



Figure 2. Plasma formation produced using a single lens technique consisting of 28 mm focal length lens. Maximum laser power is 10 W.

## KEREAKTIFAN DAN PENCIRIAN MANGKIN Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> DAN Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI PEMBELAUAN SINAR-X (XRD) DAN SPEKTROSKOPI FOTOELEKTRON SINAR-X (XPS)

<sup>1</sup>Imran Syakir Mohamad, <sup>2</sup>Wan Azelee Wan Abu Bakar, <sup>3</sup>Nor Aziah Buang, <sup>4</sup>Abd. Rahim Yacob

<sup>1</sup>Jabatan Sains dan Matematik, Pusat Perkhidmatan Akademik, Kolej Universiti Teknikal Kebangsaan Malaysia, K.B. 1200, Ayer Keroh, 75450 Melaka. Emel: imran@kutkm.edu.my

<sup>2,3,4</sup>Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM, Skudai, Johor Bahru, Johor.

Oksida timah (IV) telah dikenalpasti sebagai mangkin yang berpotensi dalam rawatan emisi gas-gas toksik daripada kenderaan bermotor dan aktiviti industri. Kehadiran oksida logam daripada kumpulan peralihan baris pertama sebagai bahan pendop boleh meningkatkan keupayaan pemangkinannya. Dalam kajian ini, mangkin Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (30:70) dan Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel dengan variasi suhu pengkalsinan yang pelbagai. Mangkin Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> yang dikalsinkan pada suhu 400°C dan Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada suhu pengkalsinan 600°C didapati masing-masing memberikan aktiviti pemangkinan yang terbaik iaitu  $T_{100}(\text{CO})=175^\circ\text{C}$  dan  $T_{100}(\text{CO})=150^\circ\text{C}$  berbanding mangkin komersil,  $\text{PvAl}_2\text{O}_3$  [ $T_{100}(\text{CO})=200^\circ\text{C}$ ]. Kajian fizikal bagi melihat transformasi struktur dan pengenalpastian spesies pada permukaan mangkin ini dilakukan menggunakan Spektroskopi Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS). Analisis XRD menggambarkan kehadiran fasa SnO<sub>2</sub> tetragonal dan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kubik yang bertindak sebagai tapak aktif dalam pengoksidaan pemangkinan. Kewujudan oksida kobalt (campuran keadaan pengoksidaan +2 dan +3) dan kehadiran campuran spesies Co<sup>3+</sup>-O dan Co<sup>2+</sup>-O didapati turut menyumbang kepada pengoksidaan gas karbon monoksida (CO) yang baik seperti disahkan daripada analisis XPS.

### Kata kunci:

Aktiviti Pemangkinan, Karbon Monoksida (CO), Spektroskopi Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS)

## 1 Pengenalan

Perkembangan sektor industri dan permotoran menyumbang kepada pencemaran atmosfera khasnya gas-gas beracun seperti NO<sub>x</sub>, HC dan CO. Penggunaan pengubah pemangkinan (*catalytic converter*) dilihat berupaya menangani masalah ini. Walau bagaimanapun, pengubah pemangkinan kini yang menggunakan mangkin daripada logam platinum memerlukan kos yang amat tinggi [1]. Oleh itu, kajian intensif ke atas mangkin tak adi seperti oksida timah (IV) berjaya memperlihatkan kelebihan, antaranya harga yang lebih ekonomi dan kestabilan kimia yang tinggi [1].

Oksida timah (IV) jelas menunjukkan sifat aktiviti pemangkinan yang baik terutamanya apabila ditambahkan dengan unsur-unsur logam peralihan yang lain. Kajian kereaktifan mangkin berasaskan SnO<sub>2</sub> dengan bahan pendop seperti kobalt (II) dan nikel (II) telah dilakukan. Sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada suhu pengkalsinan 400°C, 600°C, 800°C dan 1000°C didapati memberikan pengoksidaan lengkap CO kepada CO<sub>2</sub>,  $T_{100}(\text{CO})=175^\circ\text{C}$ , 180°C, 250°C dan 390°C. Manakala, suhu pengkalsinan 400°C, 600°C, 800°C dan 1000°C bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pula menunjukkan pengoksidaan lengkap  $T_{100}(\text{CO})=220^\circ\text{C}$ , 150°C, 260°C dan 390°C. Melalui kertas kerja ini, dilaporkan beberapa teknik pencirian bagi menganalisis struktur dan pengenalpastian spesies pada permukaan mangkin dengan menggunakan teknik Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Fotoelektron Sinar-X (XPS).

- [2] Motz, H. (1979). *The Physics of Laser Fusion*, London: Academic Press.
- [3] Noriah Bidin (1995). *Studies on Laser Induced Cavitation Erosion and Mechanism of Cavitation Damage*. PhD Thesis. Universiti Teknologi Malaysia.
- [4] Yaffa and S. Eliezer. (1989). *The Fourth State of Matter: An Introduction To The Physics of Plasma*. Bristol: Adam Hilger.
- [5] Mohd. Kamarulzaki Mustafa (2000). *Characterized Cavitations and Damage Studies Due To Shock Wave Mechanism*. Master Thesis. Universiti Teknologi Malaysia.

## 2 Eksperimen

### Penyediaan oksida timah (IV)

Oksida timah (IV) disediakan melalui pemendakan larutan akueus SnCl<sub>4</sub> dengan 33% larutan NH<sub>3</sub> pada suhu bilik, pH 4 dan dibawah pengadukan yang sekata [1]. Hasil mendakan kemudiannya dibasuh, diempar dan disiring dengan air suling tiga kali sehingga seminimum ion klorida tertinggal (kehadiran ion klorida diuji menggunakan larutan AgNO<sub>3</sub>).

