

MANGKIN BERASASKAN OKSIDA TIMAH (IV) BAGI RAWATAN
EMISI GAS TOKSIK KARBON MONOKSIDA

IMRAN SYAKIR BIN MOHAMAD

UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA

UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS*JUDUL : MANGKIN BERASASKAN OKSIDA TIMAH (IV) BAGI RAWATANEMISI GAS TOKSIK KARBON MONOKSIDASESI PENGAJIAN : 2000/2001Saya : IMRAN SYAKIR BIN MOHAMAD

(HURUF BESAR)

mengaku membenarkan tesis (~~PSM/Sarjana/Doktor Falsafah~~)* ini disimpan di Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut :

1. Tesis adalah hakmilik Universiti Teknologi Malaysia.
2. Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia 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 dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

☐

TERHAD

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

☒

TIDAK TERHAD

Disahkan oleh

(TANDATANGAN PENULIS)

(TANDATANGAN PENYELIA)

Alamat Tetap : 393, TMN. TABUNG HAJI,PROF. DR. WAN AZELEE WAN ABU BAKARMK. BUKIT TINGGI, 06200

Nama Penyelia

ALOR SETAR, KEDAHTarikh : 28 OGOS 2001Tarikh : 28 OGOS 2001

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 atau TERHAD

• Tesis dimaksudkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana secara penyelidikan, atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan penyelidikan, atau Laporan Projek Sarjana Muda (PSM).

“~~Saya~~/Kami* akui bahawa kami telah membaca karya ini dan pada pandangan ~~saya~~/kami* karya ini adalah memadai dari segi skop dan kualiti untuk tujuan penganugerahan ijazah Sarjana Sains (Kimia)”.

Tandatangan :
Nama Penyelia : Prof. Dr. Wan Azelee Wan Abu Bakar
Tarikh : 28 Ogos 2001

Tandatangan :
Nama Ko-Penyelia I : Dr. Abd. Rahim Yacob
Tarikh : 28 Ogos 2001

Tandatangan :
Nama Ko-Penyelia II : Dr. Nor Aziah Buang
Tarikh : 28 Ogos 2001

* *Potong yang tidak berkenaan.*

BAHAGIAN A – Pengesahan Kerjasama*

Adalah disahkan bahawa projek penyelidikan tesis ini telah dilaksanakan melalui kerjasama antara _____ dengan _____

Disahkan oleh:

Tandatangan : Tarikh :

Nama :

Jawatan :

(Cop rasmi)

** Jika penyediaan tesis/projek melibatkan kerjasama.*

BAHAGIAN B – Untuk Kegunaan Pejabat Pusat Pengajian Siswazah

Tesis ini telah diperiksa dan diakui oleh:

Nama dan Alamat Pemeriksa Luar :
.....
.....
.....

Nama dan Alamat Pemeriksa Dalam :
.....
.....
.....

Nama Penyelia Lain (jika ada) :
.....
.....
.....

Disahkan oleh Penolong Pendaftar di PPS:

Tandatangan : Tarikh :

Nama :

BAHAGIAN A – Pengesahan Kerjasama*

Adalah disahkan bahawa projek penyelidikan tesis ini telah dilaksanakan melalui kerjasama antara _____ dengan _____

Disahkan oleh:

Tandatangan : Tarikh :

Nama :

Jawatan :

(Cop rasmi)

** Jika penyediaan tesis/projek melibatkan kerjasama.*

BAHAGIAN B – Untuk Kegunaan Pejabat Pusat Pengajian Siswazah

Tesis ini telah diperiksa dan diakui oleh:

Nama dan Alamat Pemeriksa Luar :
.....
.....
.....

Nama dan Alamat Pemeriksa Dalam :
.....
.....
.....

Nama Penyelia Lain (jika ada) :
.....
.....
.....

Disahkan oleh Penolong Pendaftar di PPS:

Tandatangan : Tarikh :

Nama :

MANGKIN BERASASKAN OKSIDA TIMAH (IV) BAGI RAWATAN
EMISI GAS TOKSIK KARBON MONOKSIDA

IMRAN SYAKIR BIN MOHAMAD

Tesis ini dikemukakan sebagai memenuhi
syarat penganugerahan ijazah Sarjana Sains (Kimia)

Fakulti Sains
Universiti Teknologi Malaysia

MEI, 2001

“Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang tiap-tiap satunya telah saya jelaskan sumbernya”.

Tandatangan :

Nama Penulis : Imran Syakir Bin Mohamad

Tarikh : 28 Ogos 2001

PENGHARGAAN

Jutaan kesyukuran dipanjatkan kehadiran Ilahi dan setinggi-tinggi penghargaan kepada Dr. Wan Azelee Wan Abu Bakar, Dr. Abd. Rahim Yacob dan Dr. Nor Aziah Buang di atas bimbingan dan dorongan yang diberikan.

Terima kasih diucapkan kepada Dr. Ambar Yarmo (Fakulti Sains dan Teknologi, UKM), pensyarah-pensyarah Jabatan Kimia, kakitangan makmal dan rakan-rakan seperjuangan. Semoga kalian sentiasa diberkati Allah.

Sekalung budi ditujukan kepada semua yang terlibat sama ada secara langsung atau tidak langsung sepanjang tempoh penyelidikan ini dijalankan.

ABSTRAK

Oksida timah (IV) (SnO_2) telah dikenal pasti sebagai mangkin yang berpotensi dalam rawatan emisi gas-gas toksik berpunca daripada kenderaan bermotor dan aktiviti industri. Kehadiran oksida logam daripada kumpulan peralihan baris pertama sebagai bahan pendop boleh meningkatkan keupayaan pemangkinannya. Dalam penyelidikan ini, mangkin berasaskan oksida timah (IV) dengan penambahan bahan pendop pertama dan kedua yang terdiri daripada oksida logam Co(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Mn(IV), Cu(II) dan Cr(VI) telah disediakan melalui kaedah modifikasi sol-gel. Bahan asas dan bahan pendop oksida logam disediakan pada pelbagai nisbah dan menjalani pelbagai suhu pengkalsinan. Keupayaan pemangkinan diuji terhadap kebolehan mangkin mengoksidakan gas karbon monoksida (CO). Tiga mangkin iaitu Co(II)-dop SnO_2 (30:70) yang dikalsinkan pada suhu 400 °C, Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 (0.30:29.91:69.79) masing-masing pada suhu pengkalsinan 600 °C telah menunjukkan aktiviti pemangkinan yang terbaik. Mangkin-mangkin ini telah melengkapkan pengoksidaan CO kepada CO_2 masing-masing pada suhu 175 °C, 150 °C dan 190 °C. Analisis penjerapan gas nitrogen menunjukkan bahawa mangkin terbaik adalah bercirikan campuran mesolintang dan mikrolintang. Keliangan dikenal pasti berbentuk silinder terbuka dengan diameter sekitar 10 nm. Selain itu, mangkin juga menunjukkan saiz partikel yang kecil dengan luas permukaan yang besar. Analisis XRD menggambarkan kehadiran fasa SnO_2 tetragonal dan Co_3O_4 kubik yang bertindak sebagai tapak aktif dalam pengoksidaan pemangkinan. Kewujudan oksida kobalt (campuran keadaan pengoksidaan +2 dan +3) dan kehadiran campuran spesies Co^{3+} -O dan Co^{2+} -O menyumbang kepada pengoksidaan CO yang baik seperti disahkan daripada analisis XPS. Walaubagaimanapun, kedua-dua analisis XRD dan XPS tidak dapat mengesan kehadiran bahan pendop kedua mungkin disebabkan oleh kuantiti yang kecil di dalam mangkin. Kajian morfologi menggunakan SEM pula menggambarkan kehomogenan permukaan partikel mangkin dan memperlihatkan bentuk yang tidak sekata. Analisis TGA/DTG pula menunjukkan pengurangan jisim mangkin adalah maksimum pada suhu kurang daripada 400 °C akibat penyingkiran molekul-molekul pada permukaan mangkin. Ini disokong oleh analisis FTIR yang membuktikan bahawa peningkatan suhu pengkalsinan telah menggalakkan penyingkiran spesies-spesies permukaan seperti OH terminal, mod cacat OH dan OH titian. Oleh itu, regangan mod logam-oksigen (Sn-O) menjadi semakin tajam dan jelas.

ABSTRACT

Tin (IV) oxide (SnO_2) has been identified as a potential catalyst in the treatment of toxic gases generated from vehicular emission and industrial activities. The presence of the first row transition metal oxides as dopants can increase its catalytic ability. In this study, tin (IV) oxide based catalyst with the addition of first and second dopants which comprise of Co(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Mn(IV), Cu(II) and Cr(VI) metal oxides were prepared by the modification of sol-gel method. The catalyst precursors and metal oxides dopants were prepared at various ratios and underwent various calcination temperatures. The catalytic ability of these catalysts were tested towards the oxidation of carbon monoxide (CO). Three catalysts, Co(II)-doped SnO_2 (30:70) calcined at 400 °C, Ni(II)/Co(II)-doped SnO_2 (0.10:29.97:69.93) and Mn(IV)/Co(II)-doped SnO_2 (0.30:29.91:69.79) both at 600 °C calcination temperatures showed excellent catalytic activity. They completed the CO oxidation to CO_2 at 175 °C, 150 °C and 190 °C respectively. The nitrogen adsorption analysis reveals that the best catalysts are in the form of pore mixture namely mesopore and micropore. The pores are identified as open cylindrical in shaped with pore diameter of 10 nm. Furthermore, the catalyst possesses reasonably small particle size with high surface area. The XRD analysis illustrates the presence of SnO_2 with tetragonal and Co_3O_4 with cubic phases, presumably act as the active site in the catalytic oxidation. The existence of cobalt oxide (in a mixture of +2 and +3 oxidation states) and the presence of Co^{2+} -O and Co^{3+} -O species further contribute to the excellent oxidation of CO as confirmed from the XPS analysis. However, both XRD and XPS analysis cannot detect the presence of second dopant probably due to very small quantity in the catalysts. Morphology studies by SEM illustrated the homogeneity of catalysts particle and showed irregular in shape. The TGA/DTG analysis shows that the reduction in the catalysts mass are maximum at the temperature lower than 400 °C accounts to the removal of surface molecules. It is supported by the FTIR analysis which proved that increasing calcination temperatures has enhanced the elimination processes of surface functional groups like the terminal, deformed mode and bridging hydroxyl. Consequently, the metal-oxygen (Sn-O) vibration mode becomes sharper and more significant.

KANDUNGAN

BAB	PERKARA	MUKA SURAT
	JUDUL	i
	PENGAKUAN	ii
	DEDIKASI	iii
	PENGHARGAAN	iv
	ABSTRAK	v
	ABSTRACT	vi
	KANDUNGAN	vii
	SENARAI JADUAL	xiii
	SENARAI RAJAH	xvi
	SENARAI SIMBOL/SINGKATAN/ISTILAH	xx
	SENARAI LAMPIRAN	xxi
BAB I	Pengenalan	1
	1.1 Pencemaran Udara Secara Umum	1
	1.2 Bahan Pencemar Udara Daripada Kenderaan Bermotor	2
	1.3 Alternatif Penyelesaian	3
	1.4 Pengubah Pemangkinan	5
	1.4.1 Sistem Penyokong	6
	1.4.2 Washcoat	6
	1.4.3 Mangkin	6
	1.5 Mekanisme Pengoksidaan CO Terhadap Oksida Logam	7

1.6	Pemilihan Oksida Timah (IV) Sebagai Mangkin	8
1.7	Kajian Terdahulu Terhadap Oksida Timah (IV) dan Sebatian-sebatiannya Dalam Tindak Balas Pemangkinan	10
1.8	Pemilihan Bahan Pendop Daripada Oksida Logam Peralihan Baris Pertama	12
1.9	Kajian Terdahulu Terhadap Oksida Logam Peralihan Baris Pertama dan Sebatian-sebatiannya Dalam Tindak Balas Pemangkinan	12
1.10	Objektif Kajian	16
BAB II	TEKNIK-TEKNIK ANALISIS	17
2.1	Pengenalan	17
2.2	Ujian Aktiviti Pemangkinan	18
2.2.1	Relau Reaktor Mikro Padatan Tetap	19
2.2.2	Tiub Sampel Reaktor Mikro Padatan Tetap	19
2.2.3	Sel FTIR Reaktor Mikro Padatan Tetap	20
2.3	Penjerapan Gas Nitrogen	21
2.3.1	Isoterma Penjerapan	21
2.3.2	Histeresis	23
2.3.3	Pengkelasan Liang	24
2.3.4	Teori Luas Permukaan	26
	2.3.4.1 Kaedah Brunauer Emmet-Teller (BET)	26
	2.3.4.2 Kaedah α_s	27
2.4	Pembelauan Sinar-X (XRD)	28

2.5	Spektroskopi Fotoelektron	
	Sinar-X (XPS)	31
2.5.1	Kesan Tambahan Terhadap XPS	33
2.5.2	Satelit <i>Shake Up</i> , Satelit <i>Shake Off</i> dan Pemecahan Multiplet	33
2.6	Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)	34
2.7	Analisis Termogravimetri/Pembeza Termogravimetri (TGA/DTG)	35
2.8	Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)	35
BAB III	EKSPERIMEN	39
3.1	Penyediaan Mangkin	39
3.1.1	Penyediaan Oksida Timah (IV)	40
3.1.2	Penyediaan Sol Oksida Timah (IV)	41
3.1.3	Penyediaan Sampel Mangkin	41
	3.1.3.1 Penyediaan Mangkin Co(II)-Dop SnO ₂ dan Ni(II)/Co(II)-Dop SnO ₂	42
3.2	Ujian Aktiviti Pemangkinan	43
3.3	Analisis Pencirian Mangkin	44
3.3.1	Analisis Penjerapan Gas Nitrogen	44
3.3.2	Analisis XRD	44
3.3.3	Analisis XPS	45
3.3.4	Analisis SEM	46
3.3.5	Analisis TGA/DTG	46
3.3.6	Analisis FTIR	47

BAB IV	HASIL DAN PERBINCANGAN	48
4.1	Ujian Aktiviti Pemangkinan	48
4.1.1	Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Co(II)-dop SnO ₂ [M=Mn(IV), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan	50
4.1.2	Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Mn(IV)-dop SnO ₂ [M=Co(II), Ni(II), Co(III)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan	52
4.1.3	Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Ni(II)-dop SnO ₂ [M=Co(III), Mn(IV), Co(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan	52
4.1.4	Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Co(III)-dop SnO ₂ [M=Mn(IV), Ni(II)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan	54
4.1.5	Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Mn(II)-dop SnO ₂ [M=Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan	54

4.1.6	Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Cu(II)-dop SnO ₂ [M=Ni(II), Mn(II), Co(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan	55
4.1.7	Aktiviti Pemangkinan Bagi Sampel-sampel Terbaik Dalam Kajian Ini	56
4.1.8	Kesimpulan	60
4.2	Analisis Penjerapan Gas Nitrogen	61
4.2.1	Penilaian Luas Permukaan, Diameter Liang dan Isipadu Liang	70
4.2.2	Kesimpulan	72
4.3	Analisis Pembelauan Sinar-X (XRD)	73
4.3.1	Kesimpulan	83
4.4	Analisis Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS)	84
4.4.1	Kesimpulan	89
4.5	Analisis Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)	90
4.5.1	Kesimpulan	96
4.6	Analisis Termogravimetri dan Pembeza Termogravimetri (TGA/DTG)	96
4.6.1	Kesimpulan	100
4.7	Analisis Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)	101
4.7.1	Kesimpulan	106

BAB V	KESIMPULAN KESELURUHAN DAN CADANGAN	107
5.1	Kesimpulan Keseluruhan	107
5.2	Cadangan	110
	RUJUKAN	113
	LAMPIRAN	121
	Lampiran A	121

SENARAI JADUAL

NO. JADUAL	TAJUK	MUKA SURAT
1.1	Sumber utama penghasilan bahan pencemar daripada kenderaan bermotor	2
1.2	Piawaian emisi bahan pencemar di Malaysia	3
2.1	Pengkelasan saiz liang berdasarkan diameter liang	25
2.2	Notasi spektroskopi dalam XPS	33
2.3	Klasifikasi sinaran inframerah (FTIR)	36
4.1	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO kepada CO ₂ bagi sampel-sampel terbaik daripada kajian terdahulu	50
4.2	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Co(II)-dop SnO ₂ [M=Mn(IV), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan	51
4.3	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Mn(IV)-dop SnO ₂ [M=Co(II), Ni(II), Co(III)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan	52
4.4	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Ni(II)-dop SnO ₂ [M=Co(III), Mn(IV), Co(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan	53

4.5	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Co(III)-dop SnO ₂ [M=Mn(IV), Ni(II)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan	54
4.6	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Mn(II)-dop SnO ₂ [M=Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan	55
4.7	Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Cu(II)-dop SnO ₂ [M=Ni(II), Mn(II), Co(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan	56
4.8	Data aktiviti pemangkinan bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ (30:70), Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan	57
4.9	Ringkasan jenis isoterma dan jenis liang bagi sampel oksida timah (IV) pada pelbagai suhu pengkalsinan	69
4.10	Ringkasan jenis histeresis dan bentuk liang bagi sampel oksida timah (IV) pada pelbagai suhu pengkalsinan	69
4.11	Data analisis penjerapan gas nitrogen menggunakan kaedah BET	71
4.12	Kedudukan puncak 2 θ pada corak difraktogram XRD bagi Co(II)-dop SnO ₂ (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan	76
4.13	Kedudukan puncak 2 θ pada corak difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan	79
4.14	Kedudukan puncak 2 θ pada corak difraktogram XRD bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan	82

4.15	Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi Sn-3d terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C	86
4.16	Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi Co-2p terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C	87
4.17	Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi O-1s terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C	89
4.18	Rumusan saiz partikel bagi ketiga-tiga sampel yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	96
4.19	Ringkasan deduksi analisis TGA/DTG bagi ketiga-tiga sampel terbaik	100
4.20	Deduksi padanan nombor gelombang serapan FTIR	101
4.21	Rumusan deduksi puncak serapan FTIR bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	103
4.22	Rumusan deduksi puncak serapan FTIR bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	104
4.23	Rumusan deduksi puncak serapan FTIR bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	105

SENARAI RAJAH

NO. RAJAH	TAJUK	MUKA SURAT
1.1	Pengkelasan jenis pencemaran di Malaysia pada tahun 1996	1
1.2	Pengubah pemangkinan komersil	5
1.3	Mekanisme Langmuir-Hinshelwood bagi molekul CO dan O ₂	8
1.4	Unit sel untuk rutil oksida timah (IV)	8
1.5	Struktur spesies permukaan yang terbentuk daripada penjerapan CO atau CO ₂	10
2.1	Rajah skema sistem reaktor mikro padatan tetap	18
2.2	Rajah skema relau reaktor mikro padatan tetap	19
2.3	Rajah skema tiub sampel reaktor mikro padatan tetap	20
2.4	Rajah skema sel FTIR reaktor mikro padatan tetap	21
2.5	Enam jenis isoterma penjerapan BET	23
2.6	Empat jenis histeresis bagi isoterma BET	24
2.7	Rajah skema bagi bentuk geometri liang	25
2.8	Bentuk liang	25
2.9	Bentuk plot α_s bagi isoterma penjerapan gas nitrogen	28
2.10	Proses perpindahan elektron dalam XRD	29
2.11	Rajah skema pemantulan sinar-X oleh satah atom yang terpisah pada jarak d	30
2.12	Fotopancaran dan proses Auger. Kiri: Kejadian foton sinar-X dan pancaran fotoelektron. Kanan: Pengisian elektron daripada petala yang lebih tinggi pada lubang kosong aras teras	32

2.13	Getaran asas sebahagian molekul yang aktif inframerah	37
2.14	Rajah skema sistem optik FTIR	38
3.1	Susunan radas bagi penyediaan oksida timah (IV)	41
4.1	Spektrum FTIR bagi pengoksidaan CO kepada CO ₂ bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C	49
4.2	Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	58
4.3	Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	59
4.4	Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	59
4.5	Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi ketiga-tiga sampel terbaik dalam kajian ini dibandingkan dengan mangkin komersil, Pt/Al ₂ O ₃	60
4.6	Isoterma dan plot α_s bagi silika tak berliang (TK 800)	61
4.7	Isoterma bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	64
4.8	Isoterma bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	65
4.9	Isoterma bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	66
4.10	Plot α_s bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	67
4.11	Plot α_s bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	68
4.12	Plot α_s bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan	68
4.13	Corak difraktogram XRD bagi Co(II)-dop SnO ₂ (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan	75

4.14	Corak difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan	78
4.15	Corak difraktogram XRD bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan	81
4.16	Spektrum dekonvolusi XPS bagi Sn-3d terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C	85
4.17	Spektrum dekonvolusi XPS bagi Co-2p terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C	87
4.18	Spektrum dekonvolusi XPS bagi O-1s terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C	88
4.19	Mikrograf SEM bagi Co(II)-dop SnO ₂ (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala: 50 µm = 2 cm; Pembesaran: 500 kali)	91
4.20	Mikrograf SEM bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala: 50 µm = 2 cm; Pembesaran: 500 kali)	93
4.21	Mikrograf SEM bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala: 50 µm = 2 cm; Pembesaran: 500 kali)	95
4.22	Termogram TGA/DTG bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C	97
4.23	Termogram TGA/DTG bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C	98
4.24	Termogram TGA/DTG bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C	99

4.25	Spektrum FTIR bagi sampel Co(II)-dop SnO ₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	103
4.26	Spektrum FTIR bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	104
4.27	Spektrum FTIR bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu	105

SENARAI SIMBOL/SINGKATAN/ISTILAH

a_m	-	Luas keratan rentas N_2 ($N_2 = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekul}$)
C	-	Pemalar BET
CO	-	Gas karbon monoksida
E_b	-	Tenaga ikatan fotoelektron merujuk kepada aras fermi bagi sampel
E_k	-	Tenaga kinetik fotoelektron
h	-	Pemalar Planck
L	-	Nombor Avogadro ($6.0229 \times 10^{23} \text{ molekul/mol}$)
P_o	-	Tekanan wap tepu
t.d.w	-	Air tersuling tiga kali
V_m	-	Muatan lapisan mono
V_p	-	Isipadu liang
V_{serapan}	-	Jumlah gas terjerap pada tekanan relatif, P/P_o
ν	-	Frekuensi radiasi pengujaan
υ	-	Nombor gelombang
λ	-	Panjang gelombang sinaran
θ	-	Sudut setengah pembelauan alur (sudut Braggs)
Φ_{anal}	-	Fungsi kerja bagi sampel

SENARAI LAMPIRAN

LAMPIRAN	TAJUK	MUKA SURAT
A	Contoh Pengiraan dan Cara Kerja Penyediaan Mangkin Co(II)-Dop SnO ₂ (30:70) dan Ni(II)/Co(II)-Dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93)	121

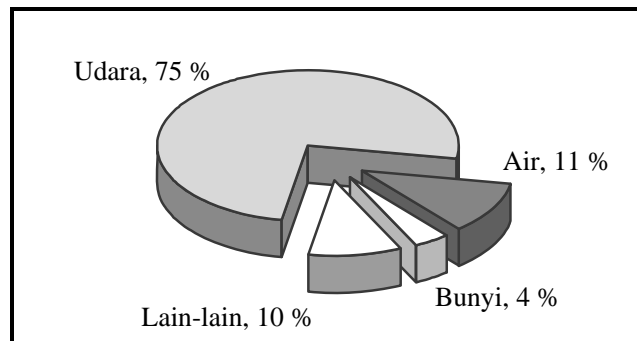
BAB I

PENGENALAN

1.1 Pencemaran Udara Secara Umum

Pertubuhan Kesihatan Sedunia (WHO) telah mengenal pasti bahawa pencemaran udara merupakan punca utama kepada masalah sejagat. Pencemaran udara didefinisikan sebagai keadaan ruang udara yang mengandungi bahan-bahan toksik pada kepekatan yang boleh memudaratkan kesihatan manusia dan persekitaran [1].

Malaysia juga tidak terkecuali daripada masalah pencemaran alam sekitar. Menurut Jabatan Alam Sekitar (JAS), pencemaran udara merangkumi 75 % daripada keseluruhan pencemaran di Malaysia pada tahun 1996. Rajah 1.1 menunjukkan jenis pencemaran yang dikelaskan oleh JAS di Malaysia [2].



Rajah 1.1: Pengkelasan jenis pencemaran di Malaysia pada tahun 1996

Kenderaan bermotor pula telah diklasifikasikan sebagai penyumbang utama pencemaran udara berbanding dengan faktor-faktor lain seperti aktiviti industri dan pembakaran bahan buangan. Bahan pencemar toksik yang dikeluarkan oleh kenderaan bermotor terdiri daripada karbon monoksida (CO), oksida nitrogen (NO_x), hidrokarbon (HC), oksida sulfur (SO_x) dan zarah terampai [3].

Laporan Kualiti Alam Sekitar Malaysia yang dikeluarkan oleh Jabatan Alam Sekitar menunjukkan inventori pelepasan asap kenderaan pada tahun 1998 telah mengalami peningkatan berbanding dengan tahun sebelumnya. Tahun 1998 memperlihatkan 2 juta tan CO, 237 000 tan NO_x, 111 000 tan HC, 38 000 tan SO_x dan 17 000 tan zarah terampai dilepaskan ke atmosfera [4]. Manakala pada tahun sebelumnya hanya melibatkan 1.9 juta tan CO, 101 000 tan HC, 36 000 tan SO_x dan 16 000 tan zarah terampai sahaja. Peningkatan bahan pencemar ini dipengaruhi oleh faktor peningkatan bilangan kenderaan daripada 7.7 juta pada tahun 1996 kepada 8.9 juta pada tahun 1998 [2, 4].

1.2 Bahan Pencemar Udara Daripada Kenderaan Bermotor

Empat sumber utama penghasilan bahan pencemar daripada kenderaan bermotor ditunjukkan dalam Jadual 1.1 [5].

Jadual 1.1: Sumber utama penghasilan bahan pencemar daripada kenderaan bermotor

Sumber	Peratus (%)
Pelepasan gas-gas	65
Penyejatan dalam sistem piston (engkol) (<i>Crankcase evaporation</i>)	20
Kaburator	9
Pengudaraan terhad dalam tangki bahan api	6

Di sini jelas menunjukkan bahawa gas-gas yang dilepaskan daripada kenderaan bermotor adalah penyebab utama kepada pencemaran udara. Oleh itu, kajian intensif dilakukan bagi mengatasi masalah ini.

Karbon monoksida dikenal pasti sebagai bahan pencemar terbesar yang dilepaskan daripada kenderaan bermotor. Karbon monoksida daripada kenderaan bermotor menyumbang kira-kira 60 % daripada keseluruhan emisi karbon monoksida. Di kawasan bandar pula, ia boleh mencapai sehingga 95 % keseluruhan emisi karbon monoksida [6, 7].

1.3 Alternatif Penyelesaian

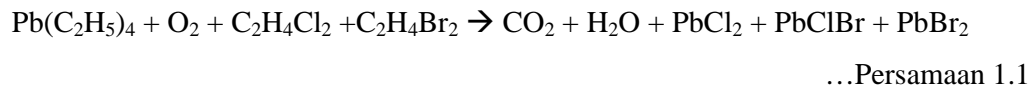
Pelbagai strategi telah dilaksanakan bagi mengawal pencemaran udara antaranya dengan memperkenalkan piawaian kualiti udara dan emisi. Selain itu, penghasilan teknologi baru dan terkini diperkenalkan sebagai langkah untuk mengatasi masalah pencemaran udara ini.

Di Malaysia, di bawah Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974, pindaan telah dilakukan terhadap Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Kawalan Pelepasan daripada Enjin Petrol) 1996 [8] dan berkuatkuasa mulai 1 November 1996. Manakala, Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Kawalan Pelepasan daripada Enjin Diesel) 1996 pula dikuatkuasakan pada 1 September 1996. Jadual 1.2 menunjukkan piawaian emisi bahan pencemar sebagai langkah kawalan pelepasan gas-gas toksik di Malaysia.

Jadual 1.2: Piawaian emisi bahan pencemar di Malaysia

Rujukan jisim (rj) (kg)	CO (g/ujian)	Kombinasi emisi HC dan NO_x (g/ujian)
rj < 1020	58	19.0
1020 < rj < 1250	67	20.5
1250 < rj < 1470	76	22.0
1470 < rj < 1700	84	23.5
1700 < rj < 1930	93	25.0
1930 < rj < 2150	101	26.5
2150 < rj	110	28.0

Alternatif kedua adalah dengan memperkenalkan bahan api gantian yang mempunyai bahan pencemar pada kepekatan yang rendah. Alkohol (metanol dan etanol), minyak sayuran, gas asli termampat dan biogas berpotensi sebagai bahan api alternatif menggantikan minyak diesel dan petrol [9]. Petrol tanpa plumbum pula diperkenalkan bagi mengatasi masalah pelepasan zarah terampai [10]. Petrol yang mengandungi $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ merupakan sumber utama pencemaran plumbum dan berupaya bertindak balas dengan oksigen, dikloroetana dan dibromoetana membentuk zarah terampai yang berbahaya seperti Persamaan 1.1.



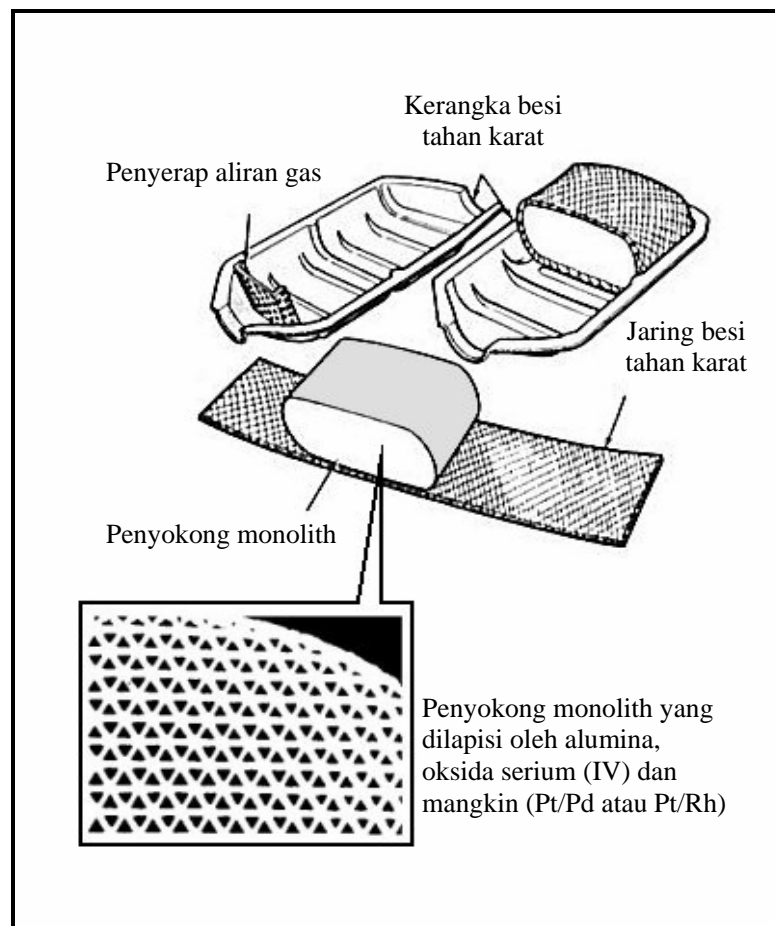
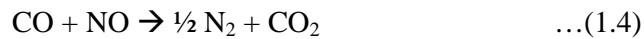
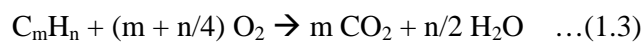
Alternatif ketiga dilakukan melalui pengubahsuaian sistem pembakaran dalam enjin bagi mengurangkan pencemaran yang terbentuk semasa pembakaran bahan api. Beberapa pendekatan yang diambil bagi menambahkan kecekapan pembakaran bahan api adalah [11]:

- I. Menyuntik udara tambahan kepada bahan api
- II. Pemanasan awal terhadap udara yang memasuki enjin
- III. Merekabentuk kebuk pembakaran yang mempunyai kecekapan pembakaran yang tinggi. Contoh: *Stratified charge engine* daripada Honda Co. [10]

Selain itu, penggunaan sumber tenaga yang bebas bahan pencemar seperti elektrik dan enjin wap bagi menggantikan sumber yang sedia ada juga dilihat berupaya mengatasi masalah pencemaran udara [10]. Walaubagaimanapun, alternatif-alternatif yang dicadangkan melibatkan kos pembuatan yang mahal dan sumber yang terhad. Alternatif terakhir adalah dengan menggunakan sistem yang mampu menukarkan bahan pencemar kepada bahan lain yang tidak toksik. Sistem ini dinamakan pengubah pemangkinan [12].

1.4 Pengubah Pemangkinan

Pengubah pemangkinan (rujuk Rajah 1.2) merupakan sistem bagi merawat pencemaran udara dengan menukarkan gas-gas toksik kepada gas-gas tidak toksik. Terdapat tiga jenis pengubah pemangkinan iaitu pengubah pemangkinan pengoksidaan, pengubah pemangkinan penurunan dan pengubah pemangkinan tiga arah. Ia berfungsi dengan mengoksidakan CO dan HC dan menurunkan NO_x mengikut Persamaan (1.2) hingga Persamaan (1.4) [13].



Rajah 1.2: Pengubah pemangkinan komersil

Sistem pengubah pemangkinan terdiri daripada beberapa komponen iaitu sistem penyokong mangkin, *washcoat* dan mangkin (yang bertindak sebagai bahan aktif) [13].

1.4.1 Sistem Penyokong

Sistem penyokong yang digunakan dalam pengubah pemangkinan adalah berbentuk pellet dan monolith [14]. Ia diperbuat daripada seramik atau logam aloi. Alumina adalah contoh bahan yang paling banyak digunakan disebabkan sifatnya yang boleh beroperasi pada suhu tinggi ($> 1480\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan murah. Penyokong komersil yang digunakan sekarang diperbuat daripada kordierit $2\text{Mg}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ dan 5SiO_2 .

1.4.2 Washcoat

Ia diaplikasikan pada penyokong seperti saput tipis. Bahan yang biasa digunakan adalah alumina yang dilapisi oleh oksida serium (IV) dan mangkin (komersil: Pt/Pd atau Pt/Rh). Ia dapat menyediakan kawasan dengan luas permukaan yang besar dan meningkatkan kapasiti penyimpanan oksigen.

1.4.3 Mangkin

Mangkin bermaksud zat yang mengubah kecepatan suatu tindak balas kimia dan dapat diperoleh kembali setelah tindak balas itu selesai [15]. Terdapat dua jenis mangkin yang digunakan dalam pengubah pemangkinan. Pertama, mangkin adi seperti logam platinum, paladium dan rodium. Kedua, mangkin tak adi seperti oksida serium (IV), oksida timah (IV), oksida mangan (IV) dan oksida zirkonium (IV).

Penggunaan yang meluas mangkin berasaskan kumpulan adi disebabkan oleh aktiviti pemangkinannya yang baik. Mangkin Pt/Pd (nisbah atom; 70:30) bertindak sebagai mangkin pengoksidaan CO dan HC manakala mangkin Pt/Rh (nisbah atom; 70:30) pula digunakan dalam tindak balas penurunan NO_x [16].

Walaupun bagaimanapun, mangkin paladium dan rodium melibatkan kos pembuatan yang mahal, sumber bahan yang terhad dan mudah ternyahaktif pada suhu melebihi 700 °C [17]. Mangkin platinum secara amnya mudah didapati dan lebih murah namun ianya mudah diracuni oleh plumbum dan oksida sulfur [10].

Sebagai langkah alternatif, penyediaan dan penggunaan mangkin berasaskan kumpulan logam tak adi dipergiatkan. Oksida logam seperti kobalt, mangan, nikel, kuprum dan ferum telah mula mendapat perhatian daripada penyelidik sebagai bahan alternatif. Namun, mangkin oksida logam seperti oksida ferum (III) dan oksida kuprum (II) mempunyai beberapa kelemahan [18] iaitu jangka hayat yang pendek, tindak balas penurunan berkurang dengan kehadiran oksigen dan ternyahaktif apabila suhu melebihi 800 °C.

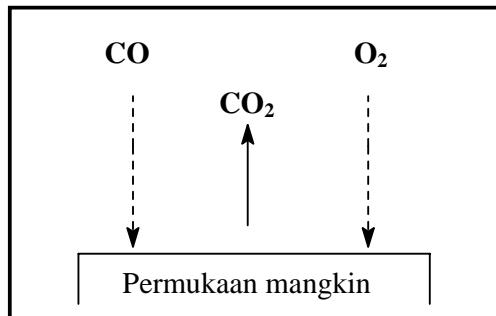
1.5 Mekanisme Pengoksidaan CO Terhadap Oksida Logam

Pengoksidaan CO terhadap mangkin oksida logam telah dikaji sejak dahulu lagi [19]. Kebanyakan kajian kinetik bagi pengoksidaan CO mencadangkan mekanisme jenis Langmuir-Hinshelwood (L-H) (rujuk Rajah 1.3) mengikut Persamaan (1.5) hingga Persamaan (1.7) seperti berikut [20]:



di mana, S adalah tapak permukaan mangkin untuk spesies terjerap.

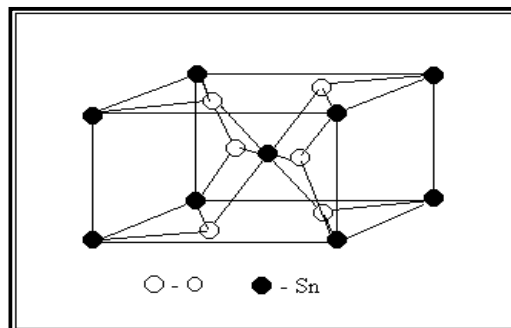
Mekanisme Langmuir-Hinshelwood menunjukkan molekul CO dan O₂ terjerap sehingga semua permukaan mungkin diselaputi oleh satu lapisan molekul hingga keseimbangan dinamik tercapai. Seterusnya, molekul-molekul ini bertindak balas membentuk CO₂ dan membaur keluar daripada permukaan mungkin.



Rajah 1.3: Mekanisme Langmuir-Hinshelwood bagi molekul CO dan O₂

1.6 Pemilihan Oksida Timah (IV) Sebagai Mangkin

Timah ditemui secara semulajadi dalam bentuk oksida timah (IV) (SnO₂) atau lebih dikenali sebagai kasiterit. Rajah 1.4 menunjukkan struktur yang biasa ditemui iaitu bentuk tetragonal (struktur rutil SnO₂) [21]. Timah juga ditemui dalam bentuk rombik dan heksagonal. Oksida timah (IV) yang tulen berwarna putih dan memejalwap pada suhu > 1800 °C. Oksida timah (IV) tidak larut dalam air dan tidak bertindak balas dengan asid atau alkali [22].



