

# DESAIN DAN KARAKTERISTIK PERMUKAAN KOBALT OKSIDA PADA PENDUKUNG KATALIS

Qurrota A'yuni

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Nahdlatul Ulama Sidoarjo  
\*e-mail: qrayuni@gmail.com

## Abstract

Material surface characteristics are the main criteria to be considered in catalyst design. The surface area and catalyst porosity determine activity and selectivity in catalytic reactions. In this research, synthesis of cobalt oxide, calcium fluoride and calcium fluoride cobalt oxide has been done. Characterization of solid surfaces is analyzed by using Nitrogen Gas Adsorption Method. The surface area of solids is analyzed by using  $S_{BET}$  and  $S_{BJH}$  Methods. Identification of mesoporous both qualitative and quantitative is analyzed by using BJH Method. The result of synthetic solid shows the pattern of isotherm adsorption type IV which is typical for mesoporous material. Surface measurements show the presence of cobalt oxide on a catalyst support marked by decreasing surface area, pore size and pore volume of catalyst support material.

**Keywords:** Surface Area, Porosity, Cobalt Oxide, Catalyst Support.

## Abstrak

Karakteristik permukaan material menjadi kriteria utama yang perlu diperhatikan dalam desain katalis. Luas permukaan dan porositas katalis menentukan aktivitas dan selektivitas reaksi katalitik. Pada penelitian ini, disintesis padatan kobalt oksida, kalsium fluorida dan kobalt oksida berpendukung kalsium fluorida. Karakterisasi permukaan padatan dilakukan dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen. Luas permukaan padatan dianalisis menggunakan Metode  $S_{BET}$  dan  $S_{BJH}$ . Identifikasi mesopori baik kualitatif maupun kuantitatif dilakukan dengan Metode BJH. Padatan hasil sintesis menunjukkan pola isothermal adsorpsi tipe IV yang merupakan material mesopori. Hasil pengukuran permukaan menunjukkan adanya kobalt oksida yang terlekat pada pendukung katalis yang ditandai dengan penurunan luas permukaan, ukuran pori dan volume pori material pendukung katalis.

**Kata kunci:** Luas Permukaan, Porositas, Kobalt Oksida, Pendukung Katalis.

## 1. PENDAHULUAN

Kobalt oksida telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi sains dan teknologi diantaranya untuk baterai Li-ion (Wang, dkk., 2017), sensor (Park, dkk., 2009), material magnetik (Bisht dan Rajeev, 2011), superkapasitor

(Vijayakumar dkk., 2013), pendeteksi uap beracun di atmosfer (Liu, dkk., 2014) dan katalisis heterogen (Zarnegar dkk., 2015). Hal ini karena kobalt oksida memiliki respon selektivitas, stabilitas dan sensor gas yang baik. Luas permukaan dan porositas adalah dua sifat yang

memainkan peran penting dalam kinerja kobalt oksida baik dalam desain katalis maupun serbuk material. Total luas permukaan merupakan kriteria yang sangat penting untuk katalis padat karena menentukan aksesibilitas sisi aktif yang sering dikaitkan dengan aktivitas katalitik. Sedangkan tekstur pori dari katalis heterogen sebagai kontrol mekanisme dan mengatur selektivitas dalam reaksi katalitik. Sifat porositas, seperti volume pori dan distribusi ukuran pori sering menjadi acuan dalam desain katalis untuk membuat katalis selektif.

Metode adsorpsi gas secara rutin digunakan untuk karakterisasi luas permukaan dan porositas suatu padatan. Pada penelitian ini karakterisasi luas permukaan dan porositas dari sampel padat menggunakan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen. Gas nitrogen sering dipilih sebagai adsorbat dalam metode fisisorpsi, karena nitrogen mudah didapat, murah, dan penanganannya tergolong aman. Selain itu, molekul nitrogen memiliki ukuran yang cukup untuk dapat masuk ke dalam ukuran pori yang kecil tanpa ikatan kimia dengan permukaan (Hammond dan Conner, 2013). Pengukuran permukaan katalis yang meliputi luas permukaan, distribusi ukuran pori dan volume pori dilakukan dengan metode BET dan BJH.