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 suling tiga kali hingga membentuk serbuk dan dikeringkan semula pada 120°C. Hasil akhir adalah serbuk putih SnO<sub>2</sub>.

### Penyediaan sol oksida timah (IV)

Oksida timah (IV) dilarutkan dalam kolina dan air suling tiga kali seterusnya diaduk sehingga membentuk larutan perang jernih [1]. Hasil kemudiannya dikeringkan pada suhu 120°C dan

### Penyediaan sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> dan Ni/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub>

Semua sampel disediakan menggunakan kaedah modifikasi sol-gel. Sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (Co:Sn, nisbah atom 30:70) dan Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (Ni:Co:Sn, nisbah atom 0.10:29.97:69.93) dengan kuantiti tertentu dilarutkan di dalam air suling tiga kali dan diaduk selama 1 jam.

Hasil adalah larutan perang jernih dan dikeringkan 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 dilakukan pencirian menggunakan teknik analisis Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Fotoelektron Sinar-X (XPS).

## 3 Pencirian

### Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian aktiviti pemangkinan dilakukan dengan menggunakan reaktor mikro padatan tetap. Sampel mangkin (0.3-0.5 g) dimasukkan ke dalam tiub kaca pyrex dan diaktifkan dalam reaktor pada suhu 300°C selama satu jam di bawah aliran udara (21% O<sub>2</sub> + 79% N<sub>2</sub>). Kemudian sampel dibiarkan sejuk pada suhu bilik. Seterusnya gas karbon monoksida di bawah keadaan kaya oksigen (4% CO + 20% O<sub>2</sub> + 76% N<sub>2</sub>) dialirkan (96 mL/min) bagi melihat pengoksidaan lengkap CO kepada CO<sub>2</sub>. Mod regangan CO dan CO<sub>2</sub> dikesan oleh FTIR pada kawasan 2230-2006 cm<sup>-1</sup> dan 2379-2259 cm<sup>-1</sup>.

### Spektroskopi Pembelauan Sinar-X (XRD)

Pencirian ini menggunakan alat Difraktometer D5000 Siemens Kristalloflex dengan alur sinar-X Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda$ : 1.540560 Å), sudut 2θ daripada 10° hingga 70° dengan mod saiz langkah 0.02°/langkah dan masa langkah 0.4 saat/langkah. Difraktogram yang diperolehi diinterpretasi berdasarkan fail pembelauan serbuk (*Powder Diffraction File* atau PDF) [7].

### Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS)

Sampel dianalisis menggunakan peralatan Kratos jenis spektrometer XSAM HS. Sumber sinar-X Mg-K<sub>α</sub> (1253.6 eV) digunakan dan spektrum diambil pada arus 10 mA dengan sumber tenaga 14 kV. 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. Semua spektrum aras teras didekonvolusikan pada puncak komponen Gaussian menggunakan perisian Vision yang disediakan oleh peralatan Kratos.

#### 4 Hasil dan Perbincangan

##### Ujian Aktiviti Pemangkinan

Jadual 1 menunjukkan aktiviti pemangkinan bagi mangkin-mangkin yang disediakan pada suhu pengkalsinan 400°C, 600°C, 800°C dan 1000°C.

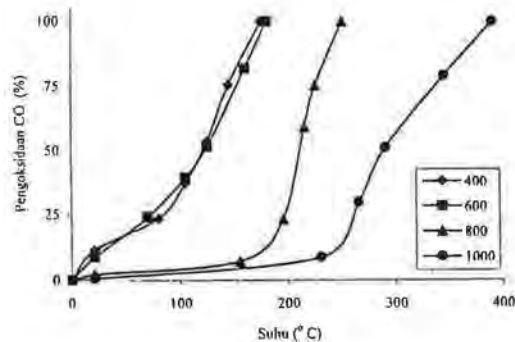
Jadual 1: Data aktiviti pemangkinan bagi mangkin Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> dan Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub>

Sampel	Suhu pengoksidaan lengkap gas CO kepada CO <sub>2</sub> , T <sub>100</sub> (°C)			
	400	600	800	1000
Co(II)-dop SnO <sub>2</sub>	175	180	250	390
Ni(II)/Co(II)-dop SnO <sub>2</sub>	220	150	260	390

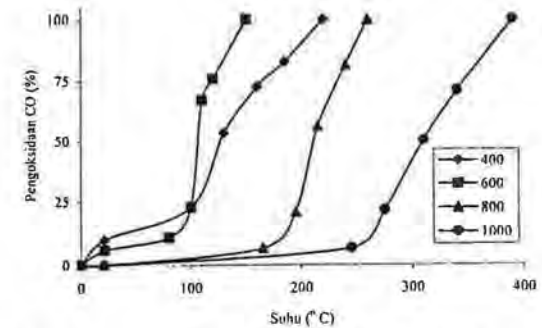
Rajah 1 menunjukkan sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada pengkalsinan 400°C mengoksidakan gas CO dengan lengkap pada T<sub>100</sub>=175°C. Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan, keaktifan mangkin sedikit menurun untuk sampel yang dikalsinkan pada 600°C dengan T<sub>100</sub>=180°C. Tetapi pada suhu pengkalsinan yang lebih tinggi iaitu 800°C dan 1000°C didapati aktiviti pemangkinannya jauh merosot kepada T<sub>100</sub>=250°C dan T<sub>100</sub>=390°C.

Bagi sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (Rajah 2), didapati suhu pengkalsinan pada 600°C memberikan aktiviti terbaik dengan T<sub>100</sub>=150°C berbanding suhu pengkalsinan 400°C, 800°C dan 1000°C dengan T<sub>100</sub>=220°C, T<sub>100</sub>=260°C dan T<sub>100</sub>=390°C.