Rajah 1.4: Unit sel untuk rutil oksida timah (IV)

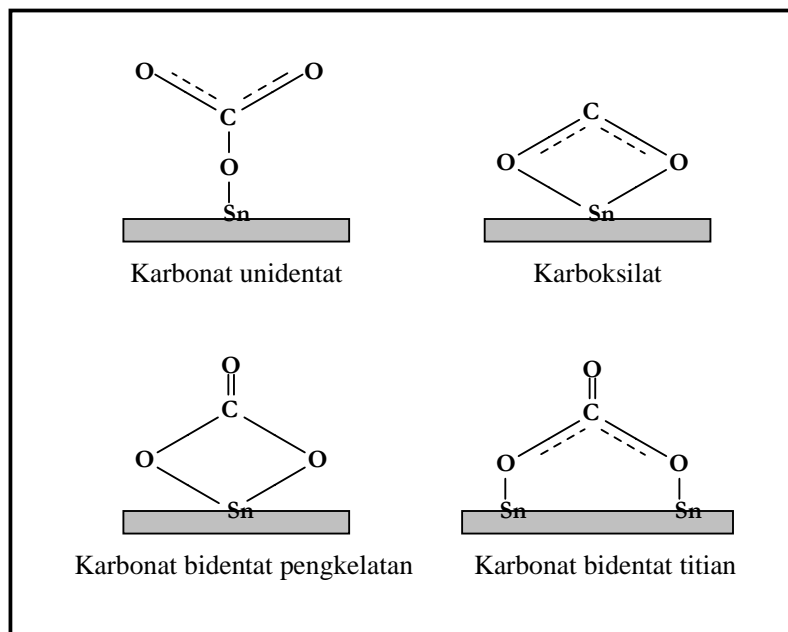
SnO_2 dipilih dalam kajian ini disebabkan oleh faktor-faktor berikut:

- I. Harganya murah, ekonomi dan mudah didapati di Malaysia.
- II. Sifat kestabilan yang tinggi terhadap tindak balas asid seterusnya memberi kelebihan dalam mengoksidakan gas-gas toksik dalam ekzos kenderaan.
- III. Mempunyai kawasan permukaan yang sesuai untuk aktiviti pemangkinan dan pertukaran ion.
- IV. Sifat-sifat kimia SnO_2 juga sesuai bertindak sebagai mangkin pengoksidaan dan penurunan gas-gas toksik dan boleh memberikan aktiviti pemangkinan yang baik.

Oksida timah (IV) sendiri adalah kurang mengoksidakan tetapi ia adalah unik kerana sifat pemangkinannya boleh diubahsuai dengan menambah unsur lain terutamanya fosforus, antimoni, vanadium, kromium, mangan dan kuprum yang boleh memberikan aktiviti dan kepilhan yang besar [23].

Pengetahuan tentang sifat kimia dan kereaktifan permukaan oksida timah (IV) dan bahan campuran oksida adalah penting dalam memahami sifatnya sebagai mangkin. Permukaan oksida timah (IV) mengandungi pelbagai tapak untuk tindak balas seperti kumpulan hidroksil permukaan ($-\text{OH}$), spesies oksida permukaan sama ada pada terminal ($-\text{O}$) atau pada jambatan ($-\text{O}-$) dan tapak asid Lewis daripada permukaan timah yang terdedah. Kumpulan hidroksil permukaan dan spesies oksida memainkan peranan dalam memberikan sifat asas pada permukaan oksida timah (IV) [24].

Karbon monoksida terjerap dengan cepat dan bertindak balas dengan pantas selepas didedahkan pada oksida timah (IV) pada tapak permukaan oksida untuk memberi permukaan karbonat unidentat, karbonat bidentat pengkelatan atau karbonat bidentat titian dan karboksilat (rujuk Rajah 1.5). Kesemuanya terbentuk secara serentak. Berikut adalah struktur spesies permukaan yang dicadangkan oleh Harrison, P. G. [23].



Rajah 1.5: Struktur spesies permukaan yang terbentuk daripada penjerapan CO atau CO₂

1.7 Kajian Terdahulu Terhadap Oksida Timah (IV) dan Sebatian-sebatianannya Dalam Tindak Balas Pemangkinan

Kajian ke atas kesan pengoksidaan CO bermangkinkan SnO₂-CuO telah dilakukan oleh Fuller, M. J. dan Warwick, M. E. dan didapati mangkin tersebut aktif pada suhu < 100 °C [25]. Seterusnya mereka telah mengkaji kesan pengoksidaan ke atas NO_x dan CO menggunakan mangkin yang sama dan didapati ia mengoksidakan NO_x dan CO pada suhu < 150 °C [26].

Kulshreshtha, S. K. dan Gadgil, M. M. (1997) pula telah mengkaji campuran mangkin oksida, Mn₂O₃ dan SnO₂ ke atas logam paladium untuk tindak balas pengoksidaan CO [27]. Mangkin Pd/(Mn₂O₃ + SnO₂) didapati sangat efektif mengoksidakan CO iaitu sehingga 70 % pada suhu bilik seterusnya memberikan T₁₀₀ = 180 - 200 °C. Kajian juga dilakukan terhadap mangkin Pd/Mn₂O₃ dan

Pd/SnO₂ tetapi masing-masing hanya mengoksidakan 90 % CO sahaja pada suhu 400 °C.

Kajian oleh Harrison, P. G. *et. al* [28] ke atas mangkin berasaskan oksida timah (IV), SnO₂ terhadap siri lantanida [lantanum (III), praseodimium (III), neodimium (III), samarium (III) dan gadolinium (III)] menggunakan kaedah ko-pemendakan didapati meningkatkan sedikit aktiviti pemangkinan bagi pengoksidaan CO ($T_{100} = 287 - 302$ °C) berbanding dengan SnO₂ tulen ($T_{100} = 342$ °C). Walaubagaimanapun, pengoksidaan lengkap propena menggunakan mangkin ini adalah hampir sama dengan SnO₂ tulen iaitu di sekitar suhu 467 - 477 °C.

Seterusnya, Harrison, P. G. turut mengkaji kesan nisbah atom bagi mangkin Cr/SnO₂ terhadap pengoksidaan CO dan propena dengan kaedah penyediaan pengisitepuan dan sol-gel. Didapati Cr (VI)/SnO₂ dengan nisbah atom (Cr:Sn 0.15) adalah terbaik untuk kaedah pengisitepuan dengan T_{100} (CO) = 234 °C dan T_{100} (propena) = 290 °C. Kaedah sol-gel memberikan hasil terbaik pada nisbah atom (Cr:Sn 0.40) iaitu T_{100} (CO) = 240 °C dan T_{100} (propena) = 280 °C [28].

Penurunan NO oleh propena (C₃H₆) dengan kehadiran oksigen telah dikaji oleh Haneda, M. *et. al* (1999) terhadap mangkin SnO₂-dop Ga₂O₃-Al₂O₃ yang disediakan dengan kaedah sol-gel [29]. Penambahan SnO₂ kepada mangkin Ga₂O₃-Al₂O₃ tanpa kehadiran H₂O merencatkan aktiviti pemangkinan dan menghalang penurunan NO kepada N₂ berbanding dengan mangkin asal. Walaubagaimanapun, kehadiran H₂O didapati memberikan aktiviti yang lebih tinggi iaitu < 450 °C. Penambahan H₂O meningkatkan penukaran NO kepada N₂ tetapi pada masa yang sama mengurangkan penukaran propena kepada CO_x. Ini disebabkan oleh penyingkiran bahan berkarbon pada permukaan mangkin oleh H₂O. Kajian yang hampir sama juga telah dijalankan oleh Park, P. W. *et. al* [30] ke atas mangkin SnO₂/Al₂O₃ pada pengkalsinan 800 °C dan didapati aktif untuk penurunan NO_x.

1.8 Pemilihan Bahan Pendop Daripada Oksida Logam Peralihan Baris Pertama

Logam peralihan baris pertama terdiri daripada unsur skandium (Sc) hingga zink (Zn). Kekayaan elektron pada orbital d banyak mempengaruhi sifat-sifat logam tersebut. Ciri-ciri bahan pendop yang dipunyai logam kumpulan ini adalah kebolehan menyimpan O_2 , sifat tindak balas redoks dan keadaan pengoksidaan yang pelbagai.

Logam-logam ini telah digunakan dalam pelbagai bentuk daripada logam kepada oksida logam dan campuran sebatian oksida. Sifat-sifat ini menjadikan logam-logam tersebut sesuai digunakan sebagai mangkin rawatan emisi gas toksik. Dalam kajian ini bahan pendop yang dipilih adalah oksida kobalt, oksida nikel, oksida mangan, oksida kuprum dan oksida kromium.

1.9 Kajian Terdahulu Terhadap Oksida Logam Peralihan Baris Pertama dan Sebatian-sebatianannya Dalam Tindak Balas Pemangkinan

Gulari, E. *et. al* (1999) [31] telah melakukan kajian terhadap pengoksidaan CO bermangkinkan oksida komposit yang terdiri daripada argentum dan kobalt. Mangkin Ag/Co dan mangkin Co_3O_4 yang disediakan dengan kaedah ko-pemendakan dan dikalsinkan pada suhu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ memberikan $T_{50}(\text{CO}) = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ seterusnya mengoksidakan CO kepada CO_2 sepenuhnya pada suhu kurang daripada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kajian juga mendapati mangkin yang disediakan memberikan oksida komposit yang stabil walaupun suhu ditingkatkan sehingga $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Simonot, L. *et. al* (1997) [32] telah mengkaji tindak balas pengoksidaan CO/O_2 bermangkinkan *perovskite* $LaCoO_3$, Co_3O_4 dan campuran kedua-dua bahan ini yang disediakan melalui dua kaedah iaitu kaedah pemendakan dan sol-gel. Mangkin oksida kobalt (Co_3O_4) dengan kaedah penyediaan sol-gel memberikan suhu pengoksidaan CO terendah dengan $T_{100}(\text{CO}) < 175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kajian juga dilakukan terhadap tindak balas CO/NO [33] dan didapati mangkin yang sama menunjukkan

aktiviti pemangkinan paling optimum berbanding dengan mangkin yang lain iaitu $T_{100}(\text{CO}) = 317\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $T_{100}(\text{NO}) = 296/535\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ini kerana spesies $\text{O}_{\text{terjerap}}$ dengan kehadiran fasa tidak stoikiometri dalam mangkin Co_3O_4 berperanan sebagai ruang penyimpanan oksigen seterusnya memberikan aktiviti pemangkinan yang baik. Manakala bagi kes $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, kapasiti penyimpanan oksigen telah dihalang oleh kehadiran *perovskite* LaCoO_3 .

Kajian tindak balas pengoksidaan CO dengan O_2 menggunakan mangkin platinum dan bahan pendop MnO_x dan CoO_x telah dilakukan oleh Mergler, Y. J. *et. al* [34]. Dua bentuk rawatan awal dijalankan ke atas mangkin Pt/SiO_2 , $\text{Pt/CoO}_x/\text{SiO}_2$ dan $\text{Pt/MnO}_x/\text{SiO}_2$ iaitu rawatan awal pengoksidaan (dioksidakan di dalam udara selama 1 jam pada suhu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan rawatan awal penurunan (menjalani rawatan awal pengoksidaan dahulu sebelum diikuti oleh penurunan di dalam H_2 selama 1 jam pada suhu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Hasil kajian menunjukkan $\text{Pt/CoO}_x/\text{SiO}_2$ paling aktif melalui kaedah rawatan awal penurunan di mana mangkin ini mengoksidakan $> 50\%$ CO pada suhu bilik seterusnya memberikan $T_{100}(\text{CO})$ pada suhu kurang daripada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analisis XRD menunjukkan penambahan CoO_x ke atas mangkin Pt/SiO_2 melalui rawatan awal penurunan menghasilkan puncak CoPt , CoPt_3 dan Pt yang memainkan peranan sebagai tapak aktif untuk penjerapan O_2 dan CO.

Kajian Imamura, S. (1996) [35] mendapati mangkin oksida mangan dan oksida komposit mangan serium (nisbah atom 95:5) yang disediakan dengan kaedah ko-pemendakan boleh mengoksidakan CO pada $T_{100} < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Penyelidikan ke atas mangkin Au/MnO_x juga memberikan pengoksidaan lengkap CO pada suhu yang rendah iaitu $T_{100} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pada campuran stoikiometri CO dan O_2 [36]. Selain itu, campuran oksida kuprum dan mangan dalam bentuk hopcallite (CuMn_2O_4) digunakan dengan meluas terhadap tindak balas pengoksidaan CO. Hutching, G. C. *et. al* [37] telah mengambil inisiatif dengan mengkaji kesan keadaan penyediaan mangkin terhadap keupayaan aktiviti pemangkinan bagi campuran mangkin kuprum dan mangan ini.

Kajian dilakukan ke atas kesan suhu pengkalsinan, nisbah bahan (Cu:Mn), pH, suhu pemendakan dan masa penuaan. Hasil kajian mendapati suhu pengkalsinan dan masa penuaan memberikan kesan yang paling besar ke atas keupayaan aktiviti pemangkinan.

Oksida kuprum juga adalah salah satu mangkin oksida logam peralihan yang paling aktif untuk tindak balas kawalan emisi terutamanya untuk pengoksidaan CO dan HC serta penurunan NO_x dan SO₂. Park, P. W. dan Ledford, J. S. telah mengkaji mangkin oksida kuprum berpenyokong alumina terhadap tindak balas pengoksidaan CO dan metana [38]. Hasil kajian mendapati penambahan kandungan kuprum ke atas mangkin berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan disebabkan kewujudan fasa CuO dan keupayaannya mengalami tindak balas redoks.

Mangkin spinel oksida kuprum-kobalt (CuCo₂O₄) disokong pada aluminosilikat (Al₂O₃-SiO₂) telah disediakan dan diuji terhadap tindak balas CO/O₂ dan CO/NO [39]. Bagi tindak balas CO/O₂, mangkin ini menunjukkan aktiviti pemangkinan yang tinggi dan mengoksidakan > 95 % CO pada suhu ~ 215 °C. Walaubagaimanapun, untuk tindak balas CO/NO, mangkin ini hanya berupaya menurunkan < 80 % NO kepada N₂ pada suhu maksimum 500 °C. Ini kerana, pada suhu > 240 °C, tindak balas CO/NO dipengaruhi oleh persaingan CO-O_{permukaan} dan memberi kesan kepada penukaran NO kepada N₂.

Oksida nikel pada pelbagai penyokong merupakan bahan asas kepada fasa aktif bagi kebanyakan mangkin industri. Ahmed, M. *et. al* telah mengkaji kesan penambahan nikel dan suhu pengkalsinan menggunakan mangkin oksida nikel/silika [40]. Didapati, permukaan penyokong silika yang kaya dengan spesies nikel boleh meningkatkan aktiviti pemangkinan. Kis, E (1998) turut mengkaji ciri-ciri struktur dan tekstur bagi mangkin NiO-Al₂O₃ melalui penambahan kandungan oksida nikel dan suhu pengkalsinan [41]. Manakala, Twigg, M. V. dan Richardson, J. F. pula telah mengkaji kesan alumina terhadap mangkin NiO-Al₂O₃ yang disediakan secara ko-pemendakan [42].

Mangkin oksida kromium digunakan dengan meluas untuk tindak balas penghidrogenan dan penyahhidrogenan hidrokarbon ($\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) dan juga untuk pempolimeran etilena (mangkin Phillips: $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$). Kajian terhadap kimia permukaan bagi mangkin oksida kromium ke atas pelbagai penyokong (Al_2O_3 , TiO_2 dan SiO_2) telah dilakukan oleh Kim, D. S. dan Wach, I. E. [43]. Manakala, kesan penambahan kromium ke atas mangkin $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ didapati berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan pengoksidaan CO [44].

Secara ringkasnya, daripada kajian-kajian terdahulu didapati penyediaan mangkin menggunakan kaedah sol-gel dan pengisitepuan boleh memberikan aktiviti pemangkinan yang baik terhadap pengoksidaan dan penurunan gas-gas toksik [28, 29, 32]. Oksida timah (IV) dan oksida logam daripada kumpulan peralihan baris pertama (Co, Ni, Mn, Cu dan Cr) berpotensi bertindak sebagai mangkin bagi merawat emisi gas-gas toksik. Selain itu, parameter-parameter utama dalam penyediaan mangkin yang boleh mempengaruhi keupayaan aktiviti pemangkinan adalah nisbah bahan asas dan bahan pendop [28], suhu pengkalsinan dan masa penuaan [37].

Oleh itu, dalam kajian ini kaedah modifikasi sol-gel digunakan dalam penyediaan mangkin. Oksida timah (IV) telah dipilih sebagai bahan asas mangkin manakala bahan pendop pula terdiri daripada oksida logam kumpulan peralihan baris pertama. Parameter-parameter penyediaan mangkin juga dipelbagaikan seperti variasi nisbah bahan asas dan bahan pendop, variasi suhu pengkalsinan dan penggunaan dua bahan pendop yang berbeza. Kriteria-kriteria ini dijangka mampu menghasilkan satu mangkin yang mempunyai aktiviti pemangkinan paling optimum bagi rawatan gas toksik CO. Gas karbon monoksida dipilih dalam kajian ini kerana ia merupakan bahan pencemar terbesar daripada kenderaan bermotor dan boleh kekal di atmosfera sehingga tempoh 3 tahun [2, 4, 6].

1.10 Objektif Kajian

Kajian ini dilakukan untuk membangunkan sistem mangkin yang optimum bagi pengoksidaan gas toksik karbon monoksida. Skop kajian meliputi:

- I. Penyediaan mangkin berasaskan oksida timah (IV) menggunakan kaedah modifikasi sol-gel.
- II. Variasi bahan pendop terdiri daripada unsur oksida logam kumpulan peralihan baris pertama iaitu Co(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Mn(IV), Cu(II) dan Cr(VI).
- III. Variasi pembolehubah penyediaan mangkin seperti suhu pengkalsinan yang pelbagai, penggunaan dua bahan pendop yang berbeza serta nisbah bahan asas dan bahan pendop yang paling optimum.
- IV. Ujian aktiviti pemangkinan dilakukan untuk melihat pengoksidaan lengkap CO kepada CO₂ pada suhu paling minimum seterusnya dibandingkan dengan mangkin komersil, Pt/Al₂O₃.
- V. Mangkin terbaik dicirikan menggunakan teknik penjerapan gas nitrogen, pembelauan sinar-X (XRD), spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS), mikroskopi imbasan elektron (SEM), analisis termogravimetri/pembeza termogravimetri (TGA/DTG) dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR).

BAB II

TEKNIK-TEKNIK ANALISIS

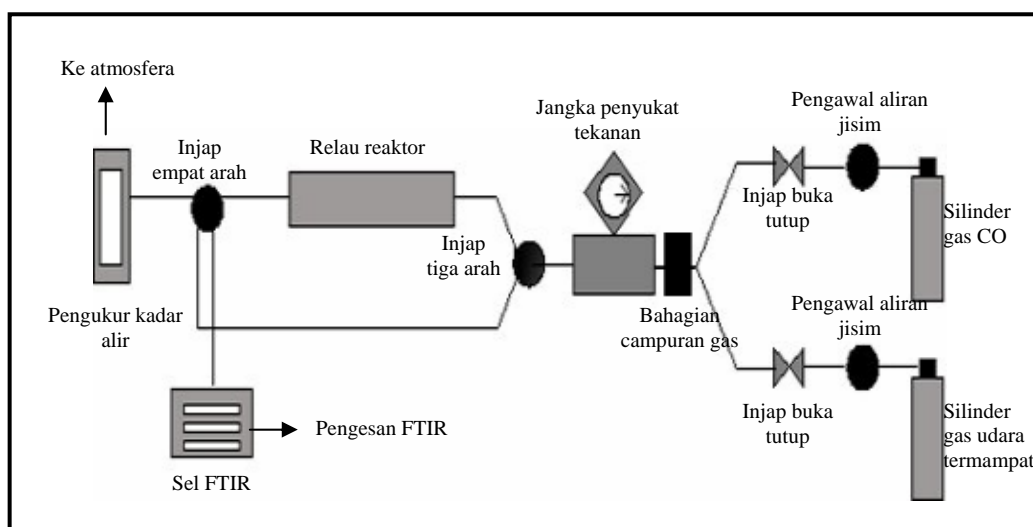
2.1 Pengenalan

Pencirian dari segi fizikal dan kimia adalah penting dalam kajian ke atas mangkin. Walaubagaimanapun, untuk menjimatkan kos dan masa hanya sampel-sampel terbaik sahaja yang akan dilakukan pencirian. Oleh itu, setiap mangkin yang disediakan perlu menjalani peringkat penyaringan bagi mengetahui potensi mangkin tersebut berbanding dengan mangkin komersil, Pt/Al₂O₃. Proses pemilihan sampel terbaik ini dilakukan melalui ujian aktiviti pemangkinan menggunakan reaktor mikro padatan tetap.

Sampel-sampel terbaik seterusnya dicirikan menggunakan teknik-teknik yang telah digunakan secara meluas dalam kajian pemangkinan. Teknik-teknik tersebut adalah penjerapan gas nitrogen, pembelauan sinar-X (XRD), spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS), mikroskopi imbasan elektron (SEM), analisis termogravimetri/pembeza termogravimetri (TGA/DTG) dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) [45, 46]. Setiap teknik ini mempunyai kelebihan tersendiri dalam mencirikan sampel mangkin yang disediakan.

2.2 Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian aktiviti pemangkinan dilakukan dengan menggunakan reaktor mikro padatan tetap yang direka bentuk oleh Kumpulan Teknologi Pemangkinan (ECAT), Jabatan Kimia, Universiti Teknologi Malaysia. Sistem reaktor mikro ini dibina khas mengikut piawaian ujian aktiviti pemangkinan antarabangsa dan menghampiri keadaan sebenar sistem ekzos kenderaan. Rajah 2.1 menunjukkan sistem reaktor mikro padatan tetap.



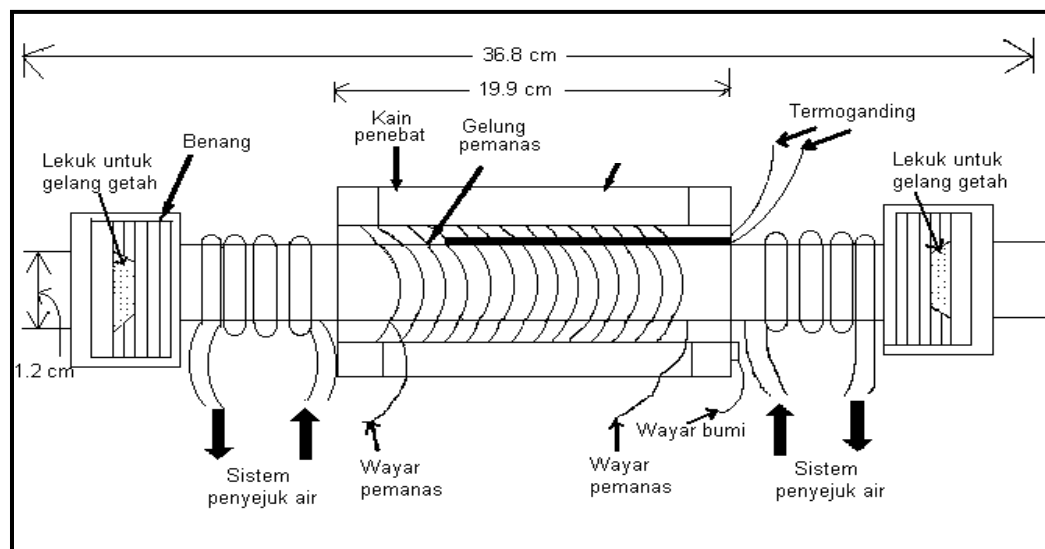
Rajah 2.1: Rajah skema sistem reaktor mikro padatan tetap

Sistem ini mempunyai beberapa bahagian komponen dengan fungsi-fungsi tertentu seperti:

1. Alat pengawal aliran jisim - Mengawal jumlah gas-gas sebelum melalui bahagian campuran gas.
2. Bahagian campuran gas - Kawasan percampuran gas sebelum dimasukkan ke dalam relau reaktor.
3. Jangka penyukat tekanan - Mengukur tekanan tindak balas pemangkinan.
4. Relau reaktor - Tempat sampel diaktifkan.
5. Sel FTIR dan alat pengesana FTIR - Komposisi campuran gas daripada relau reaktor dianalisis.
6. Pengukur kadar alir - Menentukan kadar alir dan komposisi campuran gas.

2.2.1 Relau Reaktor Mikro Padatan Tetap

Rajah 2.2 menunjukkan relau reaktor mikro padatan tetap yang merupakan bahagian paling penting dalam sistem ini. Ia diperbuat daripada tiub besi tahan karat berongga berukuran 19.9 cm panjang, diameter rongga ~ 1.2 cm, dilingkari wayar nikrom dan disaluti dengan dua lapisan pita fabrik yang bertindak sebagai penebat (dikenali sebagai blok pemanasan). Bahagian ini seterusnya disambung kepada wayar termoganding berkedudukan tetap yang berfungsi untuk mengukur suhu sampel dengan andaian pemanasan pada keseragaman haba dan komposisi gas alir adalah homogen. Sistem pendingin air digunakan pada sistem ini supaya campuran gas yang masuk dan keluar daripada relau adalah sama seperti suhu persekitaran. Pada kedua-dua hujung relau reaktor ini diletakkan gegelung getah untuk mengelakkan kebocoran gas pada sistem ini.



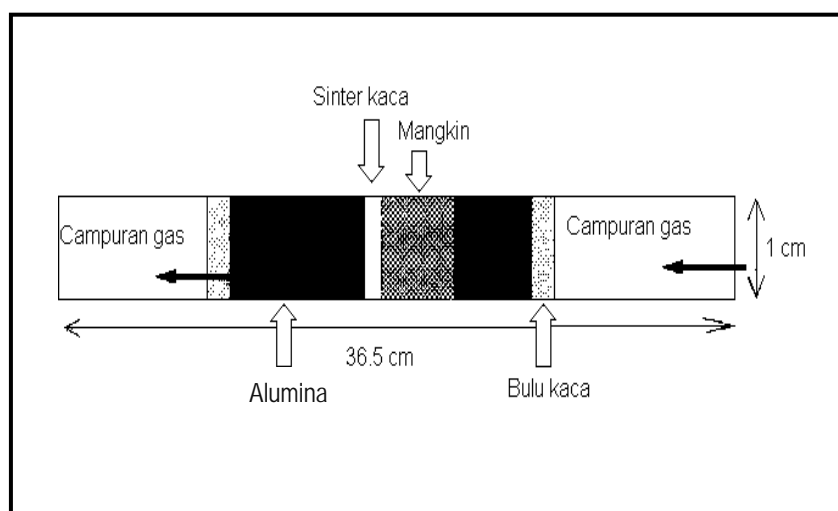
Rajah 2.2: Rajah skema relau reaktor mikro padatan tetap

2.2.2 Tiub Sampel Reaktor Mikro Padatan Tetap

Rajah 2.3 menunjukkan tiub sampel reaktor mikro padatan tetap. Tiub ini diperbuat daripada kaca *pyrex* yang berukuran 36.5 cm panjang, berdiameter 1 cm dan terdapat kaca sinter berkedudukan tetap pada bahagian tengahnya. Sampel

diletakkan pada bahagian sinter dan disokong dengan serbuk alumina kering (jenis alumina-S, pH = 7.5, saiz partikel 50 - 200 μm dan luas permukaan 200 m^2/g) serta ditetapkan dengan bulu kaca. Bahagian sebelahnya pula hanya dimasukkan serbuk alumina kering yang juga ditetapkan dengan bulu kaca. Di dalam sistem ini, serbuk alumina berperanan sebagai medium bagi pergerakan sekata gas yang masuk, menyerap kelembapan gas dan juga bertindak sebagai konduktor untuk mengalirkan haba. Selain itu, alumina dipilih kerana ianya tidak mengambil bahagian dalam tindak balas yang berlaku.

Seterusnya padatan sampel dengan ketebalan 1.5 - 2.0 cm diletakkan dalam julat blok pemanasan iaitu ditengah-tengah bahagian relau reaktor bagi memastikan sampel dan penyokong benar-benar kering selepas proses pengolahan. Kehadiran wap air yang berlebihan mungkin akan menjejaskan aktiviti pemangkinan sampel semasa ujian aktiviti pemangkinan dijalankan.

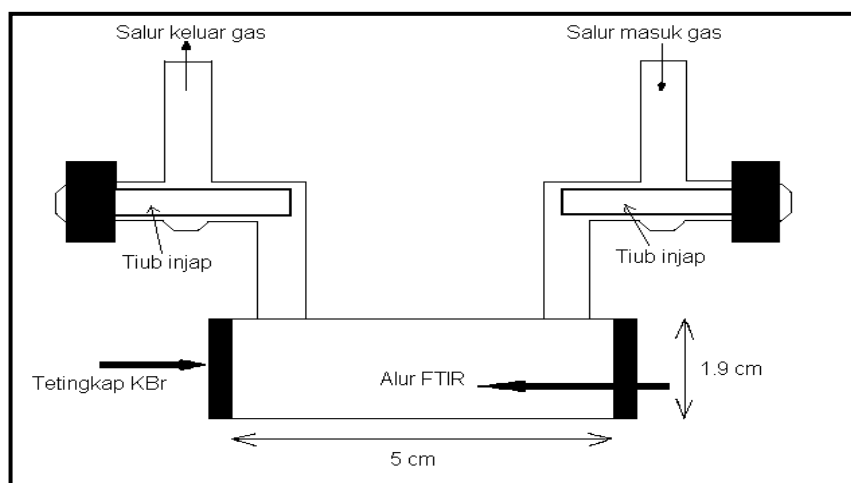


Rajah 2.3: Rajah skema tiub sampel reaktor mikro padatan tetap

2.2.3 Sel FTIR Reaktor Mikro Padatan Tetap

Rajah 2.4 menunjukkan sel FTIR reaktor mikro padatan tetap. Tiub salur masuk dan salur keluar diletakkan berhampiran dengan tetingkap sel bagi mengatasi

kemungkinan wujudnya 'ruang-mati' yang boleh menyebabkan gas tidak bergerak. Keadaan ini boleh mengakibatkan pengukuran inframerah yang tidak tepat.



Rajah 2.4: Rajah skema sel FTIR reaktor mikro padatan tetap

2.3 Penjerapan Gas Nitrogen

Analisis menggunakan teknik ini memberikan beberapa parameter yang penting iaitu luas permukaan, jenis keliangan, saiz liang, taburan liang dan isipadu liang sesuatu bahan [45, 46, 47]. Maklumat ini sangat berguna bagi mengetahui bentuk liang dan luas permukaan sesuatu bahan.

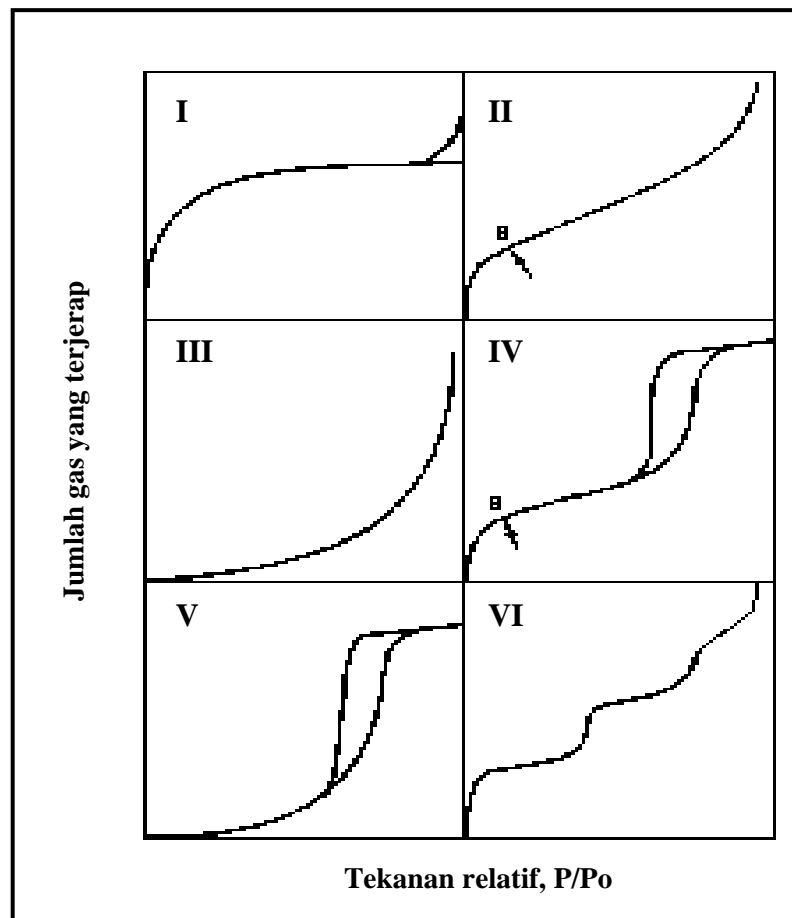
2.3.1 Isoterma Penjerapan

Isoterma penjerapan adalah kuantiti gas yang terjerap pada tekanan relatif yang diberikan. Ia juga dikatakan sebagai plot isipadu gas yang terjerap terhadap tekanan relatif yang diberikan. Suatu bahan yang didedahkan kepada gas pada tekanan tertentu, akan menjerap gas dan penjerapan ini akan berlaku secara berterusan (pertambahan berat bahan) sehingga pada suatu tahap di mana akhirnya tekanan gas akan menurun. Selepas beberapa ketika, tekanan (P) akan menjadi malar

dan berat bahan tidak lagi bertambah. Fenomena yang berlaku ini dikenali sebagai penjerapan fizik.

Rajah 2.5 menunjukkan pengkelasan isoterma penjerapan kepada enam bahagian iaitu isoterma Jenis I, II, III, IV, V dan VI. Isoterma ini telah diperkenalkan oleh Brunauer, Emmet dan Teller (BET) [5, 48]. Isoterma Jenis I memperlihatkan mekanisme penjerapan bercirikan sistem mikroliang. Penjerapan ini terjadi pada pepejal yang mempunyai struktur liang yang sangat halus dengan luas permukaan yang besar. Isoterma Jenis II pula dihasilkan oleh pepejal yang tidak berliang atau berliang makro. Isoterma ini tidak terhad kepada penjerapan monolapis pada permukaan bahan penjerap sahaja sebaliknya boleh terjadi pada penjerapan multilapis. Terdapat satu kawasan pada titik B yang menunjukkan penjerapan monolapis telah selesai dan bahagian seterusnya mewakili penjerapan multilapis [5, 48].

Isoterma Jenis III pula menunjukkan sifat pepejal tak berliang. Kehadiran histeresis pada isoterma ini menunjukkan kehadiran campuran di antara makroliang atau tak berliang dengan mesoliang. Seterusnya isoterma Jenis IV pula dicirikan oleh kehadiran gelung histeresis yang memperlihatkan terjadinya kondensasi rerambut berbalik di dalam bahan berliang meso. Isoterma ini juga mempunyai titik B seperti isoterma Jenis II. Isoterma Jenis V dicirikan dengan sifat campuran mesoliang dan makroliang. Manakala, isoterma Jenis VI menunjukkan penjerapan multilapis berperingkat ke atas pepejal ultramikroliang seragam. Walaubagaimanapun, isoterma Jenis V dan VI sangat sukar dijumpai [5, 48].



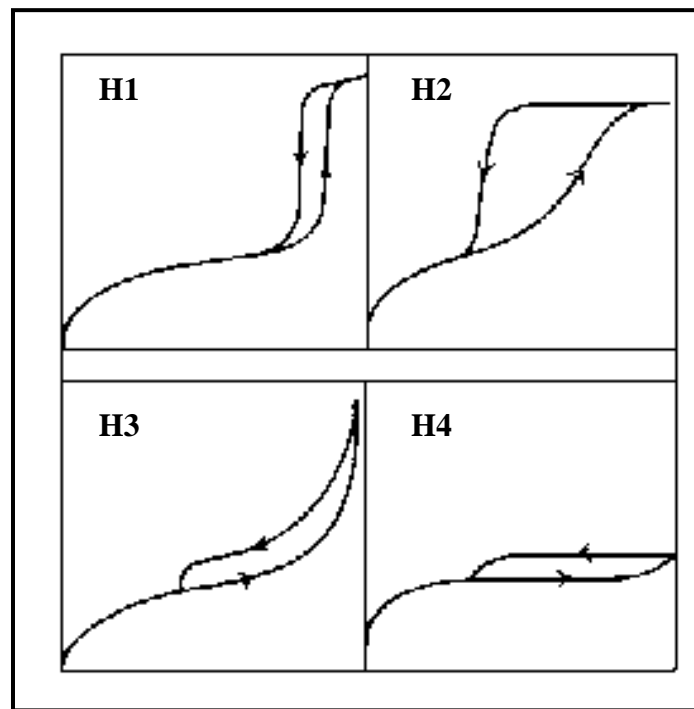
Rajah 2.5: Enam jenis isoterma penjerapan BET

2.3.2 Histeresis

Penyahjerapan adalah proses yang berlawanan dengan proses penjerapan. Penyahjerapan zat terjerap berlaku selepas takat tepu dicapai. Penyejatan mesolintang biasanya berlaku pada tekanan yang lebih rendah daripada kondensasi rerambut berbalik bagi menghasilkan histeresis. Histeresis merujuk kepada bentuk liang sesuatu bahan. Rajah 2.6 menunjukkan empat jenis histeresis yang telah dikenal pasti mengikut klasifikasi IUPAC [48].

Histeresis Jenis H1 menunjukkan ciri pepejal berbentuk silinder terbuka yang seragam. Manakala, histeresis Jenis H2 pula bercirikan bentuk silinder terbuka yang

tidak seragam. Histeresis jenis H3 dan H4 pula terdiri daripada pepejal yang mengalami proses pengagregatan atau pengagglomeratan dan menghasilkan liang berbentuk celahan kecil sama ada dalam bentuk plat atau bersegi seperti kiub. Histeresis Jenis H3 menunjukkan bentuk celahan yang tidak seragam dan sebaliknya untuk histeresis Jenis H4 [48].

