C for cobalt oxide samples containing 1 wt% ammonium sulfate, and calculations of the middle pore radius showed that the samples contained transition pores of the type (meso).

Keywords:

Co-sedimentation, acidity, cobalt oxide (Co_3O_4), adsorption, X-ray diffraction (XRD), infrared. (IR).

1-المقدمة**Introduction**

يؤثر التحفيز في العلوم الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية، إذ أصبح على مر السنين أحد أهم المجالات في الكيمياء، وتشتمل حوالي 85-90% من العمليات الصناعية على خطوة تحفيزية واحدة على الأقل [1]. تم تقديم مصطلح التحفيز (Katalys) من بيرزيليوس في عام 1835، إذ عُرفَ الحفاز بأنَّه المادة التي تزيد من معدل التفاعل دون حدوث تغير في طاقة جيبس القياسية للتفاعل، ثمَّ عُرفَ الحفاز بأنَّه المادة القادرة على تسريع التفاعل الكيميائي أو خفض درجة الحرارة أو الضغط اللازمين لبدء التفاعل دون أن يستهلك الحفاز نفسه أثناء التفاعل، إذ إنَّه في أثناء التفاعل الكيميائي تُكسر الروابط بين الذرات في الجزيئات ويعاد ترتيبها، ما يؤدي إلى إعادة دمج الذرات في جزيئات جديدة [2]، وتجعل المحفزات هذه العملية أكثر كفاءة من خلال خفض طاقة التشتيت التي هي حاجز الطاقة الذي يجب التغلب عليه لحدوث تفاعل كيميائي، كما تسهل المحفزات على الذرات كسر روابط كيميائية وتكوينها لإنجذاب تركيبات ومواد جديدة [3]. وتتمتع المحفزات بخاصية الانتقائية، التي يمكنها من خلالها توجيه التفاعل لزيادة كمية المنتج المطلوب وتقليل كمية المنتجات الثانوية غير المرغوب فيها [2].

يُعدُّ مُحفز أكسيد الكوبالت بديلاً جذاباً للمعادن النبيلة نظراً لنشاطه العالمي وصفاته المميزة وتطبيقاته العديدة [4]، إذ إنَّه في عام 2015 أدخل Yimin وزملاؤه [5] أيون الكبريتات إلى حفاز $\text{Co}/\text{AL}_2\text{O}_3$ مع تحمل 20% بالوزن من Co_3O_4 عن طريق تشيربه بكبريتات الأمونيوم، درسوا تأثير إضافة الكبريتات على الخواص التركيبية والإلكترونية لمحفز $\text{Co}/\text{AL}_2\text{O}_3$ وربطه بالأداء التحفيزي في نزع هيدروجين البروبان، وتوصلوا إلى أنَّ أنواع الكبريتات المتولدة تعمل على تحسين التشتت والحموضة والخواص الإلكترونية لأنواع الكوبالت، إذ يعمل تأثير التشتت على تقييد تجميع أكسيد الكوبالت واحتلال أنواع ثاني أكسيد الكربون المعدنية، من ثم تثبيط

تفاعل التكسير، وفي الوقت نفسه فإن التأثير الإلكتروني يسهل تنشيط رابطة C-H وإنفالها ما يؤدي إلى حدوث ذلك بشكل ملحوظ، إذ يعد نزع الهيدروجين التحفيزي للبروبان طريقة ممتازة لتحويل البروبان الأرخص والمتوفر إلى بروبيلين ذي قيمة مضافة عالية، كما وضح Yimin وزملاؤه بدراسات سابقة أن إدخال الكبريتات إلى المحفزات القائمة على النيكل والحديد يشطّب بشكل كبير تفاعل التكسير ويحسن انتقائية الألكينات في نزع هيدروجين الألkan.

في عام 2019 حضر Guo وزملاؤه [6] حفاز أكسيد الكوبالت باستعمال بعض المعادن مثل الكوبالت والنحاس والمنغنيز والنيكل، من البطاريات المستهلكة للكوبالت - الليثيوم المتأين، وتحقق من الأداء التحفيزي لحفاز أكسيد الكوبالت في تفاعل أكسدة التولوين، إذ أشارت نتائج التوصيف إلى أنّ الحفاز يمتلك مساحة سطحية كبيرة، ومساماً متوسطة وفيرة، وقابلية احتزال أفضل عند درجات حرارة منخفضة، كما أشار Guo إلى أنّ إدخال الليثيوم في أكسيد الكوبالت النقي يمكن أن يشطّب النشاط التحفيزي لحفاز أكسيد الكوبالت، كما وجدou Iliopoulou أنّ إدخال النحاس أو المنغنيز في أكسيد الكوبالت يُحسن الأداء التحفيزي لتحويل التولوين إلى البنز الدهيد الذي هو المنتج الثانوي الرئيس المشتق في أشاء أكسدة التولوين. حضر في هذا البحث حفاز أكسيد الكوبالت وتعديل الحمضية السطحية له بإضافة كبريتات الأمونيوم بنسب 1%wt, 3 %wt, 5 %wt ودراسة البنية النسيجية للحفاز المُحضر [7].

Experimental Section

2. القسم العملي

Apparatus and Tools

1.2- الأجهزة والأدوات

ميزان تحليلي حساس بدقة $0.001 \pm$ g من شركة (DENSI , Turkey) ، مقياس درجة الحموضة pH رقمي من شركة (Wincom , Taiwan) دقته 0.01 ، جهاز حيود الأشعة السينية من شركة (Bruker D₈ advance) مع إشعاع Cu K α ومرشح من النيكل، (المانيا)، مقياس تساوي درجة حرارة الامترال - الامتصاص ل N_2 عند الدرجة 77°K ، باستعمال جهاز تحليل مساحة السطح / المسامية للنتروجين أدوات مخبرية زجاجية مختلفة، خلاط (Micromeritics , USA) Tristar II-3020

مغناطيسي من شركة (Thermomac USA)، قمع بوخر، مرشحات ميكروئية دقتها $0.45\mu\text{m}$ ، فرن تجفيف من شركة (Memmert , Germany)، مرمرة من شركة (Nicolet FTIR 6700-Wattlam) ، جهاز IR طراز (Carbolite , Germany) إنتاج شركة Thermomac صُنع في USA.

Chemical Materials

2.2- المواد الكيميائية

نترات الكوبالت المائية ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) نقاوته (97%wt) (CAS:10141-05-6)، محلول الأمونيا النقي (NH_4OH) ذو التركيز (24%wt) ، CAS:127-09-3، خلات الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) CAS:1336-21-6، CAS:75-75-8، نظامي بوتيل أمين ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) أسيتونترييل (CAS:75-05-8) ، بيريدين (CAS:110-86-1) ، كبريتات الأمونيوم (NH_4SO_4) 64-9، جميع المواد المستعملة في البحث من نقاوته (21%wt) (CAS:7783-20-2) شركة (Merck).

Experimental Work

3. العمل التجاري

Catalyst Preparation

1.3- تحضير الحفاز

1.3.1- تحضير محلول نترات الكوبالت Solution

وزن 32 g من نترات الكوبالت المائية بدقة، وخلط في أقل كمية ممكنة من الماء منزوع الشوارد وبعد التأكد من تمام الانحلال قيس pH محلول فوجد أن $\text{pH}=3.5$.

1.3.2- تحضير هلام هيدروكسيد الكوبالت

Preparation of Cobalt Hydroxide Gel

حضرت ثلاثة عينات من أكسيد الكوبالت عن طريق إضافة محلول نترات الكوبالت المائية، وضبط قيمة pH محلول عند القيمة 9.5 وذلك بإضافة محلول

الأمونيا ذي التركيز 24%wt قطرة قطرة مع التحريك المستمر باستعمال خلاط مغناطيسي لمدة 4 hrs لضبط قيم ال pH عند 9.5 ، ثم يترك الهلام ليمرق لمدة 12 hrs، ثم نضيف وزن 1 gr من خلات الأمونيوم $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ذي التركيز (50%wt) إلى الهلام لضمان الترسيب الجيد، وغسل الراسب بالماء منزوع الشوارد للتخلص من شوارد النترات غير المتفاعلة، بعدها يُجفف الراسب عند الدرجة 120°C حتى ثبات الوزن، ثم يُهرش الراسب وينقسم إلى ثلاثة كميات متساوية رُمز لها Co400, Co500, Co600 الإغلاق.[8]

3-1.3 تحضير عينات الكوبالت المكبرة samples

حضرت ثلاثة عينات من هلام هيدروكسيد الكوبالت كما في الطريقة السابقة، وبعد التخلص من شوارد النترات غير متفاعلة عن طريق غسل الراسب بالماء منزوع الشوارد، أضيفت كميات مناسبة من كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ إلى الهلام المائي المُحضر بالنسبة إلى SO_4^{2-} : 5wt% SO_4^{2-} ، 3، 1، على التوالي مع التحريك القوي وذلك باستعمال خلاط مغناطيسي لمدة 4 hrs، ثم تُترك العينات 12 hrs. ثم تُجفف عند الدرجة 120°C وذلك حتى ثبات الوزن، ثم هُرشت الرواسب بعد التجفيف وتحفظ بزجاجة مصنفة مُحكمة الإغلاق، رُمزت العينات حسب نسبة الكبريتات على النحو التالي: Co S1 500, Co S3 500, Co S5 500 على التوالي.

