

مطالعه ویژگی‌های ساختاری، سطحی و مغناطیسی نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی / آهن اکسید

ملیحه پاشای گنجابی، حسین میلانی مقدم

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابل، ایران

محسن قربانی*+

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده: در این پژوهش نانولوله‌های کربنی آراییده شده با نانوذره‌های آهن اکسید به روش هم رسوبی هم‌زمان و با نسبت‌های نمک اولیه ۲ به ۱ و ۴ به ۱ سنتز شد. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، سطحی و مغناطیسی با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، پسماند مغناطیسی، تبدیل فوریه فرسرخ، رامان، پراش پرتو α جذب - واجذب نیتروژن و محاسبه مقدارهای نقطه بار صفر مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از تحلیل ساختاری دلالت بر تشکیل نانوذره‌های آهن اکسید با اندازه‌های 12.2 nm و 13.5 nm به ترتیب برای نسبت‌های ۲ به ۱ و ۴ به ۱ بر روی نانولوله‌های کربنی دارد. همچنین، برای همین نسبت‌ها رفتار ابرپارامغناطیسی با مغناطش اشباعی به ترتیب برابر با 11.84 emu/g و 27.9 emu/g دیده شده است. نتیجه‌ها نشان داد با انتخاب روش درست و بهینه سازی پارامترهای تأثیرگذار در روش سنتز نانولوله‌های کربنی مغناطیسی می‌توان به طور مستقیم ویژگی‌های سطحی آن‌ها را تغییر داده و در نتیجه نانو ساختاری با ویژگی‌های سطحی مشخص در گستره وسیعی از شرایط آزمایشگاهی به دست آورد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت؛ نانوذره‌های آهن اکسید؛ نانولوله‌های کربنی؛ رسوب دهی شیمیایی؛ هم رسوبی هم‌زمان.

KEYWORDS: Nanocomposite; Iron oxide nanoparticles; Carbon nanotubes; Chemical precipitation; In-situ coprecipitation.

مقدمه

مدول یانگ بالا و استحکام کششی خوب از یک طرف و طبیعت کربنی آن‌ها (به این دلیل که کربن ماده‌ای است کم وزن، بسیار پایدار و ساده برای انجام فرایندها با هزینه تولید ارزان تر نسبت به فلزها) از سوی دیگر، باعث شده که در دهه گذشته شاهد پژوهش‌های مهمی در به کارگیری نانولوله‌های کربنی در زمینه‌های گوناگون

ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی نانولوله‌های کربنی توجه بسیاری از پژوهشگران در سراسر دنیا را به خود جلب نموده است. استحکام و انعطاف پذیری نانولوله‌های کربنی از جمله ویژگی‌هایی است که نقش این نانو ساختارها را در مهندسی فناوری نانو پررنگ‌تر می‌کند؛ همچنین، خواص ویژه و منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی از جمله

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: m.ghorbani@nit.ac.ir

پیشنهاد شده اند شامل سل - ژل، تجزیه گرمایی، واکنش‌های گرمایی و هم رسوبی یا رسوب‌دهی شیمیایی که هر یک از روش‌ها ویژگی‌های متفاوتی را در نانوکامپوزیت نهایی ارائه می‌دهند. شایان ذکر است با توجه به کاربرد مورد نظر، انتخاب روش مناسب نشانند این نانوذره‌های بر سطح نانولوله‌های کربنی و همچنین در نظر گرفتن پارامترهای تأثیرگذار در روش از اهمیت بسیاری برخوردار می‌باشد. طبق پژوهش‌های انجام شده روش آماده سازی و پوشش سطحی نقش مهمی در تعیین توزیع اندازه، ریخت شناسی، ویژگی‌های مغناطیسی و شیمی سطحی نانوساختارها دارد. همچنین در نظر گرفتن هزینه و زمان مورد نیاز برای آماده سازی نانوکامپوزیت نیز از دیگر نکات مهم در انتخاب روش می‌باشد [۱۵]. در بین روش‌های معرفی شده، روش رسوب دهی شیمیایی به دلیل سادگی و صرفه اقتصادی روش مناسب تری شناخته شده است، همچنین در این روش با تغییر پارامترهای اولیه سنتز می‌توان چگونگی توزیع و اندازه ذره‌ها را تغییر داد.

در این پژوهش روش رسوب دهی شیمیایی به عنوان روشی مؤثر، آسان و کم هزینه برای آرایش نانولوله‌های کربنی توسط نانوذره‌های آهن اکسید به کار گرفته شد که در آن نانوذره‌ها در زمان سنتز به طور مستقیم بر روی نانولوله‌های کربنی نشانده شده‌اند. فرآورده‌ی نهایی از نقطه نظر شیمیایی، ساختاری، سطحی و مغناطیسی با استفاده از آنالیزهای تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، پرتو سنجی رامان (Raman)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس سنج نمونه مرتتش (VSM)، جذب - واجذب نیتروژن و محاسبه نقطه بار صفر مورد بررسی قرار گرفت.

