

## Pertumbuhan dan Penambahbaikan Nanokomposit Ag-ZnO untuk Aktiviti Fotomangkin (Growth and Improvement of Ag-ZnO Nanocomposites for Photocatalytic Activity)

M.T.M. AYOB, H.M.K. MOHD, I. ABDUL RAHMAN, F. MOHAMED, N.M. HIDZIR & S. RADIMAN\*

### ABSTRAK

*Kami melaporkan hasil kajian terhadap nanokomposit Ag-ZnO dengan nisbah berat yang berbeza bagi Ag:ZnO (0:10, 7:10 & 25:10) yang telah disediakan melalui kaedah sonokimia. Kajian fotomangkin terhadap nanokomposit Ag-ZnO menunjukkan peningkatan kecekapan fotomangkin terhadap foto-penguraian larutan akues metilena biru berbanding nanobahan ZnO tulen di bawah penyinaran cahaya nampak. Sampel Ag-ZnO pada nisbah 7:10 menunjukkan aktiviti fotomangkin terbaik dan mencapai kadar penguraian sehingga 94% bagi tempoh masa penguraian selama 80 min, diikuti 86% bagi sampel ZnO tulen dengan menggunakan kaedah yang sama. Morfologi, struktur bahan, sifat optik dan kehabluran bagi nanokomposit Ag-ZnO juga dibincangkan menerusi data yang diperolehi melalui mikroskop elektron transmisi, spektroskopi ultralembayung-cahaya nampak dan difraktometer analisis sinar-X. Hasil kajian menunjukkan bahawa dengan penambahan zarah Ag kepada ZnO telah meningkatkan kadar serapan cahaya bagi ZnO di kawasan cahaya nampak dan meningkatkan kadar pemisahan cas foto-aruhan bagi menghasilkan rawatan air tercemar pewarna yang lebih baik.*

*Kata kunci: Ag-ZnO; foto-penguraian; metilena biru; rawatan air tercemar*

### ABSTRACT

*We report the research results of Ag-ZnO nanocomposites with different weight ratio of Ag:ZnO (0:10, 7:10 & 25:10) which were prepared by sonochemical method. The photocatalytic study of Ag-ZnO nanocomposites showed enhanced photocatalytic efficiency of methylene blue aqueous solution photodegradation compared with the pure ZnO nanoparticle under visible light irradiation. The Ag-ZnO at a ratio of 7:10 displayed the best photocatalytic activity and reached 94% degradation rate for 80 min degradation time, followed by 86% for pure ZnO by the same method. The morphological, structural, optical properties and crystallinity of the Ag-ZnO nanocomposites were also elucidated with the data obtained from transmission electron microscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and X-ray diffractometer analyses, respectively. The results showed that by adding particles of Ag to ZnO increases the absorbance of ZnO in the visible region and enhances the photoinduced charge separation rate for better wastewater treatment.*

*Keywords: Ag-ZnO; methylene blue; photodegradation; wastewater treatment*

### PENGENALAN

Kebelakangan ini, masalah pencemaran alam sekitar yang melampau kesan daripada pembuangan sisa daripada aktiviti industri telah menarik perhatian semua golongan dan pelbagai usaha telah dijalankan termasuk mengkaji kaedah penguraian sisa organik yang cekap dan berkesan. Antara bahan yang digunakan dalam proses penguraian, bahan semikonduktor dipilih kerana mempunyai keupayaan mengurai sebatian pencelup dengan cekap dan pantas melalui prosedur yang mudah serta kos yang rendah (Soltaninezhad & Aminifar 2011). Semikonduktor zink oksida, ZnO dipilih untuk fotomangkin kerana mempunyai tenaga pengikat eksiton yang besar (60 meV), takat lebur yang tinggi (1975°C) dan tenaga jurang jalur yang lebar pada suhu bilik (3.37 eV) (Alammar & Mudring 2009; Chen et al. 2009; Zhan et al. 2009). ZnO juga mempunyai ciri elektrokimia yang baik seperti tahap kestabilan kimia yang tinggi, telus optik, kos efektif dan mesra alam sekitar

(Dar et al. 2012; Li et al. 2009). Beberapa penyelidik telah melaporkan bahawa ZnO telah menunjukkan aktiviti pemangkin pada julat sinaran suria (Hong et al. 2009; Tian et al. 2012).

Bagaimanapun, terdapat kekurangan pada semikonduktor ini seperti kadar penggabungan semula bagi pasangan elektron-lohong yang cepat, yang menyebabkan berlakunya penyahaktifan proses fotomangkin (Han et al. 2012). Masalah ini boleh diatasi dengan melakukan modifikasi terhadap permukaan ZnO menggunakan logam nobile dan ini merupakan kaedah yang efektif untuk meningkatkan keupayaan fotomangkin bagi semikonduktor ZnO kerana logam ini mampu meningkatkan sifat optik dan elektrik bagi ZnO yang merupakan keperluan bagi kegiatan fotomangkin (Georgekutty et al. 2008). Pemilihan nanobahan plasmon argentum (Ag) untuk didepositkan pada permukaan ZnO bertujuan untuk meningkatkan keupayaan proses penyahidratan fotokimia (Zheng et

al. 2008). Selain itu, penambahan berat logam Ag juga memberi kesan terhadap aktiviti fotomangkin dan kadar berat yang optimum bagi logam Ag adalah berbeza, bergantung kepada kaedah penyediaan yang digunakan (Gu et al. 2009). Berdasarkan hasil kajian, aktiviti fotomangkin bagi nanokomposit Ag-ZnO dengan kandungan nisbah berat yang berbeza iaitu 0:10, 3:10, 7:10, 10:10, 13:10, 17:10, 20:10 dan 25:10 bagi nisbah Ag:ZnO telah dijalankan melalui kaedah penguraian larutan metilena biru (MB) di bawah penyinaran cahaya nampak. Hasil nisbah 7:10 bagi sampel Ag:ZnO menunjukkan aktiviti mangkin tertinggi semasa proses penguraian metilena biru. Oleh itu, pemilihan sampel bagi nisbah 0:10, 7:10 dan 25:10 dilakukan bertujuan melaporkan hasil kajian dengan berkesan.