4-1.3 المعالجة الحرارية

وزّنا كميات محددة وقدرها 4 g من العينات المُحضرّة ووضعناها في جفّنات خزفية موزونة بدقة 0.1 mg، ثم كُلّسّت بمرمرة تكليس (Carbolite) عند درجات الحرارة 400, 500, 600°C، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت النقي وعند درجة الحرارة 500°C، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت المعدلة بكميات الأمونيوم، وبمعدل تسخين (10°C/min)، وبعد بلوغ درجة الحرارة المطلوبة، استمر التكليس لمدة 4 hrs، بعد

انتهاء التكليس أخرجت الجفنات، وتركت لتبرد حتى الدرجة العادمة، ثم وزنت العينات وحفظت في زجاجات مصنفة محكمة الإغلاق [8].

Procedures and Measurements

2.3 - الإجراءات والقياسات

XRD Analysis

2.3-1. التحليل باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية

سحب طيف انعراج الأشعة السينية لجميع العينات المكملة باستعمال جهاز من نوع Bruker D8 advance مع إشعاع $\text{Cu K}\alpha$ عند طول الموجة $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ومرشح من النikel، وتواتر KV 30 وشدة تيار 30 mA. ومسحت زاوية الانعراج 2θ في المجال الحراري $0-80^\circ\text{C}$ ، ثم قورنت قيم 2θ لقمن العينات مع البطاقات الدولية لمعرفة الأطوار البلورية المتشكلة [9].

IR Analysis

2.3-2. التحليل باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء IR

سحب طيف الأشعة تحت الحمراء IR لجميع العينات المكملة، ثم حددت المجموعات الوظيفية السطحية لمعرفة طبيعة الروابط المتشكلة، إذ استعملت أطيفات الأشعة تحت الحمراء IR لتحديد المجموعات الوظيفية السطحية، ولمعرفة طبيعة الروابط المتشكلة في جميع العينات المحضر والمجففة عند 120°C ، والمكملة عند درجات الحرارة 400°C , 500°C , 600°C ، إذ يمكن أن تُعطي أطيفات IR بعض المعلومات عن المجموعات الوظيفية المحتللة والموجودة على السطح [10].

2.3-3- تحديد كمية المراكز الحامضية وقوتها

Determine the amount and Strength of Acidic Centers

حددت المراكز الحامضية السطحية بالمعايرة الكمونية، إذ توضع كمية قدرها (0.2gr) من الأكسيد المكمل عند الدرجة 120°C لمدة 24 hrs في 20 ml أسيتونترييل ويرتكز لمنتهي 3 hrs، بعدها يُعاد المعلق بمحلول نظامي بوتيل أمين تركيزه 0.005M والمحضر بالأسيد المكمل بمعدل تدفق 0.1ml/min، وتنقاس تغيرات كمون المسري بمقاييس pH-mV رقمي باستعمال مسري كالوميل قياسي، إذ تُحدد الحامضية

السطحية الكلية من بلوغ الهضبة (Plateau) بوحدة mmol/g ، وتحدد قوة المراكز الحامضية السطحية من أول قراءة للكمون [11].

- تحديد البنية النسيجية Determination of Textural Structure

حددت البنية النسيجية بطريقة امتراز النتروجين (امتراز-م杰) عند الدرجة 77°K على نواتج التكليس باستعمال جهاز امتراز حجمي آلي، وقبل إجراء القياس فرغت العينات باستخدام محطة تفريغ خاصة من نوع Tristar II-3020 عند الضغط المخفف 10^{-4} torr، والتسخين عند الدرجة 200°C لمدة 6 hrs على الأقل من أجل نزع المواد الممتدة مسبقاً وتنظيف السطح [12].

Results and Discussion

4- النتائج والمناقشة

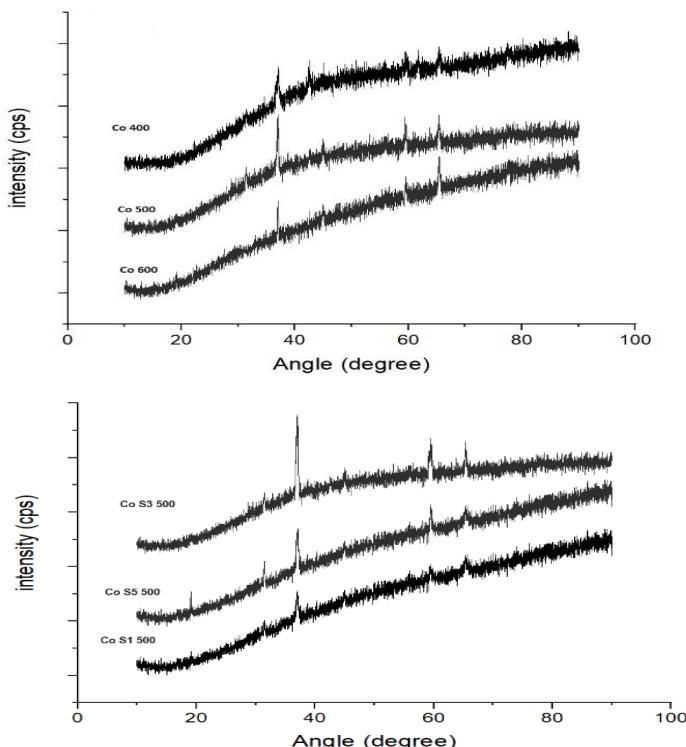
X-Ray Diffraction

4-1- طيف انعراج الأشعة السينية

مسح طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المكلسة ضمن المجال من درجات الحرارة ($0-80^{\circ}\text{C}$) كما هو موضح بالشكل (1).

يُبدي طيف XRD لعينات الكوبالت النقي المكلسة عند درجة الحرارة 500°C عدداً من القمم عند القيم 67, 36.46, 60, 33 التي تتوافق مع قرائن ميلر 210, 311, 511 من Co_3O_4 على التوالي [13]. ويلاحظ من القمم المميزة للعينة التي تظهر عند $20-46^{\circ}$ و $67-20^{\circ}$ أنها متوافقة مع نمط بلورة السبينيل المكعبية [14]. كما يلاحظ من طيف XRD اختلاف في شدة القمم إذ تكون أوضاع ما يمكن عند الدرجة 500°C ما يدل على بداية تشكيل أكسيد الكوبالت عند الدرجة 400°C ، كما يلاحظ بدء تفكك أكسيد الكوبالت عند درجة الحرارة 600°C بسبب ضعف القمم المميزة لأكسيد الكوبالت [15]. أما العينات المكبرة $\text{Co S1 500, Co S3 500, Co S5 500}$ التي تتوافق إضافة إلى هذا الطور قمماً ضعيفة والمميزة لكبريتات الكوبالت عند $20-20^{\circ}$ التي تتوافق مع قرائن ميلر (001)، ومن الجدير ذكره أن عدم ظهور قمم واضحة في منحنيات

XRD لكبريتات الكوبالت يعود إلى تفكك هذه الكبريتات عند الدرجات $<800^{\circ}\text{C}$ [16]، كما يلاحظ من القمم المميزة عند عينات الكوبالت المكبرة التي تظهر عند



[17] أنها متوافقة مع نمط بلورة السبيينيل المكعبية $2\theta \sim 46^{\circ}$ و $2\theta \sim 67^{\circ}$

A

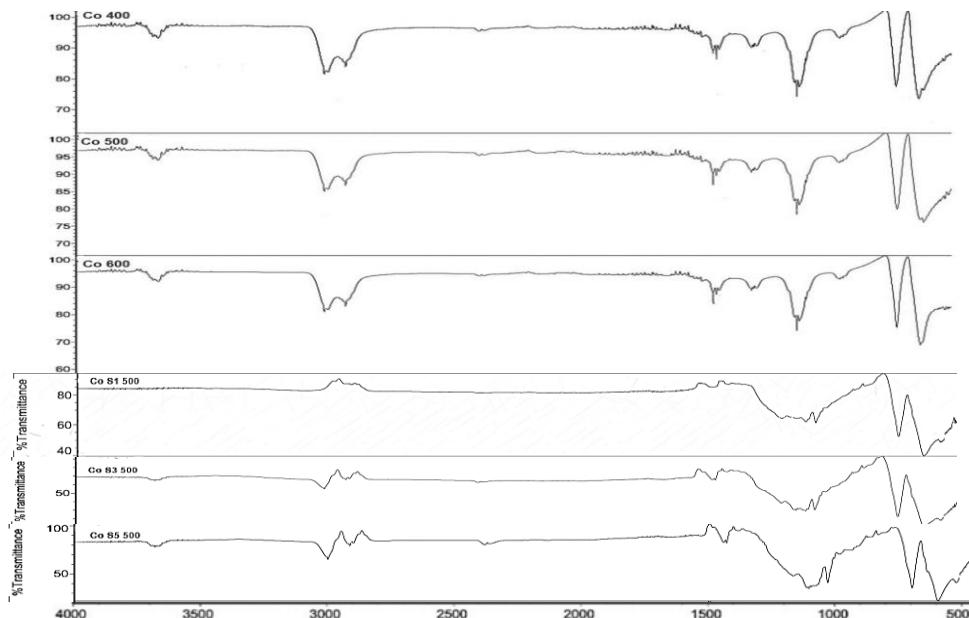
الشكل (1) يُبيّن طيف انبعاج الأشعة **B** لجميع حفّازات أكسيد الكوبالت المُحضرّة

