

**SINTESIS DAN PENCIRIAN MANGKIN
MONOLOGAM $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

NUR AMALINA BINTI ADAM

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

**PROGRAM KIMIA INDUSTRI
FAKULTI SAINS DAN SUMBER ALAM
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

2014



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH



UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS

JUDUL: SINTESIS DAN PENCIRIAN MANGKIN MONOLOGAM
COO/A_{1/2}O₂

IJAZAH: IJAZAH SARJANA MUDA SAINS DENGAN KEPUJIAN (KIMIA
INDUSTRI)

SAYA: NUR AMALINA BT ADAM SESI PENGAJIAN: 2013/2014
 (HURUF BESAR)

Mengaku membenarkan tesis *(LPSM/Sarjana/Doktor Falsafah) ini disimpan di Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:-

1. Tesis adalah hakmilik Universiti Malaysia Sabah.
2. Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institusi pengajian tinggi.
4. Sila tandakan (/)

SULIT (Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD (Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/badan di mana Penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

Disahkan oleh:

NURULAIN BINTI ISMAIL
LIBRARIAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

[Signature]
(TANDATAN PENULIS)

Alamat tetap: 172 B KAMPUNG
KERAMAT 34300
BAGAN SERAI, PERAK.

Rubia Bt Idris
NAMA PENYELIA

Tarikh: 27 JUNE 2014

Tarikh: 27 JUNE 2014

Catatan :-
 * Potong yang tidak berkenaan.
 * Jika tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa/organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.
 * Tesis dimaksudkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana Secara penyelidikan atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM)

PERPUSTAKAAN UMS



* 1000357709 *



SINTESIS DAN PENCIRIAN MANGKIN MONOLOGAM $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

NUR AMALINA BINTI ADAM

**PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

**DISERTASI INI DIKEMUKAKAN UNTUK MEMENUHI SEBAHAGIAN DARIPADA SYARAT
MEMPEROLEHI IJAZAH SARJANA MUDA SAINS DENGAN KEPUJIAN**

PROGRAM KIMIA INDUSTRI

FAKULTI SAINS DAN SUMBER ALAM

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH


2014



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PENGAKUAN

Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang setiap satunya telah dijelaskan sumbernya.



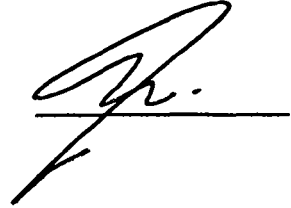
NUR AMALINA BINTI ADAM

(HS07)

25 JUN 2014

PENGESAHAN

- 1. PENYELIA**
(CIK RUBIA BTE IDRIS)



PENGHARGAAN

Syukur ke hadrat ilahi kerana saya telah berjaya menyiapkan disertasi ini walaupun perlu menempuh pelbagai cabaran dan dugaan. Pertama sekali, saya ingin mengambil peluang ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada penyelia saya iaitu Miss Rubia Idris di atas bimbingan beliau selama saya di bawah seliaan beliau. Selain itu, saya ingin memberi penghargaan kepada kedua ibubapa saya Adam bin Mohd Nor dan Foziah binti Mat Saad serta keluarga yang banyak memberi sokongan dan nasihat yang amat berguna untuk saya. Tidak lupa kepada rakan seangkatan yang banyak memberi dorongan dan semangat supaya tidak berputus asa dalam menyiapkan disertasi. Semoga Allah membalas jasa baik kepada semua orang yang terlibat secara langsung ataupun tidak langsung.



ABSTRAK

Mangkin monologam $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ telah dihasilkan dengan menggunakan tiga parameter yang utama. Tiga parameter tersebut adalah kaedah penyediaan iaitu sol-gel dan impregnasi, suhu kalsinasi pada 400°C dan 450°C , dan bahan pemula iaitu nitrat dan sitrat. Dalam kajian kestabilan terma, tiga fasa hablur utama yang dicirikan iaitu Co pada theta 65.22° , CoO pada theta 36.82° dan Co_3O_4 pada theta 59.34° . Daripada fasa hablur ini, CoO pada (theta 36.82°) adalah fasa aktif mangkin dengan fasa hablur (111) yang mana sistem hablur adalah monoklinik. Daripada kajian kristalografi ini didapati mangkin yang dihasilkan dengan menggunakan kaedah sol-gel dan nitrat sebagai bahan pemula memberikan saiz hablur fasa (111) 12.02 nm. Manakala suhu kalsinasi pada 400°C juga adalah suhu terbaik dalam menghasilkan saiz hablur fasa (111) yang tinggi. Kajian kestabilan terma juga didapati mangkin CoSN1 iaitu mangkin yang disediakan dengan teknik sol-gel dengan menggunakan nitrat sebagai bahan pemula dan suhu kalsinasi 400°C memberikan kestabilan haba yang tinggi. Kajian morfologi mendapati, terkandung partikel saiz mikro dengan taburan yang lebih homogen pada tekstur morfologi mangkin tersebut. Disimpulkan bahawa mangkin CoSN1 mempunyai sifat pemangkinan yang tinggi dan mampu menghasilkan pilihan produk yang terbaik dalam penghasilan tindakbalas proses Fischer-Tropsch.

ABSTRACT

CoO/Al₂O₃ is a monometallic catalyst that has been produced by using three main parameters. For the CoO/Al₂O₃ catalysts preparation by the sol-gel and impregnation method, calcined temperature at 400°C and 450°C, beside that nitrate and citrate are used as a precursor to support this catalysts. Thermal stability study shows that, three phases of main crystal are Co in 65.22°, CoO in theta 36.82° Co₃O₄ in theta 59.34°. from the crystal phase (111) where the crystal system is called as monoclinic. from cristalografy study, catalyst that produced or made by using sol-gel method and nitrate used as precursor to give a size 12.02 nm of crystal phase. Besides, catalyst that calcined at 400°C is the good temperature to produce the best performances and high sizes of crystal phase. From the thermal stability study finding that CoSN1, that prepared by the sol-gel methods by using nitrate as the precursor and calcined at 400°C gives high stable temperature. Morfology study also shown that, there are micro particle sizes with more homogenous scatters on catalyst morfologies textures. As a conclusion, the catalyst of CoSN1 gives high catalytic activity and can achieve selectivity for good products toward responses of results in the reaction for the Fischer-Tropsch synthesis.