Secara keseluruhannya, sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) yang dikalsinkan pada suhu 600°C memberikan aktiviti pemangkinan terbaik dengan pengoksidaan lengkap gas CO kepada CO<sub>2</sub> pada, T<sub>100</sub>=150°C.



Rajah 1: Graf pengoksidaan CO bagi Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada pelbagai suhu pengkalsinan.



Rajah 2: Graf pengoksidaan CO bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada pelbagai suhu pengkalsinan.

##### Analisis Pembelaan Sinar-X (XRD)

Corak difraktogram XRD bagi sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> dan Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada pelbagai suhu pengkalsinan ditunjukkan dalam Rajah 3 dan Rajah 4 manakala data daripada analisis XRD disusun dalam Jadual 2 dan Jadual 3. 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 Pembelaan Serbuk (PDF) [7].

Corak dan kedudukan puncak difraktogram bagi sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> ditunjukkan dalam Rajah 3 dan Jadual 2. Pada suhu sebelum pengkalsinan iaitu 120°C menunjukkan puncak melebar dan tidak jelas memperlihatkan sampel masih bersifat amorfus. Puncak oksida timah (SnO<sub>2</sub>) tetragonal diceraap pada nilai 2θ = (26.76, 34.20, 51.98 dan 64.93)<sup>o</sup> atau pada nilai d = (3.33, 2.62, 1.76 dan 1.44)Å [PDF nilai d = (3.35, 2.64, 1.76 dan 1.42)Å]. Puncak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> berstruktur kubik pula dijangka bertindihan dengan puncak SnO<sub>2</sub> pada nilai 2θ = 64.93<sup>o</sup> atau pada nilai d = 1.44Å [PDF nilai d = 1.43Å].

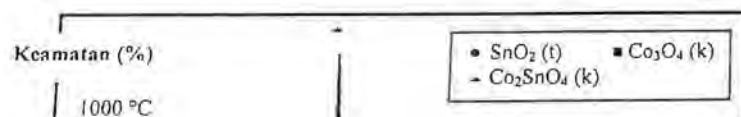
Pengkalsinan seterusnya pada 400°C, dua puncak baru hadir mewakili fasa SnO<sub>2</sub> tetragonal dan fasa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kubik pada nilai 2θ = (37.06 dan 37.98)<sup>o</sup> atau pada nilai d = (2.42 dan 2.37)Å [PDF nilai d = (2.44 dan 2.37)Å]. Pengkalsinan pada suhu 600°C pula menunjukkan tiada perubahan fasa yang berlaku kecuali wujudnya satu puncak baru SnO<sub>2</sub> pada nilai 2θ = 54.26<sup>o</sup> atau pada nilai d = 1.69Å [PDF nilai d = 1.68Å].

Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800°C menghadirkan puncak baru SnO<sub>2</sub> dengan struktur tetragonal pada nilai 2θ = (39.14, 57.98 dan 62.00)<sup>o</sup> atau pada nilai d = (2.30, 1.59 dan 1.50)Å [PDF nilai d = (2.31, 1.59 dan 1.50)Å] dan struktur kubik Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pada nilai 2θ = (19.02, 31.28, 44.99 dan 59.38)<sup>o</sup> atau nilai d = (4.66, 2.86, 2.01 dan 1.56)Å [PDF nilai d = (4.67, 2.86, 2.02 dan 1.56)Å]. Manakala puncak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan puncak SnO<sub>2</sub> pada nilai 2θ = 64.75<sup>o</sup> tidak lagi bertindihan sebaliknya membentuk dua puncak baru dengan nilai 2θ = (65.42 dan 66.03)<sup>o</sup> atau pada nilai d = (1.43 dan 1.41)Å [PDF nilai d = (1.43 dan 1.42)Å]. Satu sebatian ternari bagi Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> dengan struktur kubik dijangkakan bertindihan dengan puncak SnO<sub>2</sub> pada nilai 2θ = 34.01<sup>o</sup> atau pada nilai d = 2.63Å [PDF nilai d = 2.61Å].