IR Spectra Analysis

IR - تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء 4-2

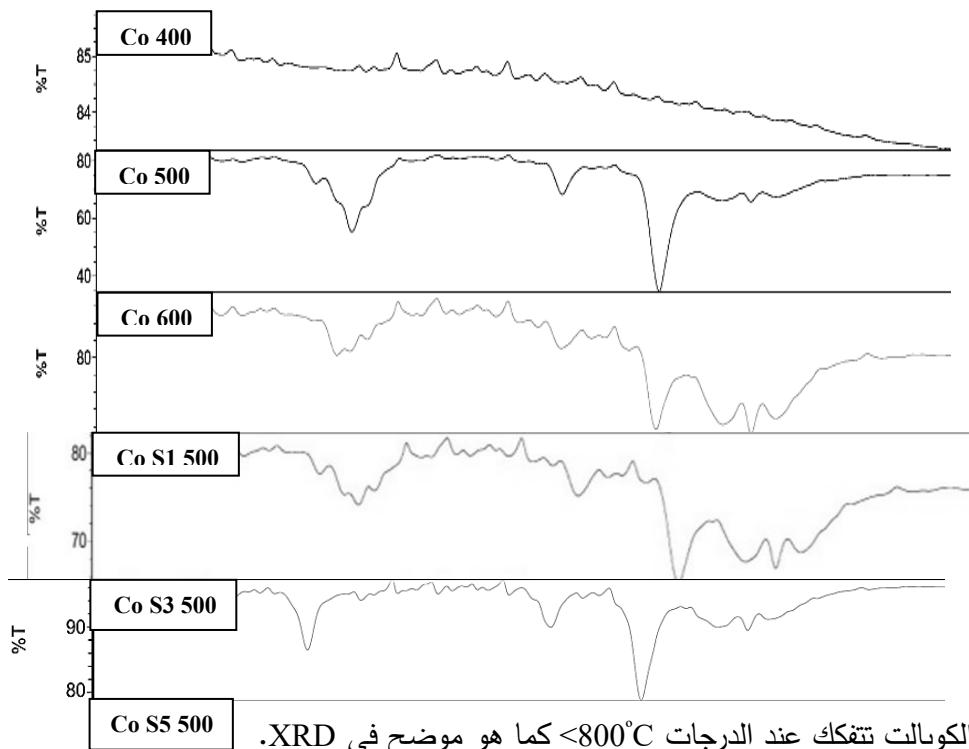
يُوضح الشكل (2) طيف IR للعينات المُكلسة Co400, Co500, Co600. ثبدي طيف IR قمة واضحة عند 569 cm^{-1} و 662 cm^{-1} تُعزى إلى اهتزاز الامتطاط للرابطة (Co-O). أيضاً يُبدي طيف IR قمماً عند 1090 cm^{-1} و 1070 cm^{-1} وهي تعود لاهتزاز الانحاء المتماثل وغير المتماثل للرابطة (Co-O) ونتيجة لهذه القمم يتبين وجود أكسيد الكوبالت Co_3O_4 [8].

إنَّ القمتين عند العدد الموجي 3660 cm^{-1} والقمة مع منكب عند العدد الموجي 2987 cm^{-1} تعود لاهتزاز امتطاط للرابطة (O-H). كما أنَّ القمة عند العدد الموجي 1400 cm^{-1} تعود لامتطاط الرابطة (Co-O-Co). و يتضح من خلاصة أطياف IR للعينات أنَّ أكسيد الكوبالت يملك بنية السبيبنيل المكعبية كما هو موضح في [10] XRD.



يُلاحظ من طيف IR لعينات أكسيد الكوبالت المُكربنة التماثل في القمم بالمقارنة مع قمم IR لعينات أكسيد الكوبالت النقي، إذ يمكن الاختلاف في شدة القمم، وتزداد شدة القمم عند إضافة الكبريتات لغاز أكسيد الكوبالت [18]، ومن الجدير

بالذكر أنَّ عدم ظهور قمة واضحة للكبريتات في طيف ال IR هو أنَّ كبريتات

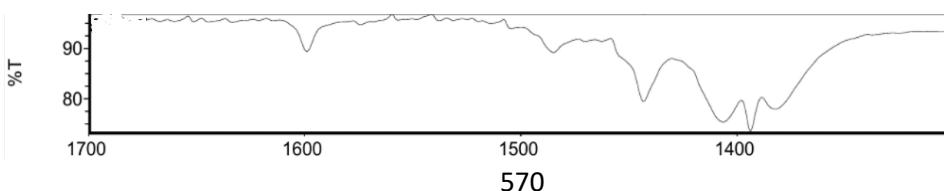


الكوبالت تتفكك عند الدرجات 800°C كما هو موضح في XRD.

الشكل (2) يمثل أطيااف IR لعينات أكسيد الكوبالت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة

3-4- تحديد نوع المراكز الحمضية Identify the Type of Acid Centers

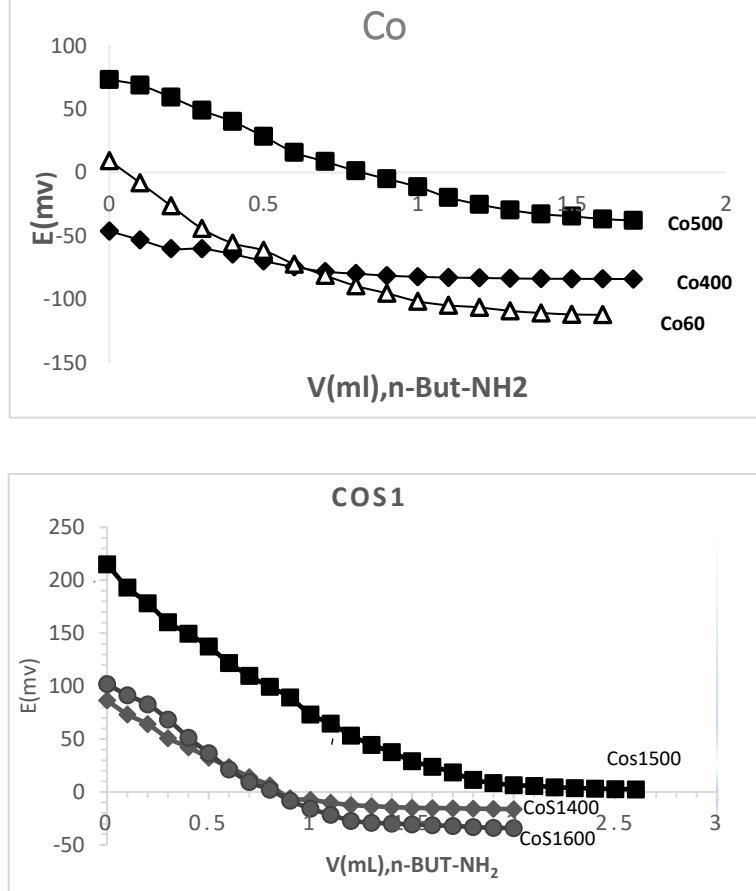
يبين الشكل (3) أطيااف FTIR للبيريدين الممتاز على نواتج المعالجة الحرارية عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$



الشكل (3) يبين أطيف FT-IR لامتازالبيريدين على عينات أكسيد الكوبالت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة

يُلاحظ وجود قمم مميزة في جميع العينات في المجال $1400-1440\text{cm}^{-1}$ والمميزة للبيريدين الممتر بروابط هيدروجينية pH ، كذلك تبدي الأطيف قممًا عند الأطوال الموجية 1438cm^{-1} و 1482cm^{-1} و 1498cm^{-1} و 1577cm^{-1} وفي المجال $1610-1626\text{cm}^{-1}$ التي تعود للبيريدين الممتر على مراكز لويس الحامضية [19] ، تُظهر أطيف العينات Co500,Co600 قمة امتصاص عند 1470cm^{-1} ناتجة عن امترازالبيريدين على مراكز براونشتاد ولويس، كما تبدي العينات قمم امتصاص واضحة عند 1490cm^{-1} تعود إلى البيريدين الممتر على مراكز لويس، ومنكب عند 1495cm^{-1} يعود إلى مراكز براونشتاد، وكذلك حزمة عند 1540cm^{-1} تعود إلى امترازالبيريدين على مراكز براونشتاد، وكذلك تُظهر حزمة امتصاص عند الطول الموجي 1638cm^{-1} ، التي تعود إلى البيريدين الممتر على مركز براونشتاد إذ تتشكل شاردة بيريدنيوم مُمترزة، كما تُبدي الأطيف قمم امتصاص ضمن المجال المحدد $(1350-1400)\text{cm}^{-1}$ ، إذ تتوافق هذه القمم مع ما وجده كُل من راجا كوبال ورفاقه، ويانغ ورفاقه، وارتيز - أسلاس ورفاقه. ونلاحظ أن الاختلاف في شدة القمم، إذ تبدي العينة Co500 نهاية عظمى بمساحة سطحية $4.837\text{m}^2/\text{g}$ ، وفيما يخص عينات أكسيد الكوبالت المكبرة تبدي العينة Co S3 500 نهاية عظمى بمساحة سطحية $125.87\text{m}^2/\text{g}$. [20]

بمقارنة جميع أطيف امترازالبيريدين نلاحظ أن شوارد الكبريتات تزيد بشكل واضح من الحمضية السطحية لحُفاز أكسيد الكوبالت وتحوله إلى صلب فائق الحموضة، كما تُلاحظ أن القمم المميزة لمراكز براونشتاد عند 1490cm^{-1} و 1540cm^{-1} و 1438cm^{-1} و 1482cm^{-1} و 1498cm^{-1} و 1577cm^{-1} في العينة Co S3 500 بينما تُلاحظ أن القمم المميزة لمراكز براونشتاد تقل في العينة Co500 .