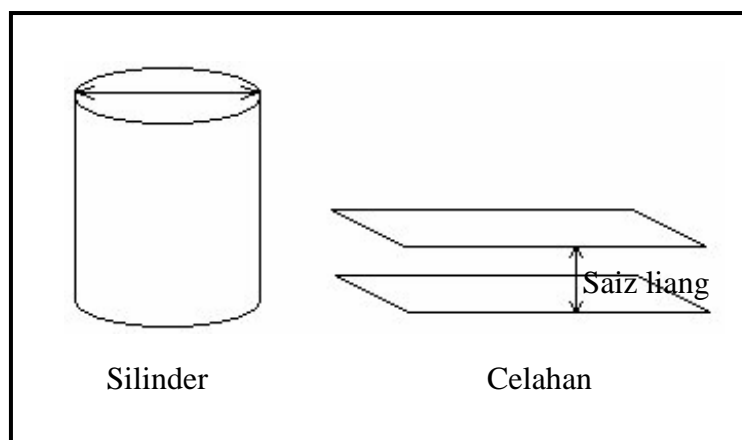


Rajah 2.6: Empat jenis histeresis bagi isoterma BET

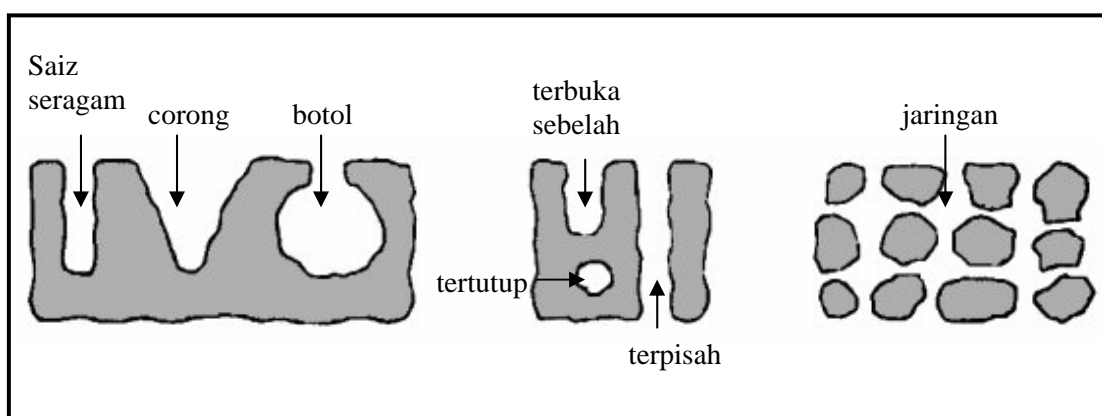
2.3.3 Pengelasan Liang

Kebanyakan mangkin merupakan pepejal berliang. Liang mempunyai bentuk yang teratur dan sebaliknya. Bentuk geometri liang yang biasa ditemui ditunjukkan dalam Rajah 2.7. Manakala, bentuk ini juga mempunyai bentuk liang tertentu yang lebih khusus seperti ditunjukkan dalam Rajah 2.8 [48]. Liang berbentuk saiz seragam biasanya berkaitan dengan histeresis Jenis H1. Histeresis Jenis H2 pula menunjukkan proses nyahjerapan yang sukar berlaku sebelum isipadu bahan terjerap turun mendadak pada tekanan relatif yang lebih rendah. Ini bersesuaian dengan liang

berbentuk botol (badan liang lebih besar daripada mulut liang). Manakala, bentuk liang terpisah boleh dikaitkan dengan histeresis Jenis H3 [48].



Rajah 2.7: Rajah skema bagi bentuk geometri liang



Rajah 2.8: Bentuk liang

IUPAC menetapkan tiga kelas saiz keliangan berdasarkan diameter liang seperti ditunjukkan dalam Jadual 2.1:

Jadual 2.1: Pengkelasan saiz liang berdasarkan diameter liang [45]

Jenis liang	Diameter liang
Mikroliang	Kurang daripada 2 nm ($< 20 \text{ \AA}$)
Mesoliang	Di antara 2 hingga 50 nm ($20 - 500 \text{ \AA}$)
Makroliang	Lebih daripada 50 nm ($> 500 \text{ \AA}$)

Bahan dengan liang bersaiz mikro menunjukkan wujudnya interaksi yang kuat di antara dinding liang yang sempit dengan bahan terjerap pada tekanan relatif yang rendah menyebabkan isipadu bahan terjerap dalam liang meningkat. Liang bersaiz meso pula memperlihatkan pertambahan isipadu penjerapan kesan daripada berlakunya kondensasi rerambut berbalik melalui pembentukan gelung histeresis. Liang bersaiz makro menunjukkan berlakunya pembentukan monolapis pada tekanan relatif rendah dan penjerapan multilapis pada tekanan relatif tinggi. Liang bahan yang terlalu lebar menyebabkan wujudnya interaksi yang lemah di antara bahan terjerap dan bahan penjerap seterusnya menyebabkan penjerapan sukar berlaku [48, 49].

2.3.4 Teori Luas Permukaan

2.3.4.1 Kaedah Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Kaedah BET merupakan kaedah yang sering digunakan secara meluas dalam penentuan luas permukaan bagi bahan berliang. Ia merupakan kaedah piawai berdasarkan model kinetik bagi proses penjerapan yang diperkenalkan oleh Langmuir [50]. Keseimbangan dinamik tercapai apabila kadar molekul gas terkondensasi pada tapak aktif adalah bersamaan dengan kadar bagi molekul gas terjerap dari tapak tersebut. Persamaan BET ditunjukkan dalam Persamaan (2.1):

$$P/V_{\text{serapan}}(P_o - P) = 1/V_m C + (C - 1/V_m C)(P/P_o) \quad \dots(2.1)$$

di mana, V_{serapan} = jumlah gas terjerap pada tekanan relatif, P/P_o

V_m = muatan lapisan mono

C = pemalar BET

P_o = tekanan wap tepu

Daripada persamaan di atas, graf yang diplot di antara $P/V_{\text{serapan}}(P_o - P)$ melawan P/P_o di mana julat P/P_o di antara 0.05 - 0.35 menghasilkan graf linear

dengan kecerunan $(C - 1)/V_m C$ dan pintasan $1/V_m C$. Garis linear ini seterusnya memberikan nilai muatan lapisan mono, V_m .

Luas permukaan BET, A_{BET} boleh diperoleh dengan memasukkan nilai V_m ke dalam Persamaan (2.2) berikut:

$$A_{BET} = V_m \cdot L \cdot a_m \quad \dots(2.2)$$

di mana, V_m = muatan lapisan mono

L = nombor Avogadro (6.0229×10^{23} molekul/mol)

a_m = luas keratan rentas N_2 ($N_2 = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekul}$)

Oleh itu, Persamaan (2.2) boleh diringkaskan kepada Persamaan (2.3):

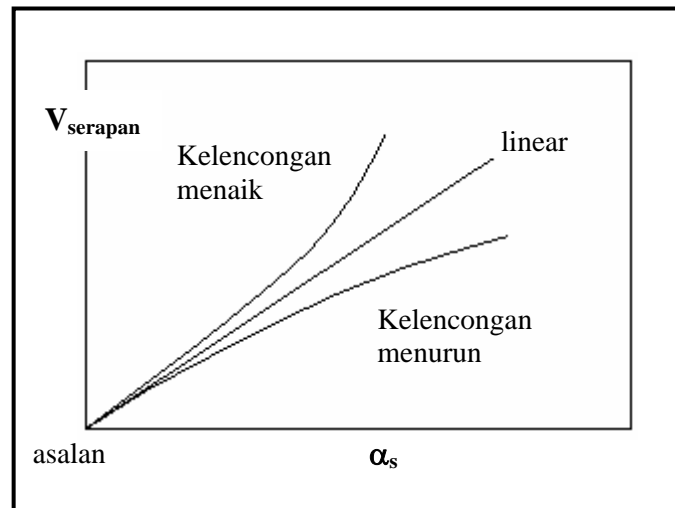
$$A_{BET} = V_m \times 4.353 \text{ m}^2/\text{g} \quad \dots(2.3)$$

2.3.4.2 Kaedah α_s

Kaedah ini diperkenalkan oleh Sing, K. S. W. bagi menyokong jenis liang pada bahan dan menentukan luas permukaan bahan dengan mengabaikan beberapa andaian yang dibuat melalui kaedah BET. Sing, K. S. W. menyatakan, V_m boleh dinormalkan melalui V_s dengan V_s adalah jumlah gas yang terjerap pada tekanan relatif tetap $(P/P_o)_s$ iaitu pada 0.4. Penjerapan normal, $V/V_{0.4}$ ($= \alpha_s$) diperoleh daripada isoterma bagi bahan rujukan tak berliang dan V_{serapan} bahan rujukan diplotkan melawan α_s untuk mendapatkan lengkuk α_s piawai [13]. Bahan rujukan biasanya terdiri daripada bahan yang tidak berliang misalnya silika atau alumina [51].

Lengkuk α_s yang diperoleh akan dibandingkan dengan lengkuk α_s bagi bahan yang dikaji. Jika garis linear melalui pusat asalan diperoleh, maka boleh disimpulkan bahawa bahan yang dikaji bersifat tak berliang. Sekiranya berlaku kelencongan

menurun daripada kelinearan, menunjukkan kehadiran sistem mikroliang. Manakala, kelencongan menaik daripada kelinearan pula merujuk kepada kehadiran sifat mesoliang [48, 49]. Rajah 2.9 menunjukkan bentuk plot α_s bagi isoterma penjerapan gas nitrogen.



Rajah 2.9: Bentuk plot α_s bagi isoterma penjerapan gas nitrogen

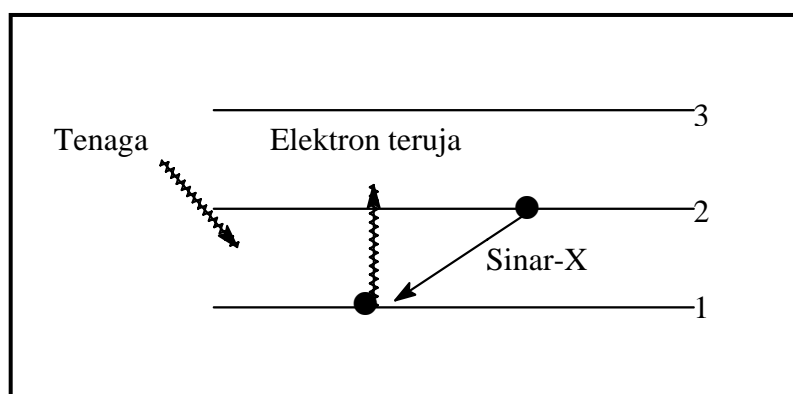
2.4 Pembelauan Sinar-X (XRD)

Pembelauan sinar-X merupakan teknik yang digunakan untuk mendapatkan maklumat tentang struktur bahan berhablur seperti sifat kesimetriannya atau mengikut binaan di dalam ruang kekisinya menerusi corak pembelauan yang dihasilkan [45]. Ia dapat menentukan sama ada berlakunya perubahan fasa pada sampel setelah melalui proses pengkalsinan. Kebiasaannya, suhu pengkalsinan yang rendah akan memberikan sifat amorfus pada sampel dan berubah kepada sifat kehabluran dengan peningkatan suhu pengkalsinan.

Bahan yang atom-atomnya tidak mempunyai sifat kalaran dikenali sebagai amorfus. Atom-atom ini terikat antara satu sama lain dengan jarak kurang 1 Å. Bahan ini tidak akan menghasilkan sebarang puncak belauan yang ketara (jalur lebar) apabila dilalukan dengan sinar-X. Manakala, suatu hablur yang sempurna

mempunyai susunan atom yang tetap dengan corak kanaan yang berulang [52]. Jarak antara atom-atom adalah 1 \AA dan corak ulangnya berlaku dalam tiga dimensi dengan jarak tak terhingga. Bahan yang terdiri daripada hablur-hablur kecil yang tersusun secara rawak antara satu sama lain pula dikenal pasti sebagai polihablur.

Apabila alur elektron berhalaju tinggi menghentam atom logam sasaran, elektron yang terikat pada petala dalam yang berhampiran dengan nukleus atom akan dikeluarkan. Elektron dari aras tenaga yang lebih tinggi akan mengisi tempat yang dikosongkan. Perpindahan elektron dari aras tenaga yang lebih tinggi ke aras tenaga yang lebih rendah membolehkan sinar-X ciri atom logam sasaran dipancarkan di mana elektron pada petala 1 teruja dan meninggalkan ruang kosong yang diambil oleh elektron pada petala 2 (rujuk Rajah 2.10). Tenaga sinar ciri ini bergantung kepada jenis logam sasaran yang digunakan. Atom sasaran boleh terdiri daripada logam-logam dengan nombor atom yang tinggi seperti Ni, Cu, Fe, Co dan Mo. Di kebanyakan makmal Cu digunakan pada panjang gelombang, $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$.



Rajah 2.10: Proses perpindahan elektron dalam XRD

Sinar-X boleh dipantul, dibias dan dihantar apabila melalui suatu bahan. Apabila sinar-X dilalukan, susunan atom yang teratur akan bertindak sebagai suatu celahan sempit. Rajah 2.11 menunjukkan pembelauan sinar-X yang mudah. Sampel dalam bentuk serbuk halus ditembak oleh alur sinar-X (CuK_{α}) secara putaran bermula dari sudut 10° hingga 70° . Bahan yang digunakan akan berinteraksi dengan sinar-X dan terserak ke semua arah.

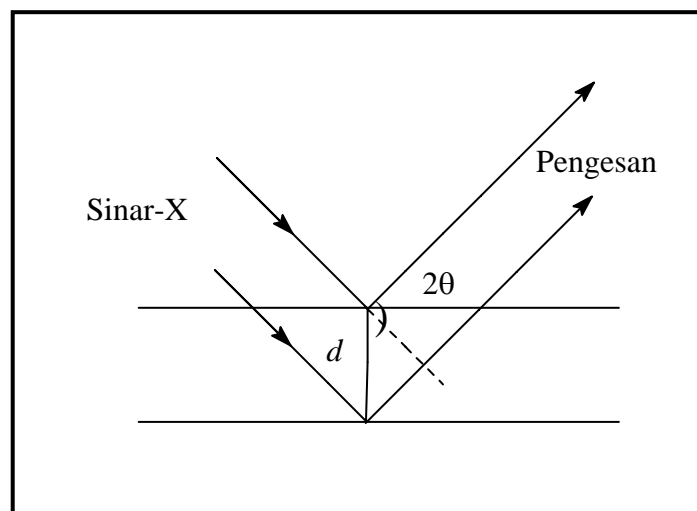
Lazimnya radiasi yang terserak daripada interaksi satu atom dengan penyerakan radiasi daripada atom lain akan menuju kepada kemusnahan. Walaubagaimanapun, pada beberapa kes, penyerakan radiasi mengalami peneguhan dan didapati arah tersebut menghasilkan peneguhan yang memenuhi Persamaan Braggs [53].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots(2.4)$$

di mana, λ = panjang gelombang sinaran

θ = sudut setengah pembelauan alur

Persamaan (2.4) dinamakan sebagai Persamaan Braggs dan sudut θ dikenali sebagai sudut Braggs untuk pembelauan sinar-X oleh atom-atom hablur yang dipisahkan pada jarak d .



Rajah 2.11: Rajah skema pemantulan sinar-X oleh satah atom yang terpisah pada jarak d

2.5 Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS)

XPS merupakan teknik yang digunakan secara meluas dalam kajian pemangkinan heterogen. Ia menyediakan maklumat berkaitan ikatan kimia, komposisi unsur, keadaan pengoksidaan dan taburan bahan pada penyokong melalui perbandingan tenaga ikatan unsur yang diperoleh dengan tenaga ikatan daripada *Handbook of XPS* [54].

XPS adalah berasaskan kepada kesan fotoelektrik. Apabila atom menyerap tenaga foton ($h\nu$), elektron teras dengan tenaga ikatan (E_b) akan dikeluarkan dengan tenaga kinetik (E_k) seperti Persamaan (2.5):

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{\text{anal}} \quad \dots(2.5)$$

di mana, E_k = tenaga kinetik fotoelektron

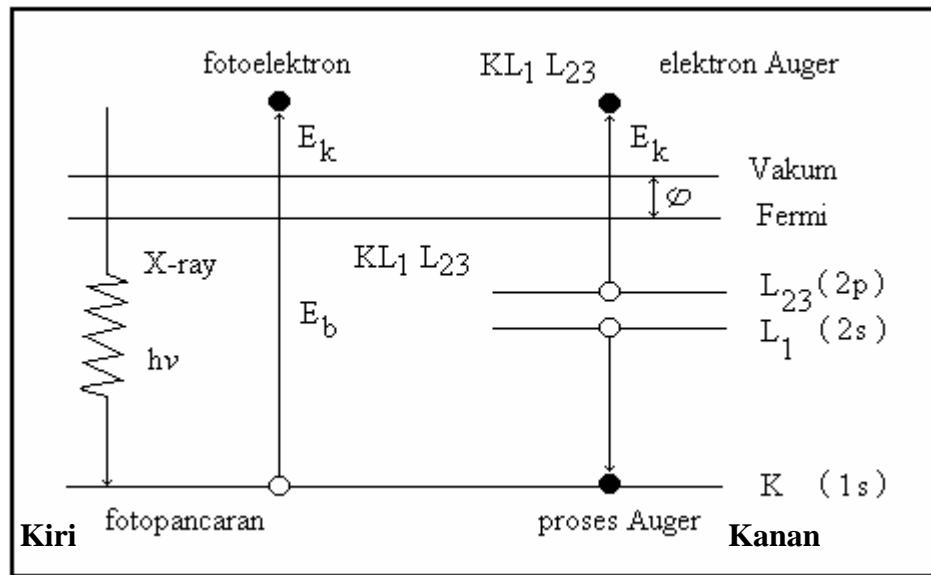
h = pemalar Planck

ν = frekuensi radiasi pengujaan

E_b = tenaga ikatan fotoelektron merujuk kepada aras fermi bagi sampel

ϕ_{anal} = fungsi kerja bagi sampel

Kemudian unsur atau atom tersebut tertinggal sebagai ion yang tidak stabil dengan lubang kosong pada salah satu aras terasnya. Ion yang teruja mengendur dan akan mengisi kekosongan lubang teras itu dengan mengambil elektron daripada petala yang lebih tinggi. Tenaga yang dibebaskan daripada peralihan ini seterusnya diambil oleh elektron lain iaitu elektron Auger [13]. Fenomena ini ditunjukkan pada Rajah 2.12.



Rajah 2.12: Fotopancaran dan proses Auger. Kiri: Kejadian foton sinar-X dan pancaran fotoelektron. Kanan: Pengisian elektron daripada petala yang lebih tinggi pada lubang kosong aras teras [13]

Spektrum imbasan lebar XPS yang diperoleh biasanya memberikan plot keamatan puncak melawan tenaga ikatan (E_b) di mana mengandungi puncak berdasarkan kepada fotopancaran dan proses Auger. Puncak fotoelektron yang dilabelkan adalah berdasarkan kepada nombor kuantum aras daripada elektron asal. Elektron dengan momentum orbital, l (0, 1, 2, 3...) dan momentum spin (s) memberikan jumlah momentum, $j = l + s$. Nilai momentum spin atas ($s = +\frac{1}{2}$) atau bawah ($s = -\frac{1}{2}$) masing-masing merujuk kepada dua arah elektron putaran. Setiap aras dengan $l \geq 1$ yang mempunyai dua sub-aras dengan perbezaan tenaga dikenali sebagai pemecahan spin-orbital. Oleh itu, sebarang atom spesifik yang memancarkan fotoelektron daripada aras teras memberikan dua puncak fotopancaran di dalam spektrum XPS dengan dua nilai j yang berbeza, kecuali untuk aras s yang memberikan hanya satu puncak. Ringkasan notasi spektroskopi dalam XPS seperti dalam Jadual 2.2 [13].

Jadual 2.2: Notasi spektroskopi dalam XPS

n	l	j	Aras sinar-X	Aras elektron
1	0	$\frac{1}{2}$	K	1s
2	0	$\frac{1}{2}$	L ₁	2s
2	1	$\frac{1}{2}$	L ₂	2p _{1/2}
2	1	$\frac{3}{2}$	L ₃	2p _{3/2}
3	0	$\frac{1}{2}$	M ₁	3s
3	1	$\frac{1}{2}$	M ₂	3p _{1/2}
3	1	$\frac{3}{2}$	M ₃	3p _{3/2}
3	2	$\frac{3}{2}$	M ₄	3d _{3/2}
3	2	$\frac{5}{2}$	M ₅	3d _{5/2}
4	3	$\frac{5}{2}$	N ₆	4f _{5/2}
4	3	$\frac{7}{2}$	N ₇	4f _{7/2}

2.5.1 Kesan Tambahan Terhadap XPS

Proses fotopancaran seringkali disertai dengan satelit yang disebabkan oleh keamatan rendah dengan tenaga pengikatan yang tinggi. Ini menghasilkan multiplet foton yang dikenali sebagai satelit *shake up*, satelit *shake off* dan pemecahan multiplet [55].

2.5.2 Satelit *Shake Up*, Satelit *Shake Off* dan Pemecahan Multiplet

Menurut Niemantsverdriet, J. W. [55], kejadian fotopancaran berlaku secara perlahan bagi memastikan elektron yang terlepas ini akan menjadi stabil (daripada atom yang mengalami pengionan teras). Fotopancaran dikeluarkan dengan serta merta selepas penyerapan foton sebelum atom yang mengalami pengionan teras stabil. Keadaan ini akan menyebabkan berlaku penambahan puncak dalam spektrum

XPS yang berkaitan dengan satelit *shake up*, satelit *shake off* dan pemecahan multiplet.

Satelit *shake up* dan satelit *shake off* merupakan kesan keadaan akhir muncul apabila fotopancaran memberikan tenaga kepada elektron yang lain (daripada atom yang sama). Elektron yang menerima tenaga ini akhirnya akan teruja kepada orbital yang kosong dan elektron ini mengambil bahagian dalam pengikatan orbital molekul. Fenomena ini dinamakan satelit *shake up*. Satelit *shake off* pula berlaku apabila elektron yang teruja menduduki orbital kosong tetapi tidak terlibat dalam pengikatan orbital molekul (anti-ikatan).

Pemecahan multiplet pula berlaku sekiranya sebelum pengionan (keadaan asal), atom terdiri daripada elektron yang tak berpasangan (paramagnet). Semasa fotopancaran, elektron ini dengan momen spin tersendiri akan berinteraksi dengan momen spin elektron yang tak berpasangan pada aras teras. Selari atau anti selari spin ini akan memberikan keadaan akhir perbezaan tenaga antara 1 - 2 eV.

2.6 Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)

Mikroskopi imbasan elektron merupakan teknik bagi menentukan saiz dan bentuk partikel pada permukaan mangkin atau morfologi permukaan [45]. Alat ini berupaya melakukan pembesaran sehingga beribu-ribu kali ganda daripada saiz sebenar sampel.

SEM [56] beroperasi dengan memfokuskan alur elektron yang halus ke atas permukaan sampel. Gegelung imbasan yang terletak berhampiran kanta akhir menghasilkan pola raster berbentuk segi empat sama. Arus yang mengalir melalui gegelung imbasan akan dialirkan melalui gegelung balikkan yang sepadan pada tiub pancaran katod untuk menghasilkan pola raster yang lebih besar di atas layar.

Di dalam keadaan sebenar, SEM tidak mempunyai kanta maya. Pembesaran imej ditentukan oleh nisbah antara pola raster pada layar tiub pancaran katod dengan

pola raster permukaan sampel. Untuk meningkatkan pembesaran, arus pada gegelung imbasan perlu dikurangkan. Dalam penggunaan SEM, jika sampel terdiri daripada bahan bukan konduktor seperti polimer, lapisan logam nipis (biasanya emas) setebal 5 - 50 nm perlu diletakkan di atas permukaan sampel. Secara praktik, SEM digunakan secara meluas dalam bidang perindustrian, perubatan, geologi, sains hayat dan kejuruteraan.

2.7 Analisis Termogravimetri/Pembeza Termogravimetri (TGA/DTG)

Analisis termogravimetri [13, 57] adalah kaedah yang digunakan untuk mengukur perubahan jisim terhadap fungsi suhu dan masa pemanasan. Apabila data perubahan jisim dibezakan terhadap masa, bentuk termogram DTG terhasil.

Alat neraca terma model Mettler TG50 yang digunakan dalam kajian ini terdiri daripada neraca alumina yang diletakkan di dalam relau seramik. Apabila sejumlah sampel diletakkan di atas neraca, suhu diselaraskan pada kadar kenaikan $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ untuk melihat sebarang perubahan jisim daripada suhu bilik sehingga $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analisis ini boleh dilakukan dalam keadaan atmosfera yang pelbagai seperti nitrogen, oksigen dan hidrogen.

Kaedah ini adalah bersifat kuantitatif kerana perubahan jisim dapat ditentukan dengan tepat. Walaubagaimanapun, julat suhu bersifat kualitatif apabila berlaku perubahan jisim. Ini disebabkan oleh beberapa faktor seperti atmosfera relau, saiz dan bentuk pemegang sampel, saiz wayar termoganding dan kadar pemanasan.

2.8 Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)

Teknik ini digunakan untuk mendapatkan maklumat mengenai kumpulan berfungsi di dalam sesuatu sebatian. Sinaran inframerah dikelaskan kepada tiga

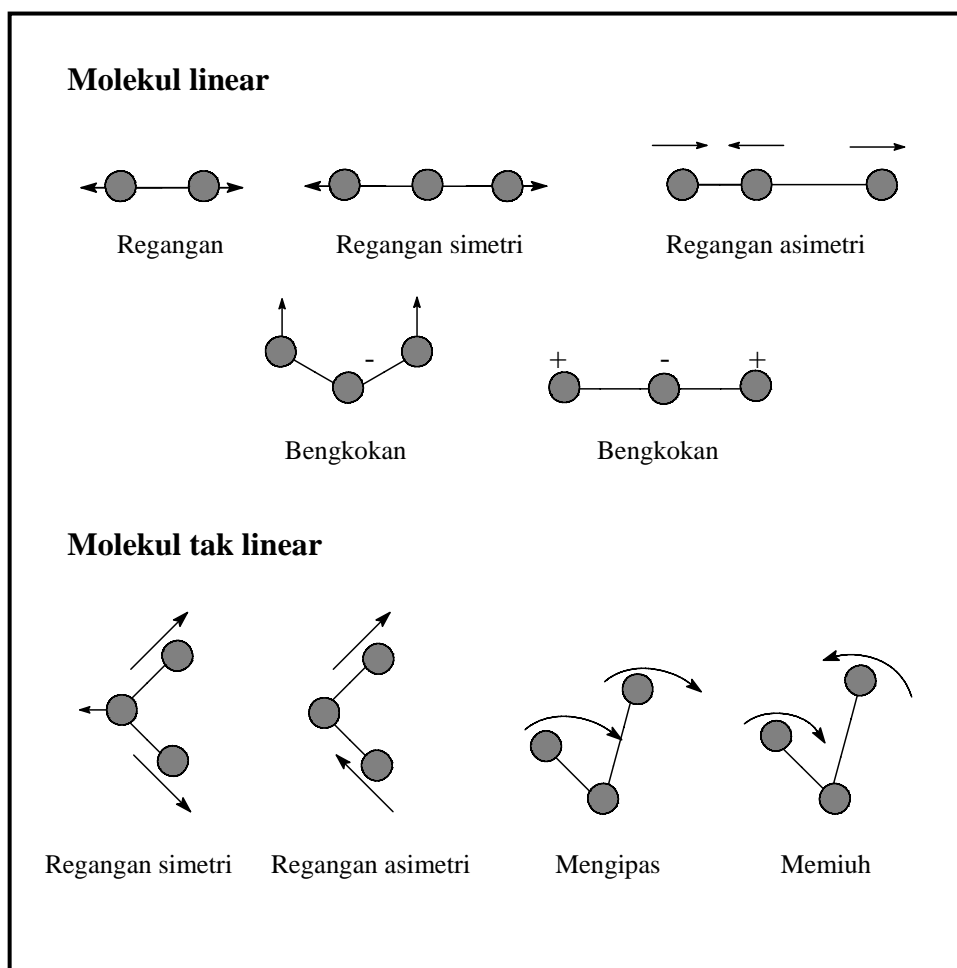
kawasan seperti ditunjukkan dalam Jadual 2.3. Walaubagaimanapun, hanya kawasan inframerah tengah yang terlibat dalam kajian ini.

Jadual 2.3: Klasifikasi sinaran inframerah (FTIR)

Kawasan	λ , (μm)	E, (meV)	ν , (cm^{-1})	Pengesanan
Inframerah	1000 - 1	1.2 - 1240	10 - 10000	
Jauh	1000 - 50	1.2 - 25	10 - 200	Getaran kekisi
Tengah	50 - 2.5	25 - 496	200 - 4000	Getaran molekul
Dekat	2.5 - 1	496 - 1240	4000 - 10000	Overton

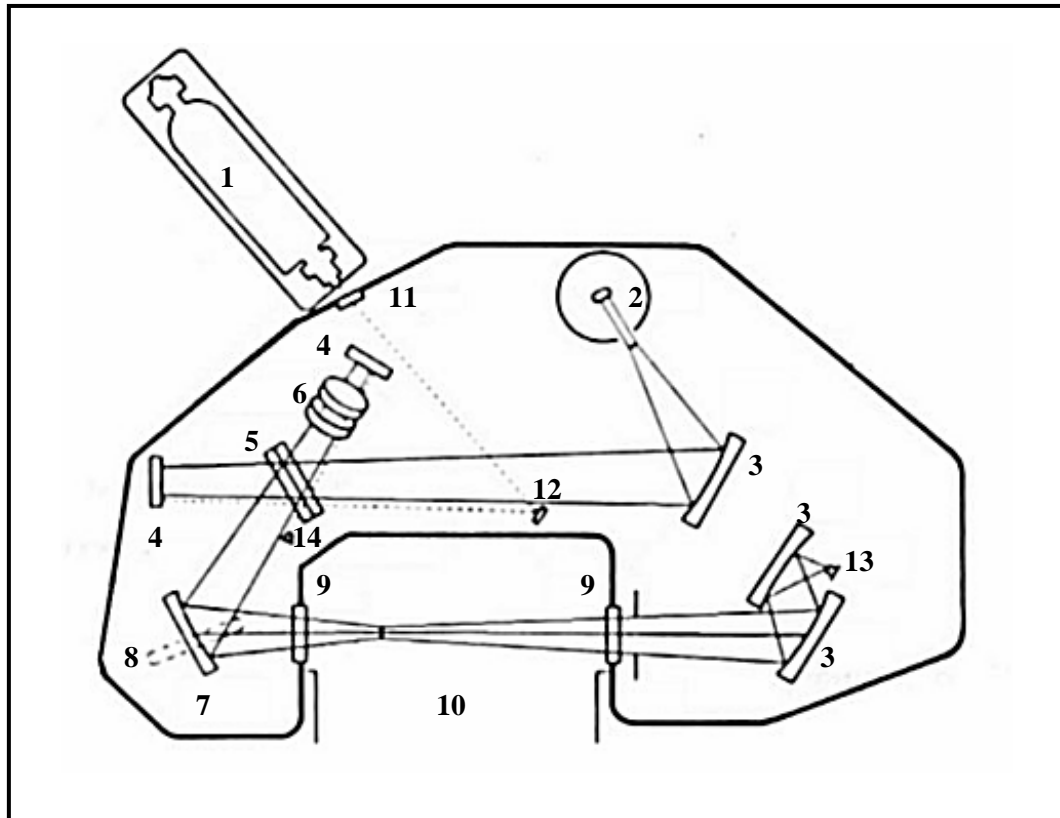
λ : panjang gelombang, E: tenaga, ν : nombor gelombang

Sinaran inframerah hanya berkaitan dengan getaran molekul. Namun, hanya getaran yang mengubah momen dwikutub (μ) molekul semasa ianya bergetar sahaja yang akan aktif inframerah [58]. Sesuatu ikatan mestilah mempunyai dwikutub elektrik yang berubah pada frekuensi yang sama dengan frekuensi sinaran supaya tenaga dapat dipindahkan. Dengan ini, perubahan dwikutub elektrik pada ikatan ini dapat digandingkan dengan perubahan sinusoidal medan elektromagnet bagi sinaran itu [59]. Mod pergerakan getaran dalam molekul yang aktif inframerah iaitu yang menghasilkan penyerapan ialah mod peregangan dan pembengkokan. Rajah 2.13 menunjukkan beberapa jenis getaran yang aktif inframerah.



Rajah 2.13: Getaran asas sebahagian molekul yang aktif inframerah

Rajah 2.14 menunjukkan sistem optik interferometer FTIR PE 1600 [58, 60]. Alur inframerah bermula daripada sumber inframerah dan dihantar ke dalam interferometer Michelson. Alur sinar yang keluar daripada interferometer terus menuju kepada cermin boleh laras yang bertujuan untuk menghantar alur sinar melalui sel sampel atau melalui rujukan. Cermin lengkung tetap memantulkan sinar untuk difokuskan pada pengesan. Isyarat yang terhasil dikenali sebagai interferogram dan mengandungi semua maklumat yang diperlukan untuk penyusunan semula spektrum melalui proses manipulasi matematik menggunakan transformasi Fourier.



Rajah 2.14: Rajah skema sistem optik FTIR

Petunjuk:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| 1. Laser helium neon | 2. Sumber inframerah |
| 3. Cermin lengkung tetap | 4. Cermin rata interferometer |
| 5. Alur pemisah | 6. Cermin imbasan interferometer |
| 7. Cermin lengkung boleh laras | 8. Cermin rata boleh laras |
| 9. Cermin KBr | 10. Bahagian sampel |
| 11. Cermin kaca | 12. Cermin laser boleh laras |
| 13. Pengesan inframerah | 14. Pengesan laser |

BAB III

EKSPERIMEN

Ujikaji yang dilakukan dalam penyelidikan ini terbahagi kepada tiga peringkat iaitu:

- I. Penyediaan mangkin
 - Penyediaan oksida timah (IV)
 - Penyediaan sol oksida timah (IV)
 - Penyediaan sampel mangkin
- II. Ujian aktiviti pemangkinan
- III. Analisis pencirian mangkin

3.1 Penyediaan Mangkin

Tiga teknik umum yang digunakan untuk penyediaan mangkin berasaskan oksida logam adalah [5, 61]:

- I. Kaedah ko-pemendakan di mana satu atau lebih larutan akueus garam berasid dineutralkan dengan penambahan larutan akueus alkali (biasanya larutan akueus ammonia) menghasilkan pemendakan gel daripada oksida logam.

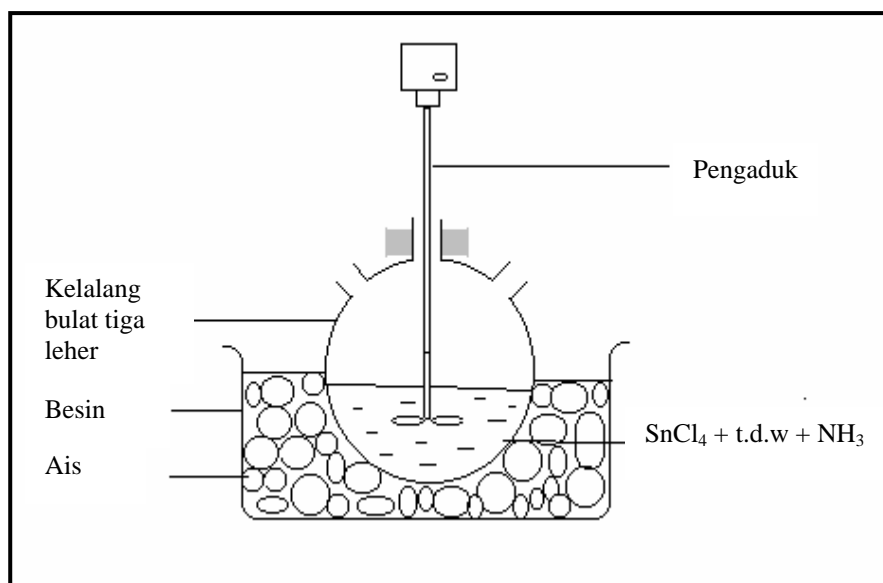
- II. Kaedah pengisitepuan di mana melibatkan percampuran oksida logam (bentuk serbuk atau gel) dengan larutan garam logam kedua.
- III. Kaedah sol-gel iaitu melibatkan proses percampuran di antara oksida logam berbentuk koloid sol yang stabil dengan sol oksida logam kedua. Umumnya kaedah sol-gel memberikan beberapa kebaikan seperti:
 - lebih stabil terhadap haba
 - lebih kawalan stoikiometri dan kehomogenan
 - lebih berkesan dan boleh memberikan maklumat campuran zarah pada paras nanometer.

Dalam kajian ini, mungkin disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel iaitu melibatkan percampuran bahan asas berbentuk sol oksida timah (IV) dengan bahan pendop berbentuk larutan garam oksida logam.

3.1.1 Penyediaan Oksida Timah (IV)

Oksida timah (IV) disediakan melalui pemendakan 33.69 cm^3 larutan akueus SnCl_4 (0.1 M, $\rho = 2.226 \text{ g cm}^{-3}$) dengan 33 % larutan NH_3 pada suhu bilik, pH 4 [62] dan di bawah pengadukan yang sekata [28, 63]. Rajah 3.1 menunjukkan susunan radas penyediaan oksida timah (IV). Hasil mendakan kemudiannya dibasuh, diempar dan disiring dengan air tersuling tiga kali (t.d.w) sehingga seminimum ion klorida tertinggal (kehadiran ion klorida diuji menggunakan larutan AgNO_3).

Gel putih yang terbentuk kemudiannya dikeringkan pada suhu 120°C selama 24 jam seterusnya memberikan hasil pepejal putih keperangan yang lutsinar. Hasil dititis dengan air tersuling tiga kali hingga membentuk serbuk dan dikeringkan semula pada 120°C . Hasil akhir adalah serbuk putih SnO_2 .



Rajah 3.1: Susunan radas bagi penyediaan oksida timah (IV)

3.1.2 Penyediaan Sol Oksida Timah (IV)

Sebanyak 2.0 g oksida timah (IV) dilarutkan dalam 2.0 mL kolina (nama IUPAC trimetil (2-hidroksietil) ammonium hidroksida, $C_5H_{15}NO_2$, 50 % dalam H_2O) pada suhu bilik seterusnya diaduk sehingga membentuk sol berwarna perang jernih [28].

3.1.3 Penyediaan Sampel Mangkin

Mangkin disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel. Mangkin adalah berasaskan satu bahan pendop iaitu Co(II)-dop SnO_2 , Co(III)-dop SnO_2 , Ni(II)-dop SnO_2 , Mn(II)-dop SnO_2 , Mn(IV)-dop SnO_2 dan Cu(II)-dop SnO_2 . Seterusnya, ditambahkan dengan bahan pendop kedua iaitu Co(II) daripada garam $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$, Co(III) daripada Co_2O_3 , Ni(II) daripada garam $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$, Mn(II) daripada garam $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$, Mn(IV)

daripada MnO_2 , Cu(II) daripada garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan Cr(VI) daripada CrO_3 dengan pelbagai nisbah komposisi dan suhu pengkalsinan tertentu.

3.1.3.1 Penyediaan Mangkin Co(II)-Dop SnO_2 dan $\text{Ni(II)/Co(II)-Dop SnO}_2$

Contoh pengiraan dan cara kerja penyediaan mangkin Co(II)-dop SnO_2 dan $\text{Ni(II)/Co(II)-dop SnO}_2$ ditunjukkan dalam Lampiran A. Mangkin Co(II)-dop SnO_2 (nisbah atom; 30:70) disediakan dengan kaedah modifikasi sol gel. Sol SnO_2 disediakan dengan melarutkan 2.0 g SnO_2 ke dalam 2.0 mL kolina. Seterusnya, 2.8644 g garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pula dilarutkan ke dalam 50.0 mL air tersuling tiga kali bagi menyediakan larutan garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Larutan garam ini kemudiannya dimasukkan ke dalam sol SnO_2 sedikit demi sedikit dan diaduk pada suhu bilik menghasilkan larutan homogen berwarna perang gelap.