Diantara banyak oksida logam transisi, katalis kobalt oksida telah terbukti memiliki kinerja katalitik yang baik pada beberapa reaksi diantaranya reaksi oksidasi hidrokarbon-brominasi (Mei dkk., 2016), dekomposisi  $N_2O$  (Sui, dkk., 2017), epoksidasi alkena (Li, dkk., 2017) dan eliminasi formaldehid (Lu, dkk., 2017). Namun, aktivitas katalitik, selektivitas produk, dan stabilitas katalis kobalt oksida perlu ditingkatkan lebih

lanjut. Pada katalis heterogen, luas permukaan mempengaruhi kinerja katalis. Tetapi sisi aktif katalis merupakan faktor yang lebih penting dibandingkan dengan luas permukaan. Cara mudah untuk memperbanyak jumlah sisi aktif katalis pada permukaan yang luas adalah dengan mendispersikan sisi aktif katalis pada material pendukung melalui Metode Impregnasi. Menurut Satterfield (1980), penyebaran sisi aktif katalis pada suatu material pendukung dapat meningkatkan selektivitas katalis (Satterfield, 1980). Material pendukung yang digunakan dalam penelitian ini adalah kalsium fluorida. Padatan kalsium fluorida dipilih sebagai material pendukung karena padatan ini memenuhi persyaratan sebagai pendukung katalis antara lain memiliki sifat inert, stabilitas termal yang tinggi, memiliki kemampuan untuk mengikat logam sebagai katalis dan memiliki luas permukaan yang relatif besar karena reaksi yang terjadi selama proses katalitik berlangsung pada permukaan (Quan, dkk., 2002). Luasnya permukaan pendukung dapat meningkatkan jumlah sisi aktif dari katalis sehingga diharapkan dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis. Pada penelitian ini kobalt oksida diimbankan pada pendukung kalsium fluorida dengan Metode Impregnasi. Luas permukaan padatan dikarakterisasi dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen untuk mengetahui pengaruh impregnasi logam oksida pada material pendukung. Selain itu, porositas padatan hasil impregnasi dapat diketahui lebih lanjut.

## **2. METODE PENELITIAN**

Padatan kobalt oksida dibuat melalui dekomposisi termal kobalt klorida yang berasal dari prekursor  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

dengan cara melarutkan senyawa prekursor dengan akuades secukupnya kemudian dikeringkan pada 100°C sampai diperoleh padatan kering, dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada 400°C.

Padatan kalsium fluorida disintesis dengan metode sol-gel dengan prekursor kalsium nitrat tetrahidrat dalam etanol direaksikan secara stokiometri dengan asam fluorida dan diaduk hingga terbentuk gel, kemudian dilakukan pemeraman pada suhu kamar agar gel terbentuk sempurna. Selanjutnya gel disaring dan dicuci dengan akuades. Gel yang telah dicuci dikeringkan pada suhu 100°C dan dikalsinasi pada suhu 400°C.