Setakat ini, beberapa kaedah telah digunakan untuk menghasilkan nanokomposit melalui pengubahsuaian logam semikonduktor oksida bersama logam nobel seperti hidroterma (Ye et al. 2009), penyembur pirolisis (Pawinrat et al. 2009), aerosol (Basak et al. 2011), larutan gel (Racles et al. 2013), solvoterma (Zheng et al. 2007) dan ultrasonik (Dermenci et al. 2012). Antara semua kaedah tersebut, kaedah ultrasonik dipilih kerana kos kelengkapan yang rendah, hasil produk yang banyak dan cepat serta mudah dijalankan (Kalandaragh et al. 2009). Dalam proses penyediaan bahan, trietanolamina (TEA) dipilih sebagai ejen topeng semasa mensintesis Ag-ZnO bertujuan untuk mengawal saiz, bentuk dan penggumpalan antara zarah semasa proses sonikasi dijalankan (Pradhan et al. 2010). Kajian ini tertumpu kepada kesan logam Ag terhadap aktiviti fotomangkin nanobahan ZnO. Penguraian MB dianalisis melalui spektrometer ultralembayung-cahaya nampak dan kadar tindak balas dikira menerusi pengukuran serapan bahan. Kekebluran dan tenaga jurang jalur nanokomposit dianalisis melalui pembelauan sinar-X (XRD) dan spektrometer ultralembayung-cahaya nampak. Morfologi bagi setiap sampel dianalisis melalui mikroskop elektron transmisi (TEM).

## KAEDAH KAJIAN

### BAHAN

Zink nitrat heksahidrat (98%) diperoleh dari Merck, argentum nitrat ( $\geq 99.0\%$ ) dan natrium hidroksida ( $\geq 97.0\%$ ) diperoleh dari Sigma Aldrich dan metilena biru trihidrat ( $\geq 99\%$ ) diperoleh dari Mallinckrodt, digunakan untuk penilaian aktiviti fotomangkin. Kesemua bahan kimia ialah gred reagen analisis dan digunakan tanpa melalui proses penulenan lanjutan.

### SINTESIS NANOKOMPOSIT AG-ZNO

Nanobahan argentum dan nanokomposit argentum-zink oksida disediakan melalui kaedah sonokimia, 0.559 g daripada  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.3397 g daripada  $\text{AgNO}_3$  dan 0.16 g daripada NaOH dilarutkan dalam 200 mL larutan air ternyahion air (kerintangan =  $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$

oleh pengacau bermagnet pada suhu bilik selama 10 min. Trietanolamina (TEA) dimasukkan ke dalam setiap larutan sampel dengan nisbah molar 1:3 dengan lebih kandungan TEA dan proses melarut dilanjutkan selama 20 min. Untuk menghasilkan nanokomposit Ag-ZnO, julat nisbah berat bagi  $\text{AgNO}_3:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0:10-25:10) bersama larutan TEA dicampur dan dilarutkan secara berterusan selama 20 min. Larutan NaOH dimasukkan ke dalam setiap larutan sampel semasa proses sonikasi dijalankan (Misonix-400, 60 Hz) selama 60 min. Sampel kemudiannya diempar dan dicuci dengan lebih air ternyahion untuk membuang bendasing dan TEA berlebihan seterusnya dikeringkan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 24 jam di dalam relau. Kekebluran dan morfologi hasil produk dianalisis menerusi difraktometer sinar-X (Bruker) dan mikroskopi elektron transmisi (Hitachi H-7100). Tenaga jurang jalur bagi hasil produk dianalisis menggunakan spektroskopi ultralembayung-cahaya nampak (Perkin-Elmer Lambda 35) dan digunakan juga untuk memantau penyerapan larutan metilena biru (MB).

### PENYEDIAAN AKTIVITI FOTOMANGKIN

Aktiviti fotomangkin dijalankan dengan mencampur dan melarutkan 0.2 g fotomangkin (pelbagai nisbah berat nanokomposit Ag-ZnO) bersama dengan 5 ppm larutan MB selama 10 min dalam bilik gelap. Kemudian, sampel tersebut disinarkan dengan 200 W lampu merkuri yang diletakkan 10 cm di atas kelalang kon dan dikacau selama 80 min. Parameter suhu dikawal semasa proses penyinaran dijalankan iaitu pada  $303 \pm 5 \text{ K}$ , menggunakan pengawal termostatik rendaman air. Sebelum proses penyinaran dilakukan, 5 mL larutan sampel dikeluarkan untuk analisis penyerapan. Penguraian larutan MB ditentukan dengan menganalisis sampel di bawah penyinaran lampu yang dilakukan secara konsisten pada setiap sela masa 20 min. Setiap 5 mL daripada larutan sampel diemparkan pada kelajuan 4000 ppm selama 10 min bagi memisahkan fotomangkin daripada larutan MB supaya dapat menentukan baki kepekatan MB pada jalur gelombang 665 nm (puncak dominan) dengan menggunakan spektrofotometer ultralembayung-cahaya nampak. Prosedur penentuan aktiviti fotomangkin dijalankan berulang kali bagi kesemua sampel nisbah nanokomposit Ag-ZnO (0:10, 7:10 & 25:10).

### HASIL DAN PERBINCANGAN

#### KEHABLURAN

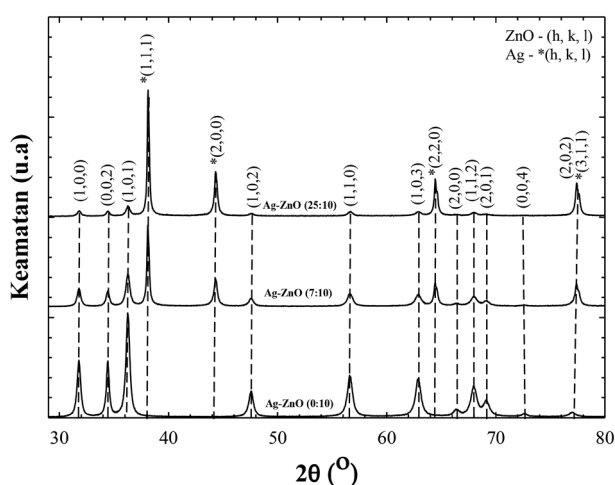
Corak pembelauan sinar-X (XRD) bagi nanokomposit Ag-ZnO dengan nisbah berat yang berbeza ditunjukkan pada Rajah 1. Siri susunan puncak pembelauan memberi gambaran struktur wurzit heksagon bagi sampel ZnO (JCPDS No. 36-1451) dengan parameter kekisi:  $a = 0.3250 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5207 \text{ nm}$  dan kumpulan ruang: P63mc, manakala logam Ag menunjukkan struktur kubus berdasarkan JCPDS No. 1-87-717 dengan parameter kekisi:  $a = 4.0857 \text{ nm}$  dan kumpulan ruang: fm-3m. Tiada puncak belauan