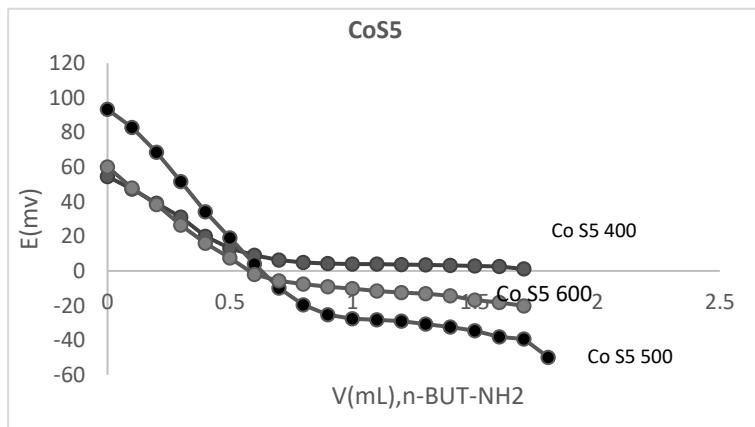


تناقص شدتها بشكل واضح وهذا يعود إلى خروج مجموعات OH السطحية ولا تبقى واضحة إلا مراكز براونشتاد التي تظهر عند 1600 cm^{-1} .

Determination of Total Acidity

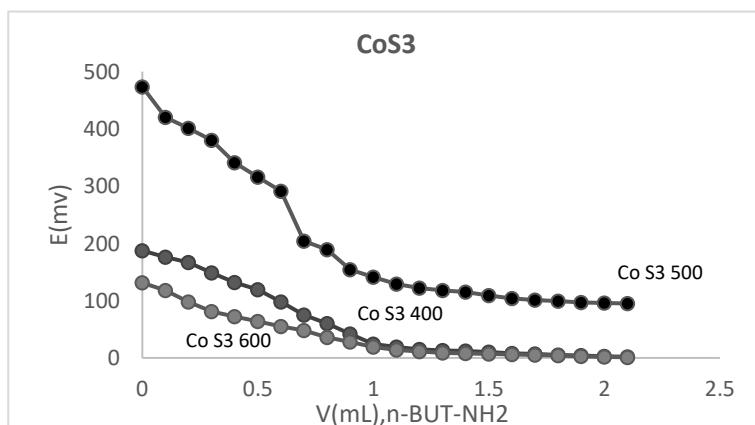
4-4- تحديد الحموضية الكلية

حددت الحموضية السطحية الكلية لجميع الحفازات المُحضرَة، كما هو مبين بالشكل (4) والذي يُظهر منحنيات المعايرة الكمونية.



الشكل (4) يُبيّن منحنيات المعايير الكمونية باستعمال نــ بوتيل أمين في الأسيتونترييل للحفازات المحضرّة عند مختلف درجات المعالجة الحراريّة.

يُبيّن الشكل (4) منحنيات المعايير الكمونية، ويبيّن الجدول (1) نتائج تحديد الحمضية الكُلية لجميع عينات أكسيد الكوبالت المحضرّة، إذ يتضح من قيم E_i الموضحة في العمود 3 من الجدول (1) أنّ حفاز الكوبالت Co400 ذو مراكز حمضية



ضعيفة نسبياً إذ تكون قيم E_i (mv) -53.2 ، بينما يُلاحظ أنّ الحفاز Co600 و Co500 ذو مراكز حمضية قوية لأنّ E_i تترواح بين $4.4 \leq E_i \leq 91$ mv.

ويُلاحظ أنَّ الحفازات $\text{Co S1 500, Co S3 500, Co S5 500}$ المعالجة حرارياً عند درجة الحرارة 500°C ذات مراكز حمضية قوية جداً (فانقة الموضة)، إذ تكون قيم $E > 100\text{ (mv)}$ و العينات المعالجة عند درجات الحرارة 400°C ، 600°C ، 400°C ، 600°C تمتلك مراكز حمضية قوية جداً بالنسبة لحفاز Co S3 أما عينات حفاز Co S5 المعالجة عند درجات الحرارة نفسها فتمتلك مراكز حمضية قوية إذ $E_i \leq 91\text{ (mv)}$ ، $4 \leq E_i \leq 91$ ، ويتبين من الشكل (4) أنَّ جميع المنحنيات تبدي هضبة واضحة تُمكِّن من حساب كمية الحمضية الكلية والمبنية في العمود 4 من الجدول (1) بواحدة mmol/g [11].

الجدول (1): يبيّن نتائج حمضية عينات أكسيد الكوبالت المُحضرَة والمُعايرة كمونياً بالمعايرة بنظامي بوتيل أمين في محل الأسيتونتريل

| كمية المراكز الحامضية (mmol/g) | $E(\text{mv})$ | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ | العينات |
|---|----------------|---------------------------------------|------------------|
| 0.020 | -49.2 | 2.198 | Co 400 |
| 0.035 | 73.2 | 4.419 | Co 500 |
| 0.025 | 9.3 | 3.334 | Co 600 |
| 0.064 | 86.5 | 0.794 | Co S1 400 |
| 0.088 | 215.1 | 0.413 | Co S1 500 |
| 0.068 | 102 | 0.183 | Co S1 600 |
| 0.065 | 187.3 | 46.489 | Co S3 400 |
| 0.085 | 473.4 | 124.50 | Co S3 500 |
| 0.060 | 131.2 | 71.288 | Co S3 600 |
| 0.052 | 54.5 | 12.297 | Co S5 400 |
| 0.059 | 93.3 | 35.509 | Co S5 500 |
| 0.055 | 60.1 | 23.99 | Co S5 600 |

إنَّ تفُّصُّ القيم الموضحة في الجدول (1) يوضح النقاط الرئيسية الآتية:

- 1 - يُلاحظ أنَّ الحمضية تزداد بشكل واضح عند رفع درجة المعالجة الحرارية إلى الدرجة 500°C وتتناقص عند رفع درجة المعالجة الحرارية إلى الدرجة 600°C .

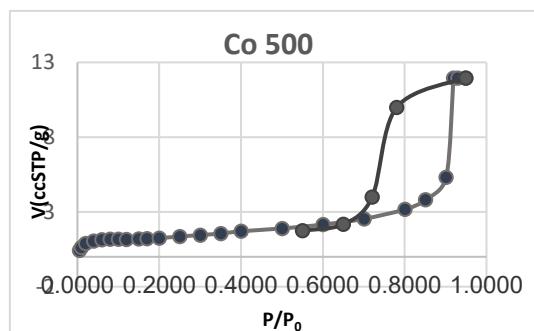
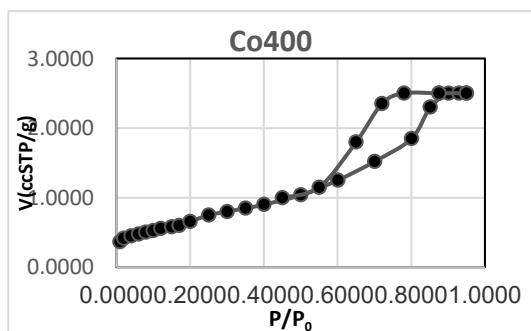
2 - يلاحظ أن الحمضية تزداد بزيادة المساحة السطحية النوعية.

3 - يلاحظ أن الحمضية السطحية تزداد بزيادة نسبة الكبريتات.