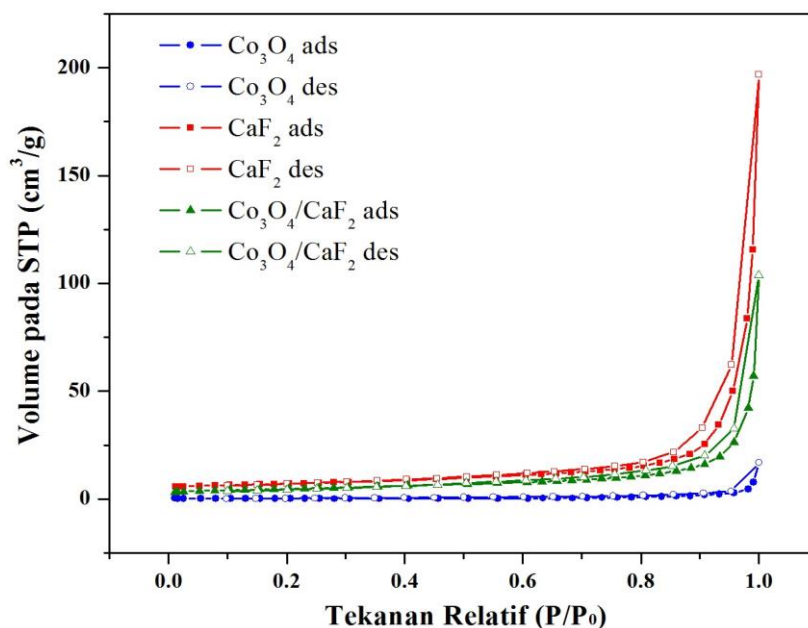
Padatan berpendukung  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  disintesis dengan Metode Impregnasi. Impregnasi dilakukan dengan cara pengadukan padatan  $\text{CaF}_2$  dalam larutan  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan disertai pemanasan dibawah titik didih pelarut hingga terbentuk bubur, kemudian campuran dikeringkan hingga diperoleh padatan kering. Padatan yang diperoleh kemudian dikalsinasi pada suhu 400°C. Metode Impregnasi ini dilakukan dengan loading Co 15 % w/w dalam  $\text{CaF}_2$ . Semua padatan hasil sintesis dikarakterisasi permukaannya menggunakan metode Adsorpsi-desorpsi Gas Nitrogen. Padatan hasil sintesis di-*degassing* terlebih dahulu dengan aliran gas nitrogen pada laju alir 30 cm<sup>3</sup>/menit pada suhu 398°K selama 3 jam untuk menghilangkan molekul gas yang terdapat pada permukaan padatan, kemudian karakterisasi permukaan dilakukan pada suhu 77°K dalam keadaan vakum. Data yang diperoleh dianalisis *full isotherm* dan dikalkulasi dengan Metode BET dan BJH menggunakan *software* Quantachrome AsiQwin Automated Gas Sorption Data Version 2.0.

### 3. HASIL DAN DISKUSI

Sintesis katalis  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  dilakukan melalui Metode Impregnasi karena merupakan metode yang sederhana dan mampu menghasilkan produk yang diinginkan (Perego dan Villa, 1997). Impregnasi dilakukan dengan cara melarutkan prekursor  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dalam aquades secukupnya kemudian ditambahkan padatan pendukung  $\text{CaF}_2$  hasil sintesis disertai pengadukan dan pemanasan hingga terbentuk bubur. Selanjutnya bubur dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C untuk menghilangkan molekul pelarut. Pengamatan secara visual pada saat proses impregnasi adalah terjadi perubahan warna padatan  $\text{CaF}_2$  yang awalnya berwarna putih menjadi berwarna ungu. Warna ungu ini menandakan bahwa padatan didominasi oleh kompleks Co yang menunjukkan pencampuran warna merah muda dari kompleks heksaakuokobalt(II) dan warna biru dari kompleks tetrakloro (Oxtoby, dkk., 2001). Padatan ungu kemudian dikalsinasi pada suhu 400°C sehingga dihasilkan padatan berwarna abu-abu. Warna abu-abu ini menandakan hilangnya kompleks Co dengan terbentuknya oksida logam  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pada permukaan pendukung katalis.

Padatan yang telah disintesis kemudian dikarakterisasi permukaannya dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen. Hasil yang diperoleh dari pengukuran permukaan padatan adalah kurva isotherm yang digunakan sebagai acuan dalam penentuan luas permukaan dan porositas katalis. Kurva isotherm merupakan plot dari volume gas nitrogen yang teradsorpsi dan terdesorpsi di permukaan katalis terhadap tekanan relatif gas yang diukur

pada suhu konstan. Kurva Isoterm adsorpsi-desorpsi dari masing-masing padatan dapat dilihat pada Gambar 1 berikut.