bagi bendasing diperhatikan dalam corak pembelauan, menunjukkan bahawa semua bahan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{AgNO}_3$  terurai sepenuhnya menjadi Ag-ZnO. Corak nanokomposit Ag-ZnO menyerupai gabungan corak bagi logam Ag dan ZnO, menunjukkan logam Ag melekat dan meliputi permukaan nanobahan ZnO. Terdapat penambahan tiga puncak (h,k,l) pada spektrum nanokomposit Ag-ZnO (7:10 & 25:10) iaitu (1,1,1), (2,0,0) dan (2,2,0) berpunca daripada fasa struktur kristal bagi nanobahan Ag dan pembentukan Ag sebagai fasa kedua kluster. Selain itu, penambahan kepekatan bagi nanobahan Ag juga meningkatkan puncak keamatan bagi nanobahan Ag secara berkadaran terus disebabkan oleh penambahan unsur Ag pada permukaan ZnO. Tambahan pula, penambahan kepekatan Ag juga menyebabkan nilai keamatan puncak ZnO menurun disebabkan oleh penggantian separa ion  $\text{Ag}^+$  pada kekisi ZnO selain meningkatkan parameter kekisi  $a$  dan  $c$  (Karunakaran et al. 2011) kerana perbezaan saiz ionik antara ion  $\text{Ag}^+$  (0.126 nm) dan ion  $\text{Zn}^{2+}$  (0.074 nm). Pada nilai nisbah Ag:ZnO (7:10), penggantian tidak menyebabkan sebarang kenaikan pada parameter kekisi dan perubahan morfologi kerana hanya peratusan kecil nanobahan Ag dimasukkan dalam larutan uji kaji kerana selain penggantian separa ion  $\text{Ag}^+$  pada kekisi ZnO, kesan cas permukaan antara nanobahan Ag dan ZnO juga merupakan faktor utama pembentukan nanokomposit Ag-ZnO (Henrich & Cox 1994). Walau bagaimanapun, puncak belauan bagi setiap sampel masih sejajar dengan fasa Ag-ZnO, menunjukkan bahawa penopengan TEA dan proses sonikasi tidak mengubah struktur habluran sampel. Penemuan ini menunjukkan bahawa nanokomposit Ag-ZnO sangat stabil dan sesuai digunakan untuk aplikasi fotomangkkin.

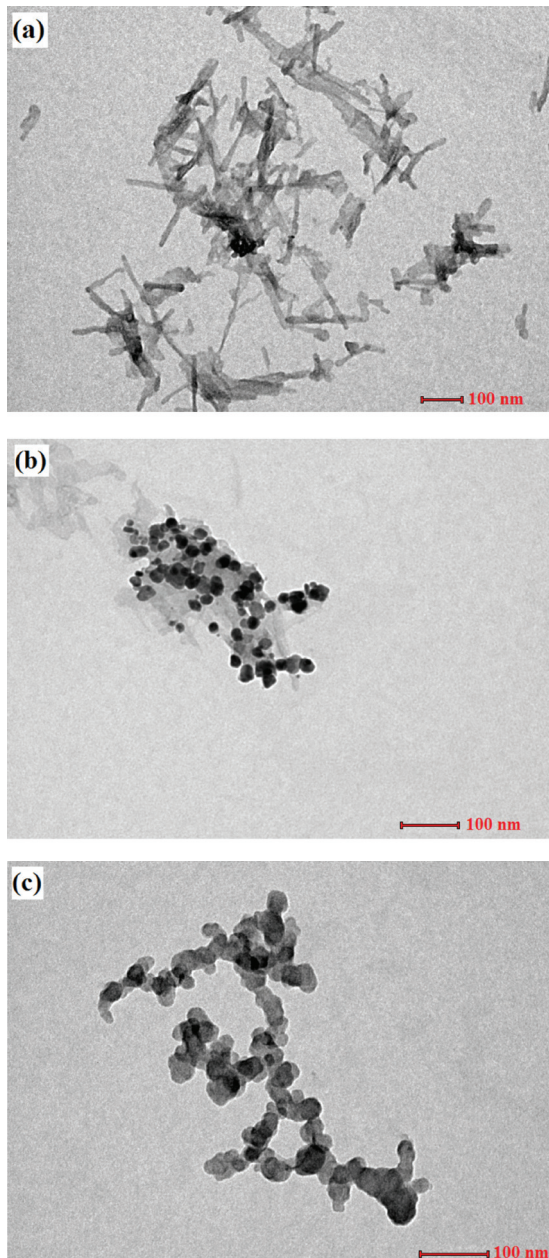
#### MORFOLOGI

Mikrograf nanokomposit Ag-ZnO diperoleh melalui analisis mikroskop elektron transmisi yang ditunjukkan dalam Rajah 2. Rajah 2(a) menunjukkan morfologi

seperti-emping bagi Ag-ZnO pada nisbah berat Ag:ZnO (0:10) dengan diameter saiz berukuran  $30 \times 150$  nm (lebar  $\times$  panjang), tergumpal membentuk struktur kluster yang berbeza saiz dan dapat dilihat menerusi mikrograf. Proses pendopan nanobahan Ag ke atas ZnO menyebabkan perubahan morfologi ZnO seperti-emping kepada nanokomposit Ag-ZnO sfera. Nanokomposit ini berinteraksi antara satu sama lain disebabkan oleh pengstrukturkan bahan atau kesan tenaga penghidratan antara dua zarah ini akibat daripada pengurangan tolakan sterik antara zarah, menyebabkan penyingkiran trietanolamina dalam larutan (Min et al. 2008). Penggumpalan juga berlaku disebabkan oleh luas permukaan yang besar dan tenaga permukaan yang tinggi, paling ketara semasa proses sonikasi. Imej bagi sampel Ag-ZnO dalam Rajah 2(b) menunjukkan struktur komposit terdiri daripada logam Ag berbentuk sfera yang melekat pada permukaan nanobahan ZnO secara berterusan selari dengan penambahan nisbah logam Ag sehingga lapisan monoatomik Ag menutupi teras ZnO, membentuk struktur sfera berantai seperti dalam Rajah 2(c) bagi sampel bernisbah 25:10. Transformasi pembentukan ini didorong oleh kecenderungan untuk meminimumkan jumlah atom ZnO pada permukaannya (Baletto et al. 2004). Penampilan zarah Ag (gelap) agak berbeza berbanding dengan zarah ZnO, dengan penambahan nisbah Ag menyebabkan bahagian yang gelap turut meningkat secara seragam. Selain itu, penambahan logam Ag ke dalam larutan ZnO menghasilkan terikan struktur yang kuat pada zarah ZnO, menyebabkan wujudnya tindanan antara logam Ag pada permukaan ZnO serta berlakunya pertukaran antara atom Ag dengan atom ZnO pada teras nanokomposit, seterusnya menjejaskan sifat optik, fizikal dan kimia bagi Ag-ZnO (Ding & Wang 2009). Perihal tersebut selari dengan hasil simulasi pertumbuhan, dengan teras nanokomposit (ZnO) mengubah strukturnya bagi meminimumkan jumlah atom ZnO pada permukaan seterusnya transformasi morfologi berlaku pada nanostruktur ZnO dengan nanobahan Ag menyalut permukaan nano-emping ZnO menyebabkan