KANDUNGAN

PERKARA	MUKA SURAT
PENGAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
SENARAI KANDUNGAN	vii
SENARAI RAJAH	ix
SENARAI JADUAL	x
SENARAI SINGKATAN	xi
BAB 1 PENGENALAN	1
1.1 Latar Belakang Kajian	1
1.2 Objektif Kajian	5
1.3 Skop Kajian	5
BAB 2 ULASAN KAJIAN LEPAS	6
2.1 Mangkin Kobalt Oksida	6
2.1.1 Ciri-ciri logam kobalt	7
2.2 Kedah penghasilan mangkin kobalt oksida	8
2.2.1 Impregnasi	8
2.2.2 Sol-Gel	9
2.2.3 Proses Pemendakan	10
2.3 Jenis-jenis Tindakbalas Pemangkinan	12
2.3.1 Fischer-Tropsch	12
2.3.2 Proses Metana	14
2.3.3 Penghidrogenan Pemangkinan	16
BAB 3 METODOLOGI	18



3.1	Senarai Bahan Kimia dan Radas	18
3.2	Senarai peralatan	18
3.3	Penyediaan Mangkin	19
	3.3.1 Impregnasi	19
	3.3.2 Sol-Gel	20
	3.3.3 Pengaktifan Mangkin	21
3.4	Kaedah Pencirian	22
	3.4.1 Kajian Morfologi (<i>Scanning Electron Microscopy, SEM</i>)	22
	3.4.2 Analisis Pembelauan Serbuk Sinar-X, XRD	22
	3.4.3 Kestabilan Terma	24
	a) Analisis Termogravimetrik, TGA	24
	b) <i>Differential Scanning Electron Calorimetry analysis, DSC</i>	25
	DSC	
	BAB 4 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	29
4.1	Rasional penyediaan mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃	29
4.2	Kajian Kristografi	31
	4.2.1 Kesan Penyediaan Mangkin	32
	4.2.2 Kesan Bahan Pemula	36
	4.2.3 Kesan Suhu Kalsinasi	39
4.3	Sifat termal mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃	42
	a) <i>Thermogravimetric Analysis, TGA</i>	42
	b) <i>Differential Scanning Calorimetry, DSC</i>	43
4.4	Kajian Morfologi	45
	BAB 5 KESIMPULAN	47
5.1	Cadangan	48
	LAMPIRAN	49
	RUJUKAN	51

SENARAI RAJAH

No. Rajah		Muka Surat
1.1	Ramalan pasaran global untuk regenerasi pemangkin bagi setiap tahun.	2
2.1	Skema pemanjangan rantai dan beberapa kemungkinan tindakbalas yang kedua bagi Olefins dalam sintesis.	13
3.1	Penyediaan peralatan untuk proses merefluksikan larutan.	21
3.2	Carta alir proses menghasilkan mangkin menggunakan kaedah impregnasi.	26
3.3	Carta alir proses menghasilkan mangkin menggunakan kaedah sol-gel.	27
3.4	Carta alir bagi kaedah pengaktifan pemangkin.	28
4.1	Keadaan penguraian (a) kobalt nitrat heksahidrat (b) kobalt sitrat kontang dalam akuas.	30
4.2	Spektrum XRD bagi mangkin CoO, Al ₂ O ₃ dan mangkin monologam CoIN1 dan CoSN1 menggunakan kaedah penyediaan impregnasi dan sol-gel.	33
4.3	Spektrum XRD bagi mangkin CoO, Al ₂ O ₃ dan mangkin monologam CoIS1 dan CoSS1 dengan menggunakan kaedah penyediaan impregnasi dan sol-gel.	35
4.4	Spektrum XRD bagi mangkin CoO, Al ₂ O ₃ dan mangkin monologam CoSN2 dan CoSS2 yang disediakan dengan kaedah sol-gel.	36
4.5	Spektrum XRD bagi mangkin CoO, Al ₂ O ₃ dan mangkin monologam CoIN2 dan CoIS2 yang disediakan dengan menggunakan kaedah impregnasi.	38
4.6	Spektrum XRD bagi mangkin CoO, Al ₂ O ₃ dan mangkin monologam CoSN1 dan CoSN2 menggunakan suhu kalsinasi 400°C dan 450°C.	40
4.7	Graf lengkungan TGA-DTG untuk mangkin yang menggunakan bahan pemula nitrat, a) CoSN1, b) CoSN2.	42
4.8	Termograf DSC bagi mangkin monologam CoSN1 dan CoSN2 dengan suhu kalsinasi 400°C dan 450°C.	44
4.9	Imej SEM bagi mangkin CoSN1 pada pembesaran a) 3000 dan b) 4000.	45
4.10	Imej SEM bagi mangkin CoSN2 pada pembesaran c) 3000 dan d) 4000.	46