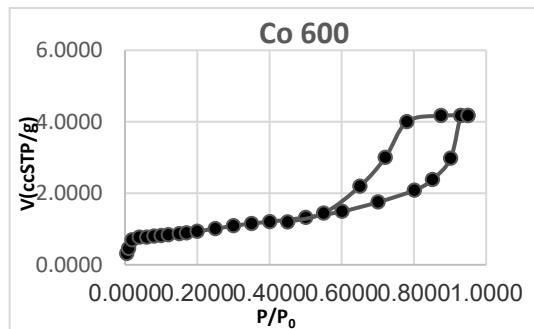
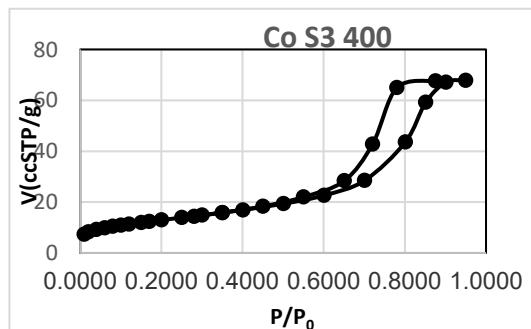
Isotropic Adsorption Curves

4-5- منحنيات الامتاز متساوية الدرجة

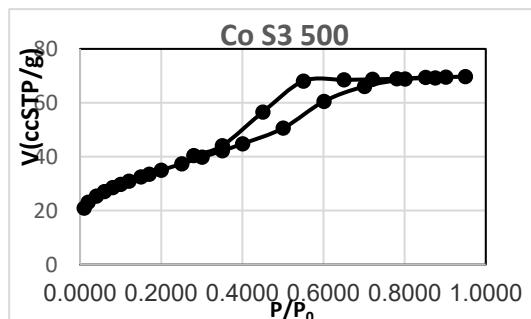
أُجري امتراز النتروجين عند الدرجة 77°K على العينات المحضررة من أكسيد الكوبالت والمعالجة حرارياً عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$ وذلك من الضغط



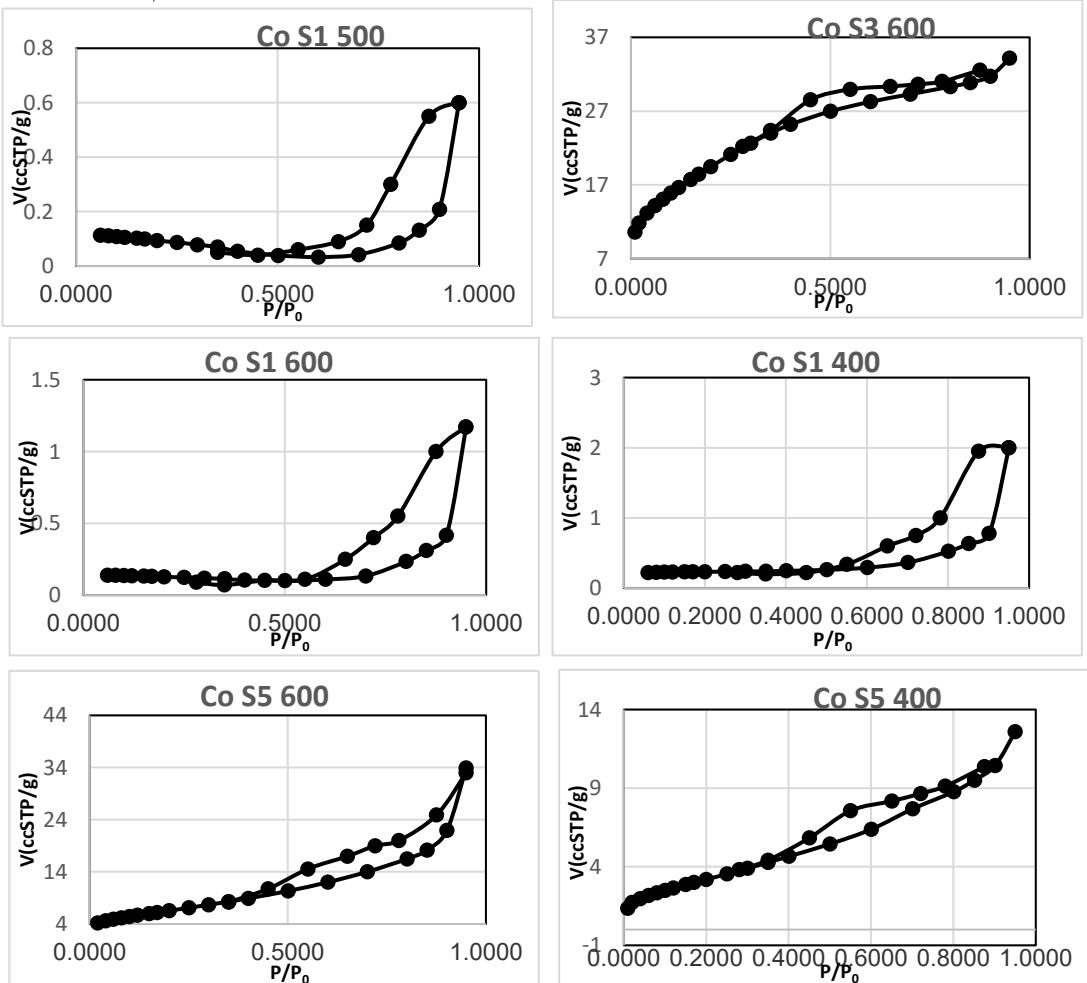
النسبة 0.005 حتى 0.950 من أجل فرع



المح
عند
قياسية
النسيجية



الامتراز ، ثم يتبع فرع
حتى انغلاق
الأنسوطة التخلفية .
يُعد امتراز النتروجين
الدرجة 77°K مادًّا
لتحديد خواص البنية



المحضره وأهمها

السطحية

والبنية المسامية

لأن غاز

غازاً خاماً

ضغطًا إشباعياً

للحفازات

المساحة

النوعية

ويعد ذلك

النتروجين يُعد

ويمتلك

مرتفعاً نسبياً ولا يدخل في تأثيرات خاصة مع سطح الصلب، ولا يتطلب امتيازه على سطح الصلب توجهاً محدداً [22].

الشكل (5) يبيّن نماذج لمنحنى امترار النتروجين عند الدرجة K 77° لجميع عينات أكسيد الكوبالت المُحضر

يبين الشكل (5) أنَّ منحنى امترار لعينات من النموذج (IV) وفقاً لتصنيف سينغ ورفاقه مع وجود أنشوطة تخلفية من النمط A يدلُّ شكلها على وجود مسام متنوعة الأشكال، تتغلق الأنشوطة عند الضغوط النسبية ≥ 0.45 ويزداد تضيق الأنشوطة وانغلاقها بازدياد درجة المعالجة الحرارية ليصبح عند ≥ 0.72 للعينات. إنَّ ظهور الأنشوطة التخلفية يعني حدوث تكافُّف شعري للنتروجين في المسام الانتقالية [23] (2-50nm).

4-6- تحديد المساحة السطحية النوعية

Determine Specific Surface Area

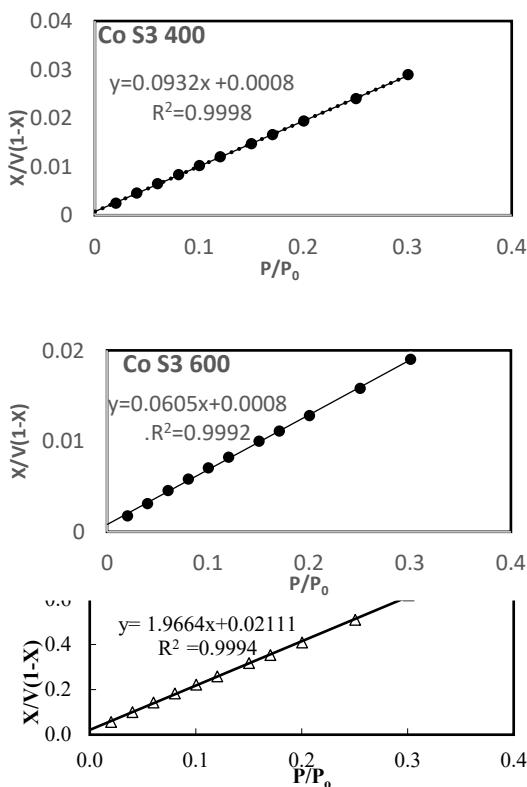
حُللت بيانات امترار النتروجين على الحفّازات المحضرّة لإيجاد قيم المساحة السطحية النوعية باستعمال طرائق BET، ورسومات a_s . وأظهرت رسومات BET الخطية [24] وفقاً للعلاقة الآتية:

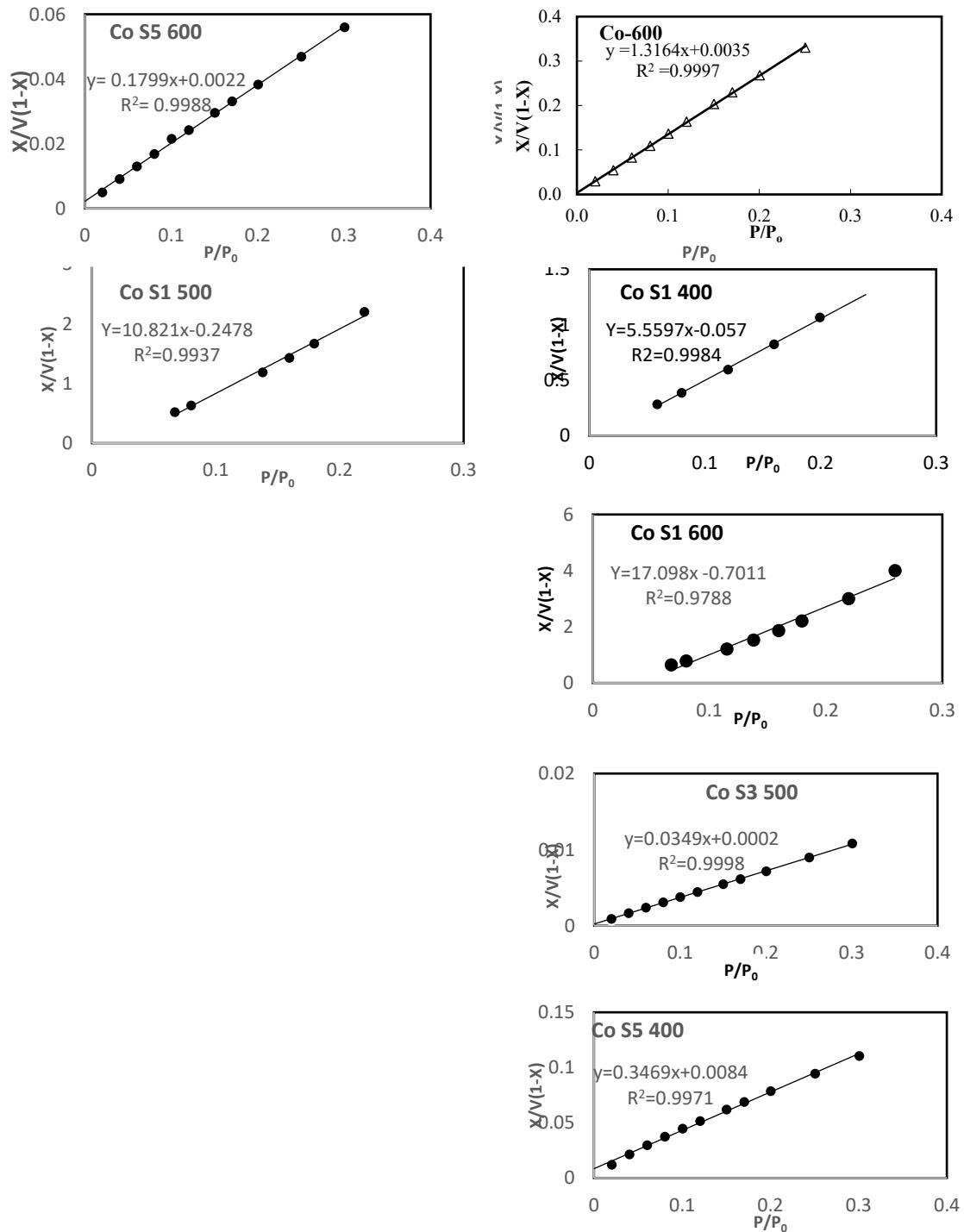
$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) x \quad (1)$$

أي رسم $x/V(1-x) = P/P_0$ بدلالة $x = P/P_0$ ، إنَّ العلاقة خطية في مجال الضغط النسبي (0.02-0.30) من أجل جميع العينات المعالجة عند درجات الحرارة 400, 500, 600°C، إذ تمثل x الضغط النسبي P/P_0 و V حجم الغاز الممترز و V_m سعة الطبقة الأحادية بواحدة $ccSTP/g$ و C ثابت BET، ويبيّن الشكل (4) نموذجاً لرسومات BET الخطية للعينات المدروسة، وبمعامل ارتباط $R^2 \geq 0.9990$. ومن ميل الخطوط المستقيمة $C = (C-1)/V_m \cdot C$ ، وتقاطعها مع المحور $x/V(1-x) = 1/V_m \cdot C$ ، يمكن حساب سعة الطبقة الأحادية V_m بواحدة $ccSTP/g$ و C_{BET} الذي يعكس مدى تأثير المتبادل ماز/ممتر، وتحسب المساحة السطحية النوعية S_{BET} من العلاقة الآتية:

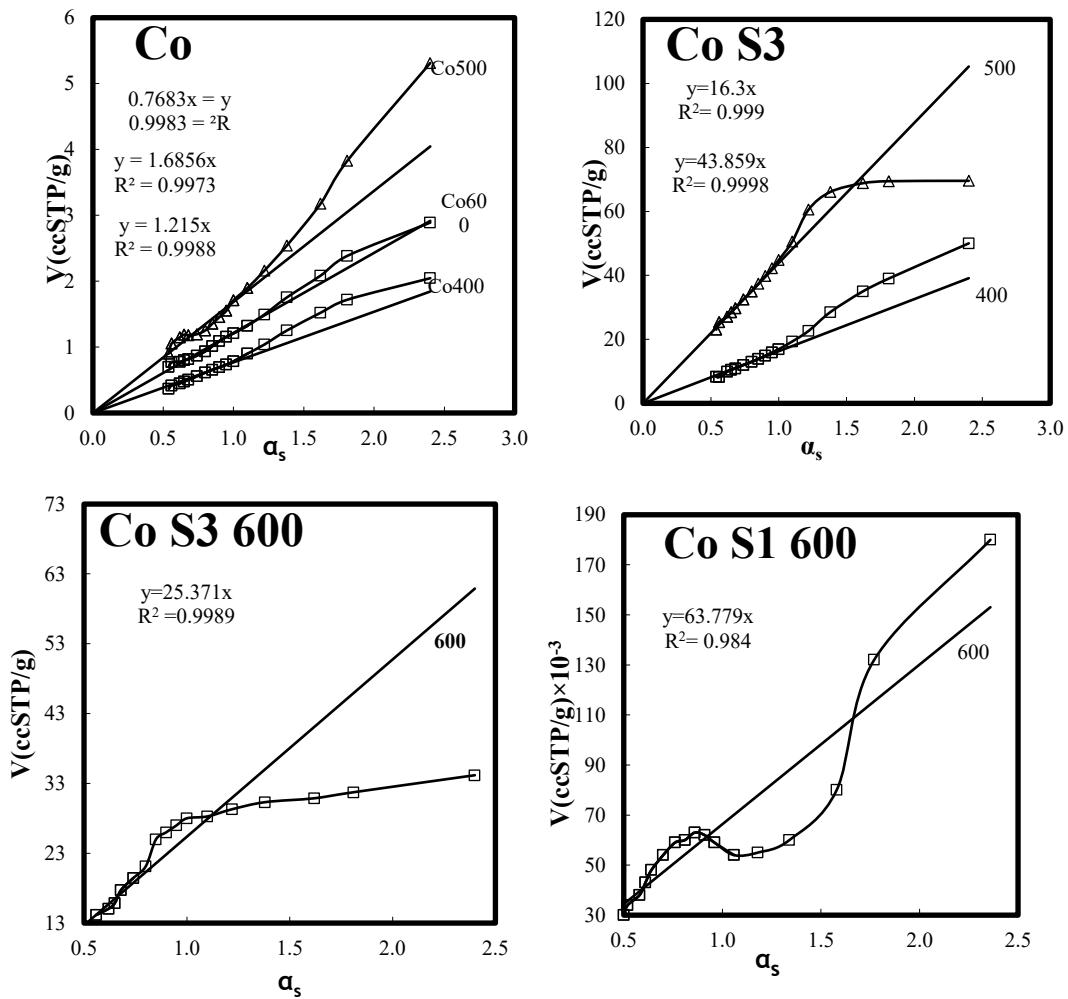
$$S(BET) = V_m \cdot A_m \cdot L \cdot 10^{-20} / 22414 = 4.37 \cdot V_m \quad (2)$$

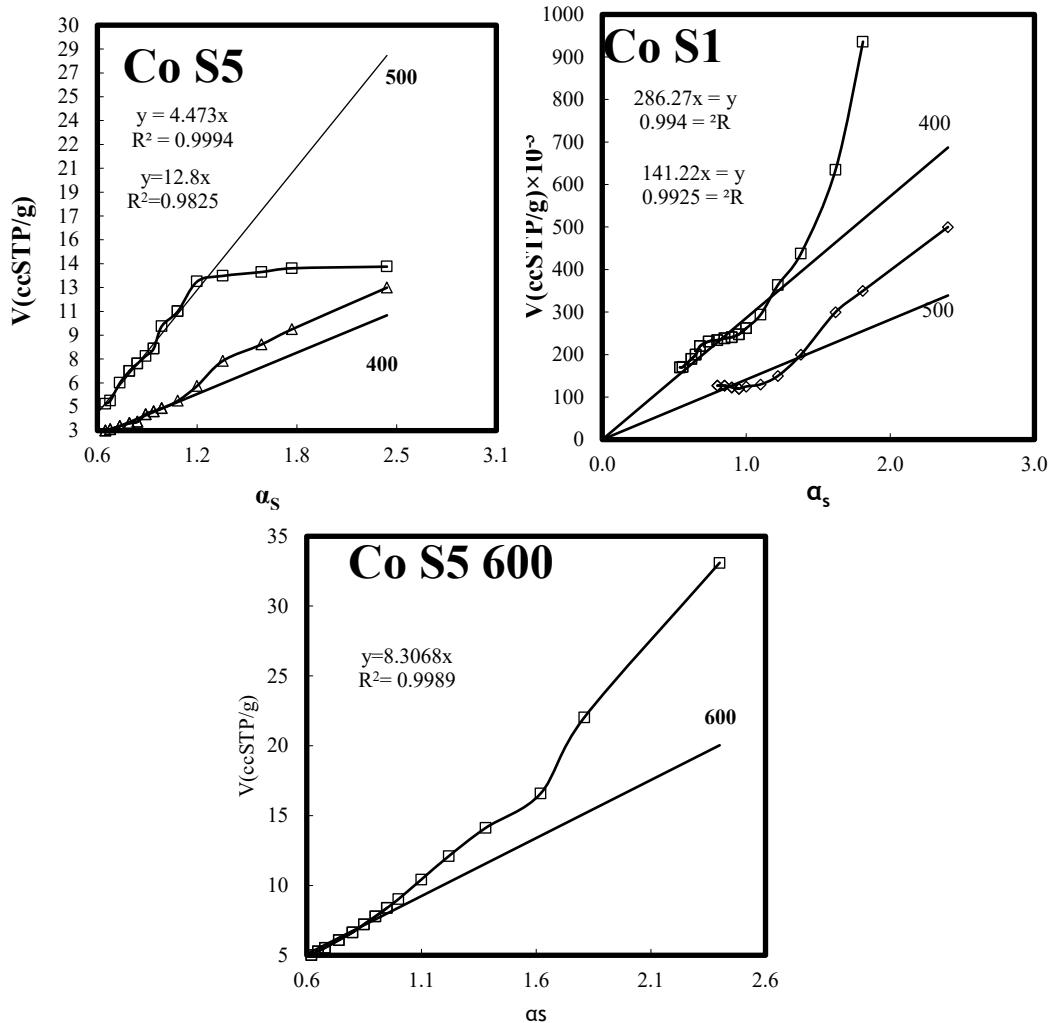
إذ تقدر V_m بواحدة ccSTP/g وتمثل cc 22414 cc الحجم المولى للغاز في الشروط النظامية.