RAJAH 1. Corak difraktometer sinar-X bagi nanokomposit Ag-ZnO nanocomposites bagi nisbah berat 0:10, 7:10 dan 25:10



RAJAH 2. Mikrograf mikroskopi elektron transmisi nanokomposit Ag-ZnO bagi nisbah berat (a) 0:10, (b) 7:10 dan (c) 25:10 (skala bar: 100 nm)

berlakunya penggumpalan nanobahan. Oleh itu dapat disimpulkan bahawa morfologi Ag-ZnO pada nisbah 25:10 dihasilkan menerusi pengubahsuaian nanostruktur ZnO oleh logam Ag. Selain itu, purata saiz nanokomposit berkurang dengan penambahan jumlah kepekatan nanobahan Ag, menandakan bahawa kluster Ag bertindak sebagai tapak penukleusan bagi hablur-hablur ZnO. Tambahan lagi, keluasan permukaan zarah atau perubahan saiz nanobahan memainkan peranan penting dalam tindak balas fotomangkin dengan menghasilkan tempat tindak balas aktif semasa proses fotomangkin (Dodd et al. 2006). Tambahan lagi, pengurangan saiz zarah akan meningkatkan kadar pemindahan cas antara permukaan

dengan peningkatan bahagian permukaan aktif dengan cas pembawa yang dihasilkan melalui tindak balas foto mampu bertindak balas dengan molekul terserap dan menghasilkan radikal hidroksil dan superoksida selain meningkatkan kadar penggabungan semula permukaan dalam larutan uji kaji. Beberapa kajian telah membuktikan bahawa dengan penambahan bilangan atom pada permukaan akan menyebabkan ketumpatan elektron berubah serta mengubah tenaga pengionan bagi fotomangkin. Maka, kadar tindak balas fotomangkin boleh dipertingkatkan dengan menggabungkan beberapa zarah membentuk bahan komposit seterusnya meningkatkan kadar pemindahan elektron bagi hasil produk (Zhu et al. 2013).

#### SPEKTROSKOPI

Analisis spektrum ultralembayung-cahaya nampak dijalankan pada suhu bilik untuk mengkaji sifat optik bagi nanokomposit Ag-ZnO dan keputusan spektrum dilaporkan dalam Rajah 3. Spektrum penyerapan bagi setiap sampel yang dihasilkan melalui penyinaran ultrasonik ditunjukkan pada Rajah 3(a). Puncak serapan yang lebar bagi nanokomposit Ag-ZnO terletak pada julat panjang gelombang 300-600 nm, merangkumi panjang gelombang ultralembayung dan cahaya nampak. Terdapat dua puncak penyerapan pada spektrum nanokomposit Ag-ZnO, yang boleh dikelaskan kepada ciri penyerapan bagi komponen Ag dan ZnO dan menunjukkan bahawa sampel Ag-ZnO merupakan bahan komposit yang terhasil daripada gabungan Ag dan ZnO. Keamatan puncak serapan bagi ZnO lebih tinggi berbanding logam Ag pada nisbah berat 0:10 dan 7:10 bagi Ag:ZnO, mengesahkan bahawa unsur ZnO melebihi Ag dan sebaliknya berlaku pada nisbah 25:10. Cahaya dapat diserap pada jumlah yang kecil pada rantau cahaya nampak iaitu pada jarak gelombang melebihi 450 nm bagi sampel Ag-ZnO pada nisbah 0:10. Walau bagaimanapun, selepas penambahan logam Ag pada permukaan ZnO pada skala nisbah yang lebih tinggi, dengan nilai 70 dan 250 % bt logam Ag kepada ZnO ditambah semasa proses penyediaan sampel, puncak serapan bagi nanokomposit Ag-ZnO muncul pada rantau cahaya nampak dan boleh dilihat menerusi spektrum penyerapan pada Rajah 3(a). Keamatan serapan meningkat pada bahagian panjang gelombang tinggi menggambarkan peranan nanobahan Ag pada ZnO. Dengan penambahan jumlah nanobahan Ag ke dalam larutan ZnO, zarah berlogam ini lebih cenderung membentuk komposit dengan ZnO menerusi ikatan logam seterusnya menghasilkan puncak plasmon resonan pada spektrum ultralembayung-nampak. Selain itu, anjakan puncak serapan menunjukkan berlakunya perubahan pada jurang tenaga jalur bagi nanobahan ZnO (Mithal et al. 2014). Perbezaan penyerapan optik yang ketara bagi setiap nisbah berat Ag:ZnO menunjukkan bahawa sampel Ag-ZnO pada nisbah 7:10 dan 25:10 menyerap lebih banyak cahaya nampak berbanding nanobahan ZnO tulen (0:10) dan boleh digunakan sebagai fotomangkin yang cekap di bawah penyinaran cahaya nampak. Peningkatan kadar penyerapan

optik bagi nisbah 7:10 dan 25:10 bagi nanokomposit Ag-ZnO adalah disebabkan oleh perhubungan matrik yang terbentuk pada nanobahan Ag dan ZnO bagi nisbah tersebut dan wujud resonans plasmon pada permukaan nanokomposit Ag-ZnO berbanding nanobahan ZnO tulen (nisbah 0:10) (Jingjing et al. 2015).