**Gambar 1.** Kurva Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Gas Nitrogen pada Permukaan Padatan

Pola kurva isoterm di atas dapat memberikan informasi awal tentang permukaan dan porositas katalis. Pada Gambar 1 terlihat bahwa kurva isoterm kobalt oksida sebelum diberi pendukung sangat rendah yang menunjukkan bahwa volume gas nitrogen yang teradsorpsi sangat sedikit dibandingkan dengan kobalt oksida yang telah diberi pendukung. Hal ini menjadi perkiraan awal bahwa  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  memiliki luas permukaan dan porositas yang lebih besar daripada  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ketika tekanan relatif nol, adsorpsi *monolayer* belum terjadi yang ditandai dengan belum adanya gas nitrogen yang teradsorpsi pada permukaan padatan. Adsorpsi *monolayer* rata-rata mulai terjadi pada tekanan relatif 0,010. Ketiga kurva isoterm menunjukkan adanya adsorpsi *multilayer* yang terjadi pada saat  $P/P_0=0,9$  dengan peningkatan volume gas nitrogen yang semakin tajam.

Peningkatan adsorpsi nitrogen pada  $P/P_0>0,3$  menunjukkan bahwa adsorpsi gas nitrogen pada semua katalis merupakan adsorpsi tipe IV menurut definisi klasifikasi *International Union in Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* yaitu tipe adsorpsi yang terjadi pada material mesopori (Rouquerol, dkk., 1999). Hal ini diperkuat dengan adanya fenomena histerisis pada semua kurva yang menunjukkan bahwa adanya mesoporositas pada katalis tersebut. Fenomena histerisis dapat terbentuk karena perbedaan antara jumlah nitrogen yang teradsorpsi dengan jumlah nitrogen yang terdesorpsi akibat kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler dapat memberikan informasi mengenai tipe pori suatu padatan. Semua katalis yang telah disintesis memiliki *loop* histerisis tipe H1 yang mengindikasikan jenis pori silinder dengan leher sempit yang spesifik. Hal ini

sesuai dengan pernyataan Mikhail dan Robens (1983) bahwa kondensasi kapiler terjadi karena kemampuan molekul yang dapat berkondensasi pada pori yang sempit, akibatnya terdapat perbedaan kecepatan pada saat desorpsi sehingga pada tekanan yang sama jumlah gas yang tertinggal di permukaan material lebih banyak dibandingkan pada saat adsorpsi.

Evaluasi keseimbangan adsorpsi multilayer dilakukan menggunakan data isoterm pada rentang  $P/P_0=0,05-0,30$  dengan Metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) melalui Persamaan BET berikut (Do, 1998):

$$\frac{1}{V((P_0/P)-1)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

Dimana  $P_0$ , tekanan jenuh gas yang teradsorpsi (atm);  $P$ , tekanan uap parsial gas yang teradsorpsi pada keadaan kesetimbangan dengan permukaan padatan pada  $77^\circ\text{K}$ ;  $V$ , volume gas yang teradsorpsi (mol/g);  $V_m$ , volume gas yang teradsorpsi yang membentuk lapisan *monolayer* (mol/g); dan  $C$ , konstanta BET yang berkaitan dengan energi adsorpsi pada lapisan *monolayer*.