Penyediaan mangkin $\text{Ni(II)/Co(II)-dop SnO}_2$ (nisbah atom; 0.10:29.97:69.93) juga menggunakan bahan asas SnO_2 dan bahan pendop pertama iaitu kobalt (II). Walaubagaimanapun, ia melibatkan penambahan bahan pendop kedua iaitu nikel (II). Penyediaan mangkin $\text{Ni(II)/Co(II)-dop SnO}_2$ adalah sama dengan penyediaan Co(II)-dop SnO_2 . Bahan pendop kedua iaitu nikel (II) daripada garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan kuantiti 0.0097 g dilarutkan di dalam 10.0 mL air tersuling tiga kali. Seterusnya, larutan ini dimasukkan ke dalam campuran $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan sol SnO_2 dan diaduk pada suhu bilik sehingga menghasilkan larutan homogen berwarna perang gelap.

Larutan homogen mangkin Co(II)-dop SnO_2 dan $\text{Ni(II)/Co(II)-dop SnO}_2$ yang terhasil disejatkan sehingga kering pada suhu 120°C selama 24 jam. Sampel kering seterusnya dikalsinkan pada suhu 400°C , 600°C , 800°C dan 1000°C menggunakan relau *muffler* selama 17 jam. Kemudian, dihancurkan menjadi serbuk halus dan dijalankan ujian aktiviti pemangkinan. Seterusnya, sampel terbaik dicirikan menggunakan teknik penjerapan gas nitrogen, pembelauan sinar-X (XRD), spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS), mikroskopi imbasan elektron (SEM),

analisis termogravimetri/pembeza termogravimetri (TGA/DTG) dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR).

3.2 Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian aktiviti pemangkinan dilakukan ke atas semua sampel yang disediakan untuk melihat potensi sampel tersebut dalam sistem yang menghampiri keadaan sebenar ekzos kenderaan menggunakan reaktor mikro jenis padatan tetap. Ia merupakan ujian terawal bagi melihat sifat aktiviti pemangkinan sebelum pencirian dilakukan. Sebanyak 0.3 - 0.5 g mangkin yang telah disediakan ditimbang dan dimasukkan ke dalam tiub kaca *pyrex* serta dipadatkan dengan menggunakan bulu kaca. Kemudian, serbuk alumina dimasukkan ke dalam kedua-dua belah tiub kaca tersebut dan ditutup dengan bulu kaca. Seterusnya, tiub kaca yang telah disediakan dimasukkan ke dalam reaktor mikro.

Mangkin diaktifkan pada suhu 300 °C selama satu jam di bawah aliran udara (21 % O₂ + 79 % N₂) pada kadar alir 9 mL/min. Kemudian, mangkin dibiarkan sejuk sehingga suhu bilik. Sebelum ujian aktiviti diteruskan, reaktor mikro dan spektrometer FTIR dikalibrasi dengan mengalirkan bahan suapan di bawah keadaan kaya oksigen. Bahan suapan terdiri daripada 4 % CO dengan kadar alir 4 mL/min dan 96 % udara (20.16 % O₂ dan 75.84 % N₂) dengan kadar alir 96 mL/min. Bahan suapan dialirkan ke sel FTIR tanpa melalui mangkin di mana imbasan dilakukan sehingga luas puncak CO stabil dan tiada puncak CO₂ kelihatan. Mod regangan CO dan CO₂ dikesan oleh FTIR pada kawasan 2230 - 2006 cm⁻¹ dan 2379 - 2259 cm⁻¹.

Seterusnya, bahan suapan dialirkan melalui mangkin bagi melihat pengoksidaan CO kepada CO₂. Mangkin diuji bermula daripada suhu bilik dan ditingkatkan secara seragam sehingga tiada lagi mod regangan CO kelihatan pada spektrum inframerah. Pengurangan puncak CO adalah berkadar dengan penambahan puncak CO₂. Walaubagaimanapun, puncak CO₂ yang dikesan juga boleh hadir daripada CO₂ persekitaran selain daripada hasil pengoksidaan CO. Seterusnya, suhu pengoksidaan lengkap CO bagi semua sampel dibandingkan

dengan mangkin komersil Pt/Al₂O₃ yang mengoksidakan CO sepenuhnya pada suhu 200 °C.

3.3 Analisis Pencirian Mangkin

3.3.1 Analisis Penjerapan Gas Nitrogen

Alat yang digunakan adalah Micromeritics ASAP 2010 untuk menganalisis luas permukaan dan keliangan sampel menggunakan teknik penjerapan-penyahjerapan di dalam cecair nitrogen yang disejukkan pada suhu -196 °C [13, 51]. Sampel sebanyak 0.5 g yang telah dikeringkan dalam ketuhar digunakan untuk analisis dan mengambil masa 4 - 5 jam. Dua proses dijalankan dalam analisis ini iaitu proses penyediaan sampel dan proses penjerapan-penyahjerapan sampel.

Proses penyediaan sampel memerlukan sampel kering yang dimasukkan ke dalam tiub khas. Kemudian divakum dan dipanaskan pada suhu 120 °C untuk menyahgas dan menyahlembapan.

Proses penjerapan-penyahjerapan sampel pula dilakukan dengan mengalirkan gas helium terhadap sampel pada tekanan 30 mmHg untuk menyingkirkan lembapan. Kemudian gas nitrogen dialirkan secara automatik untuk proses penjerapan-penyahjerapan dalam tempoh masa tertentu. Beberapa maklumat penting diperoleh seperti jenis isoterma, jenis histeresis, isipadu lapisan mono, pemalar BET, isipadu liang, diameter liang purata dan luas permukaan BET bagi sampel yang dikaji.

3.3.2 Analisis XRD

Bagi mendapatkan difraktogram yang baik dalam analisis ini, sampel yang digunakan perlu dikisar halus sebelum dipindahkan ke dalam pemegang sampel. Pemegang sampel ini diperbuat daripada aluminium yang mempunyai lekuk

10 x 12 mm² dengan kedalaman 2 mm. Kemudian sampel diratakan menggunakan slaid kaca bagi mendapatkan pendedahan sinar-X yang menyeluruh dan sekata.

Seterusnya sampel tersebut dimasukkan ke dalam alat Difraktometer D5000 Siemens Kristalloflex dengan alur sinar-X (Cu-K_α) ditembak kepadanya secara putaran bermula dari sudut 10 ° sehingga 70 °. Analisis dilakukan dengan mod saiz langkah 0.02 °/langkah dan masa langkah 0.4 saat/langkah. Difraktometer ini diantaramuka dengan komputer peribadi di mana data dikumpulkan menggunakan perisian *DiffraC Plus*. Data yang diperoleh dibandingkan dengan pengkalan data Fail Pembelauan Serbuk (PDF) yang dibekalkan bersama perisian tersebut [64].

3.3.3 Analisis XPS

Sampel sebanyak 0.5 g dianalisa menggunakan peralatan Kratos jenis spektrometer XSAM HS untuk mengetahui keadaan pengoksidaan spesies di permukaan sampel. Sumber sinar-X, MgK_α (1253.6 eV) digunakan dan spektrum diambil pada arus 10 mA dengan sumber tenaga 14 kV. Sebelum analisis dijalankan, spektrometer dikalibrasi dengan menggunakan plat Ag yang bersih dengan menganggap tenaga ikatan bagi puncak Ag-3d_{5/2} pada 358.25 eV. Puncak C-1s bagi karbon pada nilai tenaga ikatan 284.5 eV digunakan sebagai rujukan kedua. Seterusnya, sampel dimasukkan ke dalam pemegang sampel menggunakan pelekat adhesif dua belah.

Imbasan lebar dilakukan dalam julat 10 - 1100 eV dan direkodkan pada tenaga laluan 160 eV dengan saiz langkah 1 eV/langkah dan masa sapuan pada 300 saat/sapuan. Sementara imbasan sempit dilakukan pada tenaga laluan 20 eV dengan 0.1 eV/langkah dan masa sapuan 59.898 saat/sapuan diperoleh bagi kawasan C-1s, O-1s, N-1s, F-1s, S-2p dan Li-1s. Semasa imbasan dilakukan tekanan pada kebuk analisis sampel adalah kurang atau bersamaan dengan 5 x 10⁻⁹ torr. Semua spektrum aras teras didekonvolusikan pada puncak komponen Gaussian menggunakan perisian Vision yang disediakan oleh peralatan Kratos.

3.3.4 Analisis SEM

Analisis ini memerlukan sampel yang dikisar halus sebelum dilekatkan di atas penyokong (*stubs*) menggunakan pelekat adhesif dua belah. Kemudian, sampel tersebut disalut dengan medium konduktor iaitu emas disebabkan oksida logam dalam kajian ini bukan bersifat konduktor. Ia membolehkan sampel stabil dalam keadaan vakum dan berupaya menerima bedilan elektron di dalam mikroskop seterusnya memberikan gambaran morfologi sampel yang diperlukan. Alat model Bio Rad SEM Coating System digunakan untuk menyalut emas ke atas penyokong pada tekanan 10^{-1} mbar atau 10 Pa selama 90 saat dengan aliran arus sebesar 21 mA.

Alat model Philip XL 40 digunakan untuk mengkaji morfologi sampel. Mikroskop ini diantaramuka dengan komputer peribadi menerusi perisian Philip XL versi 5.01. Senapang elektron yang digunakan untuk membedil sampel ialah filamen yang diperbuat daripada tungsten dengan resolusi 10.0 KeV untuk mendapatkan pembesaran imej sebanyak 500 kali pada skala 50 μm bagi setiap 2 cm. Tekanan vakum di dalam kebuk adalah 5 bar. Manakala imej yang diperolehi dicetak dengan menggunakan pencetak grafik video Model GP-850.

3.3.5 Analisis TGA/DTG

Analisis TGA/DTG dijalankan untuk melihat perubahan kehilangan jisim sampel berkadar dengan peningkatan suhu pemanasan menggunakan alat neraca terma model Mettler TG50. Sampel sebanyak 5 sehingga 10 mg digunakan bagi menghasilkan suhu yang sekata dan perpindahan gas yang baik serta ditempatkan di dalam bekas khas tertutup yang bersifat tahan panas sehingga suhu 1100 °C.

Seterusnya sampel dianalisis dengan aliran gas nitrogen pada kadar 200 mL/min. Analisis suhu dirakamkan pada julat suhu bilik sehingga 800 °C pada kadar 10 °C/min dan tekanan atmosfera 1 kPa menggunakan sampel yang dikeringkan pada suhu 120 °C. Neraca terma ini diantaramuka dengan komputer

peribadi menerusi perisian Mettler Instrument AG GraphWare 7A72AT.2 dan termogram yang diperoleh dicetak menggunakan pencetak model Epson FX-850.

3.3.6 Analisis FTIR

Sampel sebanyak 1 - 2 mg dan serbuk KBr (100 - 200 mg) dicampur dan dikisar halus [58]. Seterusnya cakera KBr dibentuk dengan memasukkan sampel ke dalam acuan KBr. Acuan ini ditekan dengan penekan hidraulik selama 5 - 10 minit pada tekanan < 10 tan. Cakera KBr kemudiannya dimasukkan ke dalam pemegang cakera di mana spektrum dirakam menggunakan alat perakam model Perkin Elmer 1600.

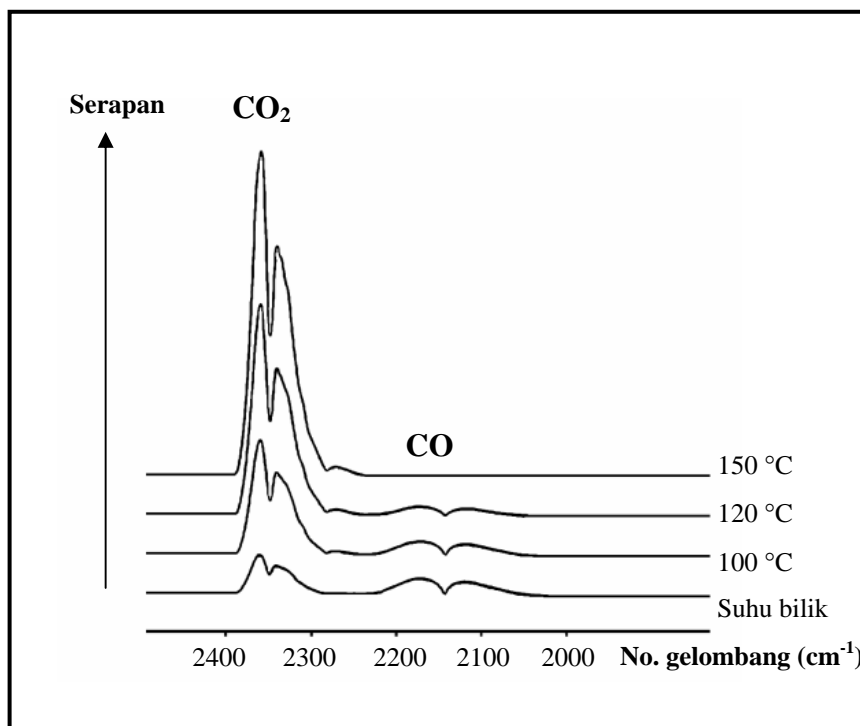
BAB IV

HASIL DAN PERBINCANGAN

Ujian aktiviti pemangkinan merujuk kepada semua sampel yang disediakan manakala pencirian sampel hanya dilakukan terhadap sampel yang mempunyai aktiviti pemangkinan yang terbaik dalam kajian ini.

4.1 Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian aktiviti pemangkinan dijalankan bagi melihat pengoksidaan lengkap CO kepada CO₂ terhadap semua sampel menggunakan reaktor mikro padatan tetap. Mangkin (0.3 - 0.5 g) diaktifkan pada suhu 300 °C selama satu jam di bawah aliran udara (21 % O₂ + 79 % N₂) pada kadar alir 9 mL/min sebelum dibiarkan menyejuk pada suhu bilik. Seterusnya, aktiviti pemangkinan mangkin diuji dengan mengalirkan bahan suapan di bawah keadaan kaya oksigen bermula daripada suhu bilik dan ditingkatkan perlahan-lahan sehingga tiada lagi puncak CO kelihatan pada FTIR. Bahan suapan terdiri daripada 4 % CO dengan kadar alir 4 mL/min dan 96 % udara (20.16 % O₂ dan 75.84 % N₂) dengan kadar alir 96 mL/min. Aktiviti pengoksidaan CO dikesan berdasarkan penyusutan keamatan regangan CO pada kawasan mod regangan 2230 - 2006 cm⁻¹ selaras dengan pertambahan keamatan regangan CO₂ pada kawasan mod regangan 2379 - 2259 cm⁻¹ menggunakan alat spektrometer FTIR. Rajah 4.1 menunjukkan perwakilan spektrum FTIR bagi pengoksidaan CO kepada CO₂.



Rajah 4.1: Spektrum FTIR bagi pengoksidaan CO kepada CO₂ bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C

Berdasarkan kajian terdahulu [57], mangkin berasaskan oksida timah (IV) telah disediakan menggunakan kaedah pengisitepuan dan ditambahkan dengan satu bahan pendop daripada oksida logam kumpulan peralihan baris pertama. Sampel-sampel terbaik daripada ujian aktiviti pemangkinan yang diperolehi daripada kajian terdahulu terhadap pengoksidaan lengkap CO kepada CO₂ dirumuskan dalam Jadual 4.1.

Dalam kajian ini, mangkin disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel. Sampel-sampel yang disediakan adalah berasaskan Co(II)-dop SnO₂, Mn(IV)-dop SnO₂, Ni(II)-dop SnO₂, Co(III)-dop SnO₂, Mn(II)-dop SnO₂ dan Cu(II)-dop SnO₂ seterusnya ditambahkan bahan pendop kedua ke atas mangkin tersebut. Mangkin yang disediakan dengan variasi nisbah bahan asas dan bahan pendop, dikeringkan pada 120 °C sebelum dikalsinkan pada pelbagai suhu.

Beberapa simbol penting yang digunakan dalam bab ini adalah T₁₀₀ iaitu suhu pengoksidaan lengkap CO kepada CO₂, T_{LO} iaitu suhu pengoksidaan awal (suhu

pengoksidaan CO = 5 %), T_K iaitu suhu pengkalsinan sampel dan SB iaitu suhu bilik (21 °C).

Jadual 4.1: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO kepada CO₂ bagi sampel-sampel terbaik daripada kajian terdahulu [57]

Sampel	Nisbah atom	T_K (°C)	T_{100} (°C)
SnO ₂			342
Co(II)-dop SnO ₂	30:70	600	100
Co(III)-dop SnO ₂	40:60	600	110
Mn(II)-dop SnO ₂	30:70	400	120
Mn(IV)-dop SnO ₂	30:70	400	105

4.1.1 Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Co(II)-dop SnO₂ [M=Mn(IV), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan

Ujian aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan lengkap CO dilakukan ke atas mangkin M/Co(II)-dop SnO₂ [M=Mn(IV), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan. Merujuk kepada Jadual 4.2 didapati lima sampel telah menunjukkan pengoksidaan lengkap CO (T_{100}) di bawah suhu 200 °C dengan suhu pengoksidaan awal (T_{LO}) pada suhu bilik.

Penambahan bahan pendop nikel (II) dan mangan (IV) ke atas sampel asas Co(II)-dop SnO₂ dilihat mampu memberikan hasil aktiviti pemangkinan yang baik. Ini kerana sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) masing-masing pada suhu pengkalsinan 600 °C memberikan pengoksidaan lengkap CO, $T_{100} = 150$ °C dan $T_{100} = 190$ °C. Hasil aktiviti pemangkinan ini adalah lebih baik berbanding dengan mangkin komersil, Pt/Al₂O₃ dengan T_{100} (CO) pada 200 °C.

Walaupun, sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada suhu pengkalsinan 1000 °C hanya mengoksidakan 21.46 % CO pada suhu pengolahan maksimum kajian iaitu 400 °C. Aktiviti pemangkinan jelas semakin

merosot apabila dikalsinkan pada suhu yang tinggi. Ini kerana, pada suhu tinggi saiz partikel menjadi besar dan menyebabkan luas permukaan berkurang. Tapak aktif pada permukaan mangkin berkurangan seterusnya menghalang kecekapan tindak balas pengoksidaan CO.

Jadual 4.2: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Co(II)-dop SnO₂ [M=Mn(IV), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan

Sampel	Nisbah atom	T _K (°C)	T _{Lo} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Co(II)-dop SnO ₂	10:90	400	240	355
	30:70	400	SB	175
		600	SB	180
		800	155	250
		1000	230	390
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂	0.05:29.98:69.97	400	100	200
		600	70	230
	0.10:29.97:69.93	400	SB	290
		600	70	230
		800	SB	200
	0.30:29.91:69.79	400	70	290
		600	SB	190
		800	180	230
		1000	255	400 [21.46%] ^a
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂	0.05:29.98:69.97	400	SB	200
		600	SB	190
	0.10:29.97:69.93	400	SB	220
		600	SB	150
		800	165	260
		1000	245	390
	0.30:29.91:69.79	400	SB	200
		600	SB	200
Mn(II)/Co(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	SB	240
		600	205	250
	0.30:29.91:69.79	400	195	315
		600	245	315
Cu(II)/Co(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	200	240
		600	220	240
	0.30:29.91:69.79	400	150	367
		600	135	223
Cr(VI)/Co(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	188	255
		600	100	280
	0.30:29.91:69.79	400	155	253
		600	210	263

a = peratus pengoksidaan CO pada suhu maksimum kajian, 400 °C

4.1.2 Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Mn(IV)-dop SnO₂ [M=Co(II), Ni(II), Co(III)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan

Jadual 4.3 menunjukkan hanya satu sampel mengoksidakan CO dengan lengkap pada suhu kurang daripada 300 °C manakala lain-lain sampel > 300 °C. Sampel tersebut adalah Co(III)/Mn(IV)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C dengan T₁₀₀ = 295 °C. Manakala, sampel Ni(II)/Mn(IV)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) yang dikalsinkan pada suhu 600 °C hanya mengoksidakan 79.09 % CO pada suhu pengolahan maksimum kajian.

Jadual 4.3: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Mn(IV)-dop SnO₂ [M=Co(II), Ni(II), Co(III)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan

Sampel	Nisbah atom	T _K (°C)	T _{LO} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Mn(IV)-dop SnO ₂	30:70	400 600	160 140	400 350
Co(II)/Mn(IV)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	205 150	300 400 [79.09%] ^a
Ni(II)/Mn(IV)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	240 150	400 400 [79.09%] ^a
Co(III)/Mn(IV)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	210 160	400 295

a = peratus pengoksidaan CO pada suhu maksimum kajian, 400 °C

4.1.3 Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Ni(II)-dop SnO₂ [M=Co(III), Mn(IV), Co(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan

Ujian aktiviti pemangkinan ke atas sampel M/Ni(II)-dop SnO₂ [M=Co(III), Mn(IV), Co(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan menunjukkan T₁₀₀ (CO) bagi semua sampel adalah kurang baik iaitu lebih daripada 310 °C. Empat sampel didapati tidak mencapai T₁₀₀ sehingga suhu pengolahan maksimum kajian iaitu Mn(IV)/Ni(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93),

Co(II)/Ni(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79), Cu(II)/Ni(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) masing-masing dikalsinkan pada suhu 400 °C dan Mn(IV)/Ni(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pengkalsinan 600 °C. Sampel-sampel ini hanya mengoksidakan CO masing-masing sebanyak 50.97 %, 84.55 %, 21.84 % dan 28.05 %.

Jadual 4.4: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Ni(II)-dop SnO₂ [M=Co(III), Mn(IV), Co(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan

Sampel	Nisbah atom	T _K (°C)	T _{Lo} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Ni(II)-dop SnO ₂	30:70	400 600	100 260	345 330
Co(III)/Ni(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	270 120	367 384
	0.30:29.91:69.79	400 600	185 210	380 395
Mn(IV)/Ni(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	90 260	400 [50.97%] ^a 380
	0.30:29.91:69.79	400 600	225 180	340 400 [84.55%] ^a
Co(II)/Ni(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	185 220	315 360
	0.30:29.91:69.79	400 600	230 250	400 [21.84%] ^a 365
Mn(II)/Ni(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	225 270	328 385
	0.30:29.91:69.79	400 600	230 270	375 400
Cu(II)/Ni(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	205 270	400 [28.05%] ^a 380
	0.30:29.91:69.79	400 600	175 275	340 360
Cr(VI)/Ni(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	180 210	310 330
	0.30:29.91:69.79	400 600	195 200	350 400

a = peratus pengoksidaan CO pada suhu maksimum kajian, 400 °C

4.1.4 Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Co(III)-dop SnO₂ [M=Mn(IV), Ni(II)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan

Jadual 4.5 menunjukkan terdapat dua sampel memberikan pengoksidaan lengkap CO pada suhu 245 °C manakala lain-lain sampel mengoksidakan CO pada suhu > 300 °C. Penambahan bahan pendop kedua mangan (IV) dan nikel (II) ke atas sampel berasaskan Co(III)-dop SnO₂ dan dikalsinkan pada suhu 600 °C jelas berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel tersebut.

Jadual 4.5: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Co(III)-dop SnO₂ [M= Mn(IV), Ni(II)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan

Sampel	Nisbah atom	T _K (°C)	T _{LO} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Co(III)-dop SnO ₂	40:60	400	130	310
		600	160	320
Mn(IV)/Co(III)-dop SnO ₂	0.10:39.96:59.94	400	120	310
		600	120	245
		800	200	365
Ni(II)/Co(III)-dop SnO ₂	0.10:39.96:59.94	400	130	380
		600	SB	245

4.1.5 Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Mn(II)-dop SnO₂ [M=Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan

Merujuk kepada Jadual 4.6, didapati hanya empat sampel mempunyai T₁₀₀ kurang daripada 300 °C dengan sampel terbaik adalah Cr(VI)/Mn(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada suhu pengkalsinan 600 °C (T₁₀₀ (CO) = 230 °C). Selain itu, terdapat empat sampel yang tidak memberikan pengoksidaan lengkap CO pada suhu maksimum kajian. Sampel-sampel tersebut adalah Ni(II)/Mn(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pengkalsinan 400 °C dan 600 °C, Cu(II)/Mn(II)-dop SnO₂

(0.10:29.97:69.93) dan (0.30:29.91:69.79) masing-masing pada pengkalsinan 600 °C dan 400 °C. Peratus pengoksidaan CO bagi sampel-sampel ini adalah 18.35 %, 85.95 %, 85.83 % dan 85.24 %.

Jadual 4.6: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Mn(II)-dop SnO₂ [M=Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan

Sampel	Nisbah atom	T _K (°C)	T _{Lo} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Mn(II)-dop SnO ₂	10:90	400	260	360
		600	150	354
	30:70	400	260	360
		600	132	322
Ni(II)/Mn(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	270	373
		600	100	330
	0.30:29.91:69.79	400	270	400 [18.35%] ^a
		600	208	400 [85.95%] ^a
Co(II)/Mn(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	255	385
		600	SB	262
	0.30:29.91:69.79	400	190	395
		600	225	348
Cu(II)/Mn(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	SB	335
		600	230	400 [85.83%] ^a
	0.30:29.91:69.79	400	180	400 [85.24%] ^a
		600	100	295
Cr(VI)/Mn(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400	260	385
		600	SB	270
	0.30:29.91:69.79	400	230	387
		600	110	230

a = peratus pengoksidaan CO pada suhu maksimum kajian, 400 °C

4.1.6 Aktiviti Pemangkinan Terhadap Pengoksidaan CO Bagi Sampel M/Cu(II)-dop SnO₂ [M=Ni(II), Mn(II), Co(II), Cr(VI)] Pada Pelbagai Nisbah Atom dan Suhu Pengkalsinan

Merujuk kepada Jadual 4.7, didapati hanya satu sampel sahaja lengkap mengoksidaan CO pada suhu kurang daripada 200 °C. Sampel tersebut adalah Cu(II)-dop SnO₂ (30:70) yang dikalsinkan pada suhu 400 °C dengan T₁₀₀ = 195 °C.

Walaubagaimanapun, suhu pengoksidaan awal sampel ini yang tinggi iaitu pada 155 °C menunjukkan ia cekap mengoksidakan CO dengan lengkap pada julat suhu sekitar 35 °C sahaja. Secara keseluruhannya, sampel berasaskan Cu(II)-dop SnO₂ memberikan suhu pengoksidaan awal yang tinggi iaitu > 150°C tetapi mengoksidakan CO dengan cepat iaitu < 320 °C.

Jadual 4.7: Data aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan CO bagi sampel M/Cu(II)-dop SnO₂ [M=Ni(II), Mn(II), Co(II), Cr(VI)] pada pelbagai nisbah atom dan suhu pengkalsinan

Sampel	Nisbah atom	T _K (°C)	T _{Lo} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Cu(II)-dop SnO ₂	30:70	400 600	155 170	190 255
Ni(II)/Cu(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	180 200	256 270
	0.30:29.91:69.79	400 600	165 195	216 295
Mn(II)/Cu(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	150 150	215 237
	0.30:29.91:69.79	400 600	185 180	270 252
Co(II)/Cu(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	160 196	225 260
	0.30:29.91:69.79	400 600	185 200	273 285
Cr(VI)/Cu(II)-dop SnO ₂	0.10:29.97:69.93	400 600	177 220	273 335
	0.30:29.91:69.79	400 600	185 200	257 320

4.1.7 Aktiviti Pemangkinan Bagi Sampel-sampel Terbaik Dalam Kajian Ini

Daripada ujian aktiviti pemangkinan didapati sampel terbaik dalam kajian ini (iaitu suhu pengoksidaan lengkap CO kurang daripada 200 °C) adalah Co(II)-dop SnO₂ (30:70) yang dikalsinkan pada suhu 400 °C, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) masing-masing pada suhu pengkalsinan 600 °C. Jadual 4.8 menunjukkan aktiviti pemangkinan bagi

ketiga-tiga sampel terbaik yang dikalsinkan pada pelbagai suhu berbanding dengan mangkin komersil, Pt/Al₂O₃.

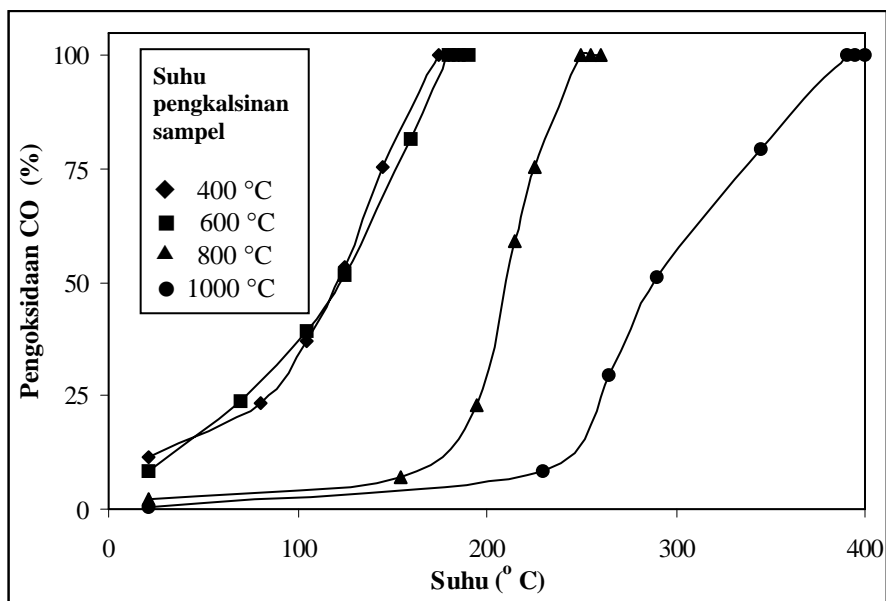
Jadual 4.8: Data aktiviti pemangkinan bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ (30:70), Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Sampel	T _K (°C)	T _{LO} (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Mangkin komersil, Pt/Al ₂ O ₃	-	120	200
Co(II)-dop SnO ₂ (30:70)	400	SB	175
	600	SB	180
	800	155	250
	1000	230	390
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.10:29.97:69.93)	400	SB	220
	600	SB	150
	800	165	260
	1000	245	390
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂ (0.30:29.91:69.79)	400	70	290
	600	SB	190
	800	180	230
	1000	255	400 [21.46 %] ^a

a = peratus pengoksidaan CO pada suhu maksimum kajian, 400 °C

Seterusnya, Rajah 4.2 sehingga Rajah 4.4 menunjukkan graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi ketiga-tiga sampel terbaik, Co(II)-dop SnO₂ (30:70), Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

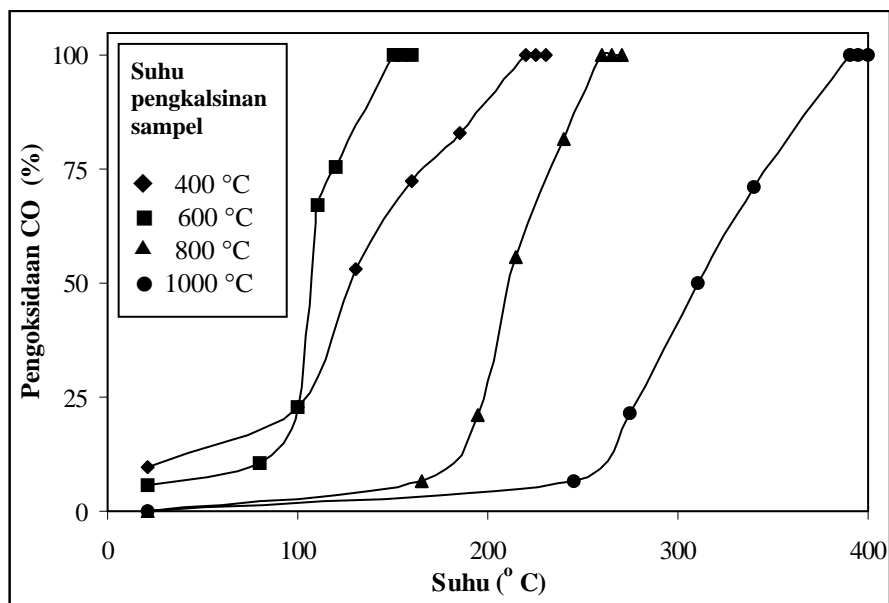
Rajah 4.2 menunjukkan sampel Co(II)-dop SnO₂ (30:70) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C mula mengoksidakan CO pada suhu pengolahan yang rendah seterusnya memberikan T₁₀₀ (CO) sekitar julat suhu 175 °C sehingga 180 °C. Manakala sampel yang dikalsinkan pada suhu yang lebih tinggi iaitu 800 °C dan 1000 °C memperlihatkan pengoksidaan awal pada suhu yang lebih tinggi seterusnya memberikan T₁₀₀ (CO) yang tinggi iaitu lebih daripada 200 °C.



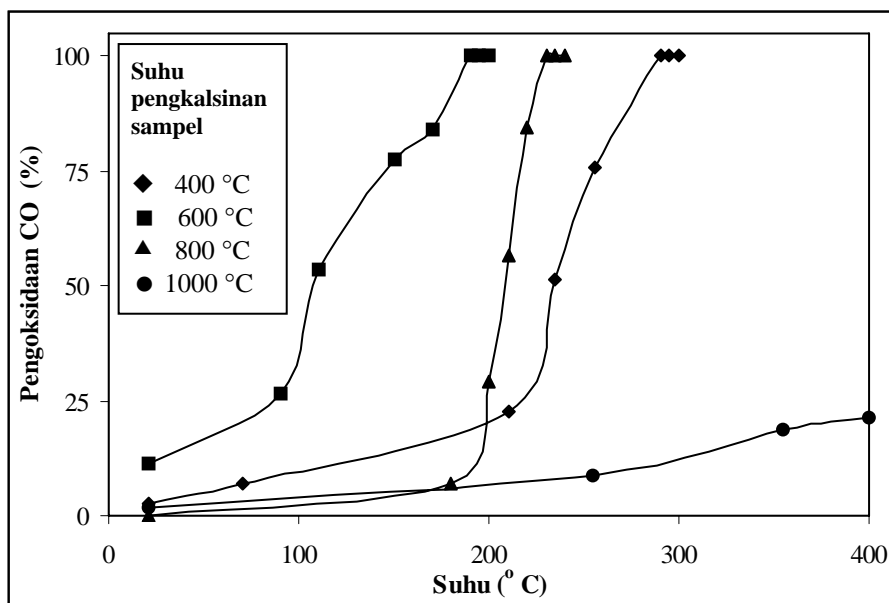
Rajah 4.2: Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan

Sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) (rujuk Rajah 4.3) memperlihatkan tren yang sama dengan sampel Co(II)-dop SnO₂ (30:70). Walaubagaimanapun, penambahan bahan pendop nikel (II) meningkatkan lagi aktiviti pemangkinan sampel. Sampel pada pengkalsinan 600 °C mengoksidakan CO dengan lengkap pada suhu 150 °C dan merupakan sampel terbaik dalam kajian ini.

Rajah 4.4 pula menunjukkan hanya sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pengkalsinan 600 °C sahaja memperlihatkan pengoksidaan CO yang cekap dan memberikan T₁₀₀ pada 190 °C. Walaubagaimanapun, sampel ini mempunyai kecekapan mengoksidakan CO paling baik pada suhu pengkalsinan 800 °C iaitu di dalam julat 50 °C sahaja. Manakala pada pengkalsinan 1000 °C, sampel hanya mengoksidakan CO sebanyak 21.46 % pada suhu pengolahan maksimum kajian.



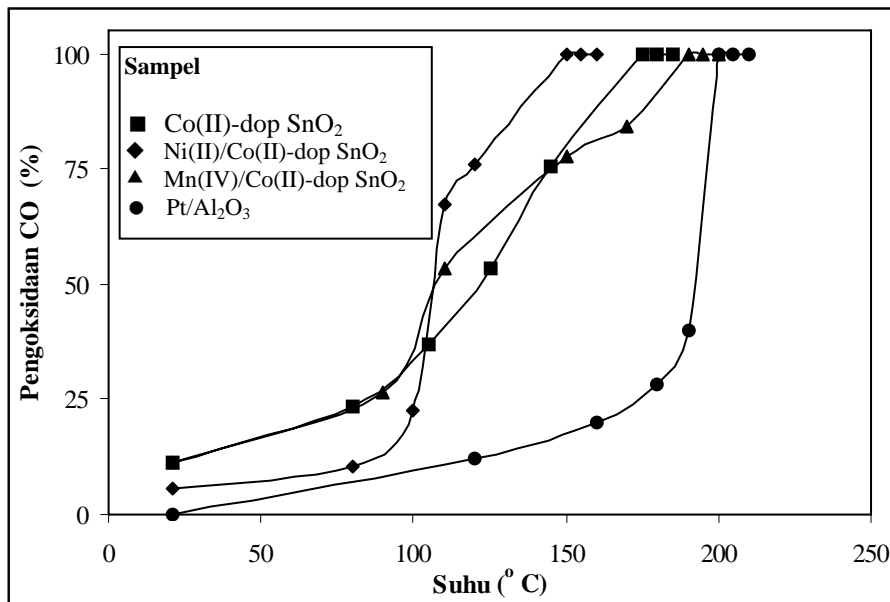
Rajah 4.3: Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan



Rajah 4.4: Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan

Dalam kajian ini, suhu pengolahan maksimum yang digunakan adalah 400 °C. Sampel terbaik dalam kajian ini dengan suhu pengoksidaan lengkap CO terendah seterusnya dibandingkan dengan mangkin komersil, Pt/Al₂O₃ yang

memberikan T_{100} (CO) pada suhu 200 °C. Rajah 4.5 menunjukkan suhu pengoksidaan lengkap CO kepada CO_2 dan suhu pengoksidaan awal bagi ketiga-tiga sampel kajian adalah lebih baik berbanding dengan mangkin komersil, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Rajah 4.5: Graf peratus pengoksidaan CO melawan suhu bagi ketiga-tiga sampel terbaik dalam kajian ini dibandingkan dengan mangkin komersil, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

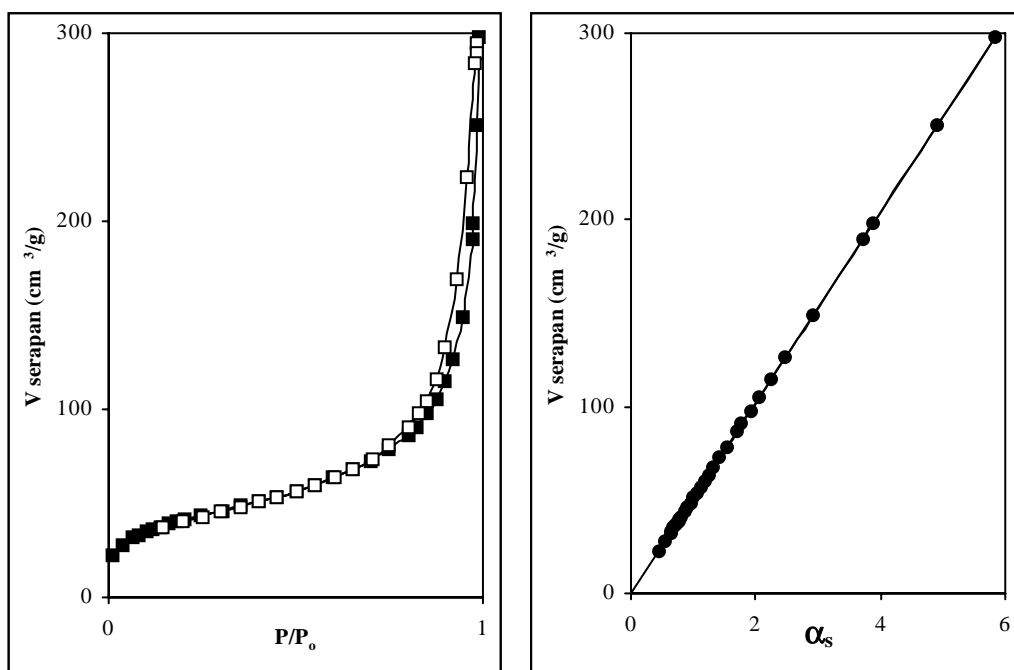
4.1.8 Kesimpulan

Secara keseluruhannya, sampel-sampel terbaik dalam kajian ini yang dikalsinkan pada suhu 600 °C memberikan aktiviti pemangkinan yang lebih baik dengan suhu pengoksidaan lengkap CO (T_{100}) kurang daripada 200 °C berbanding dengan lain-lain suhu pengkalsinan kecuali sampel Co(II)-dop SnO_2 yang memberikan aktiviti pemangkinan yang lebih baik pada suhu pengkalsinan 400 °C. Ini kerana, suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C berupaya menyediakan luas permukaan mangkin yang besar berbanding lain-lain suhu pengkalsinan. Penambahan bahan pendop kedua, Ni(II) ke atas sampel Co(II)-dop SnO_2 dengan nisbah atom 0.10:29.97:69.93 dilihat mampu meningkatkan aktiviti pemangkinan. Ini

kerana, nikel (II) berupaya mengurangkan jarak kawasan larangan dan memudahkan pergerakan elektron di antara jalur valens dan jalur penghantar seterusnya menggalakkan proses tindak balas redoks oksida kobalt. Suhu pengoksidaan lengkap CO kepada CO_2 untuk sampel ini adalah paling rendah berbanding dengan lain-lain sampel iaitu $T_{100} = 150\text{ }^\circ\text{C}$. Walaubagaimanapun, sampel kajian terdahulu iaitu Co(II)-dop SnO_2 (30:70) menggunakan kaedah pengisitepuan memberikan T_{100} (CO) yang lebih baik iaitu pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ [57].