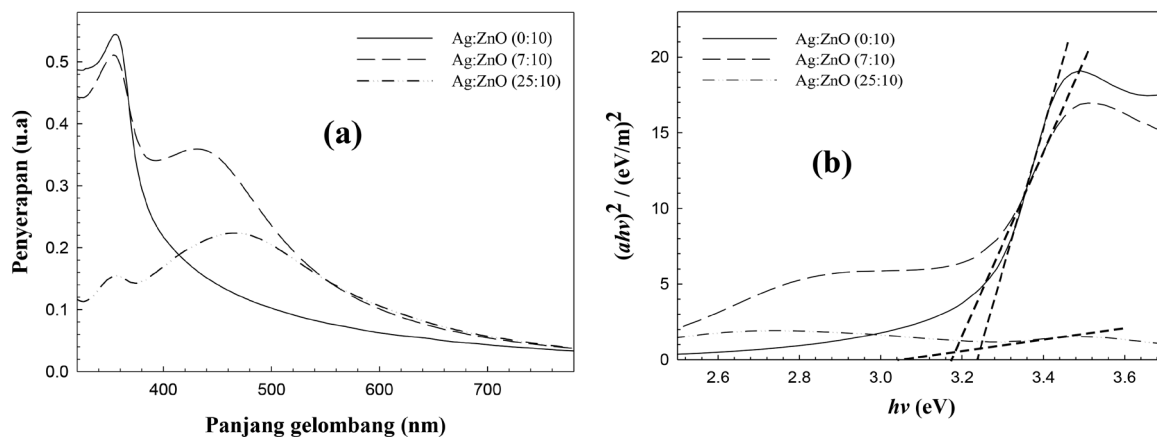
Tenaga jurang jalur ( $E_g$ ) bagi setiap sampel boleh diperoleh menerusi spektrum data keserapan optik dengan memplot graf  $(\alpha h\nu)^2$  melawan  $h\nu$ . Keputusan dalam Rajah 3(b) menunjukkan nilai  $E_g$  bagi nisbah 0:10, 7:10 dan 25:10 masing-masing adalah 3.23, 3.14 dan 2.84 eV, lebih rendah berbanding nilai tenaga jurang jalur bagi ZnO pukal (3.37 eV) dan nilai tersebut berkurang selari dengan penambahan jumlah kepekatan nanobahan Ag disebabkan oleh nanobahan Ag merupakan logam yang dikategorikan sebagai logam penerima (Debanath & Karmakar 2013). Selain itu, pengurangan tenaga jurang jalur bagi nanobahan ZnO juga berkait dengan kehadiran kekonduksian jenis-p pada Ag-dop nanobahan ZnO. Pendopan Ag pada ZnO menghasilkan jalur bendasing pada jurang jalur tenaga ZnO, disebabkan pembentukan karakter jenis-p dalam nanobahan ZnO. Selain itu, puncak penyerapan dan nilai tenaga jurang jalur bagi nanobahan ZnO bergantung kepada saiz, bentuk dan zarah dopan. Dengan kehadiran kekosongan oksigen, elektron menguja dari jalur valensi ke jalur konduksi seterusnya membentuk kekosongan oksigen, mengakibatkan pengurangan tenaga jurang jalur (Lany & Zunger 2008; Zheng et al. 2007). Tambahan pula, elektron pada jalur konduksi yang diujakan daripada jalur valensi akan melalui aras Fermi bagi kluster Ag. Pemindahan elektron berlaku secara berterusan sehingga keseluruhan aras Fermi bagi Ag dan nilai jalur konduksi bagi ZnO menjadi sama. Oleh itu, penambahan kepekatan Ag meningkatkan bilangan kekosongan oksigen seterusnya mengurangkan nilai tenaga jurang jalur bagi nanobahan ZnO. Selain itu, perbezaan cas antara  $Ag^+$  dan  $Zn^{2+}$  juga menyumbang kepada pengurangan tenaga jurang jalur (Henrich & Cox 1994).

Dalam kajian ini, kadar nisbah berat yang optimum bagi logam Ag menempel pada permukaan nanobahan ZnO adalah 7:10. Ini kerana pengurangan keamatan pada penyerapan optik dapat diperhatikan pada sampel yang mengandungi kadar nisbah berat logam Ag yang melebihi nisbah 7:10. Kesan tersebut berpunca daripada perubahan struktur pada nanobahan ZnO kesan daripada penempelan dan pertukaran ion-ion Ag dengan ZnO pada struktur ZnO. Tambahan lagi, penambahan logam Ag juga menyebabkan pengurangan tenaga jurang jalur kesan daripada anjakan merah pada penyerapan optik pada nanokomposit Ag-ZnO (Jin et al. 2011).

#### AKTIVITI FOTOMANGKIN

Untuk menyingkirkan bahan pencelup organik daripada air tercemar secara ekonomi, kadar nisbah berat bagi Ag:ZnO yang optimum diperlukan untuk proses penguraian pencelup secara cekap dan berkesan. Larutan MB digunakan sebagai bahan penguji organik serta penunjuk aras kepada aktiviti fotomangkin bagi setiap sampel. Chiu et al. (2010) menjalankan uji kaji terhadap foto-uraian MB tanpa memasukkan bahan fotomangkin ke dalam larutan MB untuk mengkaji latar belakang proses penguraian larutan MB. Tiada pengurangan kepekatan bagi larutan MB dilaporkan walaupun telah disinarkan selama 6 jam. Oleh itu, campuran bahan fotomangkin diperlukan bagi mewujudkan sejumlah unsur elektrofilik yang diperlukan dalam larutan uji kaji bagi tujuan proses penguraian MB. Satu lagi kajian terhadap latar belakang larutan MB dijalankan oleh Ullah dan Dutta (2008) yang meletakkan sampel-sampelnya di kawasan gelap melebihi 6 jam dan tiada perubahan kepekatan bagi larutan MB dilaporkan.

Oleh itu, faktor utama berlakunya penguraian MB disebabkan oleh aktiviti fotomangkin bahan Ag-ZnO. Untuk menganalisis aktiviti fotomangkin nanokomposit Ag-ZnO, kadar penguraian MB dikaji menerusi pengurangan kepekatan larutan MB yang disinari di bawah sinaran cahaya nampak. Rajah 4 menunjukkan penurunan kadar kepekatan larutan MB kesan daripada