الشكل (6) يُبيّن رسومات BET الخطية لجميع العينات المُحضرّة





الشكل (7) يبيّن منحنيات $V - \alpha_s$ لامتزاز التتروجين عند الدرجة 77° لجميع العينات المحضرّة

يبيّن الشكل (7) منحنيات $V - \alpha_s$ لجميع العينات المحضرّة، إذ إنّ طريقة $V - \alpha_s$ تعتمد على رسم V بدلالة α_s ، فينّت خط مستقيم ميله d_v/d_α وبضربيه بالثابت المناسب وفق العلاقة (3) نحصل على السطح النوعي S_α بواحدة m^2/g .

$$S_\alpha(\text{m}^2/\text{g}) = 2.87 \frac{d_v}{d_\alpha} \quad (3)$$

تمتاز طريقة $V-\alpha_S$ بكشف نوعية المسامية في العينة المدروسة من ملاحظة الانحراف عن الخطية في رسومات $V-\alpha_S$ ، إذ أبدت منحنيات عينات الكوبالت النقي المكملة عند درجات الحرارة $^{\circ}C$ 400, 500, 600، الموضحة في الشكل (7)، انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى ما يوضح أنَّ المسامية فيها من النوع ميزو. ويُلاحظ من قيم المساحات السطحية النوعية المحسوبة بالطريقتين BET و α_S في الجدول (2) التطابق التام بين S_{BET} وهذا يدل على الاختيار المناسب للعينات الشاهدة وكذلك على التكافؤ التام بينها في حالة الحفازات ذات المسام الانتقالية.

كما توضح هذه القيم أنَّ المساحة السطحية النوعية تتأثر بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، إذ يلاحظ أنَّ قيم المساحة السطحية النوعية تُبدي قيمة عُظمى (4.837 m^2/g) عند درجة حرارة التكليس $500^{\circ}C$ ، وتتناقص بالتدريج مع ارتفاع درجة المعالجة الحرارية، ويلاحظ انخفاض في المساحة السطحية النوعية عند الدرجة $600^{\circ}C$ ، إذ يُعزى انخفاض المساحة السطحية النوعية عند رفع درجة حرارة المعالجة إلى $600^{\circ}C$ بالنسبة لحفازات أكسيد الكوبالت إلى ازدياد التبلد الحراري والتبلور [25]. كما يُلاحظ من تطابق قيم S_{BET} و α_S أنَّ الطريقتين متكافئتان ويمكن استعمالها بدقة لتحديد المساحة السطحية النوعية من بيانات امتزاز النتروجين عندما تكون المواد المازة ذات مسامية انتقالية ودقيقة [26]. وفيما يخص عينات أكسيد الكوبالت المكبرتة، فإنَّ العينات $CoS1400, CoS1500, CoS1600, CoS3500$ حسب رسومات $V-\alpha_S$ تُبدي انحرافاً طفيفاً نحو الأعلى ثم انحرافاً نحو الأسفل، ما يعني وجود مسام شقية أو ثقوب أو مسام انتقالية أو دقيقة في عينات الكوبالت المكبرتة ، أما باقي العينات $CoS3400, CoS3600, CoS5400, CoS5600$ فتُبدي انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى، ما يتضح فيها أنَّ المسامية من النوع ميزو، أما العينة $CoS5500$ فتُبدي انحرافاً باتجاه الأسفل ما يدل على وجود مسام دقيقة، وفيما يخص قيم المساحات السطحية يتضح أنَّ قيمة المساحة السطحية لحفاز CoS_1 المُعالج عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}C$ تتأثر بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، ويُلاحظ انخفاض في المساحة السطحية عند الدرجة $600^{\circ}C$. تُبدي قيم S

للحفازات $\text{CoS}3$ و $\text{CoS}5$ قياماً عظيماً للمساحة السطحية عند الدرجة 500°C . ويعود التناقص في المساحة السطحية النوعية عند الدرجة 600°C إلى ازدياد التبلد الحراري والتبلور، كما يلاحظ أن المساحة السطحية النوعية للعينة $\text{Co S}3$ تُبدي قيمة عظيماً عند درجة حرارة التكليس 500°C 500°C وهي $125.87 \text{ m}^2/\text{g}$ [27].

Determine Porosity

7-4- تحديد المسامية

حددت البنية النسيجية لحفاز أكسيد الكوبالت النقي والمُعالج بالكربونات بنسب مختلفة، إذ حُددت الحمضية السطحية الكلية وُحدّد حجم المسام الانتقائية من العلاقة:

$$V_{\text{meso}}(\text{ml/g}) = V_p - V_{0.1} \quad (4)$$

$$V_p = V(\text{gas}) \times 1.547 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (5)$$

إن V_p تُعبر عن الحجم الممتر عند الضغط النسبي 0.95 مضروباً بالثابت 1.547×10^{-3} ، وذلك على أن جميع المسام تكون قد امتلأت تماماً عند هذا الضغط النسبي بالمادة الممترزة بشكلها السائل، أما $V_{0.1}$ فُعبر عن الحجم الممتر عند الضغط النسبي 0.1، كما حُددت أنساف قطر المسام المتوسطة r_a للعينات المكلسة عند درجات الحرارة $400, 500, 600^\circ\text{C}$ بواسطة العلاقة:

$$r_a(\text{nm}) = 2000 V_p / S_{\text{BET}} \quad (6)$$

يُبيّن العمود 5 من الجدول (2) قيم حجم المسام الكلي V_p للحفازات المحضرّة والمحسوّبة من الحجم الممتر عند الضغط النسبي 0.95 والمحوّل إلى شكله السائل، وترداد قيم V_p لعينات أكسيد الكوبالت النقي وعينات $\text{Co S}3, \text{Co S}5$ عند المعالجة الحرارية عند الدرجة 500°C وذلك بسبب خروج الماء الممتر كيميائياً وتحوّل العلامات الهيدروكسيلية إلى أكسيد هيدروكسيد أو أكسيد، ما يؤدي إلى انفتاح المسام، ويتناقص حجم المسام الكلي بالنسبة لجميع عينات أكسيد الكوبالت المحضرّة عند

رفع درجات الحرارة إلى الدرجة 600°C ، وتزداد ازياداً طفيفاً بالنسبة للحفاز CoS_5 .

تزداد أنصاف الأقطار المتوسطة r_a والموضحة في العمود 8 من الجدول (2)، للحفازات بالتدريج مع ارتفاع درجة التكليس إلى 500°C الذي يعود إلى التوسيع التدريجي في المسام الانتقالية، وفي عينات $\text{CoS}_3, \text{CoS}_5$ يحدث انخفاض طفيف في أنصاف الأقطار، ما يدل على حدوث تشوه طفيف في شكل المسام وتشكل مسام دقيقة ($r < 2\text{ nm}$). تقع قيم r_a لجميع العينات الكوبالت النقي المكلسة عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$ في مجال المسام الانتقالية أي أنها من النوع (ميزو)، أما قيم r_a لعينات الكوبالت المكبرنة المكلسة عند درجة الحرارة 400°C تقع في مجال المسام الانتقالية، والمكلسة عند درجة الحرارة 500°C تقع قيم r_a في مجال المسام الدقيقة [28].

