Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al - Qadisiyah
College of Education /Chemistry Department

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of MWCNTs/M–ZnO Nanocomposites

A Thesis
Submitted to the College of Education University of Al-Qadisiyah in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctorate Philosophy in Chemistry/Physical Chemistry

By

Batool Saleh Hussein

B.Sc.in Chemistry(University of Al–Qadisiyah,2003) M.Sc. in Chemistry(University of Al – Qadisiyah,2012)

Supervised by

Prof. Dr. Hassan Abbas Habeeb

1439 A.H **2018 A.D**

Supervisor's Certification

I certify that this thesis entitled ***"Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of MWCNTs/M-ZnO Nanocomposites"*** was prepared by **(Batool Saleh Hussein)** under my supervision at the Department of Chemistry, College of Education, University of Al-Qadisiyah, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry, and this work is never published anywhere.

Name: Dr. Hassan Abbas Habeeb

Scientific degree: Professor

Address: College of Education / University of Al-Qadisiyah

Date: 14/11/2017

In the view of the available recommendation, I forward this thesis for debate by the Examination Committee.

Signature:

Name: Dr. Layth Samir Jasim

Head of Chemistry Department

Scientific degree: Assistance Professor

Address: College of Education / University of Al-Qadisiyah

Date:

The Rectified Linguistic Declaration

I certify that the thesis was prepared by **(Batool Saleh Hussein)** entitled ***"Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of MWCNTs/M-ZnO Nanocomposites"*** has been revised from the linguistic point of view and corrected the expressive errors in it, thus the thesis became suitable for discussion as far as the safety of style and the validity of expression.

Signature:

Name: Dr. Saadiya W. Hassan

Scientific degree: Assistant Professor

Address: College of Education / University of Al-Qadisiyah

Date: / / 2018

The Rectified Scientific Declaration

I certify that the thesis entitled was prepared by (**Batool Saleh Hussein)** entitled ***"Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity 0f MWCNTs/M-ZnO Nanocomposites"*** has been revised from the scientific point view and corrected the scientific errors in it, thus the thesis became suitable for discussion.

Signature:

Name: ***Dr.*** Taki A. Himdan

Scientific degree: Professor

Address: Collage of Ibn Al-Haitham University Baghdad

Date: / / 2018

Examination Committee Certification

We chairman and members of the discussion committee, certify that we have studied this thesis ***"Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of MWCNTs/M-ZnO Nanocomposites"*** presented by the student (***Batool Saleh Hussein***) and examined her in it's contents and that, we have found its worthy to be accepted for the ***Degree of Doctorate Philosophy in Chemistry / Physical Chemistry*** with (**Excellent**)

Signature:
Name: **Prof. Dr. Falah Hassan Hussein**
College of Pharmacy /University of Babylon
(Chairperson)
Date: 20 / 4 / 2018

Signature:
Name: **Prof. Dr. Kasim Mohamed Hello**
College of Science / University of Al-Muthanna
(Member)
Date: / / 2018

Signature:
Name: **Asst. Prof. Dr. Ayad F. Alkaim**
College of Science for women /University of Babylon
(Member)
Date: / / 2018

Signature:
Name: **Asst. Prof. Dr. Qahtan Adnan Yousif**
College of Education / University of Al-Qadisiyah
(Member)
Date: / / 2018

Signature:
Name: **Asst. Prof. Dr. Faiq F. Karam**
College of Science / University of Al-Qadisiyah
(Member)
Date: / / 2018

Signature:
Name: **Prof. Dr. Hassan Abbas Habeeb**
College of Education / University of Al-Qadisiyah
(Supervisor)
Date: / / 2018

I have certified upon the discussion of the examining committee

Signature:
Name: **Prof. Dr. Khalid Jawad Al-adilee**
Address: Dean of the College of Education
University of Al-Qadisiyah
Date: 3 / 5 / 2018

Abstract

In this study, pure zinc oxide (ZnO), ferric oxide nanoparticles (γ-Fe_2O_3) and silver (Ag) nanoparticles were prepared as well as binary nanocomposites of (ZnO/Ag, ZnO/Fe_2O_3, MWCNT/ZnO, MWCNT/Ag, MWCNT/Fe_2O_3) and tertiary nanocomposites (MWCNT/Ag-ZnO, MWCNT/Fe_2O_3-ZnO) prepared with different ratio of MWCNT. The obtained nanocomposites were characterized using different techniques such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), fourier transform infrared spectrometry (FTIR), UV/Visible spectrophotometer, thermogravimetric analysis (TGA) and zeta potential (ZP). The photodegredation of Cibacron Brilliant Yellow (3G-P) dye were studied using UV-Visible spectrophotometer and chemical oxygen demand (COD). The effect of catalyst concentration, dye concentration, pH and temperature for removal dye from its aqueous solution, were also studied.