Informasi yang diperoleh dapat digunakan untuk memprediksi luas permukaan spesifik yang dapat dihitung melalui Persamaan 2.

$$S = V_m \times N_A \times a_m \quad (2)$$

Dengan  $S$ , luas permukaan padatan ( $\text{\AA}^2/\text{g}$ );  $N_A$ , bilangan Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  molekul/mol); dan  $a_m$ , luas proyeksi suatu molekul adsorbat ( $\text{\AA}^2/\text{molekul}$ ). Jika menggunakan gas nitrogen sebagai

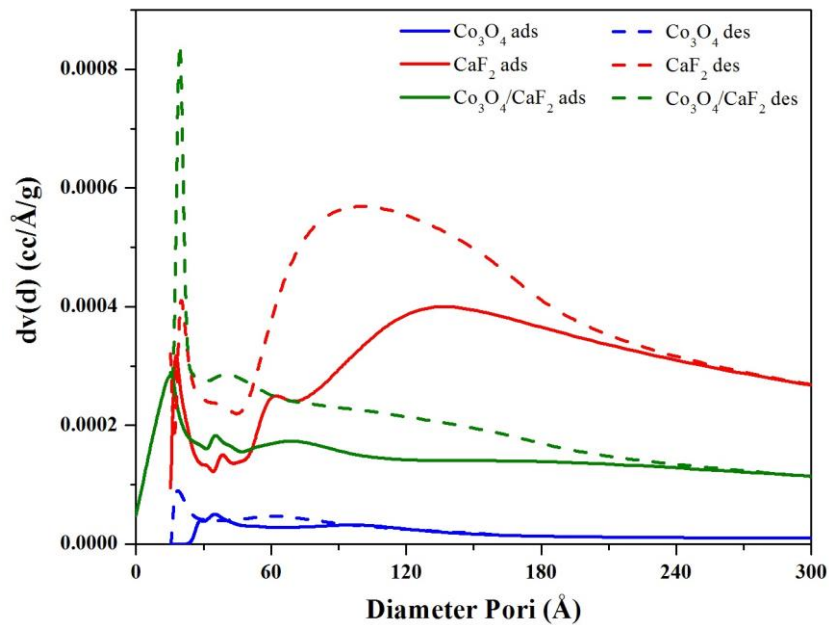
adsorbat, maka nilai  $a_m$  sebesar  $16,2 \text{\AA}^2/\text{molekul}$ .

**Tabel 1.** Hasil Pengukuran Luas Permukaan Spesifik ( $S_{\text{BET}}$ ) dan Mesopori ( $S_{\text{BJH}}$ )

Padatan katalis	Luas permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{BJH(ads)}}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,316	1,48
$\text{CaF}_2$	23,61	18,61
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$	16,58	11,51

Total luas permukaan merupakan kriteria penting dalam desain katalis padat untuk menentukan aksesibilitas sisi aktif dan transportasi reaktan. Dengan demikian peran tersebut sering berhubungan dengan aktivitas katalitik. Selain luas permukaan, porositas katalis juga berperan dalam mengontrol mekanisme dan mengatur selektivitas dalam reaksi katalitik, seperti volume dan distribusi ukuran pori, oleh karena itu pada penelitian ini juga dianalisis porositas katalis yang telah disintesis.

Berdasarkan pada tipe kurva isoterm katalis yang sesuai dengan tipe IV yaitu untuk padatan mesopori, maka pada penelitian ini dilakukan pengukuran porositas katalis dengan Metode Barret-Joyner-Halenda (BJH) yang diturunkan dari data isoterm adsorpsi dan desorpsi. Metode BJH dipilih karena sesuai untuk identifikasi mesopori baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Identifikasi porositas katalis dilakukan melalui pengukuran distribusi ukuran pori dan volume pori. Hasil pengukuran distribusi ukuran pori dari masing-masing katalis ditampilkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Kurva Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Distribusi Ukuran Pori yang Diturunkan dari Isotermal Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Analisis distribusi ukuran pori pada sampel mesopori seperti yang dipelajari di sini bergantung pada jaringan pori dan efek penyumbatan pori. Konsekuensi dari efek ini adalah bahwa distribusi ukuran pori yang dihitung dapat berbeda secara drastis tergantung pada analisis cabang adsorpsi atau cabang desorpsi dari data isoterm. Analisis cabang adsorpsi dianggap memberikan nilai yang lebih realistis untuk pengukuran distribusi ukuran pori pada sampel semacam ini. Selama kondensasi terjadi di sepanjang cabang adsorpsi, pori-pori kosong yang dikelilingi oleh pori-pori yang terisi akan dapat terisi pula akibat gelembung uap yang dapat terkondensasi atau mengembun sehingga pori-pori diisi oleh aliran cairan. Sebaliknya, karena penguapan terjadi di sepanjang cabang desorpsi, gelembung gas tidak dapat terbentuk nukleasi jika jalur pori ke bagian luar terhalang oleh pori-pori yang