الجدول (2): يبين خواص البنية النسيجية للعينات المحضررة والناتجة من تحليل بيانات
امتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K

| r(nm) | V(meso) | V _{0.1} (ml/g) | V _P (ml/g) | S _a (m ² /g) | S _{BET} (m ² /g) | C _{BET} | العينات |
|--------|---------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|
| 3.457 | 0.0031 | 0.0007 | 0.0038 | 2.205 | 2.198 | 94.15 | Co400 |
| 8.372 | 0.0167 | 0.0018 | 0.0185 | 4.837 | 4.419 | -581.6 | Co500 |
| 3.839 | 0.0052 | 0.0012 | 0.0064 | 3.487 | 3.334 | 291.22 | Co600 |
| 7.556 | 0.0027 | 0.0003 | 0.0030 | 0.821 | 0.794 | -96.53 | CoS1400 |
| 10.169 | 0.0019 | 0.0002 | 0.0021 | 0.405 | 0.413 | -42.66 | CoS1500 |
| 9.022 | 0.0011 | 0.0001 | 0.0012 | 0.183 | 0.266 | -23.38 | CoS1600 |
| 4.512 | 0.088 | 0.0169 | 0.1049 | 46.781 | 46.489 | 117.5 | CoS3400 |
| 1.731 | 0.0618 | 0.0460 | 0.1078 | 125.87 | 124.50 | 175.5 | CoS3500 |
| 1.481 | 0.0274 | 0.0254 | 0.0528 | 72.814 | 71.288 | 76.625 | CoS3600 |
| 3.155 | 0.0156 | 0.0038 | 0.0194 | 12.837 | 12.297 | 42.29 | CoS5400 |
| 1.247 | 0.0097 | 0.0123 | 0.0220 | 36.736 | 35.509 | 144.88 | CoS5500 |
| 4.368 | 0.044 | 0.0084 | 0.0524 | 23.84 | 23.99 | 82.77 | CoS5600 |

5- الخلاصة Conclusion

حضر حفاز أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) وعولجت الحمضية السطحية له باستعمال كبريتات الأمونيوم ، ودرست البنية النسيجية للحفاز ، وعرفت منحنيات امترزاز النتروجين عند الدرجة 77°K للعينات المحضررة أنها جميعاً من النموذج (IV) مع وجود أنشوطة تخلفية تدل على حدوث تكافث شعري في المسام الانتقالية، وأثبتت أن علاقة BET تتحقق في مجال الضغط النسبي $X = 0.04-0.30$ بشكل جيد وخطي ، إذ إن معامل الارتباط R^2 ضمن المجال (≥ 0.9788) في العينات المحضررة، كما أبدت منحنيات V- α_S انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى من أجل جميع العينات الكوبالت النقية والعينات المُعالجة بالكبريتات بالنسبة 3,5%wt ، ما يؤكد أن المسامية فيها من النوع ميزو التي يحدث فيها تكافث شعري، أما عينات الكوبالت المُعالجة

بالكبيريات بالنسبة 1%wt فأبدت انحرافاً طفيفاً نحو الأسفل ثم نحو الأعلى، ما يدل على وجود مسام شقية أو ثقوب أو مسام انتقالية وتم ملاحظة أن المساحة السطحية النوعية تتعلق بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، إذ تكون عظمى عند الدرجة 500°C، ولوحظ أن المساحة السطحية تتعلق بالحمضية السطحية حيث تزداد بازدياد الحمضية السطحية.

References

– المراجع –

- [1] J. C. Védrine, “Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis,” *Chinese J. Catal.*, vol. 40, no. 11, pp. 1627–1636, 2019.
- [2] S. Chen, F. Xiong, and W. Huang, “Surface chemistry and catalysis of oxide model catalysts from single crystals to nanocrystals,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 74, no. 4, p. 100471, 2019.
- [3] Z. A. Piskulich, O. O. Mesele, and W. H. Thompson, “Activation energies and beyond,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, no. 33, pp. 7185–7194, 2019.
- [4] S. Dey and G. C. Dhal, “The catalytic activity of cobalt nanoparticles for low-temperature oxidation of carbon monoxide,” *Mater. Today Chem.*, vol. 14, p. 100198, 2019.
- [5] Y. Sun, Y. Gao, Y. Wu, H. Shan, G. Wang, and C. Li, “Effect of sulfate addition on the performance of Co/Al₂O₃ catalysts in catalytic dehydrogenation of propane,” *Catal. Commun.*, vol. 60, pp. 42–45, 2015.
- [6] M. Guo *et al.*, “Insight into a sustainable application of spent lithium-ion cobaltate batteries: Preparation of a cobalt-based oxide catalyst and its catalytic performance in toluene oxidation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 1, pp. 194–204, 2019.

- [7] E. F. Iliopoulou, S. Darda, E. P. Pachatouridou, and A. A. Lappas, “Exploring Synthesis Approaches of Co-based Catalysts for the Efficient Oxidation of CH₄ and CO,” *Top. Catal.*, vol. 66, no. 13, pp. 999–1012, 2023.
- [8] S. L. Sharifi, H. R. Shakur, A. Mirzaei, and M. H. Hosseini, “Characterization of cobalt oxide Co₃O₄ nanoparticles prepared by various methods: effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide,” *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 51–58, 2013.
- [9] D. D. M. Prabaharan, K. Sadaiyandi, M. Mahendran, and S. Sagadevan, “Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles,” *Appl. Phys. A*, vol. 123, pp. 1–6, 2017.
- [10] E. A. A. Aboelazm, G. A. M. Ali, and K. F. Chong, “Cobalt oxide supercapacitor electrode recovered from spent lithium-ion battery,” *Chem Adv Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 67–73, 2018.
- [11] W. Wang *et al.*, “Fe doped aluminoborate PKU-1 catalysts for the ketolization of glycerol to solketal: Unveiling the effects of iron composition and boron,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 33, no. 3, pp. 1346–1352, 2022.
- [12] R. García, L. Peralta, C. Segura, C. Sepúlveda, I. T. Ghompson, and N. Escalona, “Study of the catalytic conversion and adsorption of abietic acid on activated carbon: effect of surface acidity,” *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 4, pp. 3239–3245, 2016.
- [13] C. H. Jadhav, K. B. Pisal, A. R. Chavan, S. M. Patil, P. B. Patil, and P. K. Pagare, “Electrochemical supercapacitive performance study of spray pyrolyzed cobalt oxide film,” *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 2742–2746, 2021.
- [14] N. Matinise, N. Mayedwa, X. G. Fuku, N. Mongwaketsi, and M. Maaza, “Green synthesis of cobalt (II, III) oxide nanoparticles using *Moringa Oleifera* natural extract as high electrochemical electrode for supercapacitors,” in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2018.
- [15] M. Hafeez *et al.*, “Green synthesis of cobalt oxide

- nanoparticles for potential biological applications,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 2, p. 25019, 2020.
- [16] S. Ariponnammal, S. Anusha, and S. Shalini, “Structural and spectroscopic investigations on cobalt sulphate,” *Mater. Today Proc.*, vol. 27, pp. 336–339, 2020.
- [17] M. Sundararajan *et al.*, “Study of physical and magnetic properties of Mg: Co₃O₄ spinels using l-arginine as fuel,” *J. Ovonic Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 479–486, 2021.
- [18] H. Matsuhashi, H. Taniguchi, M. Hirai, K. Yamamoto, and J. Suzuki, “Effect of Sulfation Using Sulfate Salt Impregnation Method on Acidity of Cobalt Oxide,” *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 56, no. 6, pp. 381–387, 2013.
- [19] H. S. Oliveira *et al.*, “Nanostructured vanadium-doped iron oxide: catalytic oxidation of methylene blue dye,” *New J. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 3051–3058, 2015.
- [20] B. D. Bankar, K. Ravi, S. Subramanian, and A. V Biradar, “Niobium oxide supported on cubic spinel cobalt oxide as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of imines via dehydrogenative coupling of amines and alcohols,” *Catal. Letters*, vol. 152, no. 12, pp. 3733–3746, 2022.
- [21] M. Deeba and W. K. Hall, “The measurement of catalyst acidity II: Chemisorption studies,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 144, no. 144, pp. 85–103, 1985, doi: 10.1524/zpch.1985.144.144.085.
- [22] M. M. Hussain, M. M. Rahman, A. M. Asiri, and M. R. Awual, “Non-enzymatic simultaneous detection of L-glutamic acid and uric acid using mesoporous Co₃O₄ nanosheets,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 84, pp. 80511–80521, 2016.
- [23] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

- [24] M. H. Peyrovi and M. Abolhassanzadeh Parizi, “The Modification of the BET Surface Area by Considering the Excluded Area of Adsorbed Molecules,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 10, no. 2, pp. 173–177, 2022.
- [25] S. Haq *et al.*, “Variation in the crystallinity of cobalt oxide nanoparticles with increasing annealing temperature and pH.,” *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 18, no. 3, 2023.
- [26] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A. A. G. Blanco, M. E. R. Jalil, and K. Sapag, “Importance of the α -plot method in the characterization of nanoporous materials,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2–3, pp. 165–183, 2013.
- [27] X. Chen, J. P. Cheng, Q. L. Shou, F. Liu, and X. B. Zhang, “Effect of calcination temperature on the porous structure of cobalt oxide micro-flowers,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 4, pp. 1271–1276, 2012.
- [28] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez, “Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis,” *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 1–17, 2003.