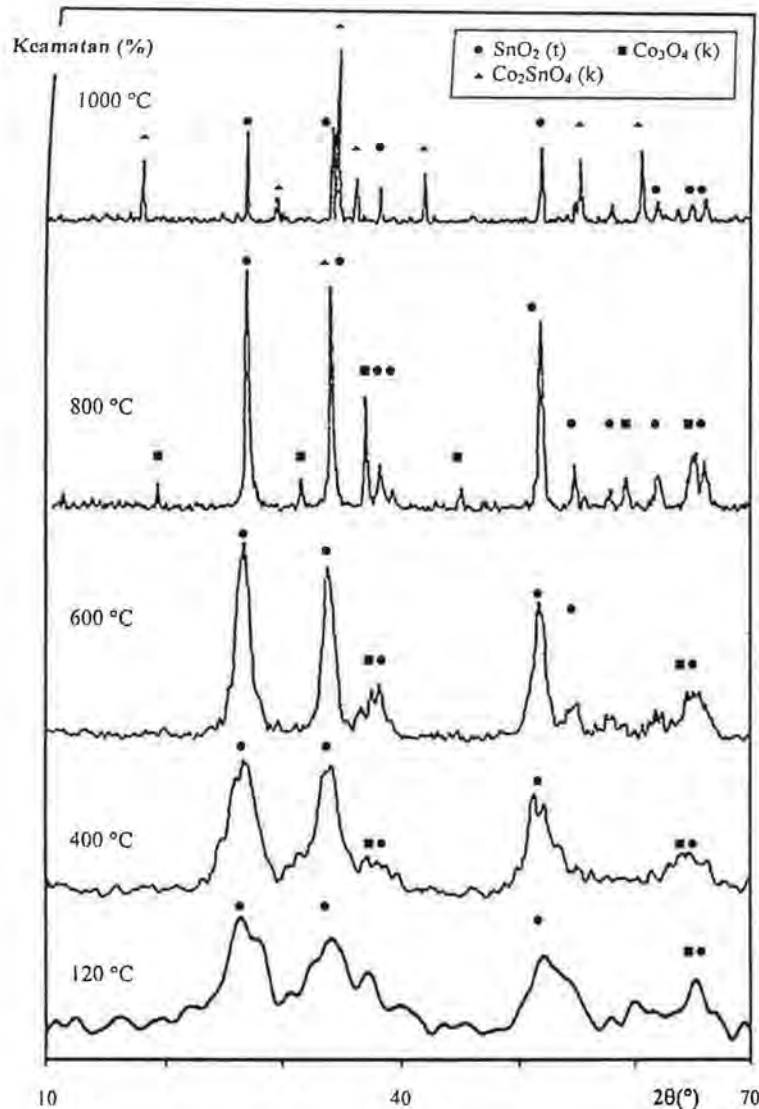
Pengkalsinan pada suhu 1000°C pula menunjukkan kewujudan sebatian ternari, Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> dengan struktur kubik pada nilai 2θ = (17.93, 29.38, 34.55, 36.18, 41.94, 55.35 dan 60.63)<sup>o</sup> atau pada nilai d = (4.94, 3.04, 2.59, 2.48, 2.15, 1.66 dan 1.53)Å [PDF nilai d = (4.99, 3.06, 2.61, 2.49, 2.16, 1.66 dan 1.53)Å]. Satu puncak baru SnO<sub>2</sub> diperolehi pada nilai 2θ = 64.99<sup>o</sup> atau pada nilai d = 1.41Å [PDF nilai d = 1.44Å] manakala dua puncak SnO<sub>2</sub> pada nilai d = (2.31 dan 1.68)Å pada suhu pengkalsinan sebelumnya didapati hilang pada suhu pengkalsinan ini. Selain itu, puncak SnO<sub>2</sub> yang bertindihan dengan puncak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pada pengkalsinan sebelumnya didapati terpisah dan membentuk puncak baru

Jadual 2: Kedudukan puncak 2θ pada corak XRD bagi Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Suhu (°C)	2θ (°)	d/Å	d/Å(PDF)	Deduksi
	26.76	3.33	3.35	SnO <sub>2</sub> (t)



struktur kristal pada nilai  $2\theta = (1.99, 3.06, 2.61, 2.49, 2.16, 1.66$  dan  $(4.94, 3.04, 2.59, 2.48, 2.15, 1.66$  dan  $1.53)\text{\AA}$  [PDF nilai  $d = (4.99, 3.06, 2.61, 2.49, 2.16, 1.66$  dan  $1.53)\text{\AA}$ ]. Satu puncak baru  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$  pada nilai  $d = (2.31$  dan  $1.68)\text{\AA}$  pada suhu pengkalsinan sebelumnya didapati hilang pada suhu pengkalsinan ini. Selain itu, puncak  $\text{SnO}_2$  yang bertindihan dengan puncak  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  pada pengkalsinan sebelumnya didapati terpisah dan membentuk puncak baru



Rajah 3: Difraktogram XRD bagi Co(II)-dop  $\text{SnO}_2$  (30:70)

Jadual 2: Kedudukan puncak  $2\theta$  pada corak XRD bagi Co(II)-dop  $\text{SnO}_2$  (30:70) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Suhu ( $^\circ\text{C}$ )	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$ (PDF)	Deduksi
120	26.76	3.33	3.35	$\text{SnO}_2$ (t)
	34.20	2.62	2.64	$\text{SnO}_2$ (t)
	51.98	1.76	1.76	$\text{SnO}_2$ (t)
	64.93	1.44	1.43, 1.42	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k), $\text{SnO}_2$ (t)
400	26.48	3.36	3.35	$\text{SnO}_2$ (t)
	34.01	2.63	2.64	$\text{SnO}_2$ (t)
	37.06	2.42	2.44	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
	37.98	2.37	2.37	$\text{SnO}_2$ (t)
	52.33	1.75	1.76	$\text{SnO}_2$ (t)
	64.70	1.44	1.43, 1.42	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k), $\text{SnO}_2$ (t)
600	26.63	3.34	3.35	$\text{SnO}_2$ (t)
	33.79	2.65	2.64	$\text{SnO}_2$ (t)
	36.70	2.45	2.44	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
	38.17	2.36	2.37	$\text{SnO}_2$ (t)
	51.80	1.76	1.76	$\text{SnO}_2$ (t)
	54.26	1.69	1.68	$\text{SnO}_2$ (t)
	64.75	1.44	1.43, 1.42	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k), $\text{SnO}_2$ (t)
	19.02	4.66	4.67	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
800	26.75	3.33	3.35	$\text{SnO}_2$ (t)
	31.28	2.86	2.86	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
	34.01	2.63	2.64, 2.61	$\text{SnO}_2$ (t), $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
	36.93	2.43	2.44	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
	38.04	2.36	2.37	$\text{SnO}_2$ (t)
	39.14	2.30	2.31	$\text{SnO}_2$ (t)
	44.99	2.01	2.02	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
	51.97	1.76	1.76	$\text{SnO}_2$ (t)
	54.87	1.67	1.68	$\text{SnO}_2$ (t)
	57.98	1.59	1.59	$\text{SnO}_2$ (t)
	59.38	1.56	1.56	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
1000	62.00	1.50	1.50	$\text{SnO}_2$ (t)
	65.42	1.43	1.43	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (k)
	66.03	1.41	1.42	$\text{SnO}_2$ (t)
	17.93	4.94	4.99	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
	26.77	3.33	3.35	$\text{SnO}_2$ (t)
	29.38	3.04	3.06	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
	34.09	2.63	2.64	$\text{SnO}_2$ (t)
	34.55	2.59	2.61	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
	36.18	2.48	2.49	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
	38.10	2.36	2.37	$\text{SnO}_2$ (t)
	41.94	2.15	2.16	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
	51.97	1.76	1.76	$\text{SnO}_2$ (t)
	55.35	1.66	1.66	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)
58.16	1.58	1.59	$\text{SnO}_2$ (t)	
60.63	1.53	1.53	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (k)	
62.13	1.49	1.50	$\text{SnO}_2$ (t)	
64.99	1.43	1.44	$\text{SnO}_2$ (t)	
66.27	1.41	1.42	$\text{SnO}_2$ (t)	