SENARAI JADUAL

No.Jadual		Muka Surat
1.1	Kelebihan dan kekurangan mangkin heterogen dan homogen.	3
1.2	Senarai kajian lepas yang mengkaji mengenai mangkin kobalt oksida.	4
2.1	Sifat bagi unsur kimia bagi logam kobalt.	7
2.2	Senarai 4 jenis proses impregnasi serta penerangannya.	8
2.3	Jenis gel serta penerangannya.	10
2.4	Senarai Kajian lepas mengenai proses Fischer-Tropsch.	14
2.5	Senarai hasil kajian lepas mengenai proses metana dengan menggunakan pelbagai jenis mangkin.	16
2.6	Senarai kajian lepas mengenai proses penghidrogenan.	17
3.1	Senarai bahan kimia dan radas.	18
3.2	Senarai Instrumen dan peralatan.	19
4.1	Penerangan mengenai kod sampel kajian.	32
4.2	Ringkasan data XRD bagi sampel mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃ bahan pemula nitrat.	34
4.3	Ringkasan data XRD bagi sampel mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃ dengan bahan pemula sitrat.	36
4.4	Ringkasan data XRD bagi sampel mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃ dengan menggunakan kaedah sol-gel.	37
4.5	Ringkasan data XRD bagi sampel mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃ dengan menggunakan kaedah impregnasi.	39
4.6	Ringkasan data XRD bagi sampel mangkin monologam CoO/Al ₂ O ₃ dengan menggunakan suhu yang 400°C dan 450°C.	41
4.7	Peringkat penurunan, peratus abu dan peratus berat untuk mangkin menggunakan nitrat dan juga sitrat sebagai bahan pemula.	43

SENARAI SINGKATAN

Senarai Singkatan.

SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TGA	Termogravimetrik analisis
XRD	<i>X-ray Powder Diffraction analysis</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry analysis</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
FCC	<i>Face-centered cubic</i>
HCC	<i>Hexagonal close packed</i>
Nm	nanometer
Mg	milligram
T _g	Suhu peralihan kaca
T _{ss}	Suhu peralihan pepejal-pepejal
JCPDS	<i>Join Committee on Powder Diffraction Standards</i>
CoIN1	Kobalt Impregnasi Nitrat 400°C
CoIN2	Kobalt Impregnasi Nitrat 450°C
CoIS1	Kobalt Impregnasi Sitrat 400°C
CoIS2	Kobalt Impregnasi Sitrat 450°C
CoSN1	Kobalt Sol-gel Nitrat 400°C
CoSN2	Kobalt Sol-gel Nitrat 450°C
CoSS1	Kobalt Sol-gel Sitrat 400°C
CoSS2	Kobalt Sol-gel Sitrat 450°C
CoO	Kobalt Oksida
Al ₂ O ₃	Alumina

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Latar Belakang Kajian

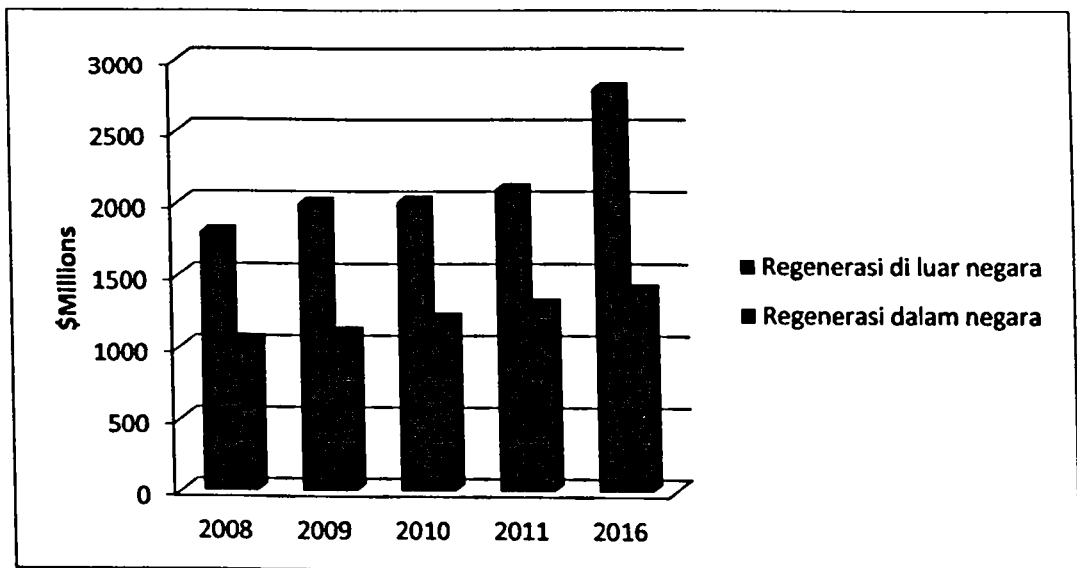
Mangkin adalah bahan yang dapat mengubah kadar tindakbalas sesuatu proses dan kerap digunakan untuk mempercepatkan kadar sesuatu tindakbalas kimia. Mangkin tidak akan bertindak sebagai bahan tindakbalas dalam sesuatu proses dalam menghasilkan produk. Ketika proses kimia berlaku, kuantiti pemangkin tidak akan berkurang dan masih sama walaupun tindakbalas selesai. Kebanyakan pemangkin heterogen adalah dari jenis logam peralihan. Sebagai contoh mangkin kobalt, zink, iron, nikel oksida dan lain-lain.

Mangkin terbahagi kepada lima jenis iaitu enzim, homogen dan heterogen, kompleks organologam, mangkin mikropori kristal dan mangkin heterogen amorfus. Mangkin homogen adalah mangkin yang wujud dalam fasa yang sama sebagai tindakbalas dan selalunya mangkin jenis ini larut dalam bahan tindakbalas. Molekul yang bertindakbalas dalam pemangkin seringkali berlanggar antara satu sama lain. Kekerapan molekul-molekul itu berlanggar menyebabkan tenaga pengaktifan bagi sesuatu tindakbalas kimia akan berkurangan. Berdasarkan kajian lepas, tenaga pengaktifan bagi sesuatu tindakbalas kimia akan berkurangan apabila menggunakan pemangkin dalam bentuk molekul yang halus. Hal ini kerana, pemangkin mempunyai kawasan permukaan yang luas. Oleh itu, penggunaan pemangkin dalam proses



industri sangat penting bagi menjimatkan tenaga sekali gus mengurangkan kos (Napp *et al.*, 2013).