روش تجربی

در این پژوهش، روش هم رسوبی انتخاب و برای سنتز نانولوله‌های کربنی مغناطیسی به کار گرفته شده است. طبق این روش، می‌بایست نانولوله‌ها به عنوان محیط پایه یا بستر برای شکل‌گیری نانوذره‌ها وارد شوند. بدین منظور طی روشی همزمان نانولوله‌ها در طی فرایند رشد نانوذره‌ها وارد سامانه شده و در حقیقت فرایند رشد در حضور آن‌ها تکمیل می‌شود. برای رسیدن به این هدف، محیط سنتز می‌بایست یکنواخت باشد بدین معنی که نانولوله‌ها در محیط آبی باید به طور یکنواخت پراکنده شوند

فیزیک، پزشکی، شیمی، علم مواد و علوم محیط زیستی باشیم [۱]. این پژوهش‌ها نشان داده‌اند ویژگی‌های ذاتی نانولوله‌های کربنی را حتی می‌توان با اصلاح سطحی و یا ساختاری به طور گسترده‌ای بهبود بخشیده و آن‌ها را برای دستیابی به راندمان بالا در کاربردی خاص به کار گرفت [۲].

به تازگی، نانولوله‌های آراییده شده با اکسیدهای فلزی به دلیل ویژگی‌های مجزای فیزیکی و همچنین توانایی نهفته آن‌ها برای به کارگیری در نسل جدید ابزارهای الکترونیکی و نورشناسی مانند عنصرهای حافظه‌های کوانتومی، محیط‌های ذخیره داده مغناطیسی با چگالی بالا، نیمه هادی‌ها، گسیلنده‌های الکترونی و حسگرهای میدان مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵ - ۳]. در بین اکسیدهای فلزی که مورد بررسی قرار گرفته‌اند، نانوذره‌های آهن اکسید به دلیل ویژگی‌های کاتالیستی، مغناطیسی و جذبی عالی از اهمیت بیش‌تری برخوردار می‌باشند [۶]. برای نمونه، در مقاله مروری گزارش شده توسط ملک‌پور و خادم [۷]، نانولوله‌های کربنی مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های یگانه ناشی از ترکیب نانولوله‌های کربنی با نانوذره‌های آهن اکسید، برای حذف گستره وسیعی از آلاینده‌ها از جمله رنگ‌ها و فلزهای سنگینی چون سرب، کروم، آرسنیک و غیره به کار گرفته شده‌اند که در همه موارد کارایی بهتری را نسبت به نانولوله‌های کربنی خالص یا نانوذره‌های اکسید آهن داشته‌اند [۱۱ - ۸]. همچنین، دنگ^(۱) و همکاران [۱۲] نشان دادند نانوکامپوزیت به‌دست آمده از آرایش نانولوله‌های کربنی با نانوذره‌های مغناطیسی مگنتیت می‌تواند به عنوان کاتالیست شبه - فتون^(۲) برای تجزیه آلاینده اسید نارنجی به کار گرفته شده و کارایی و فعالیت بهتری نسبت به نانوذره‌های مگنتیت ارائه دهد. در پژوهش انجام شده توسط بین^(۳) و همکاران [۱۳]، کامپوزیت به‌دست آمده از نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های اکسید آهن به عنوان عامل تفکیک کننده در تصویربرداری MRI نیز به کار گرفته شد. افزون بر کاربردهای زیستی و پزشکی، این کامپوزیت قابلیت به کارگیری در ابرخازن‌های الکترومغناطیسی را نیز دارا می‌باشد، گوان^(۴) و همکاران [۱۴] از این کامپوزیت به عنوان ماده الکتروود استفاده نمودند تا بتواند کارایی ابرخازن را افزایش دهد.

برای نشانند نانوذره‌های آهن اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی، روش‌های بسیاری بر پایه روش‌های اولیه سنتز نانوذره‌های

(۱) Deng

(۲) Fenton-like catalyst

(۳) Yin

(۴) Guan

۵۰ °C با هم‌زدن مکانیکی هم‌زده شد. نمونه‌ها تا رسیدن به pH خنثی شست و شو داده شده و در آن با دمای ۵۰ °C خشک شدند [۱۷، ۱۶]. در تهیه نانولوله‌های کربنی مغناطیسی نسبت‌های گوناگون بین نمک آهن و نانولوله‌های اکسید شده به صورت ۴ به ۱ و ۲ به ۱ در نظر گرفته شده‌اند.