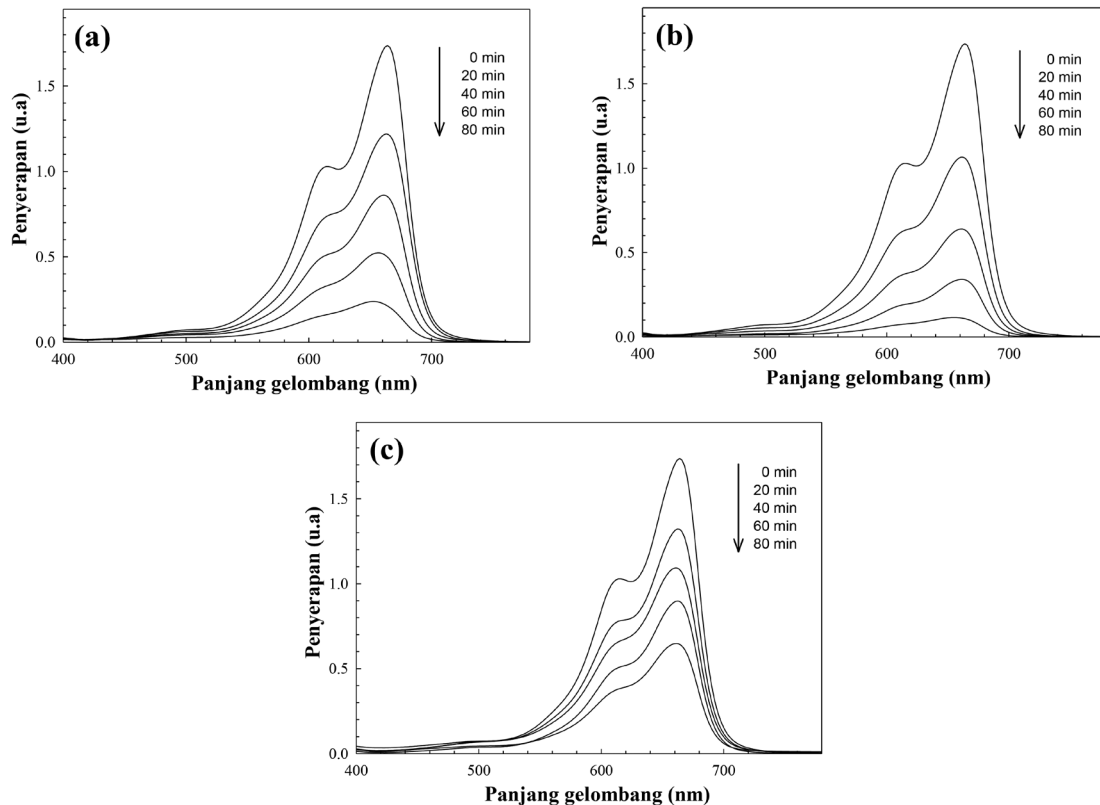


RAJAH 3. Spektrum ultraviolet-cahaya nampak bagi (a) penyerapan larutan sampel dan (b) lengkung  $(\alpha h\nu)^2$  melawan  $h\nu$  bagi nanokomposit Ag-ZnO

aktiviti foto-uraian bagi sampel nisbah 0:10 (Rajah 4(a)), 7:10 (Rajah 4(b)) dan 25:10 (Rajah 4(c)) selepas disinari menerusi sinaran cahaya nampak selama 80 min. Pada setiap sela masa 20 min, 5 mL larutan MB diempar dan dianalisis puncak penyerapannya pada panjang gelombang 520-700 nm dan 665 nm bagi menentukan tahap kepekatan larutan MB menerusi spektroskopi ultralembayung-cahaya nampak. Keamatan puncak serapan bagi larutan MB pada panjang gelombang 665 nm berkurang secara beransur-ansur berkadar dengan tempoh masa penyinaran, kesan daripada pemecahan sistem berkonjugat pada rantai MB. Pemerhatian ini dapat diperjelaskan menerusi tindak balas yang berlaku pada tapak aktif fotomangkin dan penembusan cahaya nampak ke dalam sistem larutan (Panizz et al. 2007). Tambahan lagi, melalui pengurangan kepekatan dan warna biru bagi larutan MB dapat disimpulkan bahawa sebahagian daripada kumpulan metil atau metilamina telah diuraikan melalui proses pengenyahmetilan dan penghidroksilan (Daneshvar et al. 2004). Dalam kajian ini, peningkatan aktiviti fotomangkin bagi nanokomposit Ag-ZnO berpunca daripada peningkatan keupayaan penyerapan cahaya dan kadar pemisahan cas foto-aruhan. Rajah 5 dan 6 menunjukkan graf pseudo-urutan pertama bagi setiap fotomangkin untuk menjelaskan data analisis proses foto-uraian dengan lebih baik.

Rajah 5 menunjukkan perbandingan kecekapan antara kesemua sampel nisbah berat Ag:ZnO berkadar dengan tempoh masa penyinaran. Untuk mengkaji keberkesanan

aktiviti fotomangkin bagi setiap fotomangkin, perbandingan hasil bagi proses foto-uraian larutan MB dijalankan antara kesemua nisbah berat Ag:ZnO. Berpandukan garisan lengkung pengurangan graf, susutan berlaku sebanyak 86% bagi nisbah 0:10 dan 94% susutan bagi nisbah 7:10 dari garisan penyerapan maksimum selepas penyinaran dengan cahaya nampak selama 80 min. Ini jelas terbukti bahawa sampel Ag-ZnO pada nisbah berat 7:10 (Ag:ZnO) menunjukkan aktiviti fotomangkin yang lebih baik berbanding pada nisbah 0:10. Sampel Ag-ZnO dengan nisbah 25:10 hanya menyusut sebanyak 63% bagi larutan MB untuk tempoh yang sama. Ini menunjukkan sampel Ag-ZnO pada nisbah 0:10 menguraikan larutan MB lebih cepat berbanding sampel pada nisbah 25:10. Selain itu, penguraian larutan MB sebanyak 50% dapat dilihat pada sampel nisbah 0:10 di bawah penyinaran cahaya nampak selama 40 min dan sampel nisbah 25:10 memerlukan masa selama 60 min untuk mengurai MB pada kadar yang sama seperti yang ditunjukkan pada Rajah 4(a) dan 4(c). Penguraian larutan MB paling rendah pada nisbah 25:10 berpunca daripada perubahan pada kadar penyerapan bahan disebabkan oleh pengkapsulan logam Ag pada keseluruhan permukaan nanobahan ZnO, menyebabkan proses penggabungan semula pasangan elektron-lubang menjadi lebih cepat (Chen et al. 2008). Tambahan lagi, pembelahan aras tenaga yang berlaku pada sistem kuantum turut berlaku disebabkan oleh medan dwikutub terhasil daripada unsur plasmon Ag. Kadar penyerapan yang

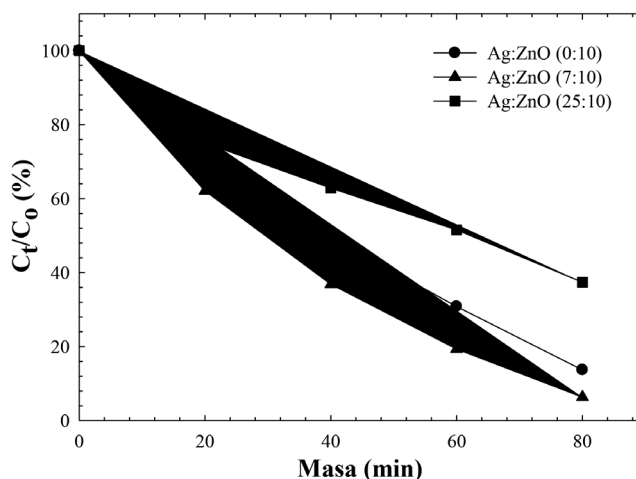


RAJAH 4. Aktiviti penguraian kepekatan larutan metilena biru bagi nanokomposit Ag-ZnO dengan nisbah berat (a) 0:10, (b) 7:10 dan (c) 25:10

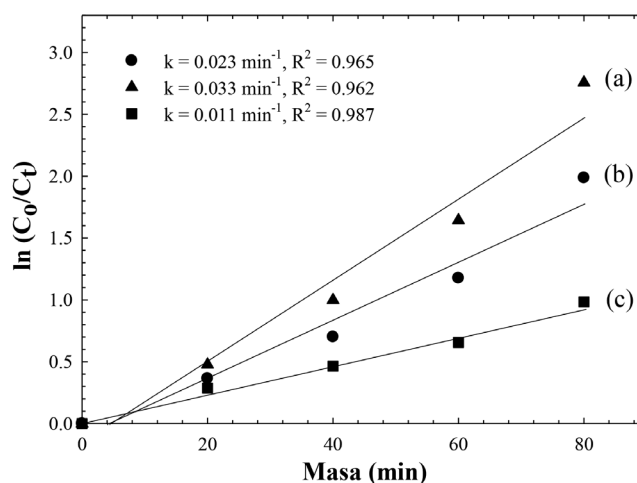
berbeza pada permukaan fotomangkkin juga merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kadar tindak balas fotomangkkin (Anandan et al. 2007; Kuo et al. 2007). Bagi nanokomposit Ag-ZnO dengan nisbah 7:10, julat fotorespon dilanjutkan dan lebih banyak tenaga cahaya boleh diperangkap berbanding nanobahan ZnO tulen di bawah penyinaran cahaya nampak.