Bersama dengan kesedaran dan tumpuan yang penuh dalam memperbaiki dan mengekalkan alam sekitar, kesan pengawalseliaan ke atas pasaran bahan kimia terutamanya pemangkin telah meningkat. Berdasarkan gambar Rajah 1.1, menunjukkan ramalan pasaran global untuk regenerasi mangkin mengikut tahun. Pada tahun 2010, pasaran global bagi regenerasi mangkin akan mencecah sebanyak \$3.3 billion dan menghampiri \$3.5 billion pada tahun 2011. Pemasaran mangkin akan dijangkakan meningkat pada tahun 2016 sebanyak \$4.1 billion dan kadar peningkatan kompaun itu adalah 3.8%. Ini menunjukkan bahawa mangkin semakin mendapat tumpuan orang ramai di seluruh dunia kerana penggunaannya yang efektif dalam industri. Rajah 1.1 menunjukkan ramalan pasaran global untuk regenerasi pemangkin bagi setiap tahun.



Rajah 1.1 Ramalan pasaran global untuk regenerasi pemangkin bagi setiap tahun (Sumber; BCC Research, 2012).

Pada masa kini, persediaan, percirian dan aplikasi pemangkin kobalt oksida telah menarik minat ramai penyelidik. Hal ini kerana, mangkin kobalt oksida digunakan secara meluas dalam bidang pemangkinan heterogen dan merupakan salah satu bahan yang serba boleh di kalangan logam peralihan. Campuran

heterogen adalah satu campuran yang diperbuat daripada bahan-bahan yang berbeza dan terpisah secara fizikal. Campuran heterogen sentiasa mempunyai lebih daripada satu fasa. Kajian menunjukkan bahawa pemangkin kobalt oksida boleh digunakan dalam pelbagai proses terutamanya dalam tindakbalas pengoksidaan ammonia kepada nitrogen oksida (Schmidt-Szalowski *et al.*, 1998). Jadual 1.1 menunjukkan kelebihan dan kekurangan mangkin heterogen dan homogen.

Jadual 1.1 Kelebihan dan kekurangan mangkin heterogen dan homogen (Sumber; Ruiz *et al.*, 1992)

Jenis mangkin	Kelebihan	Keburukan
Heterogen	<ul style="list-style-type: none"> - Menghalang terhasilnya garam inorganik. - Mudah untuk dikendalikan. -Boleh dijanakan semula -Tidak toksik -Selamat untuk disimpan dan tahan lama. -Penyingkiran boleh dilakukan secara mudah dan murah dengan cara penurasan dan emparan. 	<ul style="list-style-type: none"> -Mempunyai masalah dalam pemindahan haba. -Tidak boleh digunakan untuk substrat pepejal.
Homogen	<ul style="list-style-type: none"> -Mekanisma bagi homogen mudah untuk difahami. -Pemangkin jenis ini mudah dan cepat digunakan. -Mempunyai persamaan yang banyak dengan bahan tindakbalas bagi pemendakan pemangkin. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pemangkin sukar dipisahkan selepas tindakbalas selesai dan ini melibatkan proses penyulingan. -Penstabilan termal sangat lemah. -Tidak mungkin berlaku proses berterusan.

Dalam pengoksidaan ammonia kepada nitrogen oksida, mangkin kobalt oksida merupakan salah satu bahan yang boleh digantikan dengan *catalytic gauze* yang biasa digunakan sebagai pemangkin logam aloi luhur dengan platinum sebagai komponen utama. Percubaan untuk menggunakan pemangkin kobalt oksida sebagai pemangkin bagi pengoksidaan ammonia gagal berulang kali. Hal ini kerana, aktiviti sebagai pemangkin tidak cukup stabil dalam kondisi lebih 700 °C menyebabkan pemangkin ternyahaktifkan (Schmidt-Szalowski *et al.*, 1998).

Berdasarkan logam peralihan, pemangkin kobalt oksida adalah bahan oksida yang sangat mendapat perhatian kerana kepentingannya dalam pelbagai teknologi saintifik. Pemangkin kobalt oksida mempunyai banyak aplikasi dalam industri seperti penyerap solar selektif, pemangkin dalam proses pemutusan bahan-api mentah, pigmen untuk gelas dan seramik, pemangkin untuk evolusi gas oksigen dan tindakbalas penurunan oksigen, bahan elektrokromik, alat pengesan elektrokimia anod dan aplikasi yang terbaru adalah superkapasitor (Shinde *et al.*, 2005). Terdapat banyak lagi aplikasi bagi pemangkin kobalt oksida termasuklah bateri yang boleh dicas semula, pemangkin untuk mengurangkan karbon monoksida, bahan magnet dan sebagai pengesan karbon monoksida (Chih-Wei *et al.*, 2008). Pemangkin kobalt oksida juga digunakan dalam sintesis Fischer-Tropsch kerana mangkin ini sangat berkesan dalam menghasilkan rantai panjang parafin sekaligus menunjukkan halangan yang tinggi kepada penyahaktifan (Jacobs *et al.*, 2002). Jadual 1.2 menunjukkan kajian lepas yang mengkaji mengenai mangkin kobalt oksida.

Jadual 1.2 Senarai kajian lepas yang mengkaji mengenai mangkin kobalt oksida.