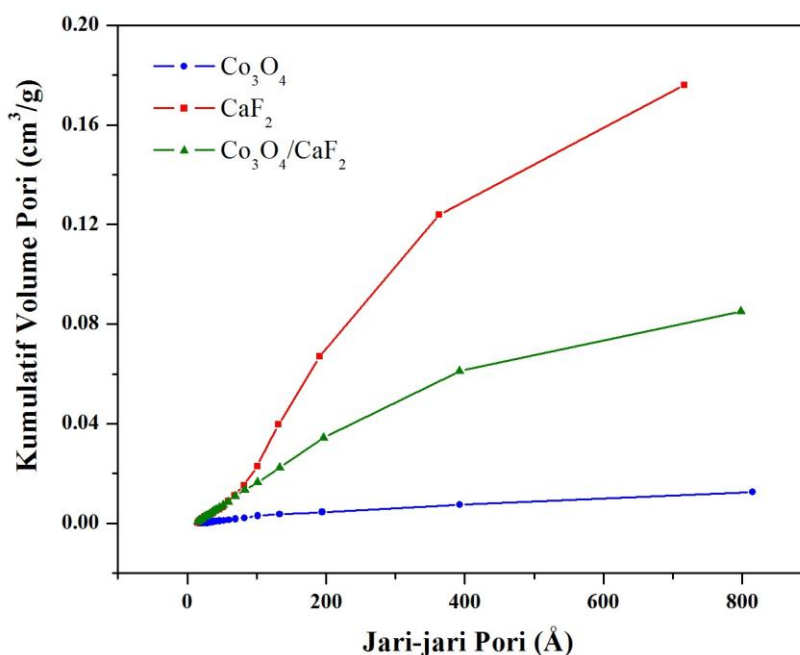
terisi (Tan, dkk., 2012). Padatan hasil sintesis yang dipelajari pada penelitian ini menunjukkan distribusi ukuran pori yang berbeda untuk cabang adsorpsi dan desorpsi, seperti halnya yang tertera pada Gambar 2.

Berdasarkan klasifikasi IUPAC, ukuran pori dibagi dalam 3 bagian, yaitu mikropori ( $r \leq 10 \text{ \AA}$ ), mesopori ( $10 \leq r \leq 250 \text{ \AA}$ ), dan makropori ( $r \geq 250 \text{ \AA}$ ), dimana  $r$  adalah radius atau jari-jari. Berdasarkan klasifikasi tersebut, Gambar 2 menunjukkan bahwa berdasarkan cabang adsorpsi, CaF<sub>2</sub> memiliki distribusi pori yang dominan berupa mesopori dengan jari-jari pori 131,38 Å. Begitu pula untuk Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> distribusi pori juga didominasi oleh mesopori dengan jari-jari 34,99 Å. Sedangkan katalis Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CaF<sub>2</sub> yang diperoleh dari hasil impregnasi, memiliki distribusi pori yang dominan pada jari-jari 15,43 Å yang masih dalam rentang mesopori. Sedangkan apabila