Untuk menganalisis kadar tindak balas dengan lebih terperinci, pengurangan kadar kepekatan metilena biru diplot semula melalui graf  $\ln(C_0/C_t)$  melawan masa seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 6. Kesemua tindak balas fotomangkkin menghampiri tindak balas pseudo-urutan pertama dengan nilai R-kuasa dua iaitu 0.965, 0.962 dan 0.987 masing-masing bagi sampel Ag:ZnO dengan nisbah berat 0:10, 7:10 dan 25:10. Pada sampel nisbah 0:10, nilai-k bagi pemalar kadar tindak balas ialah  $0.023 \text{ min}^{-1}$  (Rajah 6(b)) seterusnya bertambah kepada  $0.033 \text{ min}^{-1}$  (Rajah 6(a)) bagi sampel nisbah 7:10 dan berkurang

kepada  $0.011 \text{ min}^{-1}$  (Rajah 6(c)) bagi sampel nisbah 25:10 dengan mengira nilai melalui kecerunan garisan graf. Sampel yang mempunyai pemalar kadar tindak balas tertinggi dalam kajian ini amat sesuai digunakan untuk proses penguraian dengan membentuk suspensi bebas dalam larutan MB, dengan bahagian permukaan yang terdedah kepada sinaran cahaya lebih tinggi untuk proses pemindahan elektron, seterusnya meningkatkan kadar pemindahan elektron antara permukaan nanokomposit Ag-ZnO dan molekul metilena biru. Sebaliknya berlaku apabila terdapat lebih logam Ag yang meliputi permukaan aktif ZnO dan menghalang sinaran cahaya bertindak balas dengan elektron menyebabkan tahap kecekapan bagi fotomangkkin Ag-ZnO menurun. Pengurangan nilai pemalar kadar tindak balas bagi nanokomposit Ag-ZnO pada nisbah 25:10 berpunca daripada penurunan kadar kecekapan bagi serapan dalam larutan MB disebabkan oleh penggabungan semula pasangan elektron-lohong dengan



RAJAH 5. umlah relatif bagi metilena biru terurai melawan masa bagi nanokomposit Ag-ZnO dengan nisbah berat 0:10, 7:10 dan 25:10



RAJAH 6. Kepekatan metilena biru diplot menerusi graf  $\ln(C_0/C_t)$  melawan masa bagi nanokomposit Ag-ZnO dengan nisbah berat (a) 7:10, (b) 0:10 dan (c) 25:10

cepat, menyebabkan proses pemindahan elektron menurun berbanding nisbah 7:10 bagi sampel nanokomposit Ag-ZnO (Li et al. 2014). Lantaran itu, amaun yang optimum bagi logam Ag diperlukan untuk meliputi permukaan nanobahan ZnO bagi memberikan kesan terbaik kepada kadar tindak balas dalam larutan uji kaji.

#### KESIMPULAN

Nanokomposit Ag-ZnO dengan beberapa nisbah berat yang berbeza telah berjaya dihasilkan menerusi kaedah sonokimia. Morfologi nanokomposit Ag-ZnO berubah seiring dengan penambahan nisbah logam Ag, daripada morfologi empingan kepada morfologi sfera. Struktur nanokomposit Ag-ZnO dalam spektrum difraktometer sinar-X menyerupai gabungan corak yang dipamerkan dalam spektrum Ag dan ZnO, manakala puncak intensiti bagi setiap spektrum menunjukkan nilai nisbah campuran bagi logam Ag dan nanobahan ZnO. Berdasarkan analisis ultralembayung-cahaya nampak, nilai tenaga jurang jalur ( $E_g$ ) bagi nisbah Ag:ZnO (0:10, 7:10 dan 25:10) masing-masing ialah 3.23, 3.14 dan 2.84 eV. Penguraian larutan MB paling tinggi telah dicapai dengan menggunakan nanokomposit Ag-ZnO dengan penambahan logam Ag sebanyak 70 % bt. dengan penurunan kepekatan larutan MB secara signifikan sebanyak 94% kesan daripada penyinaran cahaya nampak selama 80 min. Fotomangkin Ag-ZnO dengan nisbah Ag-ZnO yang optimum telah ditemui dalam kajian ini dan merupakan calon yang berpotensi bagi merawat air sisa dari industri menerusi proses penguraian bahan pencemaran organik di bawah penyinaran cahaya nampak.

#### PENGHARGAAN

Pengarang ingin mengucapkan jutaan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia atas pembiayaan kajian ini melalui geran DLP-2013-037 dan UKM-DIP-2012-32.