Jenis mangkin	Kaedah sintesis	Parameter	Rujukan
Kobalt oksida	Nessler	Suhu pengaktifan: 700°C Jenis bahan: Ammonia (10 vol%)	Christoskova <i>et al.</i> , 1999
Kobalt oksida	<i>Precipitation-oxidation</i>	Penghamburlan kobalt oksida dikenalpasti dengan menggunakan <i>Raman spectroscopy</i> .	Tang <i>et al.</i> , 2008 Hung-Kuan <i>et al.</i> , 2003
Co ₃ O ₄	Impregnasi	penghasilan kobalt oksida dengan kehadiran etanol. Suhu pengaktifan: 600°C	Schmidt-Szalowski <i>et al.</i> , 1998

1.2 Objektif Kajian

Objektif kajian ini adalah:

- i. Sintesis mangkin monologam $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan mengkaji tiga parameter iaitu kesan kaedah penyediaan, kesan bahan pemula dan kesan suhu kalsinasi.
- ii. Mencirikan sifat fisiokimia mangkin dengan menggunakan XRD, SEM, TGA dan DSC.

1.3 Skop Kajian

Berdasarkan objektif kajian, iaitu untuk sintesis pemangkin kobalt oksida dengan menggunakan dua jenis kaedah iaitu sol-gel dan impregnasi. Kaedah sol-gel adalah suatu proses yang diaplikasikan di mana-mana proses yang melibatkan cecair yang menjalani peralihan sol-gel. Masa peralihan berlaku, cecair tersebut menjadi padat, mendak dan tidak stabil. Dalam kes ini, peralihan sol-gel tidak akan patah balik. Kedua-dua kaedah ini digunakan untuk sintesis pemangkin kobalt oksida dan apabila pemangkin terhasil, pemangkin telah menjalani tiga jenis rawatan termal. Tiga jenis rawatan terma itu adalah pengeringan, pengkalsinan dan pengoksidaan. Bagi rawatan pengkalsinan, rawatan ini menggunakan suhu yang berbeza iaitu dalam julat 350°C hingga 400°C di bawah udara dan seterusnya telah di oksida pada suhu tertinggi sehingga 1100°C . Ketiga-tiga rawatan ini menggunakan alat relau tiub ketika eksperimen dijalankan. Untuk menghasilkan pemangkin kobalt oksida, bahan pemula yang digunakan adalah nitrat dan sitrat. Akhir sekali, pemangkin yang terhasil telah dicari menggunakan XRD, SEM, TGA dan DSC.

BAB 2

ULASAN KAJIAN LEPAS

2.1 Mangkin Kobalt Oksida

Kobalt oksida adalah salah satu elemen penting dalam kehidupan manusia terutamanya dalam badan kita. Kobalt merupakan atom yang utama dalam setiap molekul vitamin B₁₂ dan satu bahan penting yang boleh didapati dalam makanan seharian kita. Vitamin B₁₂ membantu sistem badan kita menghasilkan darah. Kobalt mempunyai banyak kegunaan lain seperti menjadi agen pewarna bagi kaca dan pasu kerana dengan menambah kobalt oksida ia boleh menghasilkan warna biru tua. Kobalt merupakan unsur kimia yang mempunyai Co sebagai simbol dan nombor atomnya ialah 27. Seperti nikel, kobalt hanya dijumpai di dalam kerak bumi dan logam ini berwarna kelabu perak, mulur, beracun serta digunakan di dalam aloi. Kobalt biru akan digunakan sejak zaman purba sebagai barang kemas, cat dan memberikan warna biru yang tersendiri untuk kaca. Penemuan tersebut telah dijumpai oleh ahli kimia setelah logam bismut diketahui kewujudannya. Jadual 2.1 menunjukkan sifat bagi unsur kimia bagi logam kobalt.



Jadual 2.1 Sifat bagi unsur kimia bagi logam kobalt (Greenwood *et al.*, 1997).

Kumpulan	9
Berkala	4
Elektron konfigurasi	[Ar] 4s ² 3d ⁷
Takat lebur	1768 K, 1495 °C, 2723 °F
Takat didh	3200 K, 2927 °C, 5301 °F
Struktur Kristal	heksagon
Ketumpatan	8.90 g·cm ⁻³
Pengoksidaan	5, 4, 3, 2, 1, -1 (oksida amfoterik)

2.1.1 Ciri-ciri logam kobalt.

Kobalt merupakan sejenis logam feromagnet dan spesifik gravitinya ialah 8.9. Takat lebur bagi logam kobalt adalah 1115 °C (Enghag, 2004) dan mempunyai ketetapan relatif bagi besi sebanyak 2/3 (Celozzi *et al.*, 2008). Logam kobalt berlaku sebagai dua struktur kristalografi, iaitu *hexagonal close packed* (HCC) dan *face-centered cubic* (FCC). Suhu peralihan bagi *hexagonal close-packed* dan *face-centered cubic* adalah 450 °C, tetapi suhu ini mesti dipraktikkan (Lee *et al.*, 1978). Kobalt sangat lemah dalam pengurangan logam yang mana ia mempertahankan proses pengoksidaan bagi pasif filem oksida. Logam kobalt selalunya bertindakbalas dengan unsur halogen dan sulfur. Co₃O₄ dan CoO monoksida terhasil daripada pemanasan logam kobalt yang mana ia kehilangan oksigen pada suhu 900 °C (Holleman *et al.*, 2007). Logam kobalt juga bertindak dengan gas fluorine (F₂) pada suhu 246.85 °C untuk menghasilkan CoF₃. Terdapat juga penghasilan gas halida iaitu klorin (Cl₂), Bromin (Br₂) dan Iodin (I₂). Kobalt juga tidak bertindakbalas dengan gas hidrogen dan gas nitrogen apabila dipanaskan, tetapi ia bertindakbalas dengan boron, karbon, fosforus, arsenik dan sulfur (Housecroft *et al.*, 2008). Ketika suhu sederhana, logam ini bertindak secara perlahan dengan mineral asid dan pada waktu itu keadaanya sangat lembab.