t = tetragonal  
k = kubik

Merujuk kepada Rajah 4 dan Jadual 3, sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> yang dikeringkan pada 120°C menunjukkan puncak cerapan SnO<sub>2</sub> pada nilai 2θ = (25.67, 33.84 dan 52.55)° atau pada nilai d = (3.34, 2.65 dan 1.74)Å [PDF nilai d = (3.35, 2.64 dan 1.76)Å]. Pengkalsinan pada suhu 400°C jelas menunjukkan kehadiran fasa yang serupa dibandingkan dengan sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada suhu pengkalsinan yang sama. Walaubagaimanapun, pada suhu 600°C, fasa baru yang terbentuk dikenalpasti sebagai Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dengan struktur kubik pada nilai 2θ = 31.51° atau pada nilai d = 2.84Å [PDF nilai d = 2.86Å].

Peningkatan suhu pengkalsinan pada 800°C dan 1000°C juga menunjukkan perubahan fasa yang hampir serupa berbanding dengan sampel Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> yang dikalsinkan pada suhu yang sama. Walaubagaimanapun, berlakunya kehilangan puncak bagi fasa SnO<sub>2</sub> pada PDF nilai d = (2.31, 1.68, 1.50 dan 1.43)Å.

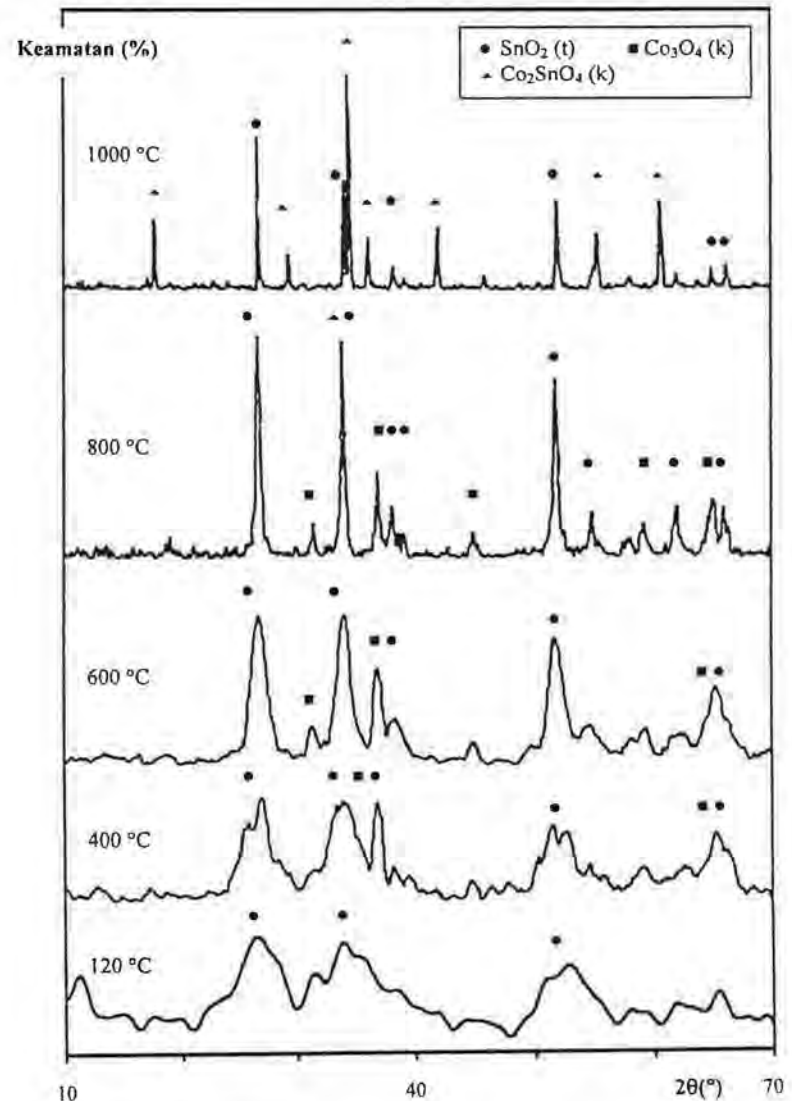
Secara amnya, analisis XRD memberikan maklumat mengenai perubahan fasa dan transformasi struktur ke atas mangkin. Selain itu, ia turut memperlihatkan sifat kehabluran mangkin. Berdasarkan corak difraktogram XRD (Rajah 3 dan Rajah 4) didapati pada suhu pengkalsinan yang rendah iaitu 120°C, 400°C dan 600°C jelas menunjukkan keadaan 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 dan ini menunjukkan bertambahnya sifat kehabluran mangkin [4]. Keadaan ini juga dapat dijelaskan pada analisis SEM yang menunjukkan perubahan sifat amorfus kepada sifat hablur selaras dengan peningkatan suhu pengkalsinan [3].