dilihat dari cabang desorpsi (Gambar 2) ketiga padatan hasil sintesis memiliki nilai jari-jari pori yang lebih rendah dibandingkan dengan penilaian yang diperoleh dari cabang adsorpsi, hal serupa juga pernah dilaporkan untuk kasus silika gel GS80 (Gregg dan Sing, 1982). Walaupun demikian, baik penilaian cabang adsorpsi maupun desorpsi, ketiganya masih dalam kategori mesopori. Proses impregnasi pada penelitian ini telah mempengaruhi ukuran pori suatu pendukung katalis. Dengan adanya  $\text{Co}_3\text{O}_4$  yang diimbangkan pada permukaan pendukung katalis menyebabkan ukuran pori pendukung  $\text{CaF}_2$  semakin menyempit. Hal ini juga diperkuat dengan terjadinya penurunan kurva distribusi ukuran pori dari  $\text{CaF}_2$  ke  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  yang menunjukkan bahwa semakin sedikitnya gas-gas yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Sedangkan apabila dilihat dari kurva  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , kurva hasil impregnasi memiliki kecenderungan yang sebaliknya, yakni terjadi peningkatan

ukuran pori. Pada keseluruhan kurva distribusi ukuran pori tersebut menunjukkan bahwa hanya ada sebagian kecil distribusi pori yang berada pada daerah makropori.

Selain distribusi ukuran pori, diamati pula besarnya volume pori dari masing-masing katalis. Kurva volume pori yang dianalisis melalui Metode BJH ditunjukkan pada Gambar 3. Kurva volume pori tersebut diambil dari data isoterm dari cabang adsorpsi karena dianggap yang paling realistis. Besarnya ukuran pori masing-masing padatan sebelum impregnasi berbanding lurus dengan besarnya volume pori. Volume pori  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dan  $\text{CaF}_2$  masing-masing sebesar  $0,013 \text{ cm}^3/\text{g}$  dan  $0,176 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Sedangkan volume pori padatan hasil impregnasi  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  sebesar  $0,085 \text{ cm}^3/\text{g}$  atau dapat dikatakan bahwa volume pori kobalt oksida setelah diimbangkan pada permukaan  $\text{CaF}_2$  lebih besar  $6\frac{1}{2}$  kali lipat daripada volume pori kobalt oksida saja.



Gambar 3. Kurva Volume Pori Padatan Hasil Sintesis

Selain pengamatan mesopori sebagai pori yang dominan pada katalis hasil sintesis, pada penelitian ini juga diamati ukuran jari-jari pori rata-rata dan total volume pori sebagai rekapitulasi porositas dari masing-masing katalis. Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa ukuran jari-jari pori rata-rata katalis  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  lebih besar

daripada katalis  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dan lebih kecil daripada pendukung  $\text{CaF}_2$ . Begitu pula untuk total volume pori juga memiliki tren yang sama seperti ukuran pori, sehingga dapat dikatakan bahwa partikel kobalt oksida telah terdistribusi pada permukaan pendukung dan mengisi pori-pori di permukaan pendukung.

**Tabel 2.** Ukuran Pori Rata-Rata dan Total Volume Pori Katalis

Padatan katalis	Ukuran jari-jari pori rata-rata (Å)	Total volume pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{Co}_3\text{O}_4$	165,65	0,03
$\text{CaF}_2$	257,80	0,30
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$	193,85	0,16

#### 4. KESIMPULAN

Padatan  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  telah berhasil disintesis melalui Metode Impregnasi. Kobalt oksida telah tersebar pada permukaan  $\text{CaF}_2$  berdasarkan pengamatan visual bahwa padatan  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  berwarna abu-abu yang merupakan warna dari kobalt oksida. Impregnasi logam pada padatan pendukung mempengaruhi luas permukaan dan porositas padatan tersebut. Luas permukaan spesifik  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  mengalami peningkatan yang cukup besar yakni sekitar 52 kali lipat dibandingkan dengan  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Padatan hasil sintesis menunjukkan pola isothermal adsorpsi tipe IV yang merupakan material mesopori.