2.2 Kaedah penghasilan mangkin kobalt oksida

Terdapat pelbagai kaedah untuk menghasilkan dan mencirikan mangkin kobalt oksida. Antaranya ialah proses impregnasi, sol-gel dan pemendakan. Tiga jenis kaedah ini digunakan untuk menghasilkan mangkin kobalt oksida, tetapi ada sesetengah kaedah sahaja yang dapat menghasilkan mangkin kobalt oksida sehingga selesai tindakbalas kimia.

2.2.1 Impregnasi

Impregnasi adalah kaedah yang digunakan untuk mengelak pembentukan keliangan semasa penuangan logam bahagian serbuk logam dan komponen elektrik yang selalunya menghasilkan satu produk dengan menggunakan 4 jenis proses yang berbeza. Pemilihan proses yang terbaik bergantung kepada faktor-faktor tersebut antaranya ialah:

- I. Bilangan dan saiz bahan tindakbalas untuk diimpregnasikan
- II. Bahan yang digunakan untuk menghasilkan produk
- III. Saiz dan jumlah liang yang terhasil
- IV. Murah

Jadual 2.2 menunjukkan 4 jenis proses impregnasi serta penerangannya.

Jadual 2.2 Senarai 4 jenis proses impregnasi serta penerangannya (Lee *et al.*, 2012).

Bil.	Jenis proses	Penerangan
1.	Vakum kering dan tekanan	Proses ini memerlukan pelaburan yang tinggi di mana peralatan yang digunakan memberikan hasil yang sangat bagus dalam pengedap keliangan yang kecil.
2.	Vakum basah dan tekanan impregnasi	Proses ini juga memerlukan pelaburan yang tinggi dalam peralatan yang mana, jika tiada kesemua keperluan ini hasilnya tidak berkualiti.

3.	Vakum basah impregnasi	Kaedah ini memerlukan pelaburan yang rendah dalam peralatan dan kitaran masa yang cepat.
4.	Impregnasi dalaman atau impregnasi tekanan	Kaedah ini juga memerlukan kurang pelaburan dan memberi pendedap keliangan yang bagus walaupun liang yang sangat kecil.

2.2.2 Sol-Gel

Kaedah sol gel adalah pemprosesan yang merujuk kepada proses fabrikasi bahan dengan adanya penyediaan dan penggelan daripada sol serta proses penyingkiran pelarut (Brinker *et al.*, 1990). Bagi proses sol-gel, sol boleh terbentuk daripada larutan serbuk koloid atau kaedah hidrolisis dan pemeluwapan alkoxide. Dalam pendekatan kedua, terbentuknya saiz zarah yang uniform dan berkembang dalam sol serta menyambung antara satu sama lain untuk membentuk agregate semasa penggelan. Rangkaian gel yang terpisah kepada zarah prima apabila terjadinya pembentukan agregat dalam proses pengeringan. Sewaktu proses pengkalsinan dan pensinteran berlaku, zarah-zarah prima akan terikat secara kuat bersama-sama untuk menghasilkan rangkaian pepejal.

Sol adalah suspensi zarah pepejal koloid yang stabil, manakala gel adalah liang yang mempunyai 3 dimensi, saling berangkai dan kukuh yang berkembang dalam keadaan stabil di seluruh medium cecair (Pierre, 2002). Koloid adalah suspensi yang berada di fasa berselerak dan begitu kecil dalam julat 1 hingga 100nm yang mana kuasa gravitinya boleh diabaikan dan interaksi dikuasai oleh kuasa jangka pendek seperti tarikan Van der Waals serta pengecas permukaan (Brinker, 1990).

Sol berbeza daripada larutan kerana larutan adalah sistem fasa tunggal, manakala sol adalah suspensi zarah yang kecil daripada satu fasa yang utama iaitu fasa cecair. Ini bermakna, kewujudan membran tidak membezakan antara cecair tulen dan larutan yang mampu melepasi mereka sepenuhnya tetapi dapat memisahkan zarah yang terampai. Sol yang dalam berbentuk jel, ia selalunya stabil

seperti larutan kerana, fasa berselerak mempunyai saiz yang kecil dan daya graviti yang boleh diabaikan. Apabila zarah dalam agregat sol dan menjadi berat, ia dikenali sebagai mendakan. Tetapi, jika zarah tersebut mempunyai rangkaian yang berterusan, biasanya 3 dimensi rangkaian sol ini kehilangan mobiliti dan mampu untuk mengekalkan bentuk tanpa acuan. Ini bermakna sol akan membentuk satu gel (Klein,1988).

Gel merupakan pepejal elastik yang memenuhi isipadu yang sama sebagai larutan (Lennstrom, 2003). Selain itu, gel adalah pepejal yang biasanya lembut kerana ia mempunyai modulus elastik yang rendah. Oleh itu, ia tidak boleh berbeza daripada sol induk dari segi komposisi dan pepejal (Klein, 1994). Jadual 2.3 menunjukkan empat jenis gel serta penerangannya.

Jadual 2.3 Jenis gel serta penerangannya (Shi *et al.*, 2003).

Bil.	Jenis Gel	Penerangan
1.	Aqualgel	Cecair ini majoritinya mengandungi air dan fasa akueus hadir dalam jumlah yang banyak. Ia lembut dan mudah dipotong dengan pisau.
2.	Alcogel	Sama seperti aquagel tetapi cecairnya mengandungi alkohol.
3.	Xerogel	Cecair dikeluarkan dan pepejal rapuh diperolehi
4.	Aerogel	Gel basah yang mempunyai permukaan yang luas, struktur liang dan ketumpatan yang rendah.