Pada takat pencerapan oksida ternari, Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> didapati aktiviti pemangkin 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 pemangkin menunjukkan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600°C adalah terbaik dengan T<sub>10%</sub>(CO)=150°C. Aktiviti pemangkin dijangka meningkat apabila mangkin itu mempunyai spesies Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dengan campuran keadaan pengoksidaan +2 dan +3 di mana Co<sup>3+</sup> adalah dominan [2]. Percampuran ini menyebabkan lebih banyak tapak aktif wujud pada permukaan mangkin.

Selain itu, kehadiran pendop kedua nikel pada sampel mangkin ini dikenalpasti meningkatkan kehadiran fasa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan seterusnya meningkatkan aktiviti pemangkin. Ini kerana Ni<sup>2+</sup> menggalakkan pengoksidaan Co<sup>2+</sup> kepada Co<sup>3+</sup>. Seperti yang dijangkakan, puncak untuk bahan pendop kedua iaitu oksida nikel tidak dapat dicerap dalam analisis XRD disebabkan oleh jisim yang digunakan terlalu kecil.



Rajah 4: Difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93)

Jadual 3: Kedudukan puncak 2θ pada corak XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

Suhu (°C)	2θ (°)	d/Å	d/Å(PDF)	Deduksi
-----------	--------	-----	----------	---------

**Analisis Fotoelektron Sinar-X (XPS)**

Analisis ini dilakukan terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400°C dan 600°C bagi mengenalpasti spesies pada permukaan bahan berdasarkan nilai tenaga ikatan yang diperolehi. Spektrum dan parameter XPS bagi Sn-3d ditunjukkan dalam Rajah 5 dan Jadual 4. Dekonvolusi spektrum Sn-3d memperlihatkan dua puncak berpasangan pada nilai tenaga

Rajah 4: Difraktogram XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93)Jadual 3: Kedudukan puncak 2θ pada corak XRD bagi Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) pada pelbagai suhu pengkalsinan.

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

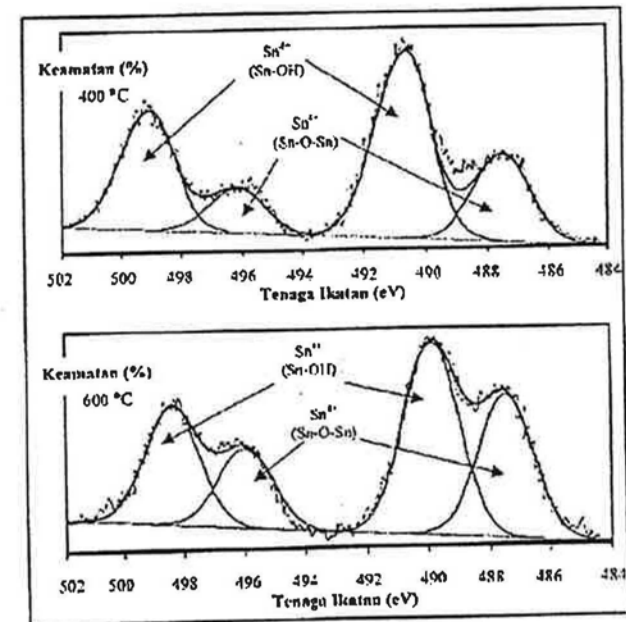
t = tetragonal  
k = kubik

#### Analisis Fotoelektron Sinar-X (XPS)

Analisis ini dilakukan terhadap sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.10:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400°C dan 600°C bagi mengenalpasti spesies pada permukaan bahan berdasarkan nilai tenaga ikatan yang diperolehi. Spektrum dan parameter XPS bagi Sn-3d ditunjukkan dalam Rajah 5 dan Jadual 4. Dekonvolusi spektrum Sn-3d memperlihatkan dua puncak berpasangan pada nilai tenaga ikatan yang berbeza. Pada suhu pengkalsinan 400°C, puncak-puncak bagi Sn-5d<sub>5/2</sub> dan Sn-3d<sub>3/2</sub> dicerap pada nilai tenaga ikatan 486.6 eV dan 495.2 eV mewakili Sn<sup>4+</sup> yang terikat dalam bentuk Sn-O-Sn. Manakala, dua puncak yang menunjukkan kehadiran Sn<sup>2+</sup> dalam bentuk Sn-OH diperoleh pada 489.9 eV (3d<sub>5/2</sub>) dan 498.2 eV (3d<sub>3/2</sub>).

Pada suhu pengkalsinan 600°C, puncak-puncak bagi Sn<sup>4+</sup> (Sn-O-Sn) teranjak sedikit pada nilai tenaga ikatan yang lebih rendah iaitu 486.5 eV (3d<sub>5/2</sub>) dan 495.0 eV (3d<sub>3/2</sub>) manakala puncak-puncak Sn<sup>2+</sup> (Sn-OH) dicerap pada 488.9 eV (3d<sub>5/2</sub>) dan 497.4 eV (3d<sub>3/2</sub>). Anjakan nilai tenaga ikatan kepada nilai yang lebih rendah menunjukkan pertambahan sifat kovalen bahan. Tenaga pemecahan molekul adalah di antara 8.3 eV hingga 8.6 eV dan sesuai dengan nilai teori iaitu 8.4 eV [5].