4.2 Analisis Penjerapan Gas Nitrogen

Dalam analisis penjerapan gas nitrogen, silika tak berliang (TK 800) digunakan sebagai rujukan untuk kaedah BET (Brunauer, Emmet and Teller) dan α_s . Merujuk kepada Rajah 4.6, TK 800 menunjukkan isoterma Jenis III bercirikan pepejal tidak berliang dan disokong oleh plot α_s yang memperlihatkan satu garis linear melalui asalan seterusnya membuktikan ia berbentuk pepejal tidak berliang.



Rajah 4.6: Isoterma dan plot α_s bagi silika tak berliang (TK 800)

Graf isoterma bagi ketiga-tiga sampel yang disediakan ditunjukkan pada Rajah 4.7 sehingga Rajah 4.9. Secara keseluruhannya didapati ketiga-tiga sampel menunjukkan keluk isoterma yang sama iaitu Jenis III pada masing-masing suhu pengkalsinan 120 °C, 800 °C dan 1000 °C, manakala isoterma campuran Jenis I dan IV pada suhu 400 °C dan isoterma Jenis IV pada suhu 600 °C.

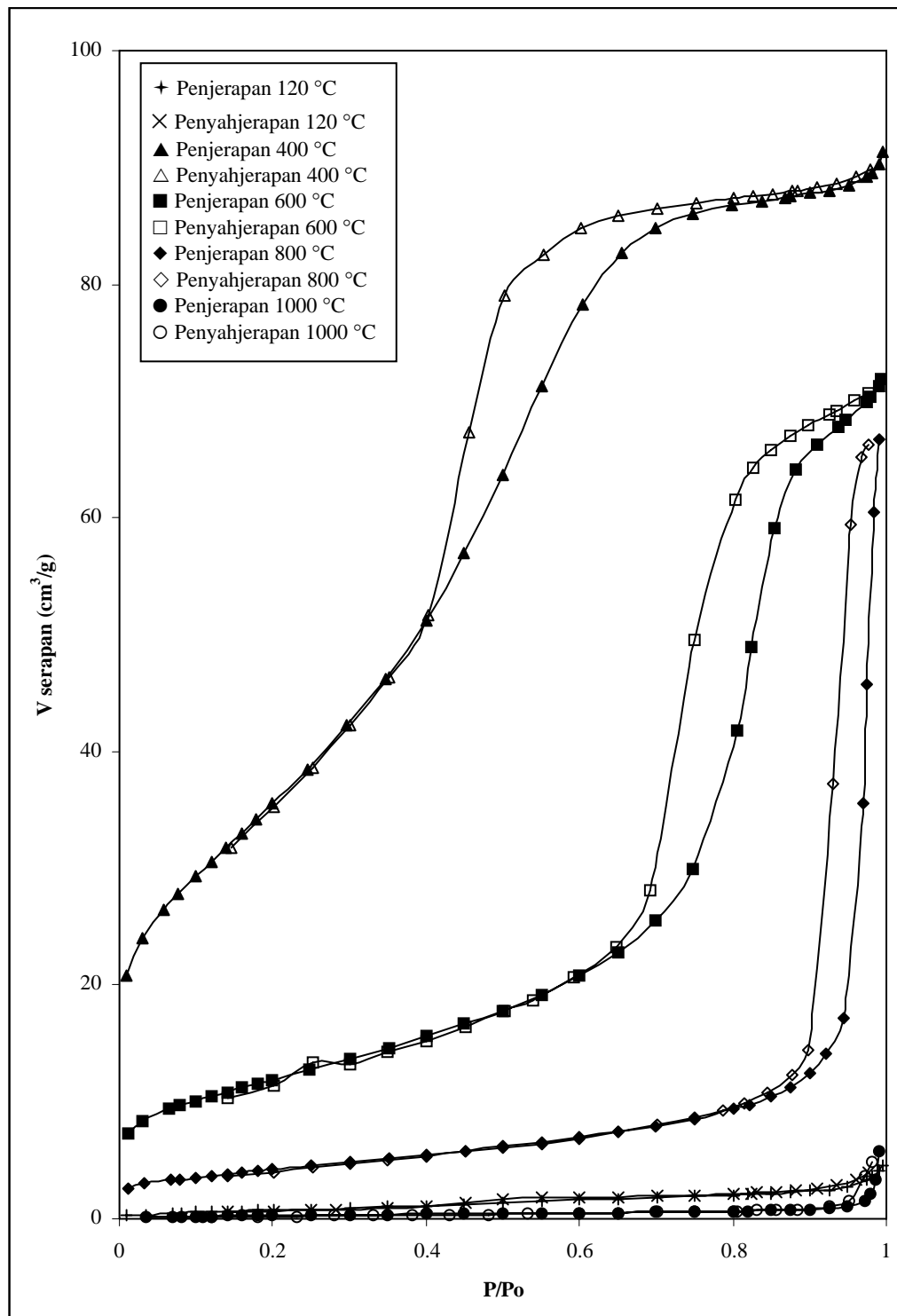
Bagi ketiga-tiga sampel yang dikeringkan pada suhu 120 °C jelas menunjukkan keluk isoterma Jenis III tanpa histeresis bercirikan sistem makroliang atau tidak berliang. Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan kepada 400 °C, didapati wujudnya campuran liang bercirikan Jenis I dan IV bersama lengkung berkecerunan tinggi pada tekanan relatif (P/P_o) rendah. Ini menunjukkan sampel terdiri daripada campuran sistem mesoliang dan mikroliang.

Pada P/P_o rendah, berlakunya penjerapan monolapis pada permukaan sampel. Seterusnya pada kawasan lengkung berkecerunan tinggi sekitar $P/P_o < 0.3$ menjelaskan penjerapan monolapis selesai dan penjerapan multilapis bermula. Penjerapan mendadak berlaku pada P/P_o yang tinggi menunjukkan mekanisme pengisian liang pada permukaan sampel dikenal pasti bercirikan kondensasi rerambut berbalik dengan histeresis. Kesan histeresis ditunjukkan apabila proses penyahjerapan berlaku pada nilai P/P_o berbeza. Histeresis pada julat P/P_o 0.4 hingga 0.95 biasanya berkaitan dengan kondensasi rerambut dalam struktur mesoliang [13, 49]. Pada suhu pengkalsinan ini, kesan histeresis jenis H1 ditunjukkan menggambarkan kewujudan liang berbentuk silinder terbuka seragam.

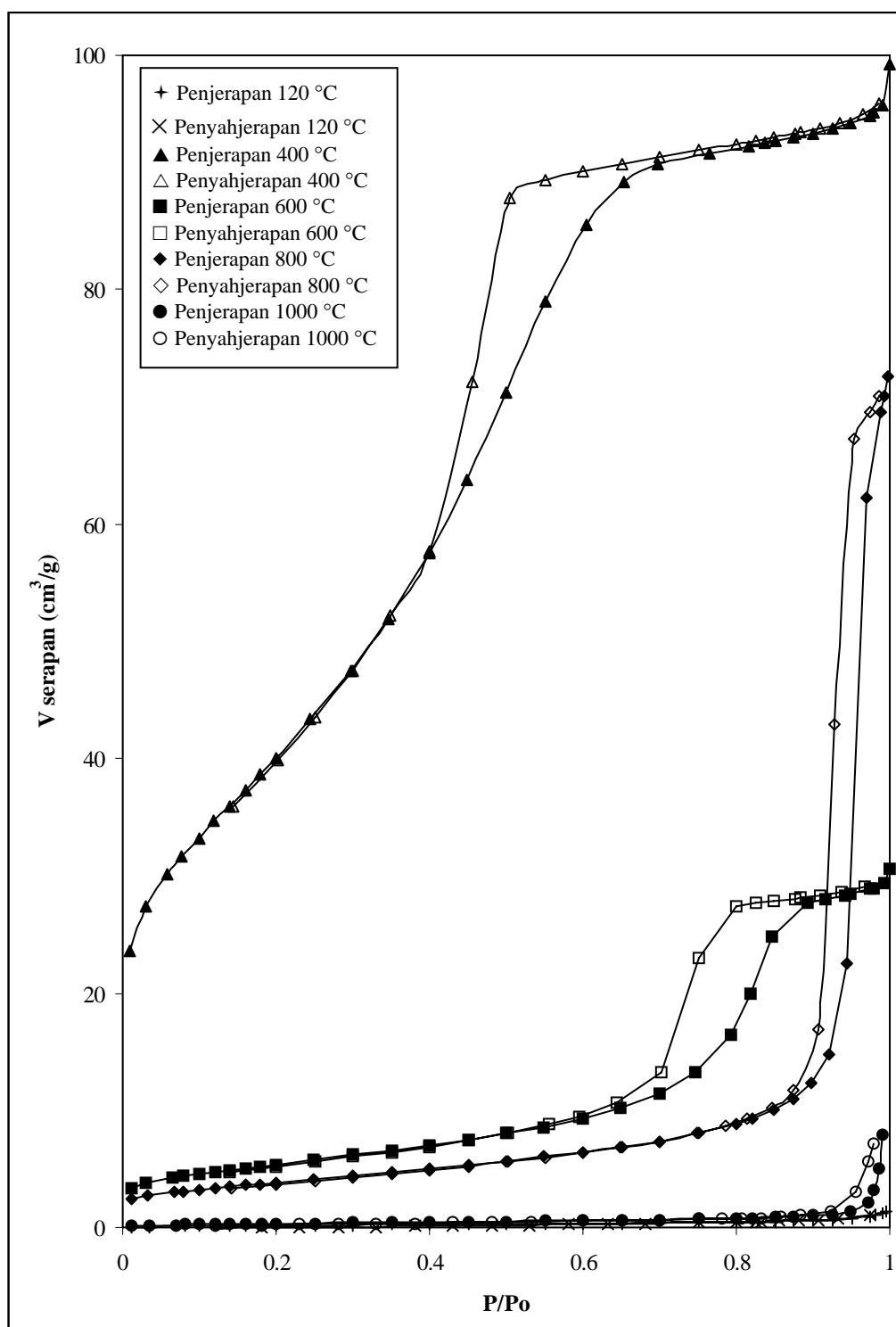
Pada suhu pengkalsinan 600 °C pula, hanya isoterma Jenis IV wujud pada kesemua sampel memperlihatkan penjerapan ke atas pepejal mesoliang. Walaubagaimanapun, sedikit sumbangan mikroliang tidak dapat dinafikan memandangkan isoterma Jenis IV yang diperoleh adalah tidak tipikal. Pada suhu pengkalsinan ini, gelung histeresis H1 ditunjukkan untuk ketiga-tiga sampel iaitu Co(II)-dop SnO₂, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂.

Seterusnya isoterma Jenis III diperhatikan bercirikan pepejal makroliang dengan sifat mesoliang didapati semakin berkurangan pada suhu 800 °C dan menjadi pepejal tumpat (tidak berliang) sepenuhnya pada pengkalsinan 1000 °C.

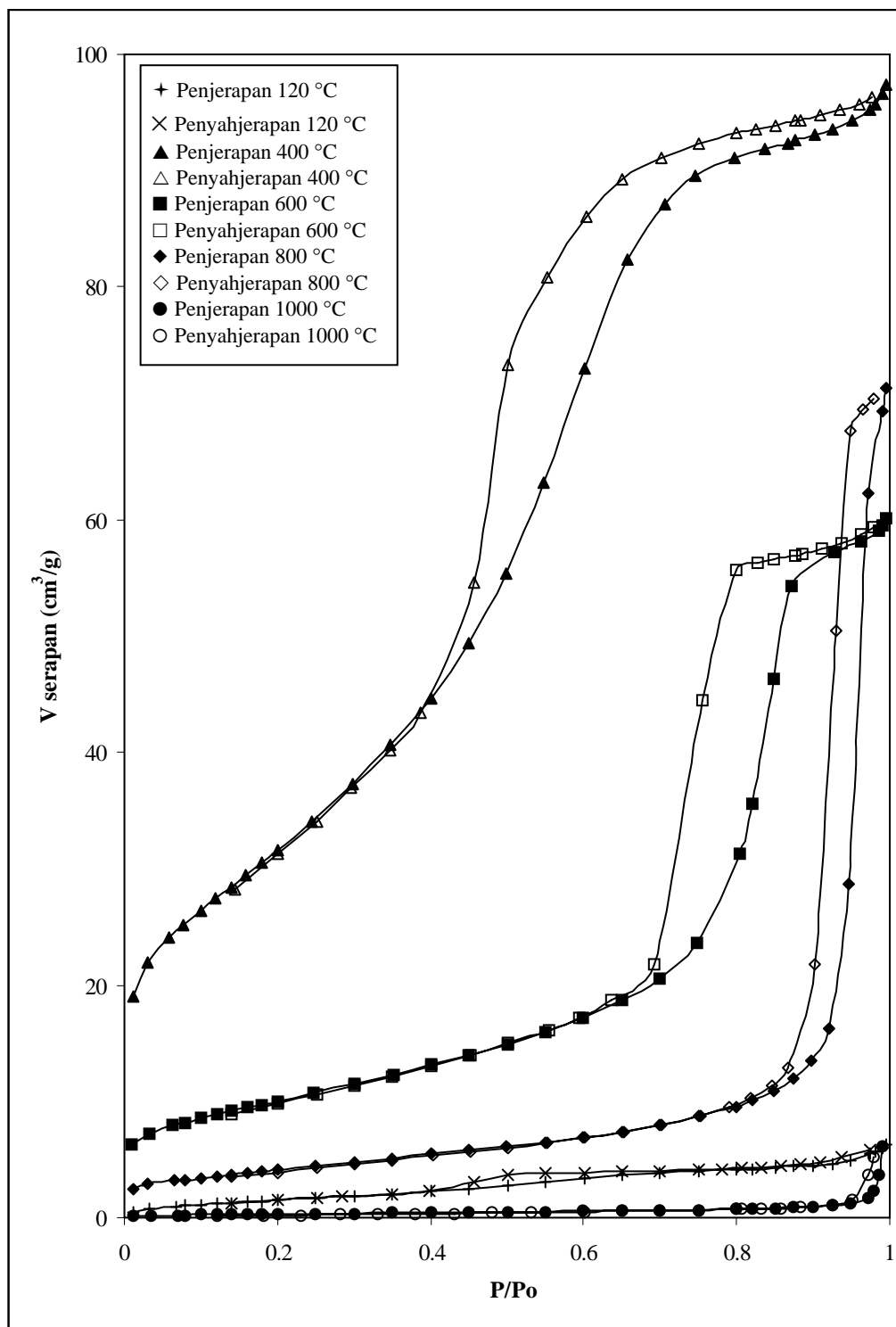
Pengkalsinan pada suhu 800 °C jelas memberikan histeresis jenis H3 merujuk kepada kehadiran liang berbentuk celahan tidak seragam manakala pada suhu 1000 °C memperlihatkan graf isoterma tanpa histeresis yang menyokong kehadiran bentuk liang makro dan seterusnya ke arah pembentukan bahan tidak berliang.



Rajah 4.7: Isotherma bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan



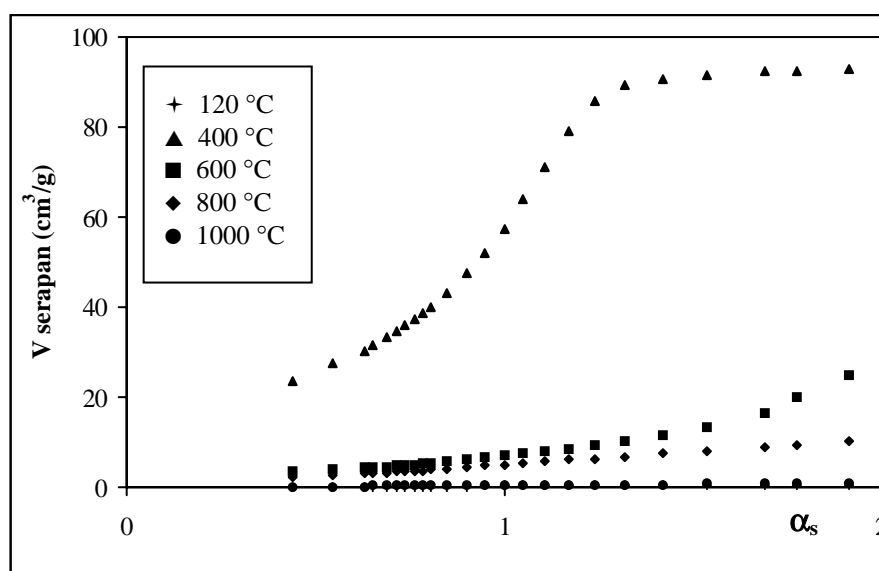
Rajah 4.8: Isoterma bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan



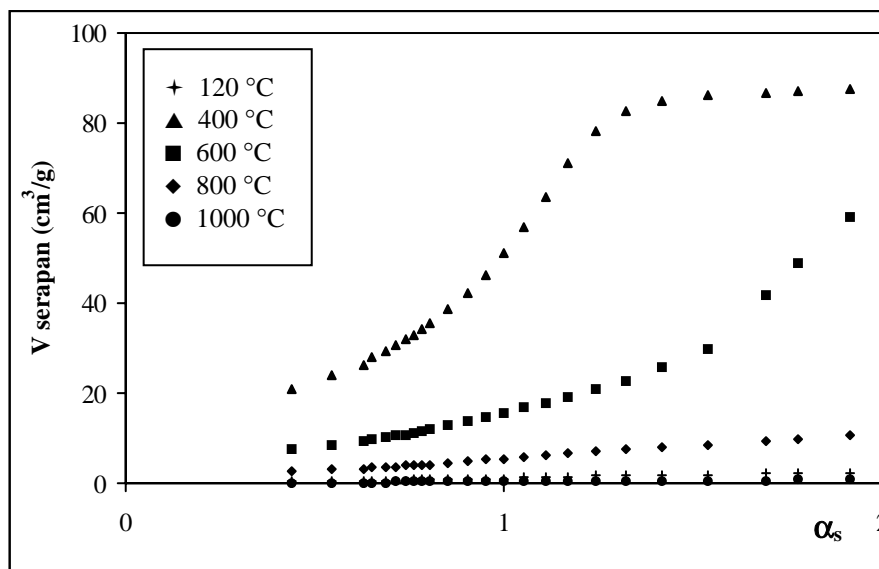
Rajah 4.9: Isoterma bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan

Plot α_s (Rajah 4.10 sehingga Rajah 4.12) dilakukan bagi menyokong deduksi analisis penjerapan gas nitrogen. Pada suhu pengeringan 120 °C, plot α_s bagi ketiga-tiga sampel kajian menunjukkan satu garis linear melalui asalan menjelaskan sampel dengan ciri tidak berliang. Seterusnya garis linear dengan kelencongan menaik daripada kelinearan bagi sampel yang dikalsinkan pada 400 °C menggambarkan kehadiran sifat mesoliang pada sampel. Dengan pertambahan nilai α_s didapati wujudnya kelencongan menurun daripada kelinearan menunjukkan kehadiran sistem mikroliang dalam sampel. Oleh itu, sampel pada suhu pengkalsinan ini menunjukkan campuran mesoliang dan mikroliang.

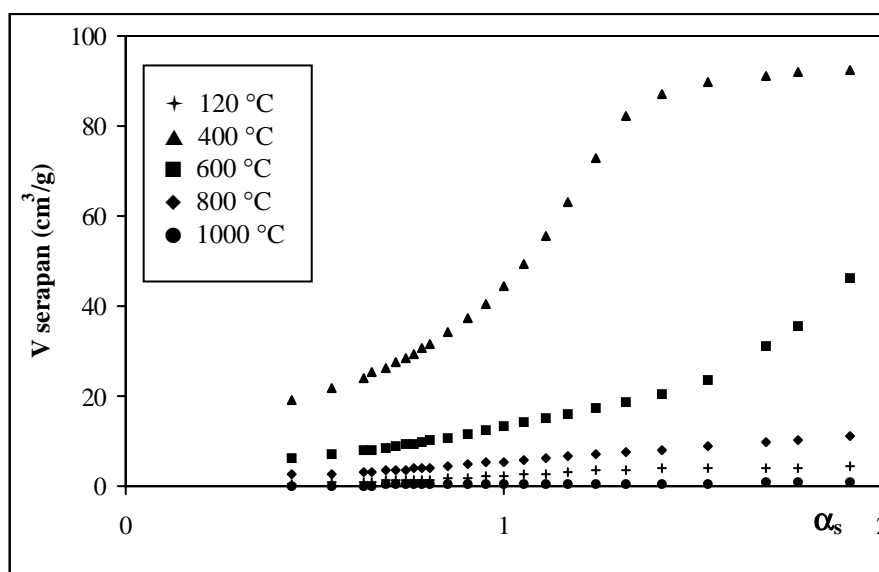
Pada pengkalsinan 600 °C, plot α_s memperlihatkan satu garis linear dengan kelencongan kecil menaik daripada kelinearan berkadar dengan pertambahan nilai α_s merujuk kepada ciri mesoliang. Peningkatan suhu pengkalsinan kepada 800 °C pula, memberikan garis linear dengan kelencongan kecil menaik daripada kelinearan menjelaskan sampel bercirikan sedikit sumbangan sistem mesoliang. Manakala pada suhu pengkalsinan terakhir iaitu 1000 °C, ketiga-tiga sampel jelas memperlihatkan garis linear melalui asalan menunjukkan kewujudan ciri tidak berliang pada sampel.



Rajah 4.10: Plot α_s bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan



Rajah 4.11: Plot α_s bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan



Rajah 4.12: Plot α_s bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan

Kesemua sampel yang dikaji menunjukkan struktur tidak berliang sebelum pengkalsinan, berubah kepada bahan bercirikan keliangan campuran mesoliang dan mikroliang sebelum membentuk mesoliang sepenuhnya. Peningkatan suhu pengkalsinan seterusnya menyebabkan bahan menjadi tidak berliang dengan sedikit

sumbangan mesolintang sebelum akhirnya berubah menjadi struktur oksida tumpat yang tidak berliang. Jenis isoterma, jenis liang, jenis histeresis dan bentuk liang bagi kesemua sampel dirumuskan dalam Jadual 4.9 dan Jadual 4.10.

Jadual 4.9: Ringkasan jenis isoterma dan jenis liang bagi sampel oksida timah (IV) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Sampel	Suhu (°C)	Jenis isoterma	Jenis liang
Co(II)-dop SnO ₂	120	III	Tidak berliang
	400	I dan IV	Mesolintang dan mikroliang
	600	IV	Mesolintang
	800	III	Tidak berliang dan mesolintang
	1000	III	Tidak berliang
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂	120	III	Tidak berliang
	400	I dan IV	Mesolintang dan mikroliang
	600	IV	Mesolintang
	800	III	Tidak berliang dan mesolintang
	1000	III	Tidak berliang
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂	120	III	Tidak berliang
	400	I dan IV	Mesolintang dan mikroliang
	600	IV	Mesolintang
	800	III	Tidak berliang dan mesolintang
	1000	III	Tidak berliang

Jadual 4.10: Ringkasan jenis histeresis dan bentuk liang bagi sampel oksida timah (IV) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Sampel	Suhu (°C)	Jenis histeresis	Bentuk liang
Co(II)-dop SnO ₂	120	Tiada	-
	400	H1	Silinder terbuka seragam
	600	H1	Silinder terbuka seragam
	800	H3	Celahan tak seragam
	1000	Tiada	-
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂	120	Tiada	-
	400	H1	Silinder terbuka seragam
	600	H1	Silinder terbuka seragam
	800	H3	Celahan tak seragam
	1000	Tiada	-
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂	120	Tiada	-
	400	H1	Silinder terbuka seragam
	600	H1	Silinder terbuka seragam
	800	H3	Celahan tak seragam
	1000	Tiada	-

4.2.1 Penilaian Luas Permukaan, Diameter Liang dan Isipadu Liang

Data analisis penyerapan gas nitrogen menggunakan kaedah BET bagi ketiga-tiga sampel terbaik dalam kajian ini ditunjukkan dalam Jadual 4.11.

Merujuk kepada Jadual 4.11, didapati ketiga-tiga sampel jelas menunjukkan kecenderungan atau tren yang sama dari sudut penilaian luas permukaan, diameter liang dan isipadu liang. Bermula daripada suhu pengkalsinan 400 °C, luas permukaan bertambah hasil daripada penyingkiran spesies-spesies pada permukaan mangkin akibat proses penyahhidratan dan kondensasi kumpulan hidroksil permukaan. Ini telah dibuktikan daripada analisis FTIR dan analisis TGA/DTG.

Peningkatan suhu pengkalsinan seterusnya menyebabkan luas permukaan berkurang disebabkan oleh proses pengagglomeratan yang meningkatkan saiz partikel sampel. Proses pengkalsinan menyebabkan struktur mangkin berubah kepada struktur oksida yang tumpat. Proses penumpatan pada suhu yang lebih tinggi menyingkirkan kebanyakan permukaan liang seterusnya mengubah struktur berliang mangkin menjadi tumpat dan tidak berliang. Namun begitu, mangkin ini masih mempunyai permukaan liang pada suhu pengkalsinan yang tinggi berdasarkan kepada pengesanan spesies hidroksil yang terperangkap dalam liang melalui teknik FTIR [65].

Jadual 4.11: Data analisis penjerapan gas nitrogen menggunakan kaedah BET

Sampel	Suhu (°C)	V_m (cm ³ /g)	C	A_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d (nm)
Co(II)-dop SnO ₂	120	0.18	3.69	0.77	0.002	10.58
	400	33.51	80.34	145.88	0.153	4.21
	600	4.44	119.43	19.33	0.146	8.28
	800	3.16	105.71	13.75	0.112	32.67
	1000	0.31	25.15	1.35	0.012	36.11
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂	120	0.70	22.86	3.05	0.007	9.35
	400	29.79	74.87	129.67	0.141	4.36
	600	9.82	113.55	42.75	0.111	10.40
	800	3.47	108.29	15.09	0.103	27.36
	1000	0.27	21.01	1.16	0.008	30.49
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂	120	1.40	24.27	6.09	0.009	6.31
	400	26.28	87.93	114.41	0.151	5.26
	600	8.28	118.61	36.04	0.113	10.32
	800	3.42	85.65	14.89	0.110	29.63
	1000	0.29	23.29	1.27	0.009	30.07

V_m = isipadu lapisan mono

C = pemalar BET

V_p = isipadu liang

d = diameter liang purata

A_{BET} = luas permukaan tentu terbitan daripada plot BET

Peningkatan suhu pengkalsinan juga memperlihatkan pertambahan diameter liang bermula pada suhu 400 °C hingga 1000 °C. Keadaan ini akibat daripada perubahan sifat campuran mesoliang dan mikroliang kepada sifat mesoliang seterusnya menjadi tidak berliang. Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan, berlaku proses pensinteran di antara zarah-zarah pada permukaan sampel di mana penghijrahan zarah ke sempadan butiran menyebabkan zarah primer mengagregat menjadi zarah sekunder. Oleh itu, saiz partikel turut bertambah dan mengurangkan isipadu liang, V_p . Diperhatikan, isipadu liang juga turut berkurang selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan.

Walaupun, suhu sebelum pengkalsinan 120 °C didapati tidak mengikut kecenderungan atau tren di atas iaitu mempunyai luas permukaan yang rendah, diameter yang besar dan isipadu liang yang kecil berbanding dengan sampel yang dikalsinkan pada suhu 400 °C. Ini disebabkan oleh penutupan liang oleh spesies-spesies permukaan seperti molekul air permukaan dan kumpulan hidroksil sehingga mengganggu keberkesanan penjerapan pada permukaan mungkin [17, 49].

4.2.2 Kesimpulan

Gel oksida logam biasanya bersifat amorfus dengan isipadu liang dan luas permukaan yang tinggi. Walaubagaimanapun, penutupan liang oleh spesies-spesies pada permukaan mungkin terutamanya oleh molekul air bagi bahan yang dikeringkan pada suhu 120 °C menyebabkan isipadu liang dan luas permukaannya menjadi kecil.

Pemanasan pada suhu tinggi menghasilkan proses kondensasi di mana berlakunya penyingkiran lebih air daripada kumpulan hidroksil permukaan dan pembesaran zarah hasil daripada proses pengagglomeratan. Struktur zarah gel kering berubah semasa proses pengkalsinan menyebabkan berlakunya proses penyingkiran liang pada sampel.

Didapati, kesemua sampel adalah menyerupai sifat tidak berliang sebelum pengkalsinan, bertukar kepada campuran mesoliang dan mikroliang seterusnya menjadi mesoliang. Apabila suhu pengkalsinan terus ditingkatkan, penyingkiran liang menghasilkan sampel tidak berliang dengan sedikit sumbangan mesoliang sebelum akhirnya menjadi pepejal tumpat tidak berliang [49].

Isoterma BET jelas menunjukkan keluk isoterma yang sama pada ketiga-tiga sampel kajian iaitu Jenis III untuk suhu pengkalsinan 120 °C, 800 °C dan 1000 °C, campuran Jenis I dan IV untuk suhu pengkalsinan 400 °C dan Jenis IV pada suhu pengkalsinan 600 °C. Plot α_s memperlihatkan garis linear melalui asalan untuk suhu pengkalsinan 120 °C, 800 °C dan 1000 °C membuktikan struktur tidak berliang pada sampel. Suhu pengkalsinan 400 °C pula memperlihatkan adanya kelencongan menaik dan menurun daripada garis linear dengan pertambahan nilai α_s membuktikan ciri campuran mesoliang dan mikroliang. Manakala, pada suhu pengkalsinan 600 °C, ciri mesoliang dapat dilihat dengan jelas.

Ketiga-tiga sampel juga menunjukkan tren yang sama dari sudut penilaian luas permukaan, diameter liang dan isipadu liang. Dengan peningkatan suhu pengkalsinan, diameter liang bertambah sementara luas permukaan dan isipadu liang berkurang. Ia dipengaruhi oleh faktor pengagglomeratan yang menyingkirkan

struktur berliang mangkin kepada struktur tidak berliang. Walaubagaimanapun, ciri ini terkecuali untuk sampel yang dikeringkan pada suhu 120 °C disebabkan adanya spesies-spesies pada permukaan mangkin yang belum disingkirkan.

Daripada analisis penjerapan gas nitrogen, sampel terbaik yang dikalsinkan pada suhu 600 °C terutamanya sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ mempunyai ciri mesoliang (isoterma Jenis IV), liang berbentuk silinder terbuka seragam dengan diameter liang sekitar 10 nm. Keadaan ini dijangka menyediakan tapak aktif yang sesuai untuk penjerapan gas CO dan O₂ pada permukaan mangkin. Suhu pengkalsinan 400 °C jelas memberikan luas permukaan terbesar namun sebahagian besarnya dilitupi oleh ciri mikrolang menyebabkan penjerapan gas sukar berlaku. Oleh itu, luas permukaan yang besar tidak semestinya memberikan aktiviti pemangkinan yang baik sebaliknya perlu disokong oleh jenis keliangan dengan diameter yang sesuai. Dapat disimpulkan bahawa semakin tinggi sifat mesoliang maka semakin tinggi kereaktifan mangkin yang dikaji.

4.3 Analisis Pembelauan Sinar-X (XRD)

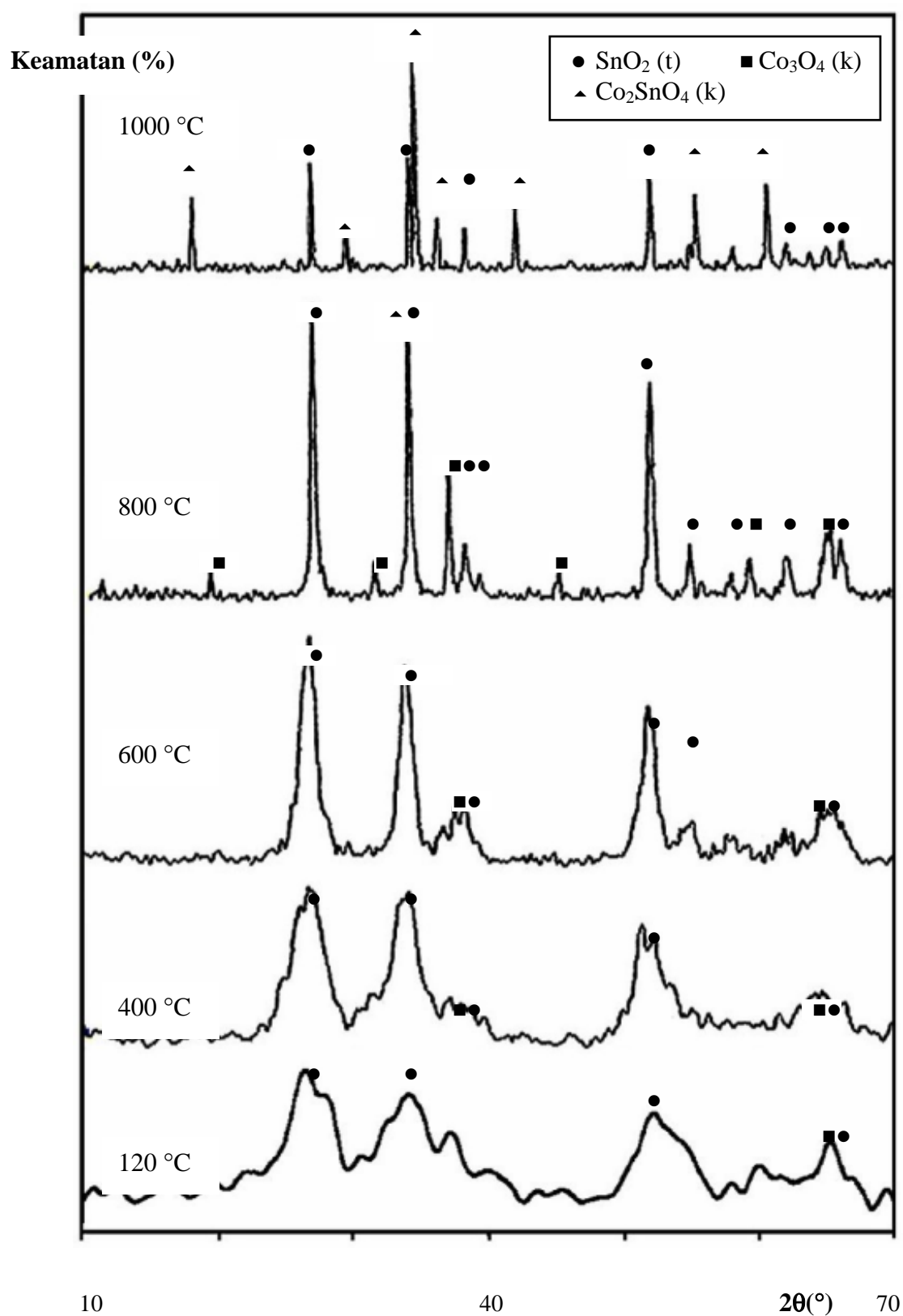
Corak difraktogram XRD bagi sampel Co(II)-dop SnO₂, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan ditunjukkan dalam Rajah 4.13 sehingga Rajah 4.15 manakala data daripada analisis XRD disusun dalam Jadual 4.12 sehingga Jadual 4.14. Maklumat mengenai perubahan fasa ke atas sampel yang dikalsinkan pada pelbagai suhu diinterpretasi berdasarkan nilai 2θ dan nilai d seterusnya dibandingkan dengan nilai daripada Fail Pembelauan Serbuk (PDF) [64].

Corak dan kedudukan puncak difraktogram bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ ditunjukkan dalam Rajah 4.13 dan Jadual 4.12. Pada suhu sebelum pengkalsinan iaitu 120 °C menunjukkan puncak melebar dan tidak jelas memperlihatkan sampel masih bersifat amorfus. Puncak oksida timah (SnO₂) tetragonal dicerap pada nilai 2θ = (26.76, 34.20, 51.98 dan 64.93) ° atau pada nilai d = (3.33, 2.62, 1.76 dan 1.44) Å

[PDF nilai $d = (3.35, 2.64, 1.76 \text{ dan } 1.42) \text{ \AA}$]. Puncak Co_3O_4 berstruktur kubik pula dijangka bertindihan dengan puncak SnO_2 pada nilai $2\theta = 64.93^\circ$ atau pada nilai $d = 1.44 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 1.43 \text{ \AA}$]. Pengkalsinan seterusnya pada 400°C , dua puncak baru hadir mewakili fasa SnO_2 tetragonal dan fasa Co_3O_4 kubik pada nilai $2\theta = (37.06 \text{ dan } 37.98)^\circ$ atau pada nilai $d = (2.42 \text{ dan } 2.37) \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = (2.44 \text{ dan } 2.37) \text{ \AA}$]. Pengkalsinan pada suhu 600°C pula menunjukkan tiada perubahan fasa yang berlaku kecuali wujudnya satu puncak baru SnO_2 pada nilai $2\theta = 54.26^\circ$ atau pada nilai $d = 1.69 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 1.68 \text{ \AA}$].

Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800°C menunjukkan kehadiran puncak baru SnO_2 dengan struktur tetragonal pada nilai $2\theta = (39.14, 57.98 \text{ dan } 62.00)^\circ$ atau pada nilai $d = (2.30, 1.59 \text{ dan } 1.50) \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = (2.31, 1.59 \text{ dan } 1.50) \text{ \AA}$] dan struktur kubik Co_3O_4 pada nilai $2\theta = (19.02, 31.28, 44.99 \text{ dan } 59.38)^\circ$ atau nilai $d = (4.66, 2.86, 2.01 \text{ dan } 1.56) \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = (4.67, 2.86, 2.02 \text{ dan } 1.56) \text{ \AA}$]. Manakala, puncak Co_3O_4 dan puncak SnO_2 pada nilai $2\theta = 64.75^\circ$ tidak lagi bertindihan sebaliknya membentuk dua puncak baru dengan nilai $2\theta = (65.42 \text{ dan } 66.03)^\circ$ atau pada nilai $d = (1.43 \text{ dan } 1.41) \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = (1.43 \text{ dan } 1.42) \text{ \AA}$]. Satu sebatian ternari Co_2SnO_4 berstruktur kubik dijangkakan bertindihan dengan puncak SnO_2 pada nilai $2\theta = 34.01^\circ$ atau pada nilai $d = 2.63 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 2.61 \text{ \AA}$].

Pengkalsinan pada suhu 1000°C pula menunjukkan kewujudan sebatian ternari, Co_2SnO_4 dengan struktur kubik pada nilai $2\theta = (17.93, 29.38, 34.55, 36.18, 41.94, 55.35 \text{ dan } 60.63)^\circ$ atau pada nilai $d = (4.94, 3.04, 2.59, 2.48, 2.15, 1.66 \text{ dan } 1.53) \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = (4.99, 3.06, 2.61, 2.49, 2.16, 1.66 \text{ dan } 1.53) \text{ \AA}$]. Satu puncak baru SnO_2 diperoleh pada nilai $2\theta = 64.99^\circ$ atau pada nilai $d = 1.41 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 1.44 \text{ \AA}$] manakala dua puncak SnO_2 pada nilai $d = (2.31 \text{ dan } 1.68) \text{ \AA}$ pada suhu pengkalsinan sebelumnya didapati hilang pada suhu pengkalsinan ini. Selain itu, puncak SnO_2 yang bertindihan dengan puncak Co_2SnO_4 pada pengkalsinan sebelumnya didapati terpisah dan membentuk puncak baru pada nilai $2\theta = 34.09^\circ$ atau pada nilai $d = 2.63 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 2.64 \text{ \AA}$]. Peningkatan suhu pengkalsinan menyebabkan pertambahan sifat hablur pada sampel ditunjukkan oleh kehadiran puncak yang tajam dan berkeamatan tinggi pada corak difraktogram.



Rajah 4.13: Corak difraktogram XRD bagi Co(II)-dop SnO_2 (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan

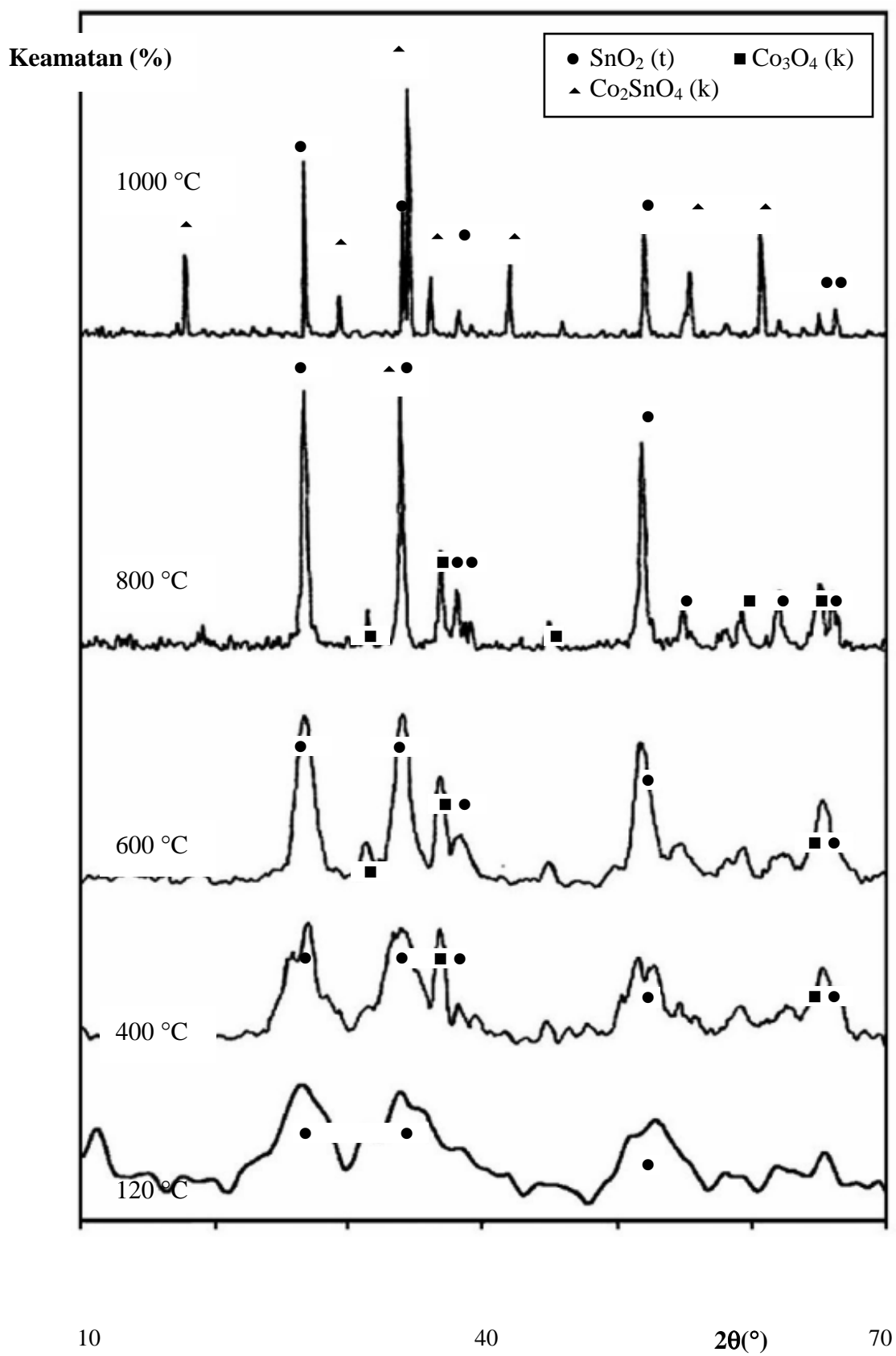
Jadual 4.12: Kedudukan puncak 2θ pada corak difraktogram XRD bagi Co(II)-dop SnO₂ (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Suhu (°C)	2θ (°)	$d/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$ (PDF[64])	Deduksi
120	26.76	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	34.20	2.62	2.64	SnO ₂ (t)
	51.98	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	64.93	1.44	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
400	26.48	3.36	3.35	SnO ₂ (t)
	34.01	2.63	2.64	SnO ₂ (t)
	37.06	2.42	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	37.98	2.37	2.37	SnO ₂ (t)
	52.33	1.75	1.76	SnO ₂ (t)
	64.70	1.44	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
600	26.63	3.34	3.35	SnO ₂ (t)
	33.79	2.65	2.64	SnO ₂ (t)
	36.70	2.45	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.17	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	51.80	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	54.26	1.69	1.68	SnO ₂ (t)
	64.75	1.44	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
800	19.02	4.66	4.67	Co ₃ O ₄ (k)
	26.75	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	31.28	2.86	2.86	Co ₃ O ₄ (k)
	34.01	2.63	2.64, 2.61	SnO ₂ (t), Co ₂ SnO ₄ (k)
	36.93	2.43	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.04	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	39.14	2.30	2.31	SnO ₂ (t)
	44.99	2.01	2.02	Co ₃ O ₄ (k)
	51.97	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	54.87	1.67	1.68	SnO ₂ (t)
	57.98	1.59	1.59	SnO ₂ (t)
	59.38	1.56	1.56	Co ₃ O ₄ (k)
	62.00	1.50	1.50	SnO ₂ (t)
	65.42	1.43	1.43	Co ₃ O ₄ (k)
	66.03	1.41	1.42	SnO ₂ (t)
1000	17.93	4.94	4.99	Co ₂ SnO ₄ (k)
	26.77	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	29.38	3.04	3.06	Co ₂ SnO ₄ (k)
	34.09	2.63	2.64	SnO ₂ (t)
	34.55	2.59	2.61	Co ₂ SnO ₄ (k)
	36.18	2.48	2.49	Co ₂ SnO ₄ (k)
	38.10	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	41.94	2.15	2.16	Co ₂ SnO ₄ (k)
	51.97	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	55.35	1.66	1.66	Co ₂ SnO ₄ (k)
	58.16	1.58	1.59	SnO ₂ (t)
	60.63	1.53	1.53	Co ₂ SnO ₄ (k)
	62.13	1.49	1.50	SnO ₂ (t)
	64.99	1.43	1.44	SnO ₂ (t)
	66.27	1.41	1.42	SnO ₂ (t)

t = tetragonal

k = kubik

Merujuk kepada Rajah 4.14 dan Jadual 4.13, sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikeringkan pada 120 °C menunjukkan puncak cerapan SnO₂ pada nilai $2\theta = (25.67, 33.84 \text{ dan } 52.55)^\circ$ atau pada nilai $d = (3.34, 2.65 \text{ dan } 1.74) \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = (3.35, 2.64 \text{ dan } 1.76) \text{ \AA}$]. Pengkalsinan pada suhu 400 °C jelas menunjukkan kehadiran fasa yang serupa dibandingkan dengan sampel Co(II)-dop SnO₂ pada suhu pengkalsinan yang sama. Walaubagaimanapun, pada suhu 600 °C, fasa baru yang terbentuk dikenal pasti sebagai Co₃O₄ dengan struktur kubik pada nilai $2\theta = 31.51^\circ$ atau pada nilai $d = 2.84 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 2.86 \text{ \AA}$]. Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800 °C dan 1000 °C juga menunjukkan perubahan fasa yang hampir serupa berbanding dengan sampel Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada suhu yang sama. Walaubagaimanapun, berlakunya kehilangan puncak bagi fasa SnO₂ pada nilai $d = (2.30, 1.67, 1.49 \text{ dan } 1.43) \text{ \AA}$ untuk pengkalsinan 1000 °C.



Rajah 4.14: Corak difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2
 (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan

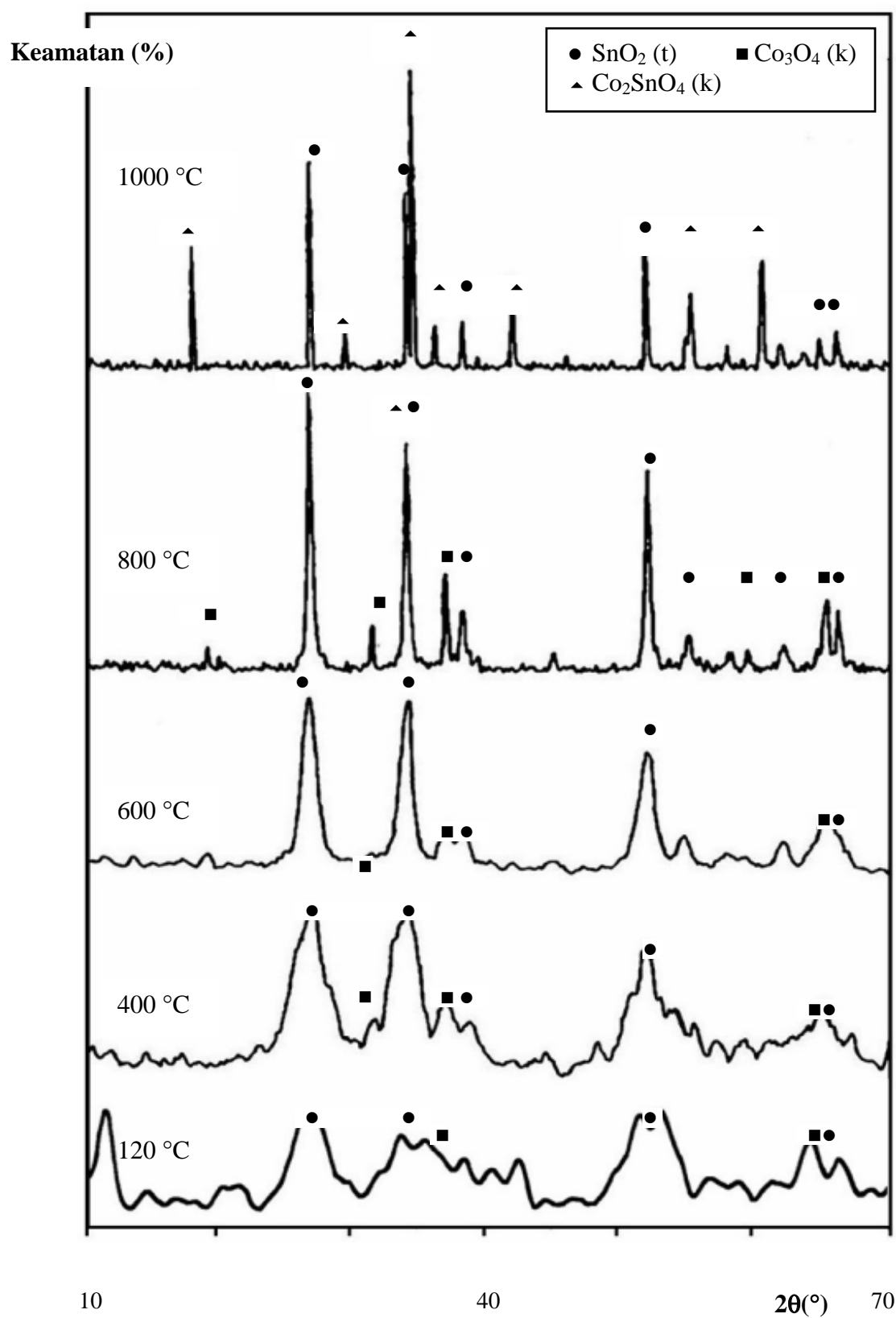
Jadual 4.13: Kedudukan puncak 2θ pada corak difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Suhu (°C)	2θ (°)	$d/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$ (PDF[64])	Deduksi
120	25.67	3.34	3.35	SnO ₂ (t)
	33.84	2.65	2.64	SnO ₂ (t)
	52.55	1.74	1.76	SnO ₂ (t)
400	27.06	3.29	3.35	SnO ₂ (t)
	33.40	2.68	2.64	SnO ₂ (t)
	37.01	2.43	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.44	2.34	2.37	SnO ₂ (t)
	51.27	1.78	1.76	SnO ₂ (t)
	64.31	1.45	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
600	26.78	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	31.51	2.84	2.86	Co ₃ O ₄ (k)
	33.96	2.64	2.64	SnO ₂ (t)
	36.93	2.43	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.25	2.35	2.37	SnO ₂ (t)
	52.01	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	65.50	1.42	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
800	26.77	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	31.40	2.85	2.86	Co ₃ O ₄ (k)
	34.01	2.63	2.64, 2.61	SnO ₂ (t), Co ₂ SnO ₄ (k)
	36.89	2.43	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.04	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	39.14	2.30	2.31	SnO ₂ (t)
	44.93	2.02	2.02	Co ₃ O ₄ (k)
	51.94	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	54.93	1.67	1.68	SnO ₂ (t)
	59.32	1.56	1.56	Co ₃ O ₄ (k)
	62.13	1.49	1.50	SnO ₂ (t)
	65.05	1.43	1.43	Co ₃ O ₄ (k)
	66.09	1.41	1.42	SnO ₂ (t)
1000	17.87	4.96	4.99	Co ₂ SnO ₄ (k)
	26.72	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	29.31	3.05	3.06	Co ₂ SnO ₄ (k)
	34.04	2.63	2.64	SnO ₂ (t)
	34.51	2.60	2.61	Co ₂ SnO ₄ (k)
	36.09	2.49	2.49	Co ₂ SnO ₄ (k)
	38.04	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	41.91	2.15	2.16	Co ₂ SnO ₄ (k)
	51.95	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	55.24	1.66	1.66	Co ₂ SnO ₄ (k)
	60.63	1.53	1.53	Co ₂ SnO ₄ (k)
	64.87	1.44	1.44	SnO ₂ (t)
	66.03	1.41	1.42	SnO ₂ (t)

t = tetragonal

k = kubik

Mungkin Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (rujuk Rajah 4.15 dan Jadual 4.14) yang dikeringkan pada 120 °C mempunyai fasa yang sama dengan sampel Co(II)-dop SnO₂ kecuali satu puncak baru Co₃O₄ pada nilai $2\theta = 36.52^\circ$ atau pada nilai $d = 2.46 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 2.44 \text{ \AA}$]. Suhu pengkalsinan 400 °C hingga 1000 °C juga menunjukkan kehadiran fasa yang serupa dengan sampel Co(II)-dop SnO₂ kecuali satu puncak baru Co₃O₄ pada nilai $2\theta = 31.41^\circ$ atau pada nilai $d = 2.85 \text{ \AA}$ [PDF nilai $d = 2.86 \text{ \AA}$] tanpa kehadiran puncak SnO₂ pada nilai $d = 1.67 \text{ \AA}$ untuk sampel yang dikalsinkan pada 400 °C dan 600 °C. Manakala pada suhu pengkalsinan 800 °C dan 1000 °C pula, sampel ini menunjukkan ketidakhadiran tiga puncak yang mewakili fasa SnO₂ tetragonal pada PDF nilai $d = (2.31, 1.59 \text{ dan } 1.50) \text{ \AA}$ jika dibandingkan dengan sampel Co(II)-dop SnO₂.



Rajah 4.15: Corak difraktogram XRD bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Jadual 4.14: Kedudukan puncak 2θ pada corak difraktogram XRD bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan

Suhu (°C)	2θ (°)	d/Å	d/Å (PDF[64])	Deduksi
120	27.07	3.29	3.35	SnO ₂ (t)
	34.51	2.60	2.64	SnO ₂ (t)
	36.52	2.46	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	51.64	1.77	1.76	SnO ₂ (t)
	66.21	1.41	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
400	26.91	3.31	3.35	SnO ₂ (t)
	31.41	2.85	2.86	Co ₃ O ₄ (k)
	33.94	2.64	2.64	SnO ₂ (t)
	36.55	2.46	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	37.92	2.37	2.37	SnO ₂ (t)
	50.52	1.81	1.76	SnO ₂ (t)
	64.68	1.44	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
600	26.64	3.34	3.35	SnO ₂ (t)
	31.32	2.85	2.86	Co ₃ O ₄ (k)
	33.98	2.64	2.64	SnO ₂ (t)
	36.92	2.43	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.46	2.34	2.37	SnO ₂ (t)
	51.94	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	65.35	1.43	1.43, 1.42	Co ₃ O ₄ (k), SnO ₂ (t)
800	19.02	4.66	4.67	Co ₃ O ₄ (k)
	26.63	3.34	3.35	SnO ₂ (t)
	31.28	2.86	2.86	Co ₃ O ₄ (k)
	33.98	2.64	2.64	SnO ₂ (t)
	36.88	2.44	2.44	Co ₃ O ₄ (k)
	38.04	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	44.75	2.02	2.02	Co ₃ O ₄ (k)
	51.89	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	54.93	1.67	1.68	SnO ₂ (t)
	59.38	1.56	1.56	Co ₃ O ₄ (k)
	62.06	1.49	1.50	SnO ₂ (t)
	65.23	1.43	1.43	Co ₃ O ₄ (k)
	66.03	1.41	1.42	SnO ₂ (t)
1000	17.90	4.95	4.99	Co ₂ SnO ₄ (k)
	26.72	3.33	3.35	SnO ₂ (t)
	29.39	3.04	3.06	Co ₂ SnO ₄ (k)
	34.04	2.63	2.64	SnO ₂ (t)
	34.52	2.60	2.61	Co ₂ SnO ₄ (k)
	36.11	2.49	2.49	Co ₂ SnO ₄ (k)
	38.12	2.36	2.37	SnO ₂ (t)
	41.89	2.16	2.16	Co ₂ SnO ₄ (k)
	51.93	1.76	1.76	SnO ₂ (t)
	55.28	1.66	1.66	Co ₂ SnO ₄ (k)
	60.65	1.53	1.53	Co ₂ SnO ₄ (k)
	64.87	1.44	1.44	SnO ₂ (t)
	66.09	1.41	1.42	SnO ₂ (t)

t = tetragonal

k = kubik

4.3.1 Kesimpulan

Secara amnya, analisis XRD memberikan maklumat mengenai perubahan fasa dan transformasi struktur ke atas mangkin. Selain itu, ia turut memperlihatkan sifat kehabluran mangkin. Berdasarkan ketiga-tiga corak difraktogram XRD (Rajah 4.13 sehingga Rajah 4.15) didapati pada suhu pengkalsinan yang rendah iaitu 120 °C, 400 °C dan 600 °C jelas menunjukkan kehadiran puncak yang lebar dan menggambarkan sampel masih bersifat amorfus. Peningkatan suhu pengkalsinan kepada 800 °C dan 1000 °C memberikan puncak-puncak yang tajam dengan keamatan yang tinggi menunjukkan bertambahnya sifat kehabluran mangkin [66]. Keadaan ini juga dapat dijelaskan pada analisis SEM yang menunjukkan perubahan sifat amorfus kepada sifat hablur selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan.

Pada takat pencerapan oksida ternari, Co_2SnO_4 didapati aktiviti pemangkinan merosot kesan daripada berlakunya tindak balas keadaan pepejal dalam sistem sebatian ini. Ini akan menyebabkan keberkesanan penjerapan menurun dan seterusnya mengurangkan tapak aktif permukaan mangkin. Justeru itu, penjerapan gas pada permukaan mangkin turut berkurang dan menyebabkan berlakunya pendeaktifan aktiviti mangkin.

Ujian aktiviti pemangkinan menunjukkan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C adalah terbaik dengan $T_{100}(\text{CO}) = 150$ °C. Aktiviti pemangkinan dijangka meningkat apabila mangkin mempunyai spesies Co_3O_4 terdiri daripada spesies kobalt dengan campuran keadaan pengoksidaan +2 dan +3 di mana Co^{3+} adalah dominan [67]. Percampuran ini menyebabkan lebih banyak tapak aktif wujud pada permukaan mangkin. Selain itu, kehadiran pendop kedua nikel pada sampel mangkin ini dikenal pasti meningkatkan kehadiran fasa Co_3O_4 dan seterusnya meningkatkan aktiviti pemangkinan. Ini kerana Ni^{2+} menggalakkan pengoksidaan Co^{2+} kepada Co^{3+} . Seperti yang dijangkakan, puncak untuk bahan pendop kedua iaitu oksida nikel dan oksida mangan tidak dapat dicerap dalam analisis XRD disebabkan oleh jisim yang digunakan terlalu kecil.

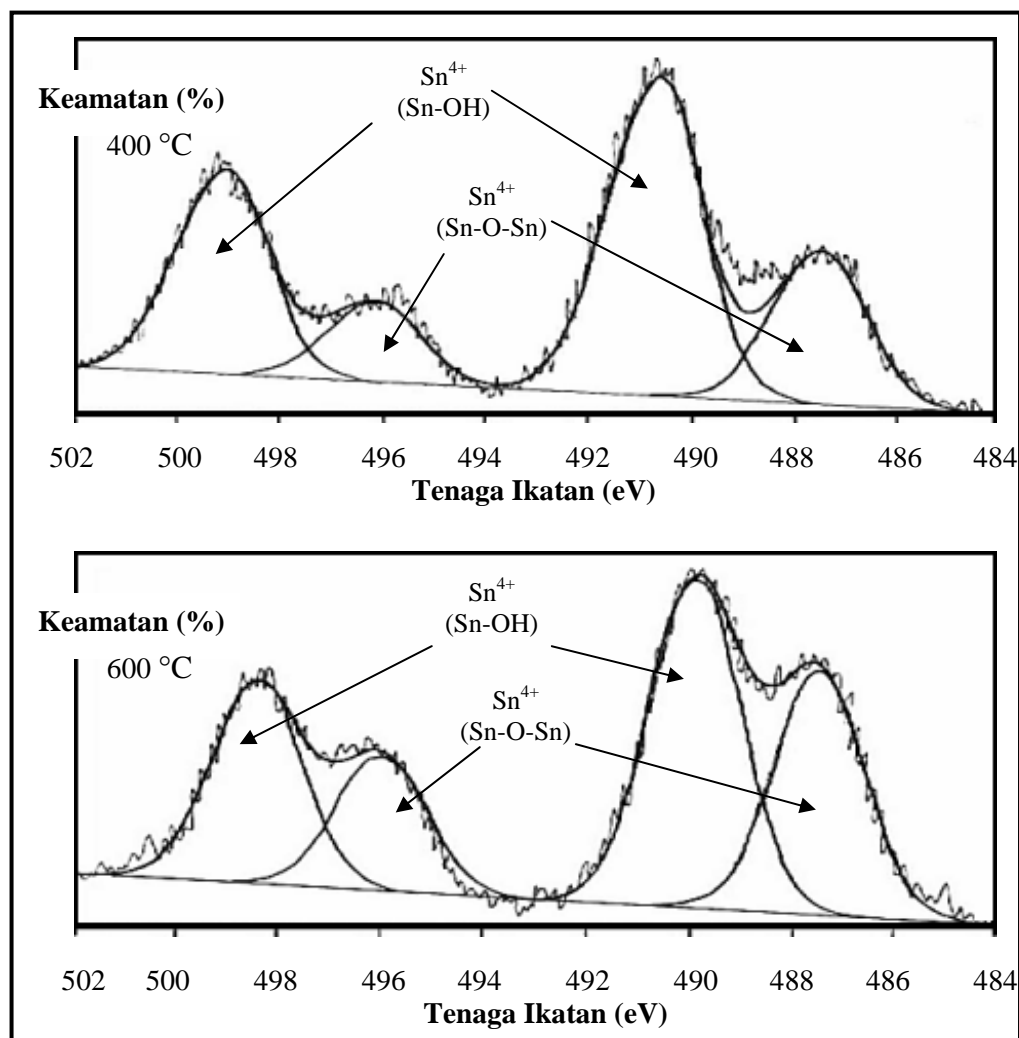
4.4 Analisis Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS)

Pencirian XPS berguna dalam mengenal pasti spesies pada permukaan bahan berdasarkan kepada nilai tenaga ikatan yang diperoleh. Perubahan nilai tenaga ikatan pula merujuk kepada perubahan nombor pengoksidaan unsur-unsur kajian. Analisis ini dilakukan terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) masing-masing pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C. Nilai-nilai tenaga ikatan dalam analisis ini dibetulkan dengan nilai kesan cas iaitu 0.999 eV dan 1.009 eV masing-masing bagi suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C.

Spektrum dan parameter XPS bagi Sn-3d terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C ditunjukkan dalam Rajah 4.16 dan Jadual 4.15. Dekonvolusi spektrum Sn-3d memperlihatkan dua puncak berpasangan pada nilai tenaga ikatan yang berbeza bagi setiap suhu pengkalsinan. Pada suhu pengkalsinan 400 °C, puncak-puncak bagi Sn-3d_{5/2} dan Sn-3d_{3/2} dicerap pada nilai tenaga ikatan 486.6 eV dan 495.2 eV mewakili Sn dengan nombor pengoksidaan +4 yang terikat dalam bentuk Sn-O-Sn. Manakala, dua puncak yang menunjukkan kehadiran Sn dengan nombor pengoksidaan +4 dalam bentuk Sn-OH (OH terminal/permukaan) diperoleh pada 489.9 eV (3d_{5/2}) dan 498.2 eV (3d_{3/2}). Kehadiran spesies Sn-OH adalah selaras dengan analisis FTIR yang menunjukkan kewujudan spesies OH terminal/permukaan pada mangkin yang dikalsinkan pada suhu 400 °C dan 600 °C.

Pada suhu pengkalsinan 600 °C, puncak-puncak bagi Sn⁴⁺ (Sn-O-Sn) teranjak sedikit pada nilai tenaga ikatan yang lebih rendah iaitu 486.5 eV (3d_{5/2}) dan 495.0 eV (3d_{3/2}) manakala puncak-puncak Sn⁴⁺ (Sn-OH) pula dicerap pada 488.9 eV (3d_{5/2}) dan 497.4 eV (3d_{3/2}). Anjakan nilai tenaga ikatan kepada nilai yang lebih rendah menunjukkan pertambahan sifat kovalen pada bahan. Tenaga pemecahan molekul yang diperoleh pada kedua-dua suhu pengkalsinan adalah di antara 8.3 eV - 8.6 eV dan sesuai berbanding dengan nilai teori iaitu 8.4 eV [54].

Puncak-puncak pada kedua-dua suhu pengkalsinan mewakili Sn dengan nombor pengoksidaan +4 dan tidak mengalami perubahan nombor pengoksidaan [54, 68]. Keadaan ini disokong berasaskan analisis XRD yang menunjukkan kehadiran fasa SnO_2 tetragonal pada kedua-dua suhu pengkalsinan. Peningkatan suhu pengkalsinan memberikan luas kawasan yang lebih besar bagi taburan spesies Sn^{4+} (Sn-O-Sn) selaras dengan analisis FTIR yang menunjukkan pertambahan mod regangan molekul oksida logam (Sn-O). Taburan spesies Sn^{4+} (Sn-OH) pula berkurang sedikit pada keluasan optimum dan dijangka menyediakan tapak aktif seterusnya meningkatkan aktiviti pemangkinan. Ujian aktiviti pemangkinan jelas membuktikan sampel yang dikalsinkan pada suhu $600\text{ }^\circ\text{C}$ mengoksidakan CO kepada CO_2 pada suhu yang lebih rendah iaitu $T_{100}(\text{CO}) = 150\text{ }^\circ\text{C}$ berbanding dengan $T_{100}(\text{CO}) = 220\text{ }^\circ\text{C}$ pada suhu pengkalsinan $400\text{ }^\circ\text{C}$.



Rajah 4.16: Spektrum dekonvolusi XPS bagi Sn-3d terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C

Jadual 4.15: Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi Sn-3d terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C

T_K (°C)	Tenaga ikatan (eV)		ΔE_{so} (eV)	Luas kawasan 3d_{5/2}*	Deduksi
	3d_{5/2}	3d_{3/2}			
400	486.6	495.2	8.6	97.3	Sn ⁴⁺ (Sn-O-Sn)
	489.9	498.2	8.3	204.9	Sn ⁴⁺ (Sn-OH)
600	486.5	495.0	8.5	149.1	Sn ⁴⁺ (Sn-O-Sn)
	488.9	497.4	8.5	201.0	Sn ⁴⁺ (Sn-OH)

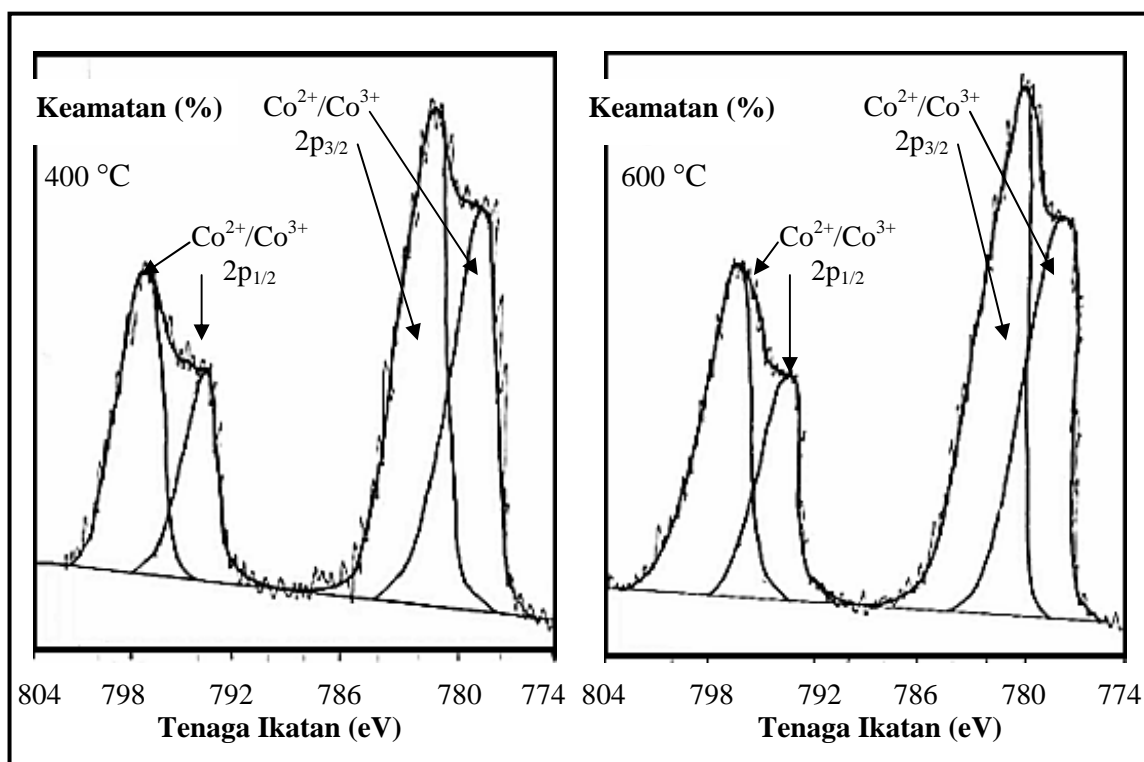
T_K = suhu pengkalsinan

* = keamatan puncak x FWHM (*Full Width at Half Maximum*)

ΔE_{so} = tenaga pemecahan molekul

Tenaga pemecahan molekul bagi Co-2p yang diperoleh adalah di dalam julat 14.2 eV - 15.9 eV bersesuaian dengan nilai teori iaitu 15.0 eV [54]. Merujuk kepada Rajah 4.17 dan Jadual 4.16, diperoleh nilai tenaga ikatan bagi puncak-puncak Co-2p_{3/2} pada 779.0 eV dan 781.6 eV manakala puncak-puncak Co-2p_{1/2} pada 793.2 eV dan 797.5 eV terhadap sampel yang dikalsinkan pada suhu 400 °C. Suhu pengkalsinan 600 °C pula memperlihatkan puncak-puncak Co-2p_{3/2} pada 779.1 eV dan 781.7 eV manakala puncak-puncak Co-2p_{1/2} dicerap pada 793.4 eV dan 797.1 eV. Puncak-puncak ini terhasil disebabkan kehadiran fasa Co₃O₄ dengan nombor pengoksidaan Co²⁺ dan Co³⁺ pada permukaan mangkin dan dibuktikan daripada analisis XRD.

Nilai tenaga ikatan bagi puncak-puncak Co-2p_{3/2} pada kedua-dua suhu pengkalsinan didapati hampir sama dengan nilai tenaga ikatan logam kobalt. Ini menunjukkan oksida kobalt dalam sampel kajian bersifat kovalen di mana tenaga ikatannya adalah lebih rendah berbanding dengan tenaga ikatan oksida kobalt yang bersifat ionik [13, 68].



Rajah 4.17: Spektrum dekonvolusi XPS bagi Co-2p terhadap sampel
Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan
400 °C dan 600 °C

Jadual 4.16: Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi Co-2p terhadap
sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu
pengkalsinan 400 °C dan 600 °C

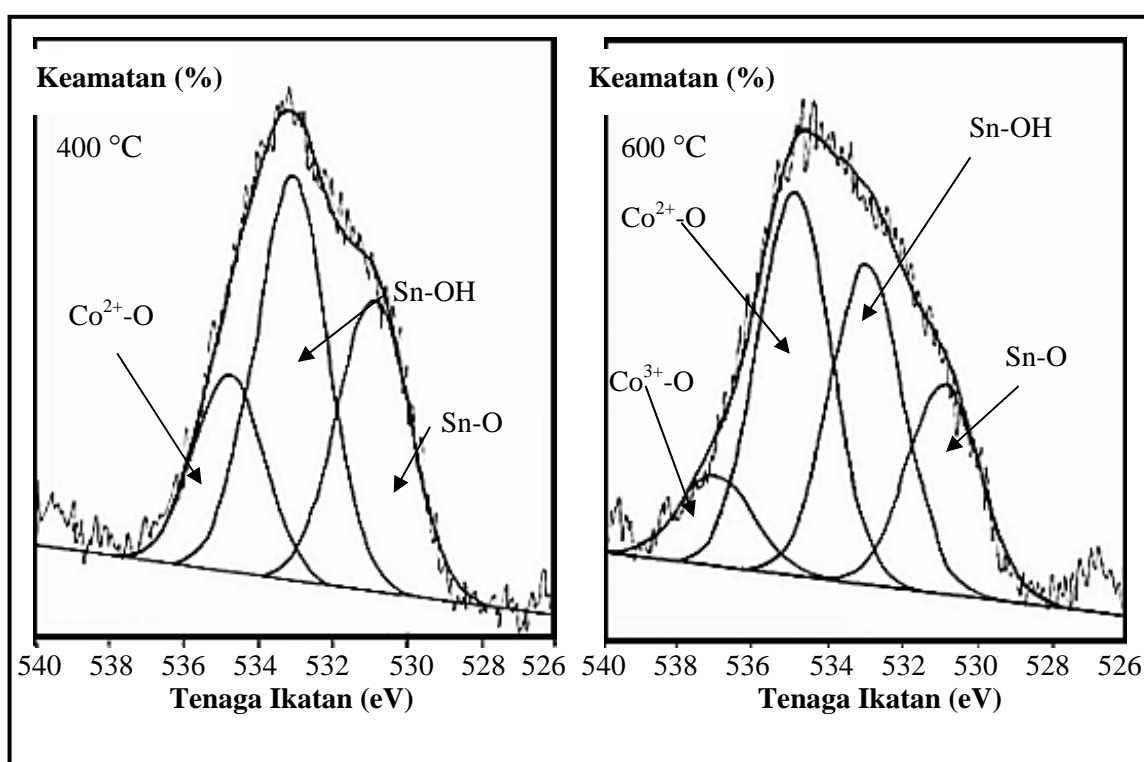
T_K (°C)	Tenaga ikatan (eV)		ΔE_{so} (eV)	Luas kawasan $2p_{3/2}^*$	Deduksi
	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$			
400	779.0	793.2	14.2	150.1	Co ²⁺ /Co ³⁺ (Co ₃ O ₄)
	781.6	797.5	15.9	217.4	Co ²⁺ /Co ³⁺ (Co ₃ O ₄)
600	779.1	793.4	14.3	180.2	Co ²⁺ /Co ³⁺ (Co ₃ O ₄)
	781.7	797.1	15.4	277.4	Co ²⁺ /Co ³⁺ (Co ₃ O ₄)

T_K = suhu pengkalsinan

* = keamatan puncak x FWHM (*Full Width at Half Maximum*)

ΔE_{so} = tenaga pemecahan molekul

Rajah 4.18 dan Jadual 4.17 menunjukkan nilai tenaga ikatan dan dekonvolusi spektrum XPS bagi O-1s terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) masing-masing pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C. Berdasarkan kajian Wan Azelee *et. al* [68] didapati puncak pada tenaga ikatan 529.9 eV pada kedua-dua suhu pengkalsinan merujuk kepada oksida Sn-O dalam fasa SnO₂ tetragonal. Manakala, tenaga ikatan pada 532.2 eV dan 531.9 eV pula sepadan dengan spesies hidroksil permukaan [13]. Puncak-puncak yang dicerap pada 533.8 eV dan 533.9 eV bersesuaian dengan oksigen pada spesies Co²⁺-O merujuk kepada fasa spinel oksida kobalt Co₃O₄. Puncak yang sepadan dengan spesies Co³⁺-O hanya diperolehi pada suhu pengkalsinan 600 °C sahaja iaitu pada nilai tenaga ikatan 535.9 eV. Puncak ini berpadanan dengan fasa Co₃O₄ kubik di mana kehadiran spesies Co³⁺-O bersama-sama spesies Co²⁺-O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel.