2.2.3 Proses Pemendakan

Pemendakan adalah satu proses pembentukan pepejal dalam suatu larutan daripada satu tindak balas kimia. Apabila tindak balas kimia berlaku pepejal yang terhasil adalah dipanggil mendakan. Ini boleh berlaku apabila satu bahan yang tidak larut iaitu mendakan, dibentuk dalam larutan disebabkan oleh satu tindak balas atau apabila larutan akan mengalami lampau tepu oleh sebatian tersebut. Pembentukan mendakan adalah satu gejala perubahan kimia. Dalam kebanyakan situasi, bentuk pepejal akan termendap ke dasar larutan (ia telah terapung jika ia kurang tumpat daripada pelarut). Pemendakan dalam larutan berair adalah prosedur eksperimen

yang paling banyak digunakan dalam penyediaan serbuk HAp kerana HAp adalah tidak larut dalam air (Vázquez *et al.*, 2005). Proses kimia basah yang mana berasaskan teknik pemendakan, adalah paling mudah, ringkas dan biasa digunakan.

Kaedah pemendakan secara amnya ialah proses pembentukan pepejal oleh pengasingan daripada campuran, sama ada dengan mengubah bahan kepada bentuk pepejal atau dengan menukarkan komposisi pelarut bagi mengurangkan kebolehlarutan bahan di dalamnya. Dalam analisis kimia, kaedah pemendakan digunakan secara meluas untuk mengesan pengasingan fasa bahan dalam larutan berair. Mendakan yang terhasil boleh diasingkan daripada fasa larutan dengan penapisan atau pengemparan, dan kuantiti pepejal yang terhasil ditentukan melalui penimbangan.

Pemendakan juga mungkin digunakan bagi tujuan lain seperti bagi membuang bahan yang tidak dikehendaki di dalam larutan. Kuantiti bahan yang boleh diasingkan daripada larutan boleh dikenalpasti daripada pemalar kebolehlarutan hasil yang diperolehi dengan mengenalpasti kuantiti bahan terlarut yang hadir di dalam larutan tepu yang diketahui amaunnya. Nilai ini dikenali sebagai kebolehlarutan. Kebolehlarutan boleh diubah dengan menambah ke dalam larutan sebarang ion yang boleh meningkatkan kadar pemendakan. Pelbagai teknik boleh digunakan dalam usaha mengurangkan pencemaran oleh ion asing dan pemendakan daripada larutan cair adalah yang paling efektif. Pemanasan campuran tindakbalas mempercepatkan proses penghabluran semula di mana ion asing yang sebatu dengan campuran mungkin telah kembali kepada fasa larutannya. Sekiranya kaedah-kaedah ini gagal mengurangkan kuantiti ion asing yang sebatu di dalam fasa pepejal, mendakan tersebut dilarutkan semula dan kaedah pemendakan telah diulang sekali lagi seperti prosedur sebelumnya.

Teknik pemendakan pula biasanya digunakan dalam membuat pigmen, membuang garam daripada air dalam perawatan air dan dalam analisis kimia kualitatif. Teknik ini sangat efektif dalam kebanyakan aplikasi industri dan saintifik yang mana tindak balas kimia mungkin menghasilkan pepejal yang boleh dikumpul

RUJUKAN

- BCC Research, 2012. Global Market Forecast for Catalyst Regeneration by Site Technology, 2008-2016. <http://www.bccresearch.com/>.
- Backman, L.B., Rautiainen, A., Lindblad, M. and Krause, A.O.I. 2009. The interaction of cobalt species with alumina on Co/Al₂O₃ catalysts prepared by atomic layer deposition. *Applied. Catalyst*. **360** :183–191.
- Bezemer, G.L., Radstake, P.B., den Breejan, J.P., Bitter, J.H., de Jong, K.P. & Foseth, V. 2007. On the origin of the cobalt particle size effect in the Fischer-Tropsch synthesis. *Studies in surface science & catalysis*, **167**: 85-90.
- Biloen, P., Helle, J.N., van Den Berg, F.G.A. & Sachtler, W.M.H. 1983 . On the Activity of Fischer-Tropsch and Methanation Catalysts: A Study Utilizing Isotopic Transients. *Journal of catalysis*, **81**: 450-463.
- Brinker, C.J. & Scherer, G.W. 1990 . *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Gulf Professional Publishing. 908 ms.
- Brooks, P., Jianli, Hu., Huanyang, Zhu. & Kee, J. 2007 .Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical engineering science*, **62**: 1161-1170.
- Celozzi, Salvatore, Araneo, Rodolfo , Lovat & Giampiero. 2008 . Electromagnetic Shielding. 27 ms.
- Chen, B., Dingerdissen, U., Krauter, J.G.E., Lansink Rotgerink, H.G.J., Mobus, K., Ostgard, D.J., Panster, P., Riermeier, T.H., Seebald, S., Tacke, T. & Trauthwein, H. 2005 .Developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. *Applied Catalysis*, **280**: 17-46.
- Christoskova, G., Stoyanova, M., Georgieva, M. & Mehandjiev, D. 1999 . Preparation and characterization of a higher cobalt oxide. *Materials Chemistry and Physics*, **60**: 39-40.
- Claus, P. 2005. Heterogenously catalyst hydrogenation using the gold catalyst. *Applied Catalysis*, **291**: 222-229.
- Cocero, M.J., Martin, A., Mattea, F. & Varona, S. 2009 . Encapsulation and co precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, **47**: 546-555.