#### RUJUKAN

- Alammar, T. & Mudring, A.V. 2009. Facile ultrasound-assisted synthesis of ZnO nanorods in an ionic liquid. *Material Letter* 63(9-10): 732-735.
- Anandan, S., Vinu, A., Sheeja Lovely, K.L.P., Gokulakrishnan, N., Srinivasu, P., Mori, T., Murugesan, V., Sivamurugan, V. & Ariga, K. 2007. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266(1-2): 149-157.
- Baletto, F., Mottet, C., Rapallo, A., Rossi, G. & Ferrando, R. 2004. Growth and energetic stability of AgNi core-shell clusters. *Surface Science* 566(1): 192-196.
- Basak, S., Tiwari, V., Fan, J., Achilefu, S., Sethi, V. & Biswas, P. 2011. Single step aerosol synthesis of nanocomposites by aerosol routes:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and their functionalization. *Journal of Material Research* 26(10): 1225-1233.
- Chen, T., Zheng, Y., Lin, J.M. & Chen, G. 2008. Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization ion-trap mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 19(7): 997-1003.
- Chen, Y.W., Qiao, Q., Liu, Y.C. & Yang, G.L. 2009. Size-controlled synthesis and optical properties of small-sized ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* 113(18): 7497-7502.
- Chiu, W.S., Khiew, P.S., Cloke, M., Isa, D., Tan, T.K., Radiman, S., Abd. Shukor, R., Abd. Hamid, M.A., Huang, N.M., Lim, H.N. & Chia, C.H. 2010. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 158(2): 345-352.
- Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A.R. 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 162(2-3): 317-322.
- Dar, G.N., Umar, A., Zaidi, S.A., Baskoutas, S., Hwang, S.W., Abaker, M., Al-Hajry, A. & Al-Sayari, S.A. 2012. Ultra-high sensitive ammonia chemical sensor based on ZnO nanopencils. *Talanta* 89(1): 155-161.
- Debanath, M.K. & Karmakar, S. 2013. Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. *Materials Letters* 111(1): 116-119.
- Dermenci, K.B., Ebin, B. & Gürmen, S. 2012. Production of spherical Ag/ZnO nanocomposite particles for photocatalytic applications. *World Academy of Science & Technology* 67(1): 682-684.
- Ding, Y. & Wang, Z.L. 2009. Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires. *Micron* 40(3): 335-342.
- Dodd, A.C., McKinley, A.J., Saunders, M. & Tsuzuki, T. 2006. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research* 8(1): 43-51.
- Georgekutty, R., Seery, M.K. & Pillai, S.C. 2008. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(35): 13563-13570.
- Gu, C.D., Cheng, C., Huang, H.Y., Wong, T.L., Wang, N. & Zhang, T.Y. 2009. Growth and photocatalytic activity of dendrite-like ZnO@Ag heterostructure nanocrystals. *Crystal Growth & Design* 9(7): 3278-3285.
- Han, Z., Liao, L., Wu, Y., Pan, H., Shen, S. & Chen, J. 2012. Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures. *Journal of Hazardous Materials* 6(217): 100-106.
- Henrich, V.E. & Cox, P.A. 1994. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge: University Press.
- Hong, R.Y., Li, J.H., Chen, L.L., Liu, D.Q., Li, H.Z., Zheng, Y. & Ding, J. 2009. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology* 189(3): 426-432.
- Jin, Y., Cui, Q., Wang, K., Hao, J., Wang, Q. & Zhang, J. 2011. Investigation of photoluminescence in undoped and Ag-doped ZnO flowerlike nanocrystals. *Journal of Applied Physics* 109(5): 53521-53525.
- Jingjing, W., Nicolas, S., Pierre-Antoine, A. & Marie-Paule, P. 2015. Surface plasmon resonance properties of silver nanocrystals differing in size and coating agent ordered in 3D supracrystals. *Chemistry of Materials* 27(16): 5614-5621.
- Kalandaragh, Y.A., Khodayari, A. & Behboudnia, M. 2009. Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor



- nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing* 12(4-5): 142-145.
- Karunakaran, C., Rajeswari, V. & Gomathisankar, P. 2011. Combustion synthesis of ZnO and Ag-doped ZnO and their bactericidal and photocatalytic activities. *Superlattices and Microstructures* 50(3): 234-241.
- Kuo, T.J., Lin, C.N., Kuo, C.L. & Huang, M.H. 2007. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts. *Chemistry of Materials* 19(21): 5143-5147.
- Lany, S. & Zunger, A. 2008. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs. *Physical Review B: Condensed Matter* 78(23): 2351041-2351066.
- Li, L., Salvador, P.A. & Rohrer, G.S. 2014. Photocatalysts with internal electric fields. *Nanoscale* 6(1): 24-42.
- Li, L., Wang, W., Liu, H., Liu, X., Song, Q. & Ren, S. 2009. First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C* 113(19): 8460-8464.
- Min, Y., Akbulut, M., Kristiansen, K., Golan, Y. & Israelachivili, J. 2008. Role of interparticle and external forces on the assembly and properties of nanoparticle materials. *Nature Materials* 7(7): 527-538.
- Panizz, M., Barbucci, A., Ricotti, R. & Cerisola, G. 2007. Electrochemical degradation of methylene blue. *Separation and Purification Technology* 54(3): 382-387.
- Pawinrat, P., Mekasuwandumrong, O. & Panpranot, J. 2009. Synthesis of Au-ZnO and Pt-ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes. *Catalysis Communications* 10(10): 1380-1385.
- Pradhan, M., Sarkar, S., Sinha, A.K., Basu, M. & Pal, T. 2010. High yield synthesis of 1D Rh nanostructure from surfactant mediated reductive pathway and their shape transformation. *The Journal of Physical Chemistry C* 114(39): 16129-16142.
- Racles, C., Nistor, A. & Cazacu, M. 2013. A silica-silver nanocomposite obtained by sol-gel method in the presence of silver nanoparticles. *Central European Journal of Chemistry* 11(10): 1689-1698.
- Soltaninezhad, M. & Aminifar, A. 2011. Study nanostructures of semiconductor zinc oxide (ZnO) as a photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *International Journal of Nano Dimension* 2(2): 137-145.
- Tian, C., Zhang, Q., Wu, A., Jiang, M., Liang, Z., Jiang, B. & Fu, H. 2012. Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation. *Chemical Communications* 48(23): 2858-2860.
- Ullah, R. & Dutta, J. 2008. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 156(1-3): 194-200.
- Ye, X.Y., Zhou, Y.M., Sun, Y.Q., Chen, J. & Wang, Z.Q. 2009. Preparation and characterization of Ag/ZnO composites via a simple hydrothermal route. *Journal of Nano Research* 11(5): 1159-1166.
- Zhan, Z., Chen, D., Lv, P., Liu, D., Yan, F., Chen, X. & Huang, F. 2009. Subsolidus phase relations in the system ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* 475(1-2): 122-125.
- Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K. & Zhu, J. 2008. Photocatalytic activity of Ag/ZnO heterostructure nanocatalyst: correlation between structure and property. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(29): 10773-10777.
- Zheng, Y.H., Zheng, L.R., Zhan, Y.Y., Lin, X.Y., Zheng, Q. & Wei, K.M. 2007. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization and photocatalysis. *Inorganic Chemistry* 46(17): 6980-6986.
- Zhu, L., Zhang, J., Chen, Z., Liu, K. & Gao, H. 2013. Effect of Cu<sub>2</sub>O morphology on photocatalytic hydrogen generation and chemical stability of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13(7): 5104-5108.
- M.T.M Ayob, H.M.K. Mohd, I. Abdul Rahman, F. Mohamed, N.M. Hidzir & S. Radiman  
Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia
- Abdul Rahman, F. Mohamed, N.M. Hidzir & S. Radiman\*  
Pusat Penyelidikan Teknologi Nuklear  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: shahidan@ukm.edu.my

Diserahkan: 20 April 2015

Diterima: 26 November 2015