Rajah 4.18: Spektrum dekonvolusi XPS bagi O-1s terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C

Jadual 4.17: Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi O-1s terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C

T _K (°C)	Tenaga ikatan (eV)	Luas kawasan O-1s*	Deduksi
400	529.9	135.7	Sn-O
	532.2	188.8	Sn-OH
	533.8	88.06	Co ²⁺ -O
600	529.9	98.9	Sn-O
	531.9	153.1	Sn-OH
	533.9	183.7	Co ²⁺ -O
	535.9	43.2	Co ³⁺ -O

T_K = suhu pengkalsinan

* = keamatan puncak x FWHM (*Full Width at Half Maximum*)

4.4.1 Kesimpulan

Sampel kajian iaitu Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) masing-masing pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C memperlihatkan kewujudan puncak-puncak oksida timah dengan nombor pengoksidaan +4. Unsur kobalt dalam sampel ini hadir dalam dua bentuk nombor pengoksidaan iaitu Co²⁺ dan Co³⁺ merujuk kepada kehadiran fasa spinel Co₃O₄ daripada analisis XRD. Spinel Co₃O₄ merupakan hasil gabungan dua spesies iaitu CoO dan Co₂O₃ yang memungkinkan wujudnya dua nombor pengoksidaan bagi oksida kobalt.

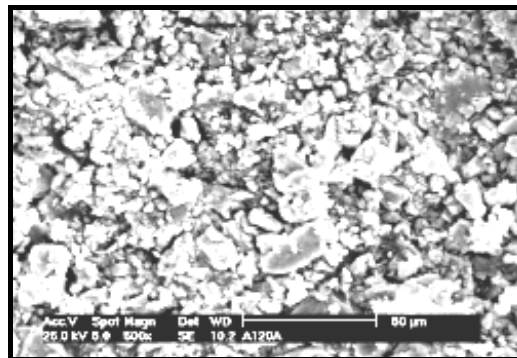
Dekonvolusi spektrum XPS bagi unsur oksigen menunjukkan kehadiran spesies-spesies seperti Sn-O, Sn-OH dan Co²⁺-O pada mangkin. Walaubagaimanapun, spesies Co³⁺-O hanya dicerap pada suhu pengkalsinan 600 °C sahaja di mana kehadiran spesies ini bersama-sama spesies Co²⁺-O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel. Spesies bagi oksida nikel tidak dapat dicerap daripada analisis ini disebabkan oleh jisim yang digunakan adalah kecil.

4.5 Analisis Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM)

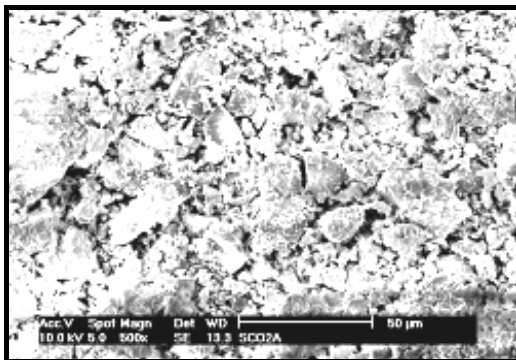
Mikrograf SEM bagi sampel Co(II)-dop SnO₂, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan ditunjukkan pada Rajah 4.19 sehingga Rajah 4.21. Pembesaran 500 kali dilakukan ke atas semua sampel pada skala 50 μm bagi setiap 2 cm.

Pada Rajah 4.19, partikel primer bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ pada suhu pengeringan 120 °C mempunyai kelompok partikel berbentuk butiran kecil dengan saiz kurang daripada 20 μm . Struktur ini memperlihatkan keadaan amorfus di dalam analisis XRD. Peningkatan suhu pengkalsinan kepada 400 °C menunjukkan saiz partikel adalah pelbagai dan mula membesar dalam julat di antara 8 - 40 μm . Pada suhu pengkalsinan seterusnya iaitu 600 °C, memberikan bentuk bahan dengan saiz partikel yang lebih besar pada julat 15 - 65 μm . Ini berkadar dengan pengurangan sifat amorfus bahan.

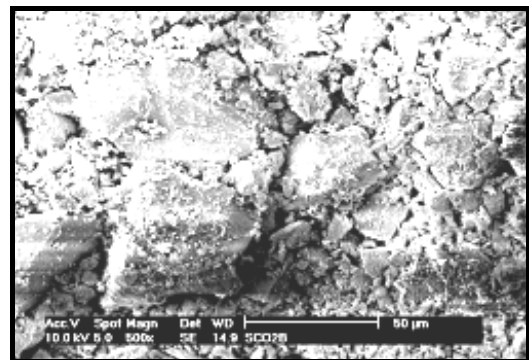
Pada suhu pengkalsinan 800 °C, saiz partikel terus meningkat di antara julat 20 - 80 μm disebabkan berlakunya proses pengagglomeratan di mana partikel primer mengaggregat membentuk partikel sekunder [13]. Walaubagaimanapun, sampel yang dikalsinkan pada suhu 1000 °C memperlihatkan transformasi partikel primer kepada partikel sekunder dengan saiz purata di antara 25 - 100 μm . Rajah 4.16 bagi sampel pada pengkalsinan 1000 °C menggambarkan bentuk partikel dengan sisi yang jelas merujuk kepada darjah kehabluran yang tinggi pada bahan tersebut. Pemerhatian ini bersesuaian dengan kehadiran puncak tajam dengan keamatan yang tinggi dalam corak difraktogram XRD.



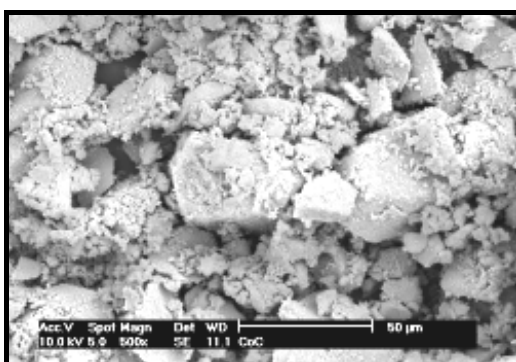
120 °C



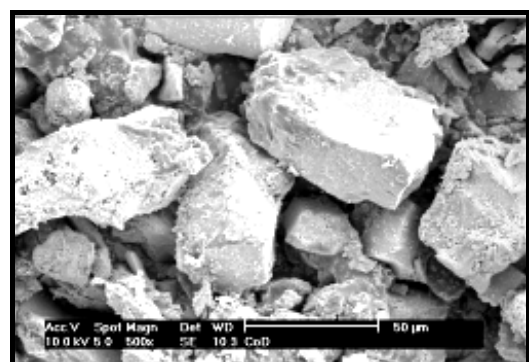
400 °C



600 °C



800 °C

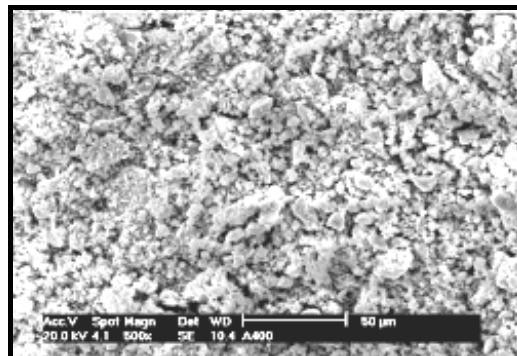


1000 °C

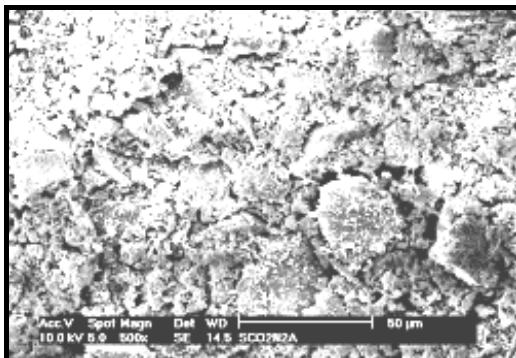
Rajah 4.19: Mikrograf SEM bagi Co(II)-dop SnO₂ (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala: 50 μm = 2 cm; Pembesaran: 500 kali)

Sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (Rajah 4.20) pada suhu sebelum pengkalsinan memperlihatkan saiz partikel di bawah 14 µm. Sampel ini menunjukkan saiz partikel yang pelbagai di sekitar julat 12 - 40 µm pada pengkalsinan 400 °C. Struktur memperlihatkan sifat amorfus, campuran yang tidak sekata dan berbentuk butiran kecil. Pengkalsinan seterusnya pada suhu 600 °C menggambarkan peningkatan saiz partikel di antara 17 - 50 µm. Namun, kehomogenan bahan asas dan bahan pendop menyebabkan perubahan dan bentuk partikel tidak jelas. Ini disebabkan oleh proses pengagregatan iaitu partikel-partikel mendekati antara satu sama lain dan seterusnya memberikan kesan kepada peningkatan saiz partikel.

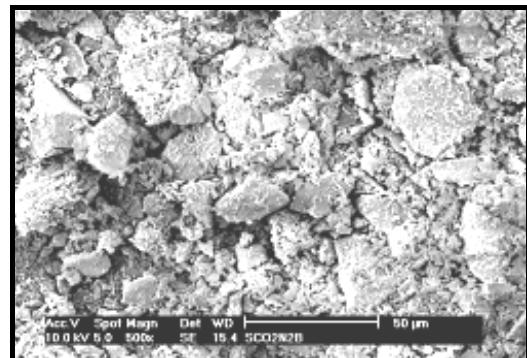
Pada suhu 800 °C pula, saiz partikel adalah di sekitar 20 - 75 µm. Pemerhatian ini disebabkan oleh pertumbuhan partikel sekunder hasil daripada proses pengagglomeratan partikel primer. Manakala pada suhu pengkalsinan 1000 °C, mikrograf menunjukkan terjadinya proses pensinteran iaitu penghijrahan partikel ke sempadan butiran seterusnya menyebabkan saiz partikel bertambah dalam julat 35 - 100 µm.



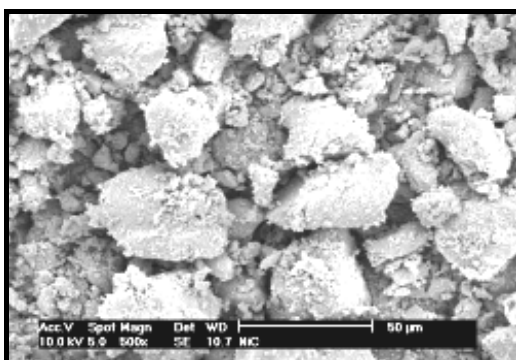
120 °C



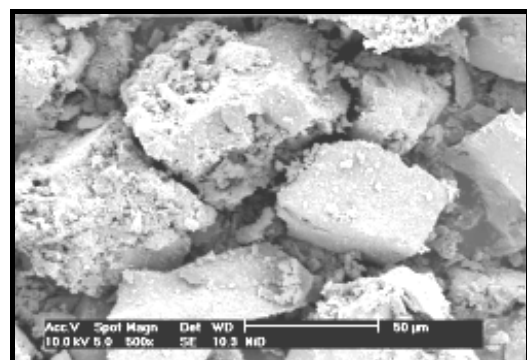
400 °C



600 °C



800 °C

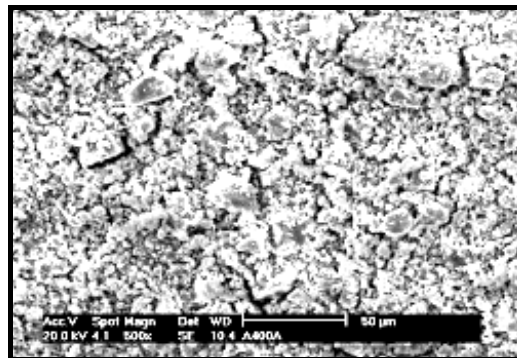


1000 °C

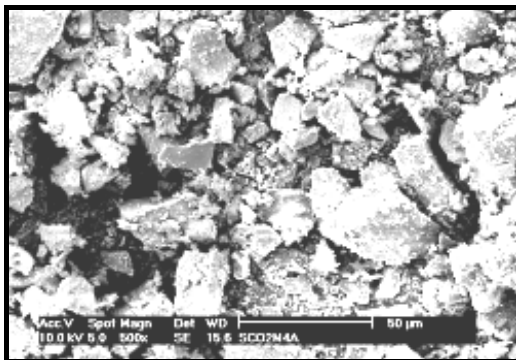
Rajah 4.20: Mikrograf SEM bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala: 50 μm = 2 cm; Pembesaran: 500 kali)

Seterusnya, bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (Rajah 4.21) pada suhu 120 °C masih menunjukkan keadaan yang serupa dengan sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ yang mana saiz partikel kurang daripada 14 µm. Seterusnya diperoleh saiz partikel dalam julat 10 - 45 µm untuk pengkalsinan 400 °C dan meningkat kepada 15 - 55 µm untuk pengkalsinan 600 °C. Namun begitu, sampel ini masih mengekalkan partikel berbentuk butiran kecil yang tidak sekata.

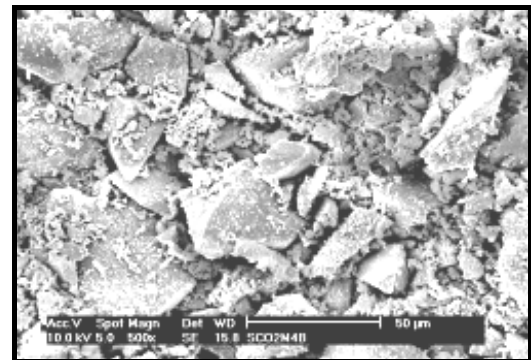
Peningkatan suhu pengkalsinan kepada 800 °C dan seterusnya 1000 °C juga memperlihatkan berlakunya pertambahan saiz partikel dalam julat 25 - 80 µm dan 45 - 95 µm dengan darjah kehabluran yang tinggi. Pertambahan saiz partikel akan menyebabkan pengurangan luas permukaan sampel dan seterusnya merendahkan aktiviti pemangkinan sampel.



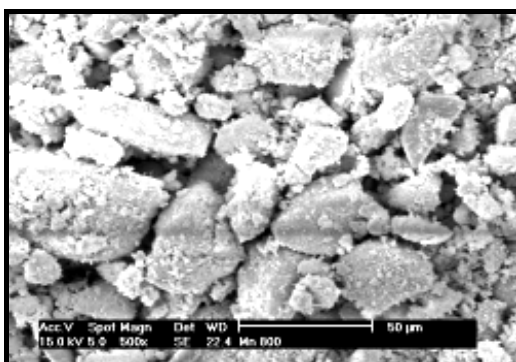
120 °C



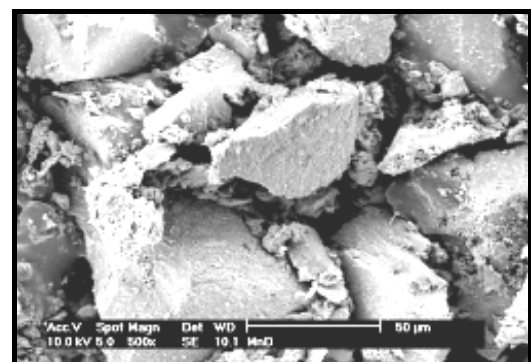
400 °C



600 °C



800 °C



1000 °C

Rajah 4.21: Mikrograf SEM bagi Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) pada pelbagai suhu pengkalsinan. (Skala: 50 μm = 2 cm; Pembesaran: 500 kali)

4.5.1 Kesimpulan

Secara keseluruhannya, ketiga-tiga sampel memperlihatkan peningkatan saiz partikel selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan. Keadaan ini menyebabkan luas permukaan sampel turut berkurang dan dibuktikan pada analisis penyerapan gas nitrogen yang menunjukkan luas permukaan (A_{BET}) terbesar pada suhu pengkalsinan 400 °C dan berkurang secara berperingkat pada suhu seterusnya.

Selain itu, analisis ini turut menjelaskan partikel berbentuk amorfus dengan darjah kehabluran yang semakin meningkat selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan. Kehabluran sampel dikesan berdasarkan bentuk partikel dengan sisi yang tajam dan jelas pada mikroskop SEM [67]. Ia jelas bersesuaian dengan analisis XRD yang menunjukkan sifat kehabluran pada suhu pengkalsinan yang tinggi.

Rumusan saiz partikel bagi ketiga-tiga sampel terbaik dalam kajian ini iaitu Co(II)-dop SnO₂, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ pada pelbagai suhu pengkalsinan disimpulkan dalam Jadual 4.18.

Jadual 4.18: Rumusan saiz partikel bagi ketiga-tiga sampel yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

Sampel	Suhu pengkalsinan (°C)				
	120	400	600	800	1000
	Saiz partikel (µm)				
Co(II)-dop SnO ₂	< 20	8 - 40	15 - 65	20 - 80	25 - 100
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂	< 14	12 - 40	17 - 50	20 - 75	35 - 100
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂	< 14	10 - 45	15 - 55	25 - 80	45 - 95

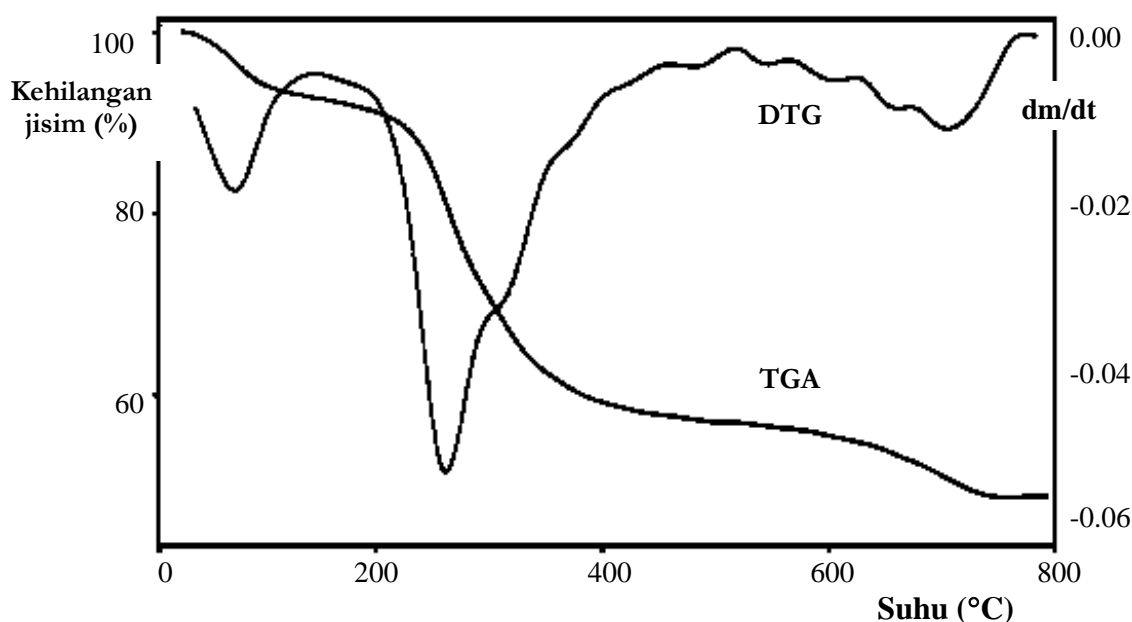
4.6 Analisis Termogravimetri dan Pembeza Termogravimetri (TGA/DTG)

Analisis TGA/DTG dijalankan untuk melihat perubahan kehilangan jisim sampel berkadaran dengan suhu pemanasan menggunakan alat Mettler TG50.

Analisis suhu dirakamkan pada julat suhu bilik sehingga 800 °C pada kadar 10 °C/min menggunakan sampel yang dikeringkan pada suhu 120 °C. Kaedah ini telah dijalankan ke atas ketiga-tiga sampel terbaik iaitu Co(II)-dop SnO₂, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂.

Rajah 4.22 menunjukkan berlakunya tiga peringkat kehilangan jisim merujuk kepada tiga puncak tajam yang terbentuk bagi sampel Co(II)-dop SnO₂. Pada julat suhu 40 - 115 °C, kehilangan jisim adalah sebanyak 6.5 % sepadan dengan proses penyahidratan molekul air dan disebabkan oleh berlakunya proses kondensasi kumpulan hidroksil permukaan (OH). Manakala, pada julat suhu 205 - 385 °C didapati jisim berkurang sebanyak 31.0 % disebabkan oleh berlakunya penyempurnaan proses penyahidratan lengkap molekul air dan juga proses kondensasi kumpulan hidroksil permukaan.

Seterusnya pada julat suhu 635 - 735 °C pula, jisim mengalami pengurangan sebanyak 6.0 % merujuk kepada proses kondensasi lengkap kumpulan hidroksil permukaan. Kehilangan jisim keseluruhan adalah sebanyak 51.5 % dan jisim menjadi tetap selepas suhu 735 °C kerana proses penyingkiran kumpulan hidroksil permukaan semakin rendah dan hampir tiada.

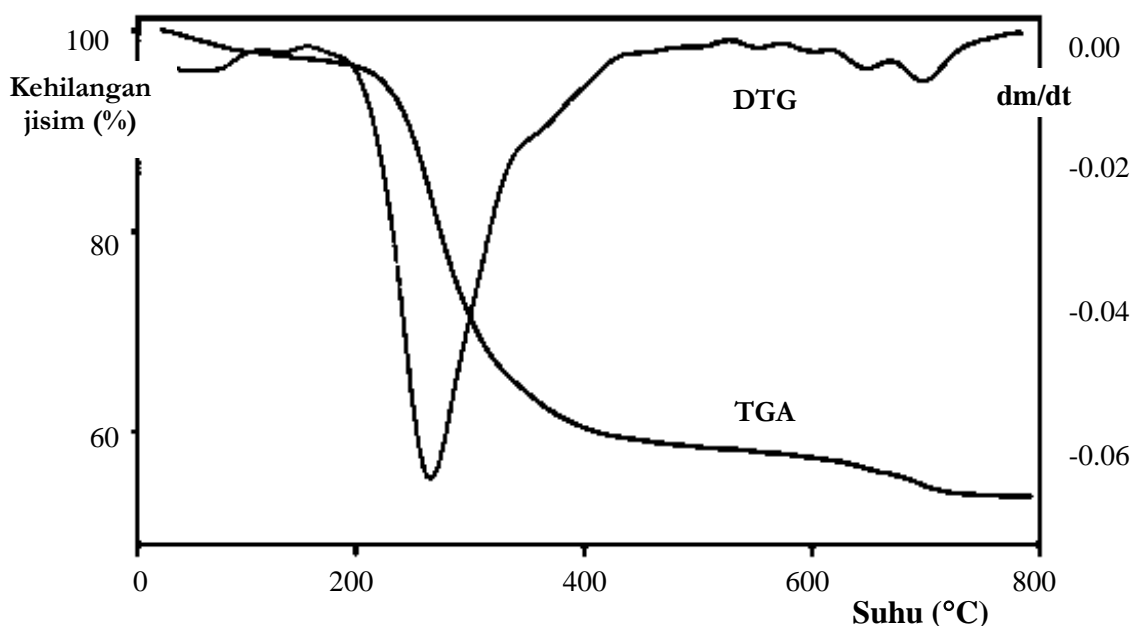


Rajah 4.22: Termogram TGA/DTG bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C

Rajah 4.23 menunjukkan termogram TGA/DTG bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ yang mengalami tiga peringkat kehilangan jisim pada julat suhu 40 - 100 °C, 195 - 410 °C dan 625 - 720 °C masing-masing sebanyak 2.0 %, 36.5 % dan 3.0 %.

Didapati, pola kehilangan jisim pada suhu-suhu ini hampir sama dengan sampel Co(II)-dop SnO₂. Pada suhu 40 - 100 °C, proses kehilangan jisim disebabkan oleh penyahidratan molekul air dan kondensasi kumpulan hidroksil permukaan. Seterusnya pada julat suhu 195 - 410 °C pula, puncak tajam terbentuk di mana pengurangan jisim merujuk kepada berlakunya proses penyahidratan lengkap molekul air di samping kondensasi kumpulan hidroksil permukaan (OH).

Manakala, jisim berkurang sedikit pada suhu 625 - 720 °C akibat penyempurnaan proses kondensasi molekul permukaan. Secara keseluruhan, kehilangan jisim bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ adalah sebanyak 46.5 % dan tetap selepas suhu 720 °C.

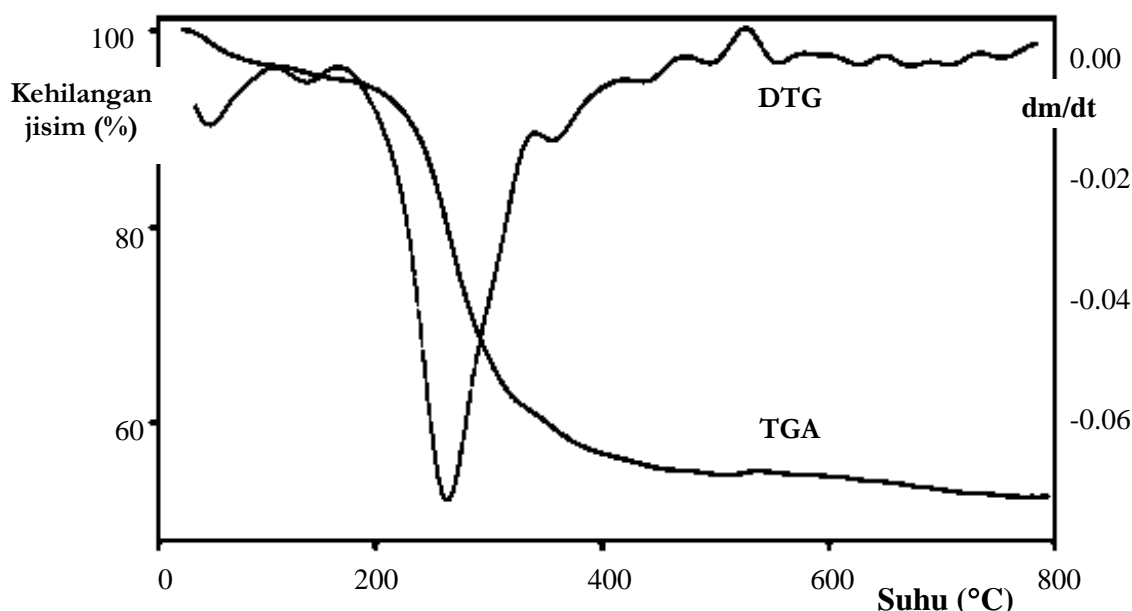


Rajah 4.23: Termogram TGA/DTG bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C

Termogram TGA/DTG bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C ditunjukkan pada Rajah 4.24. Analisis mendapati hanya dua puncak tajam terbentuk selaras dengan wujudnya dua peringkat kehilangan jisim iaitu pada julat suhu 40 - 110 °C dan 165 - 410 °C masing-masing sebanyak 3.5 % dan 38.0 %.

Peringkat pertama iaitu di antara julat suhu 40 - 110 °C, kehilangan jisim disebabkan oleh penyahidratan molekul air dan kondensasi kumpulan hidroksil permukaan. Seterusnya, jisim berkurang sebanyak 38.0 % pada suhu 165 - 410 °C akibat berlakunya proses penyahidratan lengkap molekul air serta penyempurnaan proses kondensasi kumpulan hidroksil permukaan (OH).

Kehilangan jisim keseluruhan adalah sebanyak 48.5 % dan jisim menjadi tetap selepas suhu 760 °C kerana proses penyingkiran kumpulan hidroksil permukaan sangat rendah dan hampir tiada.



Rajah 4.24: Termogram TGA/DTG bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikeringkan pada suhu 120 °C

Keseluruhannya, kehilangan jisim bagi ketiga-tiga sampel terbaik ini menunjukkan pola yang hampir sama. Ringkasan deduksi dan cerapan analisis TGA/DTG ditunjukkan dalam Jadual 4.19.

Jadual 4.19: Ringkasan deduksi analisis TGA/DTG bagi ketiga-tiga sampel terbaik

Sampel	Cerapan TGA/DTG		Kehilangan jisim keseluruhan* (%)
	Kehilangan jisim (%)	Julat suhu (°C)	
Co(II)-dop SnO ₂	6.5	40 - 115	51.5
	31.0	205 - 385	
	6.0	635 - 735	
Ni(II)/Co(II)-dop SnO ₂	2.0	40 - 100	46.5
	36.5	195 - 410	
	3.0	625 - 720	
Mn(IV)/Co(II)-dop SnO ₂	3.5	40 - 110	48.5
	38.0	165 - 410	

* % kehilangan jisim keseluruhan pada suhu 800 °C

4.6.1 Kesimpulan

Daripada termogram TGA/DTG, tiga peringkat kehilangan jisim dikenal pasti terhadap sampel yang dikaji. Pertama, di sekitar julat suhu 40 - 115 °C merujuk kepada proses penyahidratan molekul air dan proses kondensasi kumpulan OH permukaan. Peringkat kedua, di antara julat suhu 165 - 410 °C jelas memperlihatkan puncak tajam kehilangan jisim pada ketiga-tiga sampel yang dikaji. Ini disebabkan oleh penyempurnaan proses penyahidratan lengkap molekul air dan juga proses kondensasi kumpulan hidroksil permukaan. Peringkat terakhir kehilangan jisim terbentuk pada julat suhu 625 - 735 °C dengan puncak melebar merujuk kepada proses kondensasi lengkap kumpulan hidroksil permukaan.

Hasil yang diperoleh daripada analisis TGA/DTG adalah selari dengan analisis XRD di mana berlakunya perubahan sifat amorfus kepada sifat hablur di dalam sampel semasa suhu pengkalsinan ditingkatkan. Ia juga sesuai dengan

analisis FTIR yang mana memperlihatkan pada suhu 400 °C ke bawah, proses kehilangan jisim adalah paling maksimum merujuk kepada penyingkiran spesies-spesies permukaan pada permukaan mangkin.

4.7 Analisis Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)

Alat Perkin Elmer 1600 digunakan dalam pencirian FTIR dengan teknik pellet KBr. Didapati semua sampel mangkin pada pelbagai suhu pengkalsinan menunjukkan kehadiran puncak-puncak serapan pada julat panjang gelombang (3600 - 2500, 1675 - 1500, 1415 - 1382, ~ 1300, ~1020 dan 800 - 450) cm^{-1} .

Jadual 4.20 menunjukkan deduksi padanan nombor gelombang serapan inframerah.

Jadual 4.20: Deduksi padanan nombor gelombang serapan FTIR

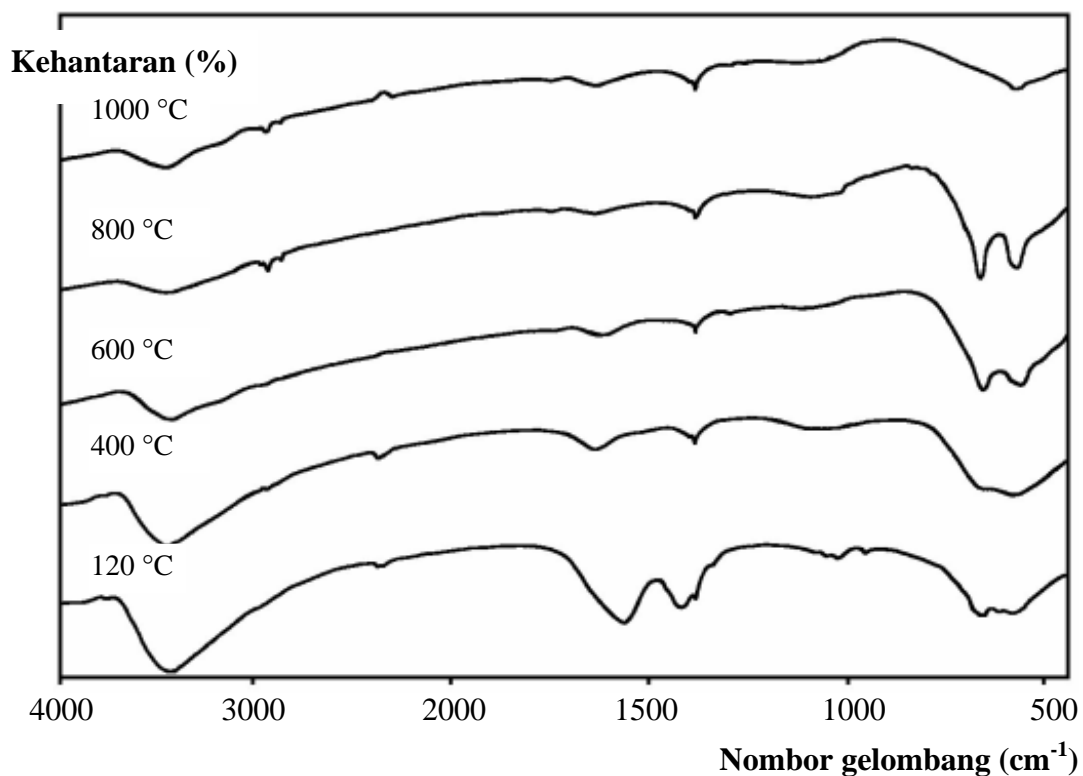
Puncak serapan (cm^{-1})	Deduksi
3600 - 2500	Regangan OH sepadan dengan molekul air permukaan yang terjerap pada permukaan
1675 - 1500	Mod cacat OH sepadan dengan molekul air yang terjerap pada permukaan
1415 - 1382	Puncak serapan asetat
~ 1300	OH terminal (OH permukaan)
~ 1020	OH titian
800 - 450	Molekul oksida logam bagi bahan asas mangkin (M-O)

Kesemua spektrum bagi sampel Co(II)-dop SnO_2 , Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 , Mn(IV)/Co(II)-dop SnO_2 yang dikalsinkan pada pelbagai suhu ditunjukkan pada Rajah 4.25 sehingga Rajah 4.27. Didapati spektrum-spektrum ini memperlihatkan corak serapan yang sama dan dirumuskan pada Jadual 4.21 sehingga Jadual 4.23. Pada suhu pengeringan 120 °C, puncak serapan bagi regangan hidroksil daripada air permukaan jelas kelihatan pada 3600 - 2500 cm^{-1} dengan regangan maksimum pada 3400 cm^{-1} . Puncak serapan bagi jalur regangan mod cacat hidroksil daripada air permukaan diperoleh pada 1675 - 1500 cm^{-1} manakala puncak serapan bagi hidroksil terminal dan hidroksil titian pada sekitar 1300 cm^{-1} dan 1020 cm^{-1} . Serapan ini terbentuk disebabkan oleh penggunaan air tersuling tiga kali sebagai pelarut semasa

penyediaan sampel. Air ini terjepit pada permukaan mangkin dan berkurang dengan peningkatan suhu pengkalsinan.

Daripada spektrum FTIR, jelas dilihat keamatan jalur regangan OH dan mod cacat OH semakin merosot apabila dikalsinkan pada suhu yang lebih tinggi. Maklumat ini selaras dengan analisis TGA/DTG yang menunjukkan kehilangan jisim maksimum pada suhu kurang daripada 400 °C sepadan dengan proses penyahidratan molekul air dan disebabkan oleh berlakunya proses kondensasi kumpulan hidroksil permukaan (OH). Ini jelas menyokong analisis FTIR yang memperlihatkan pengurangan spesies-spesies permukaan apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan.

Puncak serapan asetat pula diperoleh sekitar 1415 - 1382 cm^{-1} . Seterusnya pengesanan molekul oksida logam bagi bahan asas (Sn-O) dalam bentuk fasa tetragonal dicerap pada julat 800 - 450 cm^{-1} . Didapati regangan ini semakin kuat dan teranjak ke nombor gelombang yang lebih tinggi berkadaran dengan peningkatan suhu pengkalsinan [69]. Walaubagaimanapun, pada suhu pengkalsinan 1000 °C regangan Sn-O ini berkurangan dan tidak jelas disebabkan oleh berlakunya perubahan bentuk fasa tetragonal oksida logam SnO_2 kepada fasa kubik sebatian ternari Co_2SnO_4 di dalam sampel mangkin. Ini dibuktikan melalui analisis XRD yang jelas menunjukkan kehadiran sebatian ternari ini dalam semua sampel yang dikalsinkan pada suhu 1000 °C.