Puncak-puncak pada kedua-dua suhu pengkalsinan mewakili Sn<sup>4+</sup> dan tidak mengalami perubahan nombor pengoksidaan [5]. Keadaan ini disokong berasaskan analisis XRD yang menunjukkan kehadiran fasa SnO<sub>2</sub> tetragonal pada kedua-dua suhu pengkalsinan. Peningkatan suhu pengkalsinan memberikan luas kawasan yang lebih besar bagi taburan spesies Sn<sup>4+</sup> (Sn-O-Sn) dan Sn<sup>2+</sup> (Sn-OH) berkurang sedikit pada keluasan optimum dan dijangka menyediakan tapak aktif seterusnya meningkat aktiviti pemangkinan [3].



Rajah 5: Spektrum dekonvolusi XPS bagi Sn-3d

Jadual 4: Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi Sn-3d

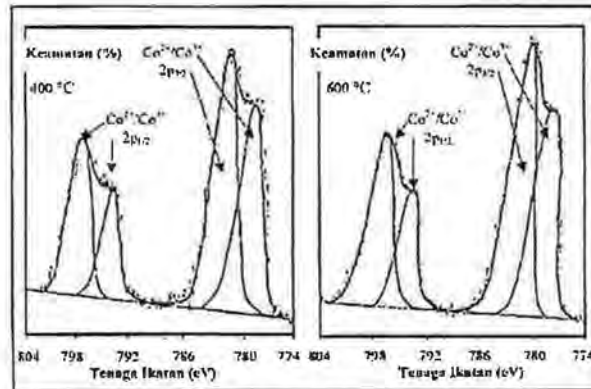
$T_K$ (°C)	Tenaga ikatan (eV)		$\Delta E_{Sn}$ (eV)	Luas kawasan $3d_{3/2}$ *	Deduksi
	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$			
400	486.6	495.2	8.6	97.3	$Sn^{4+}$ (Sn-O-Sn)
	489.9	498.2	8.3	204.9	$Sn^{4+}$ (Sn-OH)
600	486.5	495.0	8.5	149.1	$Sn^{4+}$ (Sn-O-Sn)
	488.9	497.4	8.5	201.0	$Sn^{4+}$ (Sn-OH)

$T_K$  = suhu pengkalsinan

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

$\Delta E_{Sn}$  = tenaga pemecahan molekul

Tenaga pemecahan molekul Co-2p di antara 14.2 eV hingga 15.9 eV bersesuaian dengan nilai teori iaitu 15.0 eV [5]. Merujuk Rajah 6 dan Jadual 5, diperolehi nilai tenaga ikatan bagi puncak Co-2p<sub>1/2</sub> pada 779.0 eV dan 781.6 eV manakala puncak Co-2p<sub>3/2</sub> pada 793.2 eV dan 797.5 eV untuk suhu pengkalsinan 400°C. Bagi suhu pengkalsinan 600°C pula memperlihatkan puncak Co-2p<sub>1/2</sub> pada 779.1 eV dan 781.7 eV manakala puncak Co-2p<sub>3/2</sub> pada 793.4 eV dan 797.1 eV. Puncak-puncak ini terhasil disebabkan kehadiran fasa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dengan nombor pengoksidaan Co<sup>2+</sup> dan Co<sup>3+</sup> pada permukaan mangkin dan dibuktikan daripada analisis XRD.



Rajah 6: Spektrum dekonvolusi XPS bagi Co-2p

Jadual 5: Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi Co-2p

$T_K$ (°C)	Tenaga ikatan (eV)		$\Delta E_{Co}$ (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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
	781.6	797.5	15.9	217.4	
600	779.1	793.4	14.3	180.2	$Co^{2+}/Co^{3+}$ (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
	781.7	797.1	15.4	277.4	

$T_K$  = suhu pengkalsinan

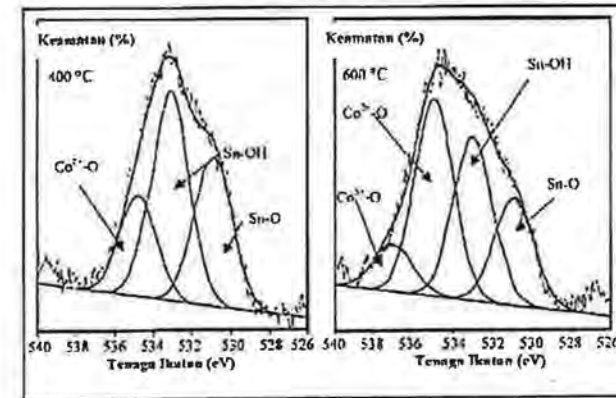
\* = keamatan puncak x FWHM (Full Width at Half Maximum)

$\Delta E_{Co}$  = tenaga pemecahan molekul

## Kesimpulan

Ujian aktiviti pemangkinan menunjukkan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.1:29.97:69.93) pada suhu

Rajah 7 dan Jadual 6 menunjukkan nilai tenaga ikatan dan dekonvolusi spektrum XPS bagi O-1s. Puncak pada tenaga ikatan 529.9 eV pada kedua-dua suhu pengkalsinan merujuk kepada oksida Sn-O dalam fasa SnO<sub>2</sub> tetragonal [9]. Manakala, tenaga ikatan pada 532.2 eV dan 531.9 eV sepadan dengan spesies hidroksil permukaan [6]. Puncak cerapan pada 533.8 eV dan 533.9 eV bersesuaian dengan oksigen pada spesies Co<sup>3+</sup>-O merujuk kepada fasa spinel oksida kobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Puncak yang sepadan dengan spesies Co<sup>2+</sup>-O hanya diperolehi pada suhu pengkalsinan 600°C iaitu pada 535.9 eV. Puncak ini berpadanan dengan fasa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kubik di mana kehadiran spesies Co<sup>3+</sup>-O bersama-sama Co<sup>2+</sup>-O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel.