The study included several main parts: the first part include the preparation of pure zinc oxide, silver, Ag(3,5,10%)-ZnO, MWCNT(0.3,0.5,1%)/Ag and MWCNT(0.3,0.5,1%)/Ag-ZnO by using thermal method. Chemical and physical properties of all nanocomposites were characterized by using above techniques .The results for binary and tertiary nanocomposites indicated to formation of the important bond between Zn-O, Ag-MWCNT and Ag-ZnO through FTIR. The XRD results showed well-crystalline in nature with deviation of peaks due to presence of Ag, ZnO and MWCNT in patterns, through AFM the images also showed a difference in the porous nature and the distribution of particles by different proportions. The SEM and TEM show the different shapes and sizes of nanoparticles with presence some agglomerated. The results of the TGA study showed that most of the nanocomposites prepared have high stability. The UV-Visible technology showed that the zinc oxide band gap energy reduced in ternary MWCNT/Ag-ZnO nanocomposites was less than the zinc oxide band gap energy in binary nanocomposites.

The second part was the preparation of ferric oxide (γ-Fe_2O_3), Fe_2O_3 (3,5,10%)-ZnO, MWCNT(0.3,0.5,1%)/Fe_2O_3 and MWCNT(0.3,0.5,1%) /Fe_2O_3-ZnO using a thermal method. The properties of binary and tertiary nanocomposites were characterized and studied by using above techniques, the results of infrared spectroscopy indicated the appearance and displacement of the main peaks of ZnO and Fe_2O_3 on MWCNT surface from their original locations ,this indicates the strong overlap between there . The results of structurally and optically show the presence of well-crystalline phase of Fe_2O_3-ZnO from XRD. The images of the AFM and the SEM showed the spherical shapes of the porous nanoparticles on MWNT surface with less agglomeration and their different morphologies are observed after doping with different ratio. The TGA results showed most of nanocomposites have high thermal stability. The band gap energy of ZnO was calculated using UV-Visible technology and by applying a Tauc plot, where the band gap energy of pure ZnO was 3.35 eV, also shows that the band gap energy of ZnO was reduced to be 2.83 eV in ternary nanocomposite MWCNT(1%)/Fe_2O_3-ZnO than in binary nanocomposites .

The third part includes the applications of prepared nanocomposites. The photocatalytic reactions were tested by using 75 ppm of Cibacron Brilliant Yellow dye in the dark and in presence of xenon lamp as visible light source, this showed that 100mg/100mL represents the ideal concentration for the destroyed and removal of Cibacron Brilliant Yellow dye at 298 K. The results show that MWCNT(1%)/Ag-ZnO and MWCNT(1%)/Fe_2O_3-ZnO were the best catalysts in the adsorption and removal of the dye and enhancing the photo-reactivity of ZnO . Highest photocatalytic degradation efficiency 92% for MWCNT/Ag-ZnO and 96% MWCNT/Fe_2O_3-ZnO after 120 min . The effect of temperature and pH solutions on degradation and adsorption of the dye and determining the optimum factor were also studied using a visible light source. In present study the effect of all above effects on chemical oxygen demand(COD) also studied. The results show that the process of photodegredation of the dye follows the pseudo-first order kinetics .

الخلاصـة

في هذه الدراسة ، تم تحضير أوكسيد الزنك النقي (أوكسيد الزنك)، أوكسيد الحديديك النانوي (γ-Fe_2O_3) ودقائق الفضة (Ag) النانوية فضلا عن المتراكبات النانوية الثنائية من (ZnO/Ag , ZnO/Fe_2O_3) و متراكبات ثلاثية من (MWCNT/ZnO , MWCNT/Ag , $MWCNT/Fe_2O_3$-Ag/MWCNT , $MWCNT/Fe_2O_3$-ZnO) ، حضرت بمزج نسبة مختلفة من الكربون نانوتيوب . شخصت المتراكبات النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام تقنيات مختلفة مثل انحراف الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) وقياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية - المرئية ، التحليل الحراري الوزني (TGA) وجهد زيتا (ZP). تم دراسة التفكك الضوئي لصبغة Cibacron Brilliant Yellow (3G-P) باستعمال الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية والمتطلب الأوكسجيني الكيميائي (COD) ، ودراسة تأثير بعض العوامل مثل تأثير تركيز المحفز، وتأثير تركيز الصبغة ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة لإزالة الصبغة من محلولها المائي.