روش‌های مشخصه‌یابی

ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از تحلیل طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه X'pert MPD, Philips (منبع $\text{CuK}\alpha$ و طول موج ۱٫۵۴ آنگستروم) در بازه‌ی زاویه‌ای ۲θ بین ۵ تا ۸۰ درجه، گام ۰٫۰۲ درجه و ولتاژ ۴۰kV انجام شد. تحلیل طیف سنجی نمونه‌ها توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ Bruker-Tensor 27 IR (FT-IR) در بازه‌ی طیفی 4000cm^{-1} تا 400cm^{-1} با توان تفکیک 2cm^{-1} مورد مطالعه قرار گرفت. طیف سنجی رامان از نمونه‌ها توسط سامانه Almega Thermo Nicolet Dispersive در بازه‌ی طیفی 100cm^{-1} تا 4200cm^{-1} تهیه شد. منبع برانگیختگی در این طیف سنجی لیزر هارمونیک مرتبه دوم Nd:YLF با طول موج گسیلی ۵۳۲ nm، توان ۳۰mW و توان تفکیک 4cm^{-1} بوده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM با استفاده از دستگاه Zeiss-EM10C با ولتاژ شتاب دهنده ۸۰ kV تهیه شدند. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها به کمک مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) Meghnatis Daghigh Kavir در دمای اتاق تهیه شد. به منظور اندازه‌گیری نقطه بار صفر (pH_{PZC}) نمونه‌ها در مرحله‌های گوناگون تهیه نانساختار نهایی از روش جابه‌جایی pH استفاده شده است. با توجه به این روش، محلول‌های ۰٫۱ مولار از سدیم کلرید در لوله‌های آزمایش ۱۰mL آماده‌سازی شده و مقدارهای pH آن‌ها با استفاده از محلول‌های ۰٫۱ مولار هیدروکلریک اسید یا محلول سود (NaOH) بین ۲ تا ۸ تنظیم می‌شود (مقدارهای pH اولیه). سپس مقدار ۳۰ میلی‌گرم از نمونه‌ها درون این محلول‌ها ریخته شده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق درون شیکر با دور ۲۵۰ rpm قرار داده می‌شود. پس از گذشت این مدت زمان، pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری و برحسب مقدارهای pH اولیه رسم می‌شود. نقطه تقاطع این منحنی با خط عبوری از مبدأ (pH اولیه = pH نهایی) مقدار نقطه بار صفر pH_{PZC} را می‌دهد [۱۸].

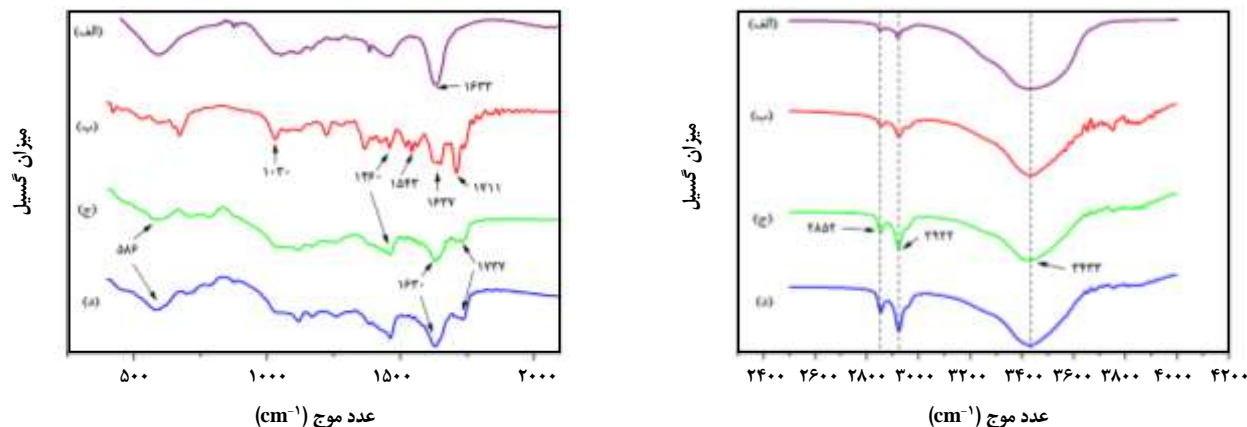
اما به دلیل ماهیت ذاتی آبریزی آن‌ها پخش یکنواخت نانولوله‌ها در محیط آبی بسیار مشکل می‌باشد. در نتیجه به منظور دستیابی به محیط آبی یکنواخت شامل نانولوله‌های کربنی می‌بایست با استفاده از اصلاح شیمیایی یا عامل‌دار سازی سطح آن‌ها اکسید و آب‌دوست شود.