Rajah 7: Spektrum dekonvolusi XPS bagi O-1s

Jadual 6: Parameter dekonvolusi spektrum XPS bagi O-1s

$T_K$ (°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 <sup>2+</sup> -O
600	529.9	98.9	Sn-O
	531.9	153.1	Sn-OH
	533.9	183.7	Co <sup>2+</sup> -O
	535.9	43.2	Co <sup>3+</sup> -O

$T_K$  = suhu pengkalsinan

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

Mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.1:29.97:69.93) 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 +2 dan +3 merujuk kepada kehadiran fasa spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> daripada analisis XRD. Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ini adalah gabungan spesies CoO dan Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dekonvolusi spektrum XPS bagi unsur oksigen pula menunjukkan kehadiran spesies-spesies Sn-O, Sn-OH dan Co<sup>2+</sup>-O. Manakala, spesies Co<sup>3+</sup>-O yang hanya dicerap pada suhu pengkalsinan 600°C bersama kehadiran spesies Co<sup>2+</sup>-O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel. Spesies oksida nikel tidak dapat dicerap daripada analisis ini disebabkan jisim yang digunakan adalah terlalu kecil.

## Kesimpulan

Ujian aktiviti pemangkinan menunjukkan mangkin Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.1:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 600°C memberikan aktiviti pemangkinan terbaik dan paling optimum terhadap pengoksidaan gas karbon monoksida, T<sub>100</sub>=150°C. Analisis XRD menunjukkan mangkin ini bersifat campuran amorfus dan hablur dengan memperlihatkan kewujudan fasa SnO<sub>2</sub> tetragonal dan spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kubik (campuran keadaan pengoksidaan Co<sup>2+</sup> dan Co<sup>3+</sup> di mana Co<sup>3+</sup> adalah dominan). Keadaan ini dijangkakan berupaya menyediakan lebih banyak tapak aktif pada permukaan mangkin. Bahan pendop kedua iaitu nikel (II) dikenalpasti meningkatkan kehadiran fasa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nikel (II) juga berperanan mengurangkan jarak kawasan larangan (memudahkan pergerakan elektron di antara jalur penghantar dan jalur valens) seterusnya menggalakkan berlakunya tindakbalas pengoksidaan dan penurunan di antara Co<sup>2+</sup> dan Co<sup>3+</sup>. Analisis XPS untuk sampel Ni(II)/Co(II)-dop SnO<sub>2</sub> (0.1:29.97:69.93) pada suhu pengkalsinan 400°C dan 600°C memperlihatkan kewujudan oksida timah, Sn<sup>4+</sup>. Unsur kobalt hadir dalam bentuk Co<sup>2+</sup> dan Co<sup>3+</sup> merujuk kepada spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> daripada analisis XRD. Dekonvolusi spektrum XPS bagi unsur oksigen menunjukkan kehadiran spesies Sn-O, Sn-OH dan Co<sup>2+</sup>-O. Manakala, spesies Co<sup>3+</sup>-O hanya dapat dicerap pada suhu pengkalsinan 600°C sahaja di mana kehadiran spesies ini bersama-sama spesies Co<sup>2+</sup>-O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel.

## Rujukan:

- [1] Harrison, P.G., Bailey, C. dan Wan Azelee (1999). "Modified Tin (IV) Oxide (M/SnO<sub>2</sub> = Cr, La, Pr, Nd, Sm, Gd) Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide and Propene." *J. of Catalysis*. 186. 147-159.
- [2] Imran Syakir Mohamad et.al (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.
- [3] Imran Syakir Mohamad (2001). "Mangkin Berasaskan Oksida Timah (IV) Bagi Rawatan Emisi Gas Toksik Karbon Monoksida", Tesis Sarjana, Universiti Teknologi Malaysia.
- [4] Matan K. et.al (1995). "Characterization of Cu(II) Sites in Cu/SnO<sub>2</sub> Catalysts by Electron Spin Echo Envelope Modulation Spectroscopy." *J. Phys. Chem.*, 99(24), 9966-9973.
- [5] Moulder, J.E. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy." USA: Perkin Elmer Corporation.
- [6] Nor Aziah Buang (2000). "Zirconia Based Catalyst for Environmental Emission Control: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity", Tesis Doktor Falsafah, Universiti Teknologi Malaysia.
- [7] Powder Diffraction File Inorganic Phases (1995), International Centre for Diffraction Data, American Society of Testing Material.
- [8] Wan Azelee Wan Abu Bakar (1995). "Non Noble Metal Environment Catalyst: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity", Tesis Doktor Falsafah, University of Nottingham, United Kingdom.
- [9] Wan Azelee, Nor Aziah dan M. Tahir (2000). "Kajian Aktiviti Pemangkinan dan Analisis Struktur dan Spesis Permukaan bagi Sebatian Oksida Kobalt Timah." *Buletin Kimia*. 15(1&2). 45-60.

spesies Sn-O, Sn-OH dan Co<sup>2+</sup>-O. Manakala, spesies Co<sup>3+</sup>-O yang hanya dicerap pada suhu pengkalsinan 600°C bersama kehadiran spesies Co<sup>2+</sup>-O dilihat berupaya meningkatkan aktiviti pemangkinan sampel. Spesies oksida nikel tidak dapat dicerap daripada analisis ini disebabkan jisim yang digunakan adalah terlalu kecil.