- Crook, R., Deering, J., Fussell, S.J., Happe, A.M. & Mulvihill, S. 2010 . Enhanced reactivity of silver- and gold-catalysed hydrogenations using silver(I) salts. *Tetrahedron Letters*, **51**: 5181-5184.
- Czekaj, I., Loviat, F., Raimondi, F., Wambach, J., Biollaz, S. & Wokaun, A.2001. Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Applied catalysis*, **329**: 68-78.
- Enghag, P. 2004. *Cobalt*. Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications. 667 ms.
- Fisher, N., van Steen, F. & Claeys, M. 2012. Structure sensitivity of the Fischer Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalyst. *Jurnal Of catalysis*, **299**:67-80.
- Greenwood, N. & Earnshaw, A. 1997 . *Chemistry of the elements*. Ed. ke-2. Butterworth Heinemann. 1119 ms.
- Gustavo A. Santosa, Camila M.B. Santosb, Sebastião W. da Silva b, Ernesto A. Urquieta-González. Patrícia P. Confessori Sartoratto. 2012. Sol-gel synthesis of silica-cobalt composites by employing Co₃O₄ colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **395**: 217-224.
- Holleman, A.F., Wiberg, E. & Wiberg, N. 2007 . *Cobalt*. Ed. ke-102. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. German.1152 ms.
- Housecroft, C.E. & Sharpe, A.G. 2008 . *Inorganic Chemistry*. Ed. ke-3. Parentice Hall. 722 ms.
- Hung-Kuan, L., Hui-Chi, C., Hsin-Chi, T., Shua-Hua, C. & Chen-Bin, W. 2003. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide. *Catalysis Letters* , **88**: 3-4.
- Iglesia, E. 1997 . Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis*, **161**: 59-78.
- Inderwildi, O.R., Jenkins, S.J. & King, D.A. 2008 . *Mechanistic Studies of Hydrocarbon Combustion and Synthesis on Noble Metals*. Angewandte Chemie International. Ed. ke-47. 5253 ms.
- Jacobs, G., K.Das, T., Zhang, Y., Li, J., Racoillet, G. & Davis, B. 2002 . Fischer Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalyst*, **233**: 263-281.

- Keyser, M.J., Everson, R.C. & Espinoza, R.L. 1998 . Fischer-Tropsch studies with cobalt manganese oxide catalysts: Synthesis performance in a fixed bed reactor. *Applied Catalysis*, **171**: 99-107.
- Klein, C. 1994 . *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. Springer. 592 ms.
- Klein, C. 1988 . *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*. Noyes Publications. 407 ms.
- Lee, B., Alsenz, R., Ignatiev, A. & Van Hove, M. 1978 . Surface structures of the two allotropic phases of cobalt. *Physical Review* , **17**:1510.
- Lee, K., Wu, C., Cheng, H., Kuo, C., Tseng, H., Liao, W., Wei, S. & Huang, S. 2012 . Carbonization Rate and Impregnating Methods on the Tribological Behavior of Carbon/Carbon Composites. *Procedia Engineering*, **36**: 341-348.
- Lennstrom, K., Limmer, J. & Cao, G. 2003 . Synthesis of cadmium tungstate films via sol-gel processing. *Thin Solid Films*, **434**: 55-61.
- Liu, Y., Hanaoka, T., Miyazawa, T., Murata, K., Okabe, K. & Sakanishi, K. 2009 . Fischer Tropsch synthesis in slurry-phase reactors over Mn- & Zr- modified Co/SiO₂ catalysts. *Fuel processing Technology*, **90**: 901-908.
- Napp, T.A., Gambhir, A., Hills, T.P., Florin, N. & Fennell, P.S. 2013 . A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonizing energy intensive manufacturing industries. *Renewable and sustainable energy reviews*, **30**: 616-640.
- Nguyen, T.T.M., Wissing, L. & Skojth-Rasmussen, M.S. 2013. High temperature methanation: catalyst consideration. *Catalysis Today*, **215**: 233-238.
- Ojeda, M., Li, A., Nabar, R., Nikelar, A.U., Mavrikakis, M, & Iglesia, E. 2010 . Kinetically Relevant Steps and H₂/D₂ Isotope Effects in Fischer-Tropsch Synthesis on Fe and Co Catalysts. *Physical Chemistry*. **114**: 19761-19770.
- Ozawa, M & Kimura, M. 1990. Effect of cerium on the thermal stability of gamma alumina support. *Journal of Materials Science Letters*. **9**: 291-293.
- Pierre, C. & Pajonk, M. 2002. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemistry Reviews*, **102** : 4243-4265.
- Reyes, S.C., Iglesia, E., Madon, R.J & Soled, S.L. 1993 .Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch Synthesis: sites, pellets and reactors. *Advanced Catalyst*, **39**: 221-302.
- Ruiz, P. & Delmon, B. 1992. New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. *Surface Science and Catalysis*, **72**: 1-477.

- Schmidt-Szalowski, K., Krawczyk, K. & Petryk, J. 1998. The properties of cobalt oxide catalyst for ammonia oxidation. *Applied Catalysis*, **175**: 147-157.
- Shi, F., Liu, J., Yang, D. & Cai, Y. 2003 . Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. *Thin Solid Films*, **429**: 225-230.
- Shinde, V.R., Mahadik, S.B., Gujar, T.P. & Lokhande, C.D. 2005 .Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, **252**:7487-7492.
- Studt, F., Abild-Pedersen, F., Wu, Q., Jensen, A, Temel. B., Grunwaldt, J. and Noskov, J. 2012. CO hydrogenation to methanol on Cu-Ni catalysts : Theory and experiment. *Journal of Catalysis*. **293**: 51-60.
- Tang, C.W., Wang, C.B. & Chien, S.H. 2008. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochemica Acta*, **473**: 68-73.
- Wei, X. and Chen, D. 2006. Synthesis and characterization of nanosized zinc Aluminate spinel by sol-gel technique. *Materials Letters* . **60**: 823-827.
- van Santen, A. and Sharan, S. 2011. CO dissociation on Ru and Co surfaces: The initial step in the Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. **171**: 168-173.
- Vazquez, C., Barba, C. & Munguia, N. 2005 . Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes. *The Mexican Magazine Physics*, **51** : 284-293.