Rajah 4.25: Spektrum FTIR bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

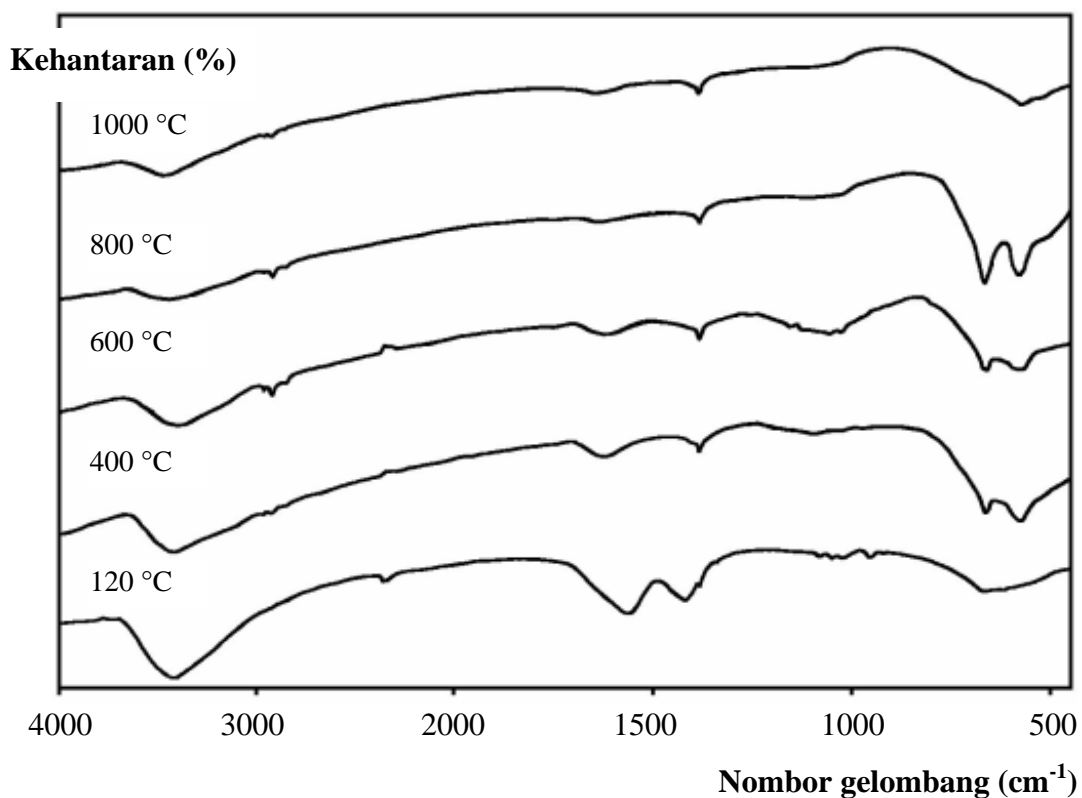
Jadual 4.21: Rumusan deduksi puncak serapan FTIR bagi sampel Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

Suhu (°C)	120	400	600	800	1000	Deduksi
Puncak serapan (cm⁻¹)	3420 (k)	3420 (s)	3420 (s)	3446 (l)	3447 (l)	Regangan OH sepadan dengan molekul air terjerap pada permukaan
	1559 (k)	1636 (s)	1628 (s)	1636 (l)	1636 (l)	Mod cacat OH sepadan dengan molekul air terjerap pada permukaan
	1384 (s)	1384 (l)	1384 (l)	1384 (l)	1384 (l)	Puncak serapan asetat
	1307 (l)	1307 (l)	1305 (l)			OH terminal
	1022 (l)					OH titian
	658 (s) 571 (s)	658 (s) 572 (s)	661 (k) 572 (k)	663 (k) 574 (k)	566 (l)	Molekul oksida logam, Sn-O

k = kuat

s = sederhana

l = lemah



Rajah 4.26: Spektrum FTIR bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

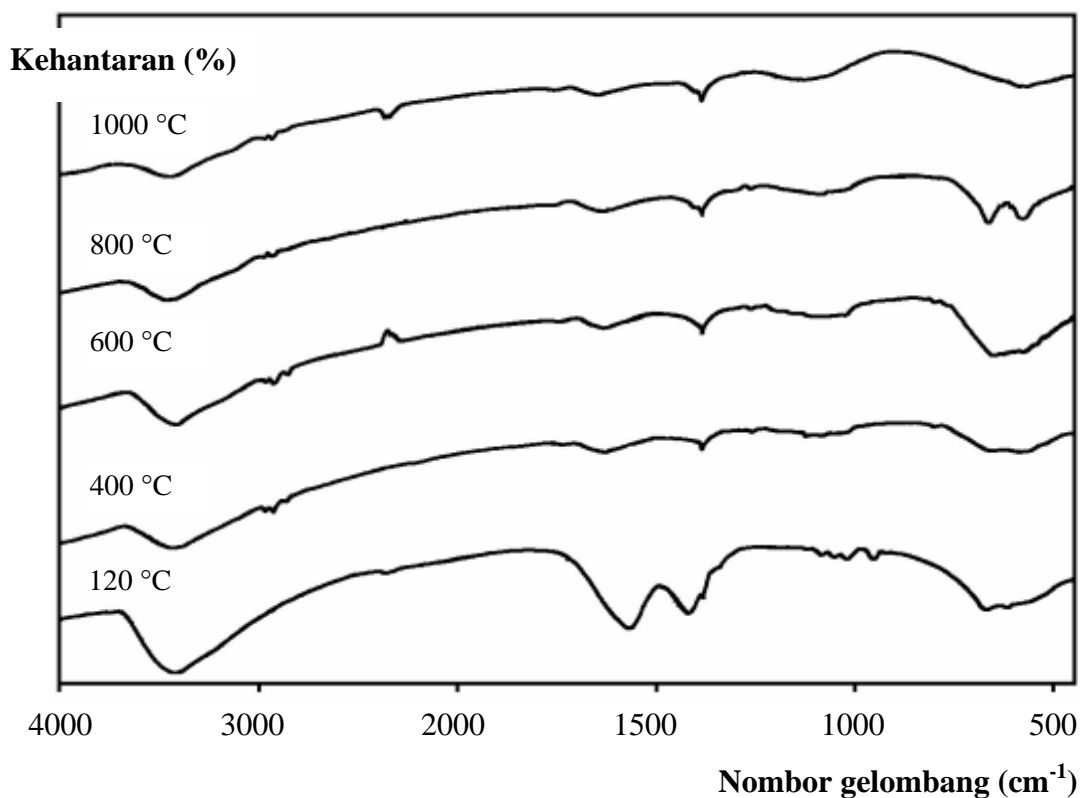
Jadual 4.22: Rumusan deduksi puncak serapan FTIR bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

Suhu (°C)	120	400	600	800	1000	Deduksi
Puncak serapan (cm⁻¹)	3420 (k)	3433 (s)	3420 (s)	3447 (l)	3453 (l)	Regangan OH sepadan dengan molekul air terjerap pada permukaan
	1560 (k)	1631 (s)	1628 (s)	1636 (l)	1639 (l)	Mod cacat OH sepadan dengan molekul air terjerap pada permukaan
	1384 (s)	1384 (l)	1384 (l)	1384 (l)	1384 (l)	Puncak serapan asetat
	1307 (l)	1305 (l)	1305 (l)			OH terminal
	1022 (l)					OH titian
	660 (l) 572 (l)	660 (k) 574 (k)	663 (k) 574 (k)	665 (k) 580 (k)	567 (l)	Molekul oksida logam, Sn-O

k = kuat

s = sederhana

l = lemah



Rajah 4.27: Spektrum FTIR bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

Jadual 4.23: Rumusan deduksi puncak serapan FTIR bagi sampel Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ yang dikalsinkan pada pelbagai suhu

Suhu (°C)	120	400	600	800	1000	Deduksi
Puncak serapan (cm⁻¹)	3420 (k)	3420 (s)	3409 (s)	3446 (l)	3446 (l)	Regangan OH sepadan dengan molekul air terjerap pada permukaan
	1559 (k)	1627 (s)	1626 (s)	1637 (l)	1640 (l)	Mod cacat OH sepadan dengan molekul air terjerap pada permukaan
	1384 (s)	1384 (l)	1383 (l)	1384 (l)	1384 (l)	Puncak serapan asetat
	1303 (l)	1307 (l)	1307 (l)			OH terminal
	1022 (l)					OH titian
	660 (s) 571 (s)	662 (s) 571 (s)	662 (k) 573 (k)	663 (k) 575 (k)	567 (l)	Molekul oksida logam, Sn-O

k = kuat

s = sederhana

l = lemah

4.7.1 Kesimpulan

Kajian terhadap gel oksida logam kebiasaannya mempunyai saiz partikel kecil yang terikat oleh kumpulan hidroksil daripada molekul air yang terjerap pada permukaan sampel. Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan, puncak serapan pada sekitar $3600 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, $1675 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ merujuk kepada molekul air pada permukaan mangkin dan kumpulan hidroksil permukaan didapati menyusut sedikit demi sedikit. Saiz partikel bertambah hasil daripada proses kondensasi kumpulan hidroksil dan proses penyahidratan molekul air di antara partikel yang disahkan daripada analisis TGA/DTG.

Puncak tajam bagi kumpulan hidroksil permukaan berkurang dan melebar pada suhu 400°C dan ke atas. Perubahan ini disebabkan oleh kumpulan OH permukaan bergabung dengan bahagian dalam jaringan oksida logam dan terperangkap apabila liang sampel tertutup semasa proses pensinteran berlaku. Penyingkiran kumpulan OH permukaan menyebabkan pembentukan kumpulan molekul oksida logam, Sn-O menjadi lebih jelas pada julat nombor gelombang $800 - 450 \text{ cm}^{-1}$.

Puncak serapan untuk Sn-O dalam bentuk fasa tetragonal jelas dengan keamatan tinggi pada suhu pengkalsinan melebihi 400°C . Ini selaras dengan analisis XRD yang menggambarkan peningkatan sifat kehabluran berkadaran dengan peningkatan suhu pengkalsinan. Walaubagaimanapun, pada suhu pengkalsinan 1000°C didapati puncak Sn-O merosot merujuk kepada perubahan bentuk tetragonal Sn-O kepada bentuk kubik sebatian ternari Co_2SnO_4 dan jelas dibuktikan daripada analisis XRD.

BAB V

KESIMPULAN KESELURUHAN DAN CADANGAN

5.1 Kesimpulan Keseluruhan

Mangkin dalam kajian ini disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel. Penambahan bahan pendop daripada oksida logam kumpulan peralihan baris pertama ke atas bahan asas mangkin iaitu oksida timah (IV) berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan. Penambahan bahan pendop pertama iaitu oksida kobalt (II) memberikan aktiviti pemangkinan yang paling baik berbanding dengan oksida logam lain seperti kobalt (III), nikel (II), mangan (II), mangan (IV) dan kuprum (II). Manakala, bahan pendop kedua seperti nikel (II) dan mangan (IV) yang ditambahkan ke atas mangkin juga memberikan aktiviti pemangkinan yang baik.

Ujian aktiviti pemangkinan memperlihatkan tiga sampel iaitu Co(II)-dop SnO₂ (30:70) yang dikalsinkan pada suhu 400 °C, Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) dan Mn(IV)/Co(II)-dop SnO₂ (0.30:29.91:69.79) masing-masing pada suhu pengkalsinan 600 °C memberikan pengoksidaan lengkap CO kepada CO₂ (T₁₀₀) yang lebih baik berbanding dengan mangkin komersil (Pt/Al₂O₃). Ketiga-tiga sampel ini memberikan T₁₀₀ masing-masing pada suhu 175 °C, 150 °C dan 190 °C manakala Pt/Al₂O₃ hanya mengoksidakan CO kepada CO₂ dengan lengkap pada suhu 200 °C. Penambahan bahan pendop kedua iaitu nikel (II) ke atas sampel Co(II)-dop SnO₂ dengan nisbah (0.10:29.97:69.93) dan dikalsinkan pada suhu 600 °C didapati berjaya meningkatkan aktiviti pemangkinan. Ia adalah sampel terbaik dalam kajian ini dengan suhu pengoksidaan lengkap CO kepada CO₂ pada

150 °C. Dalam tindak balas pengoksidaan CO kepada CO₂, ia melibatkan proses pengambilan oksigen daripada permukaan oksida mangkin yang kemudiannya akan diganti semula oleh oksigen daripada udara.

Pencirian dilakukan ke atas ketiga-tiga mangkin yang dikalsinkan pada suhu 400 °C, 600 °C, 800 °C dan 1000 °C termasuk pada suhu pengeringan 120 °C. Analisis penjerapan gas nitrogen ke atas ketiga-tiga sampel terbaik dalam kajian ini memperlihatkan perubahan struktur keliangan mangkin selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan. Struktur keliangan ini berubah mengikut urutan daripada tidak berliang, campuran mesoliang dan mikroliang, mesoliang, campuran tidak berliang dan mesoliang dan akhirnya menjadi oksida tumpat tidak berliang. Peningkatan suhu pengkalsinan juga menyebabkan luas permukaan dan isipadu liang mangkin berkurang manakala diameter liang bertambah. Maklumat daripada analisis penjerapan gas nitrogen menjelaskan bahawa aktiviti pemangkinan yang baik tidak hanya bergantung kepada luas permukaan yang besar sebaliknya perlu disokong oleh jenis liang, bentuk liang dan diameter yang sesuai. Mangkin terbaik kajian iaitu Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C mempunyai keliangan bercirikan mesoliang, berbentuk silinder terbuka seragam, berdiameter 10 nm dan luas permukaan sekitar 42.75 m²/g.

Kajian struktur mangkin menggunakan XRD menunjukkan perubahan fasa dan sifat kehabluran mangkin selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan. Mangkin adalah bersifat amorfus dan berubah secara beransur-ansur kepada sifat hablur apabila suhu pengkalsinan bertambah. Mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C adalah bersifat campuran amorfus dan hablur. Corak difraktogram mangkin ini memperlihatkan kewujudan fasa SnO₂ tetragonal dan spinel Co₃O₄ kubik (campuran keadaan pengoksidaan +2 dan +3 di mana Co³⁺ adalah dominan). Keadaan ini dijangka menyediakan lebih banyak tapak aktif pada permukaan mangkin. Bahan pendop kedua iaitu nikel dikenal pasti sebagai penggalak pengoksidaan Co²⁺ kepada Co³⁺ dan meningkatkan kehadiran fasa Co₃O₄ seterusnya meningkatkan aktiviti pemangkinan. Nikel (II) juga berperanan mengurangkan jarak kawasan larangan (memudahkan pergerakan elektron di antara

jalur penghantar dan jalur valens) seterusnya menggalakkan berlakunya tindak balas pengoksidaan dan penurunan bagi oksida kobalt (di antara Co^{2+} dan Co^{3+}).

Analisis XPS dilakukan untuk mengesan kehadiran spesies-spesies pada permukaan mangkin. Sampel kajian iaitu Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400 °C dan 600 °C memperlihatkan kewujudan puncak-puncak oksida timah dengan nombor pengoksidaan +4. Unsur kobalt dalam sampel ini hadir dalam dua bentuk nombor pengoksidaan iaitu Co^{2+} dan Co^{3+} merujuk kepada kehadiran fasa spinel Co_3O_4 daripada analisis XRD. Dekonvolusi spektrum XPS bagi unsur oksigen menunjukkan kehadiran spesies-spesies seperti Sn-O, Sn-OH dan Co^{2+} -O pada mangkin. Spesies Co^{3+} -O hanya dapat dicerap pada suhu pengkalsinan 600 °C sahaja di mana kehadiran spesies ini bersama-sama spesies Co^{2+} -O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel.

Analisis SEM dijalankan untuk mengkaji morfologi mangkin. Ketiga-tiga mangkin memperlihatkan peningkatan saiz partikel berkadaran dengan peningkatan suhu pengkalsinan seterusnya mengurangkan luas permukaan mangkin. Saiz partikel dengan luas permukaan besar pada suhu pengkalsinan rendah (400 °C dan 600 °C) menyumbang kepada peningkatan tapak aktif pada permukaan mangkin. Mangkin terbaik kajian iaitu Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600 °C didapati mempunyai struktur bahan berbentuk campuran yang tidak sekata dengan saiz partikel di antara julat 17 - 50 μm .

Analisis TGA/DTG menunjukkan tiga peringkat kehilangan jisim bagi mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.10:29.97:69.93) iaitu sebanyak 46.5 % sebelum menjadi tetap selepas suhu 720 °C. Peringkat pertama pada julat suhu 40 - 100 °C melibatkan penyahidratan molekul air dan kondensasi kumpulan hidroksil permukaan. Peringkat kedua pada julat suhu 195 - 410 °C merujuk kepada penyahidratan lengkap molekul air di samping kondensasi kumpulan hidroksil permukaan (OH). Manakala, peringkat ketiga pada julat suhu 625 - 720 °C akibat penyempurnaan proses kondensasi molekul permukaan. Pengurangan jisim paling maksimum berlaku pada suhu kurang daripada 400 °C akibat penyingkiran spesies-spesies permukaan. Kewujudan spesies-spesies yang terperap pada permukaan

mangkin menghalang kehadiran tapak aktif untuk tindak balas pengoksidaan CO yang cekap.

Analisis FTIR menunjukkan corak serapan yang sama bagi ketiga-tiga sampel. Puncak-puncak serapan pada sekitar $3600 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, $1675 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ merujuk kepada beberapa jenis spesies permukaan yang wujud di dalam mangkin seperti molekul air pada permukaan, mod cacat OH, OH terminal dan OH titian. Peningkatan suhu pengkalsinan menggalakkan proses penyingkiran spesies-spesies permukaan dan menyebabkan pembentukan oksida logam (Sn-O) menjadi semakin jelas.

Secara ringkasnya, kaedah modifikasi sol-gel boleh menghasilkan mangkin yang optimum untuk tindak balas pengoksidaan CO kepada CO_2 . Beberapa kriteria mangkin yang boleh menyumbang kepada aktiviti pemangkinan yang baik adalah suhu pengkalsinan pada 400°C dan 600°C , keliangan bercirikan campuran mikroliang dan mesoliang (mesoliang lebih dominan), liang berbentuk silinder terbuka seragam dan kehadiran fasa oksida kobalt dengan campuran nombor pengoksidaan +2 dan +3 (Co^{3+} lebih dominan). Penambahan nikel (II) sebagai bahan pendop kedua juga memainkan peranan yang besar sebagai penggalak pengoksidaan Co^{2+} kepada Co^{3+} .

5.2 Cadangan

Ujian aktiviti pemangkinan dan pencirian menggunakan mangkin berasaskan oksida timah (IV) telah dibincangkan secara meluas di dalam kajian ini. Penyediaan mangkin secara modifikasi sol-gel dilihat mampu menghasilkan mangkin dengan aktiviti pemangkinan yang baik. Terdapat 3 parameter penting dalam kaedah sol-gel yang mempengaruhi pertumbuhan saiz partikel mangkin iaitu pH, kepekatan dan suhu. Saiz partikel yang kecil dengan luas permukaan yang besar pada mangkin boleh memberikan aktiviti pemangkinan yang baik. Oleh itu, bagi mendapatkan julat saiz partikel yang optimum, kawalan parameter-parameter ini perlu iaitu dengan

meningkatkan kepekatan dan pH serta menurunkan suhu semasa penyediaan mangkin dilakukan [61].

Selain itu, proses pengeringan mangkin perlu dilakukan secara perlahan-lahan pada suhu rendah iaitu di antara 50 °C sehingga 70 °C (penuaan mangkin) bagi memastikan mangkin mempunyai luas permukaan yang besar. Ini kerana, penyingkiran air secara mendadak pada suhu tinggi iaitu > 100 °C boleh menyebabkan struktur mangkin menjadi runtuh (isipadu liang dan luas permukaan berkurang) seterusnya mempengaruhi aktiviti pemangkinan mangkin [61].

Ujian aktiviti pemangkinan juga menunjukkan nisbah atom bahan asas dan bahan pendop turut mempengaruhi aktiviti pemangkinan mangkin. Bahan pendop seperti oksida kobalt (II) dilihat berpotensi meningkatkan aktiviti pemangkinan mangkin. Oleh itu, dicadangkan supaya nisbah atom bahan pendop, Co(II) terhadap bahan asas, SnO₂ ditingkatkan kepada 40:60. Keadaan ini dijangka akan menyediakan lebih banyak tapak aktif (fasa Co₃O₄) yang optimum untuk penjerapan CO dan gas oksigen pada permukaan mangkin.

Ujian aktiviti pemangkinan juga perlu dijalankan ke atas gas-gas toksik seperti oksida nitrogen dan hidrokarbon yang merupakan di antara sumber utama bahan pencemar daripada kenderaan bermotor. Ujian ini juga boleh dilakukan dalam tiga keadaan iaitu keadaan kaya oksigen (bahan api rendah), stoikiometri dan kurang oksigen untuk menguji keupayaan mangkin bertindak dalam keadaan tersebut. Selain itu, campuran ketiga-tiga gas iaitu CO, NO_x dan HC perlu dikaji ke atas mangkin terbaik bagi melihat potensi mangkin tersebut bertindak sebagai mangkin tiga arah.

Mangkin yang diuji dalam ujian aktiviti pemangkinan boleh diaplikasikan dalam bentuk di salut pada penyokong dan bukannya dalam bentuk serbuk. Hal ini dijangka memberikan hasil yang lebih menyerupai keadaan sebenar kerana tindak balas penjerapan hanya berlaku di atas permukaan mangkin pada bahan penyokong seterusnya menjimatkan penggunaan mangkin.

Kajian yang lebih mendalam terhadap sifat-sifat fizikal dan kimia mangkin boleh dilakukan dengan mencirikan mangkin menggunakan alat-alat pencirian yang

lain. Teknik pencirian seperti spektroskopi Raman boleh digunakan bagi menyokong deduksi daripada FTIR [28]. Dalam kebanyakan kes, puncak serapan daripada kumpulan yang sama dapat di kesan melalui kedua-dua teknik ini. Ini kerana, puncak serapan lemah satu-satu kumpulan berfungsi daripada spektrum Raman adalah berpadanan dengan puncak serapan yang kuat dalam spektrum inframerah [45].

Teknik EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) pula boleh dilakukan bagi mengenal pasti purata nombor koordinasi elemen yang dikaji dan jarak antara atom bagi petala pertama [45]. Selain itu, pencirian terhadap spesies permukaan juga boleh dilakukan menggunakan EPR (*Electron Paramagnetic Spin Resonance*). Ia memberikan maklumat tentang kehadiran spesies paramagnet (ion logam peralihan) dan atom oksigen dalam bentuk superoksida (O_2^-) atau radikal oksigen yang lain-lain pada permukaan mangkin [13, 45].

Komposisi atom bagi mangkin yang disediakan boleh dibuktikan menggunakan teknik XRF (*X-Ray Fluorescence*). Teknik ini perlu bagi memastikan nisbah atom yang digunakan dalam penyediaan mangkin adalah tepat. Manakala, analisis morfologi sampel yang lebih mendalam boleh dicirikan melalui teknik TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Pencirian ini adalah menyerupai analisis SEM tetapi ia mampu mengesan permukaan morfologi mangkin dengan lebih jelas melalui penghasilan imej tiga dimensi pada julat saiz partikel yang lebih kecil [13, 28, 45].

RUJUKAN

1. Sham Sani (1982). “Perbandaran, Iklim Bandar dan Pencemaran Udara.” Edisi 2. Kuala Lumpur: Dewan Bahasa dan Pustaka. 71-93.
2. Jabatan Alam Sekitar (1996). “Laporan Kualiti Alam Sekitar.” Kuala Lumpur: Kementerian Sains Teknologi dan Alam Sekitar.
3. Mohd Tahir Ahmad (1996). “Beberapa Bahan Oksida Novel Berasaskan Timah: Analisis Struktur dan Tekstur Liang.” Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda.
4. Jabatan Alam Sekitar (1998). “Laporan Kualiti Alam Sekitar.” Kuala Lumpur: Kementerian Sains Teknologi dan Alam Sekitar.
5. Bond, G. C. (1987). “Heterogeneous Catalysis: Principles and Application.” 2nd. ed. New York: Oxford Science Publications. 18-22, 75-83 and 155-165.
6. Trivedi, R. N. (1992). “Environmental Problem: Prospects and Constraints.” 1st. ed. India: Anmol Publications. 155-158.
7. Sham Sani (1987). “Pencemaran Udara.” dlm. Ahmad Badri Mohamad. “Perspektif Persekitaran.” Petaling Jaya: Fajar Bakti. 88-120.
8. Malaysia (1996). “Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Kawalan Pelepasan daripada Enjin Petrol).” P.U. (A) 543.

9. Asmus, A. and Wellington B. (1988). "Diesel Engines and Fuel Systems." 2nd. ed. Australia: Longman Cheshire Pt Limited. 299-301.
10. Anil, K. D. (1987). "Environmental Chemistry." 1st. ed. New Delhi: Wiley Eastern Limited. 83-92.
11. Sproull, W. T. (1972). "Air Pollution and Its Control." 2nd. ed. New York: Exposition Press. 84-90.
12. Acres, G. J. K. (1982). "Catalyst Systems for Emission Control from Motor Vehicles." dlm. Harrison, R. M. "Pollution: Causes, Effects and Control." London: The Royal Society of Chemistry. 222-224.
13. Nor Aziah Buang (2000). "Zirconia Based Catalysts for Environmental Emission Control: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity." Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Doktor Falsafah.
14. Husselbee, W. L. (1984). "Automobil Emission Control." New York: Reston Publishing Company Inc. 1-13 dan 337-356.
15. Amdun Husain dan Zubaidi Abas (1989). "Kamus Kimia Biokimia." 1st. ed. Kuala Lumpur: Dewan Bahasa dan Pustaka. 62.
16. Fergusson, J. E. (1985). "Inorganic Chemistry and the Earth: Chemical Resources, Their Extraction, Use and Environmental Impact." 2nd. ed. New York: Pergamon Press. 252.
17. Yap, Chui Peng (2000). "Kajian Struktur dan Aktiviti Pemangkinan Sebatian Berasaskan Oksida Timah (IV)." Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda.
18. Marshall, S. (1977). "Automotive Pollution Control Catalysts and Devices." New Jersey: Noyes Data Corporation.

19. Shelef, M. and McCabe, R. W. (2000). "Twenty Five Year After Introduction of Automotive Catalyst. What Next?" *Catalysis Today*. **62**. 35-50.
20. Wan Azelee Wan Abu Bakar and Nor Aziah Buang (1995). "A Short Review on the Mechanism of Automobile Catalytic Reaction." *Buletin Kimia*. **10**. 47-53.
21. Mackay, K. M. and Mackay, R. A. (1972). "Introduction to Modern Inorganic Chemistry." 2nd. ed. London: Intertext Books. 229-247.
22. Rochow, E. G. and Abel, E. W. (1973). "The Chemistry of Germanium, Tin and Lead." New York: Pergamon Press. 43 and 64.
23. Harrison, P. G. (1992). "Tin (IV) Oxide Based Materials: Surface Chemistry, Catalysis and Gas Sensing." dlm. Kumar, D. V. G. *et. al*. "Chemistry and Technology of Silicon and Tin." New York: Oxford Science Publication. 385-395.
24. Harrison, P. G. (1989). "Chemistry of Tin." Glasgow: Blackie. 397.
25. Fuller, M. J. and Warwick, M. E. (1974). "The Catalytic Oxidation of CO on SnO₂-CuO Gells." *Journal of Catalysis*. **34**. 415-453.
26. Fuller, M. J. and Warwick, M. E. (1976). "The Catalytic Reduction of Nitric Oxide by CO Over SnO₂-CuO Gells." *Journal of Catalysis*. **42**. 418-424.
27. Kulshreshtha, S. K. and Gadgil, M. M. (1997). "Physico-Chemical Characteristics and CO Oxidation Studies Over Pd/(Mn₂O₃ + SnO₂) Catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental*. **11**. 291-305.
28. Harrison, P. G., Bailey, C. and Wan Azelee (1999). "Modified Tin (IV) Oxide (M/SnO₂ = Cr, La, Pr, Nd, Sm, Gd) Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide and Propene." *Journal of Catalysis*. **186**. 147-159.

29. Haneda, M., Kintaichi, Y. and Hamada, H. (1999). "Activity Enhancement of SnO₂-Doped Ga₂O₃-Al₂O₃ Catalysts by Co-Existing H₂O for the Selective Reduction of NO with Propene." *Applied Catalysis B: Environmental*. **20**. 289-300.
30. Park, P. W., Kung, H. H., Kim, D. W. and Kung, M. C. (1999). "Characterisation of SnO₂/Al₂O₃ Lean NO_x Catalysts." *Journal of Catalysis*. **184**. 440-454.
31. Gulari, E., Guldur, C., Srivannavit, S. and Osuwan, S. (1999). "CO Oxidation by Silver Cobalt Composite Oxide." *Applied Catalysis A: General*. **182**. 147-163.
32. Simonot, L., Garin, F. and Maire, G. (1997). "A Comparative Study of LaCoO₃, Co₃O₄ and LaCoO₃-Co₃O₄. I. Preparation, Characterisation and Catalytic Properties for the Oxidation of CO." *Applied Catalysis B: Environmental*. **11**. 167-179.
33. Simonot, L., Garin, F. and Maire, G. (1997). "A Comparative Study of LaCoO₃, Co₃O₄ and LaCoO₃-Co₃O₄. II. Catalytic Properties for the CO + NO Reaction." *Applied Catalysis B: Environmental*. **11**. 181-191.
34. Mergler, Y. J., Aalst, A. V., Delft, J. V. and Nieuwenhuys, B. E. (1996). "CO Oxidation over Promoted Pt Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental*. **10**. 245-261.
35. Imamura, S., Shono, M., Okamoto, A., Hamada, A. and Ishida, S. (1996). "Effects of Cerium on the Mobility of Oxygen on Manganese Oxides." *Applied Catalysis A: General*. **142**. 279-288.
36. Hoflund, G. B., Gardner, S. D., Schryer, D. R., Upchurch, B. T. and Kielin, E. J. (1995). "Au/MnO_x Catalytic Performance Characteristic for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation." *Applied Catalysis B: Environmental*. **6**. 117-126.

37. Hutchings, G. J., Mirzaei, A. A., Joyner, R. W., Siddiqui, M. R. H. and Taylor, S. H. (1998). "Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance of Copper Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation." *Applied Catalysis A: General*. **166**. 143-152.
38. Park, P. W. and Ledford, J. S. (1998). "The Influence of Surface Structure on the Catalytic Activity of Alumina Supported Copper Oxide Catalysts: Oxidation of Carbon Monoxide and Methane." *Applied Catalysis B: Environmental*. **15**. 221-231.
39. Stoyanova, D., Christova, M., Dimitrova, P., Marinova, J., Kasabova, N. and Panayotov, D. (1998). "Copper-Cobalt Oxide Spinel Supported on High Temperature Aluminosilicate Carriers as Catalyst for CO-O₂ and CO-NO Reactions." *Applied Catalysis B: Environmental*. **17**. 233-244.
40. Ahmed, M., Rahman, A., Nickel, J. and Garwan, M. A. (1995). "Micro-PIXE Measurement of Nickel Distribution in Supported Nickel Oxide Catalyst." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **103**. 233-235.
41. Kis, E., Neducin, R. M., Lomic, G., Boskovic, G., Obadovic, D. Z., Kiurski, J. and Putanov, P. (1998). "Structural and Textural Properties of the NiO-Al₂O₃ Catalyst." *Polyhedron*. **1**. 27-34.
42. Twigg, M. V. and Richardson, J. T. (2000). "Effects of Alumina Incorporation in Coprecipitated NiO-Al₂O₃ Catalysts." *Applied Catalysis A: General*. **190**. 61-72.
43. Kim, D. S. and Wachs, I. E. (1993). "Surface Chemistry of Supported Chromium Oxide Catalysts." *Journal of Catalysis*. **142**. 166-171.
44. Huang, T. J., Lee, K. C., Yang, H. W. and Dow, W. P. (1998). "Effect of Chromium Addition on Supported Copper Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation." *Applied Catalysis A: General*. **174**. 199-206.

45. Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S. and Zecchina, A. (1997). "Catalyst Characterisation: Characterisation Techniques." *Catalysis Today*. **34**. 307-327.
46. Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S. and Zecchina, A. (1997). "Catalyst Characterisation: Applications." *Catalysis Today*. **34**. 329-352.
47. Bond, G. C. (1972). "Principle of Catalysis." 1st. ed. London: Chemistry Society. 60.
48. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. (1998). "Surface Area and Pore Texture of Catalyst." *Catalyst Today*. **41**. 207-219.
49. Wan Azelee Wan Abu Bakar, Nor Aziah Buang and Harrison, P. G. (1997). "Analisis Tekstur Liang Bagi Oksida Komposit SnO₂-ZrO₂." *Malays. J. Anal. Sci.* **3(1)**. 143-155.
50. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. (1982). "Adsorption Surface Area and Porosity." 2nd. ed. London: Academy Press. 1-105, 111-131.
51. Bhambani, M. R., Cutting, P. A., Sing, K. S. W. and Turk, D. H. (1972). "Analysis of Nitrogen Adsorption Isotherms on Porous and Nonporous Silica by the BET and α_s Methods." *Journal of Colloid and Interface Science*. **38**. 108-117.
52. Md. Rahim Sahar (1993). "Pengenalan Kaji Logam Sinar-X." 1st. ed. Kuala Lumpur: Dewan Bahasa dan Pustaka. 1-40.
53. Mohd Nazlan Mohd Muhid *et. al* (1993). "Kimia Am Jilid 1." 1st. ed. Skudai: Universiti Teknologi Malaysia. 208.
54. Moulder, J. E., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy." USA: Perkin Elmer Corporation.

55. Niemantsverdriet, J. W. (1995). "Spectroscopy in Analysis: An Introduction." New York: VCH Publishers. 37-77.
56. Mustaffa Hj. Abdullah (1991). "Sains Bahan." Kuala Lumpur: Dewan Bahasa dan Pustaka. 77-79.
57. Mohd Tahir Ahmad (2001). "Mungkin Emisi Oksida Timah: Sintesis, Aktiviti Pemangkinan dan Pencirian." Universiti Teknologi Malaysia. Tesis Sarjana.
58. Ramli Hitam (1996). "Teknik Spektroskopi Inframerah." 1st. ed. Skudai: Universiti Teknologi Malaysia. 5.
59. Pavia, L. D., Lampman, G. M. and Kriz, G. S. (1992). "Pengenalan Spektroskopi." 1st. ed. Skudai: Universiti Teknologi Malaysia. 15-16. (diterjemahkan oleh Rose Aini Kamaruddin dan Farediah Ahmad).
60. Perkin Elmer (1989). "User Manual Model 1600 FTIR." USA: Perkin Elmer Corporation. 2.
61. Parego, C. and Villa, P. (1997). "Catalyst Preparation Methods." *Catalysis Today*. **34**. 281-305.
62. Livage, J. (1998). "Sol-Gel Synthesis of Heterogeneous Catalysts From Aqueous Solutions." *Catalysis Today*. **41**. 3-19.
63. Fuller, M. J. and Warwick, M. E. (1973). "The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Tin (IV) Oxide." *Journal of Catalysis*. **29**. 441-450.
64. Powder Diffraction File (1995). "Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data. American Society of Testing Materials."

65. Wan Azelee Wan Abu Bakar (1995). "Non Noble Metal Environment Catalyst: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity." University of Nottingham: Tesis Doktor Falsafah.
66. Matar, K., Zhao, D., Wan Azelee, Daniel, W. and Harrison, P. G. (1995). "Characterisation of Cu(II) Sites in Cu/SnO₂ Catalysts by Electron Spin Echo Envelope Modulation Spectroscopy." *J. of Phys. Chem.* **99(24)**. 9966-9973.
67. Imran Syakir Mohamad, Wan Azelee Wan Abu Bakar, Abd. Rahim Yacob, Nor Aziah Buang and Yap, Chui Peng (2000). "Application of X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy Techniques for Structure and Morphology Elucidation of Tin (IV) Oxide Based Catalyst." *Nuclear Science Journal of Malaysia*. **18(2)**. 30-41.
68. Wan Azelee Wan Abu Bakar, Nor Aziah Buang and Mohd Tahir Ahmad (2000). "Kajian Aktiviti Pemangkinan dan Analisis Struktur dan Spesies Permukaan bagi Sebatian Oksida Kobalt-Timah." *Buletin Kimia*. **15(1&2)**. 45-60.
69. Stone, F. S. (1962). "Chemisorption and Catalysis on Metallic Oxides." dlm. Eley, D. D. *et. al* "Advances in Catalysis and Related Subjects." New York: Academic Press. 1-50.

LAMPIRAN A

Contoh Pengiraan dan Cara Kerja Penyediaan Mangkin Co(II)-Dop SnO₂ (30:70) dan Ni(II)/Co(II)-Dop SnO₂ (0.10:29.97:69.93)

1. Penyediaan mangkin Co(II)-dop SnO₂ (30:70)

70 % atom Sn menggunakan SnO₂

30 % atom Co menggunakan garam (CH₃COO)₂Co.4H₂O

Jisim molekul relatif (JMR)

Sn : 118.69 g mol⁻¹

SnO₂ : 150.69 g mol⁻¹

Co : 58.93 g mol⁻¹

(CH₃COO)₂Co.4H₂O : 249.08 g mol⁻¹

2.0 g SnO₂ ditimbang dan dilarutkan dalam 2.0 mL kolina.

$$\begin{aligned}\text{Bilangan mol SnO}_2 &= \text{jisim SnO}_2 / \text{JMR SnO}_2 \\ &= 2.0 \text{ g} / 150.69 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 0.0133 \text{ mol} \\ &= \text{bilangan mol Sn}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Oleh itu, jisim Sn} &= \text{bilangan mol Sn} \times \text{JMR Sn} \\ &= 0.0133 \text{ mol} \times 118.69 \text{ g mol}^{-1} \\ &= \mathbf{1.5753 \text{ g Sn}}\end{aligned}$$

30 Co : jisim Co

70 Sn : 1.5753 g Sn

Oleh itu, jisim Co = **0.6751 g Co**

$$\begin{aligned}\text{Bilangan mol Co} &= \text{jisim Co/JMR Co} \\ &= 0.6751 \text{ g}/58.93 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 0.0115 \text{ mol} \\ &= \text{bilangan mol garam } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O}\end{aligned}$$

Oleh itu,

$$\begin{aligned}\text{Jisim garam } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O} &\text{ yang perlu ditimbang} \\ &= \text{mol } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O} \times \text{JMR } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O} \\ &= 0.0115 \text{ mol} \times 249.08 \text{ g mol}^{-1} \\ &= \mathbf{2.8644 \text{ g } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O}}\end{aligned}$$

Sol SnO_2 disediakan dengan melarutkan 2.0 g SnO_2 ke dalam 2.0 mL kolina. Larutan garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O}$ disediakan dengan melarutkan 2.8644 g garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O}$ ke dalam 50 mL air tersuling tiga kali (t.d.w). Kemudian, larutan garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O}$ itu dimasukkan ke dalam sol SnO_2 sedikit demi sedikit pada suhu bilik dan di aduk sehingga kedua-duanya homogen.

2. Penyediaan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO_2 (0.10:29.97:69.93)

69.93 % atom Sn menggunakan SnO_2

29.97 % atom Co menggunakan garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co.4H}_2\text{O}$

0.10 % atom Ni menggunakan garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni.4H}_2\text{O}$

Jisim molekul relatif (JMR)

Ni : 58.71 g mol^{-1}

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni.4H}_2\text{O}$: $248.86 \text{ g mol}^{-1}$

Pengiraan sama seperti cara kerja 1

69.93 Sn : 1.5753 g Sn

0.10 Ni : jisim Ni

Oleh itu, jisim Ni = **0.0023 g Ni**

$$\begin{aligned}\text{Bilangan mol Ni} &= \text{jisim Ni/JMR Ni} \\ &= 0.0023 \text{ g}/58.71 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 3.9175 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ &= \text{bilangan mol garam } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\end{aligned}$$

Oleh itu,

$$\begin{aligned}\text{Jisim garam } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ yang perlu ditimbang} &= \text{mol } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \text{JMR } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ &= 3.9175 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 248.86 \text{ g mol}^{-1} \\ &= \mathbf{0.0097 \text{ g } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}}\end{aligned}$$

Penyediaan bahan asas dan bahan pendop pertama adalah seperti cara kerja 1. Penambahan bahan pendop kedua iaitu nikel dilakukan dengan melarutkan larutan garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0097 g) ke dalam 10 mL t.d.w. Seterusnya, dicampurkan sedikit demi sedikit ke dalam campuran garam $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan sol SnO_2 pada suhu bilik sehingga homogen.