Identifikasi porositas mesopori dilakukan dengan Metode BJH. Distribusi ukuran pori yang diperoleh dari analisis BJH sangat berbeda tergantung pada apakah distribusi diambil dari isotherm cabang adsorpsi atau dari cabang desorpsi. Dibandingkan dengan kobalt oksida, ukuran pori rata-rata dan total volume pori  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$  mengalami

peningkatan masing-masing sebesar 17% dan 433%. Keseluruhan hasil pengukuran permukaan menunjukkan adanya kobalt oksida yang teremban pada permukaan pendukung katalis.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Bisht, V., and Rajeev, K.P. 2011. Non-equilibrium effects in the magnetic behavior of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Solid State Communications*, 151: 1275-1279.
- Do, D.D. 1998. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. London: Academic Press.
- Hammond, K. D. and W. C. Conner. 2013. Analysis of catalyst surface structure by physical sorption. *In Advances in Catalysis*, 56: 1-101.
- Li, Z., Yang, C., Wu, S., and Kan, Q. 2017. Nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  supported on magnetic N-doped graphene as highly efficient catalyst for epoxidation of



- alkenes. *Molecular Catalysis*, 432: 267-273.
- Liu, S., Wang, Z., Zhao, H., Fei, T., and Zhang, T. 2014. Ordered mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for high-performance toluene sensing. *Sens. Actuators B*, 197: 342-349.
- Lu, S., Li, K., Huang, F., Chen, C., and Sun, B. 2017. Efficient  $\text{MnO}_x\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts for formaldehyde elimination. *Applied Surface Science*, 400: 277-282.
- Mei, J., Zhao, S., Xu, H., Qu, Z., and Yan, N. 2016. The performance and mechanism for the catalytic oxidation of dibromomethane ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  catalysts, *RSC Advances* 6: 31181-31190.
- Mei, J., Ke, Y., Yu, Z., Hu, X., Qu, Z., and Yan, N. 2017. Morphology-dependent properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  catalysts for low temperature dibromomethane ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 320: 124-134.
- Mikhail, R.S., and Robens, E. 1983. *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface*. New York: John Wiley & Sons.
- Oxtoby, D. W., Gillis, H. P., and Nachtrieb, N. H. 2001. *Prinsip-prinsip Kimia Modern*. Edisi Keempat, Jilid 1. Jakarta: Erlangga.
- Park, J., Shen, X.P., and Wang, G.X. 2009. Solvothermal synthesis and gas-sensing performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow nanospheres, *Sens. Actuators B*, 136: 494-498.
- Perego C., and Villa, P. 1997. Catalyst Preparation Method. *Catalysis Today*, 34: 281-305.
- Quan, H., Tamura, M., Sekiya, A., and Gao, R. 2002. Preparation and Application of Porous Calcium Fluoride, A Novel Fluorinating Reagent and Support Catalyst. *Journal of Fluorine Chemistry*, 116: 65-69.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., and Sing, K. 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles Methodology and Application*. London: Academic Press, Inc.
- Satterfield, C.N. 1980. *Heterogenous Catalyst in Practice*. New York: Mc Graw Hill Book Company.
- Sui, C., Zhang, T., Dong, Y., Yuan, F., Niu, X., and Zhu, Y. 2017. Interaction between Ru and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for promoted catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over the  $\text{Ru}_x\text{-Co}_3\text{O}_4$  catalysts. *Molecular Catalysis*, 435: 174-181.
- Tan, Y.H., Davis, J.A., Fujikawa, K., Ganesh, N.V., Demchenko, A.V., and Stine, K.J. 2012. Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (14): 6733-6745.
- Vijayakumar, S., Ponnalagi, A.K., Nagamuthu, S., and Muralidharan, G. 2013. Microwave assisted synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 106: 500-505.
- Wang, Z., Qu, S., Cheng, Y., Zheng, C., Chen, S., and Wu, H. 2017. Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spheres and their

unexpected high specific discharge capacity for Lithium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 416: 338-343.

Zarnegar, Z., Safari, J., and Mansouri-Kafroudi, Z. 2015. Environmentally

benign synthesis of polyhydroquinolines by  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -CNT as an efficient heterogeneous catalyst.

*Catalysis Communications*, 59: 216-221.