وشملت الدراسة عدة أجزاء رئيسية : الجزء الأول تحضير أوكسيد الزنك النقي ، والفضة النانوية وتحضير متراكبات من Ag(3,5,10%)-ZnO و MWCNT(0.3,0.5,1%)/Ag وMWCNT(0.3,0.5,1%)/Ag-ZnO باستعمال الطريقة الحرارية. تم تشخيص ودراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية لجميع المتراكبات النانوية المحضرة باستخدام التقنيات المذكورة أعلاه. وأشارت النتائج إلى تكون المتراكبات النانوية الثنائية والثلاثية و ZnO-Ag MWCNT/Ag-ZnO وAg-MWCNT من خلال مطيافية الاشعة تحت الحمراء. أيضا أظهرت نتائج XRD وجود طور بلوري واضح وانزياح في القمم دلالة على وجود Ag و ZnO و MWCNT ، ومن خلال دراسة تقنية AFM بينت الصور اختلاف بالطبيعة المسامية ومدى توزيع الجسيمات بأختلاف النسب المحضرة. اظهرت نتائج دراسة تقنيات SEM و TEM وجود اشكال وحجوم مختلفة من الجسيمات النانوية بالإضافة الى وجود بعض التكتلات. أظهرت نتائج دراسة تقنية TGA ان معظم المركبات المحضرة لديها استقراريه وثباتيه عالية . اظهرت تقنية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية ان طاقة فجوة الحزمة لأوكسيد الزنك اختزلت في المتراكبات النانوية الثلاثية MWCNT/Ag-ZnO واصبحت اقل من طاقة فجوة الحزمة لأوكسيد الزنك في المتراكبات النانوية الثنائية .

أما الجزء الثاني يتضمن تحضير أوكسيد الحديديك (γ-Fe_2O_3) ، Fe_2O_3(3,5,10%)-ZnO MWCNT(0.3,0.5,1%)/Fe_2O_3 و MWCNT(0.3,0.5,1%)/Fe_2O_3-ZnO باستعمال طريقة حرارية. تم تشخيص ودراسة خصائص المتراكبات النانوية الثنائية والثلاثية باستعمال التقنيات المذكورة أعلاه ، وأشارت نتائج التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء إلى ظهور وانزياح القمم الرئيسية من أوكسيد الزنك والحديد على سطح الكربون نانوتيوب من مواقعها الأصلية ، وهذا يدل على التداخل القوي بينهم . وأظهرت النتائج التركيبية والضوئية وجود طور بلوري واضح من اوكسيد الزنك والحديد من خلال تقنية XRD. وأظهرت صور AFM و SEM الشكل الكروي من الجسيمات النانوية المسامية على سطح MWCNT مع وجود تكتلات قليلة يمكن ملاحظتها بعد التشويب بنسب مختلفة. وأظهرت نتائج TGA ان معظم المتراكبات النانوية تمتلك استقراريه حرارية عالية. تم حساب طاقة فجوة الحزمة لأوكسيد الزنك باستخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية- مرئية ، ومن خلال تطبيق علاقة توك Tauc plot ، حيث كانت فجوة الحزمة لأوكسيد الزنك النقية 3.35 الكترون فولت ، ويظهر أيضا أن طاقة فجوة الحزمة لأوكسيد الزنك انخفضت في المتراكبات الثلاثية لتصبح في المتراكب MWCNT(1%)/Fe_2O_3-ZnO 2.83 eV مقارنة بالمتراكبات الثنائية .

اما الجزء الثالث يشمل تطبيقات المتراكبات النانوية المحضرة : تم اختبار تفاعلات التحفيز الضوئي باستخدام 75 ppm من صبغة Cibacron Brilliant Yellow في الظلام وايضا بوجود مصباح الزينون كمصدر للضوء المرئي ، أظهرت النتائج أن 100mg/100mL من تركيز المحفز يمثل التركيز المثالي لإزالة وتحطم الصبغة عند درجة حرارة 298 مطلقة . وأظهرت النتائج أن المتراكبات الثلاثية MWCNT(1%)/Ag-ZnO و MWCNT(1%)/Fe_2O_3-ZnO المحضرة هي أفضل المحفزات في امتزاز وإزالة الصبغة وتحسين الصورة الفعالية الضوئية لأوكسيد الزنك . سجلت أعلى كفاءة تحلل ضوئي 92٪ لمتراكب MWCNT(1%)/Ag-ZnO و 96٪ لمتراكب MWCNT(1%)/Fe_2O_3-ZnO خلال 120 دقيقة. كما تم دراسة تأثير درجات الحرارة ودرجة الحموضة على تجزئة و امتصاص الصبغة و تحديد العامل الأمثل باستخدام مصدر الضوء المرئي. ودرس أيضا تأثير جميع الآثار المذكورة أعلاه على المتطلب الأوكسجيني الكيميائي (COD). اظهرت نتائج الدراسة ان تفاعلات التجزئة الضوئية للصبغة تتبع حركيات من المرتبة الاولى الكاذبة.

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية / كلية التربية
قسم الكيمياء

تحضير ودراسة الخصائص والفعالية التحفيزية الضوئية للمتراكبات النانوية MWCNTs/M-ZnO

اطروحة مقدمة إلى

كلية التربية / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه فلسفة في الكيمياء/ الكيمياء الفيزياوية

مقدمة من قبل

بتول صالح حسين

بكالوريوس في الكيمياء (جامعةالقادسية،2003)

ماجستير في الكيمياء الفيزياوية (جامعة القادسية،2012)

بإشراف

أ.د. حسن عباس حبيب

1439 هـ **2018 م**