عامل دار سازی نانولوله‌های کربنی

به منظور ایجاد گروه‌های عاملی بر سطح نانولوله‌های کربنی و در نتیجه تغییر ویژگی‌های سطحی، از محیط اکسایش قوی استفاده شد. در این حالت مقدار ۱ g از نانولوله‌های کربنی در محیطی از نیتریک اسید غلیظ ریخته شده، ۱ ساعت بدون گرمادهی فراصوت شده و سپس در دمای ۱۳۰°C به مدت ۶ ساعت بازروانی شدند. سپس نمونه‌ها تا رسیدن به دمای اتاق خنک شده و در چرخه‌های ۱۰ دقیقه‌ای با سرعت ۶۰۰۰ rpm سانتریفیوژ و شست و شو داده شدند. پس از این مرحله pH محلول به مقدار تقریبی ۵ رسیده و سپس با استفاده از سامانه صافی خلا و غشا PTFE ۰٫۴۵ میکرومتری صاف شد تا محلول به pH خنثی برسد. نانولوله‌های اکسید شده سرانجام در آن با دمای ۷۵ °C خشک شدند [۱۶].

نشاندن نانوذره‌های آهن اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی

برای نشاندن نانوذره‌های آهن اکسید بر روی نانولوله‌های اکسید شده به روش هم رسوبی هم‌زمان، نمک‌های آهن کلرید در حضور نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، کاهیده شده و رسوب دهی رخ می‌دهد. بدین منظور نخست محلول‌های آبی از نمک‌های آهن کلرید با نسبت یون Fe^{3+} به Fe^{2+} برابر با ۲ به ۱ با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰٫۵ مولار آماده‌سازی، با هم‌زدن حل و با یکدیگر مخلوط شدند. از سویی ۲۰۰ mg از نانولوله‌های اکسید شده در آب دیونیزه با استفاده از آلتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده شدند. محلول‌های آهن سپس به آهستگی به محیط آبی دارای نانولوله‌های اکسید شده افزوده شدند. در مرحله بعد محلول آمونیا ۲ مولار به صورت قطره قطره و با آهنگ ۱٫۵ میلی‌لیتر بر دقیقه تا رسیدن به pH برابر با ۱۰ به محلول افزوده شد. در تمام مدت افزودن محلول‌های پیش ماده آهن و آمونیا، سامانه تحت آلتراسونیک قرار گرفته تا از توده‌ای شدن نانساختارها جلوگیری شود. سپس به منظور تکمیل فرایند شکل‌گیری نانوذره‌های آهن اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای



شکل ۱- طیف FT-IR (الف) نانولوله های کربنی خام، (ب) Ox-MWCNTs، (ج) Fe-CNT-21 و (د) Fe-CNT-41.

داده است. همچنین ظهور قله های 1030 cm^{-1} و 1460 cm^{-1} نیز بر شکل گیری گروه های عاملی کربوکسیل دلالت می نماید. از سویی مقایسه طیف Ox-MWCNTs با Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 نشان می دهد قله های 1711 cm^{-1} و 1637 cm^{-1} مربوط به گروه های کربوکسیل به ترتیب به عدد موج های 1737 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} جابه جا شده اند که اتصال نانوذره ها را به گروه های عاملی تأیید می نماید. همچنین قله مربوط به شکل گیری نانوذره های آهن اکسید نیز در 586 cm^{-1} برای هر دو نمونه Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 با شدت های متفاوت که متناسب با نسبت آهن به نانولوله می باشد، دیده می شود [۲۱، ۲۰].

طیف سنجی XRD

طیف XRD نمونه های نانولوله کربنی اکسید شده و نانولوله های کربنی مغناطیسی در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور همزمان قله های مشخصه نانولوله های کربنی در ۲۶ و ۴۲٫۹ درجه به همراه قله های واقع در $18/31$ ، $30/15$ ، $35/56$ ، $43/19$ ، $53/66$ ، $57/20$ و $62/89$ درجه متناظر با صفحه های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) در Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 دلالت بر شکل گیری نانوذره های آهن اکسید با کد مشخصه JCPDS file, No. 39-1346 بر روی نانولوله های کربنی دارند [۱۰]. اندازه بلورک های نانوذره های آهن اکسید با استفاده از بازتابش اصلی از صفحه بلوری (۳۱۱) و رابطه شرر^(۱) به شکل زیر محاسبه می شود:

(۱) Scherrer

نتیجه ها و بحث

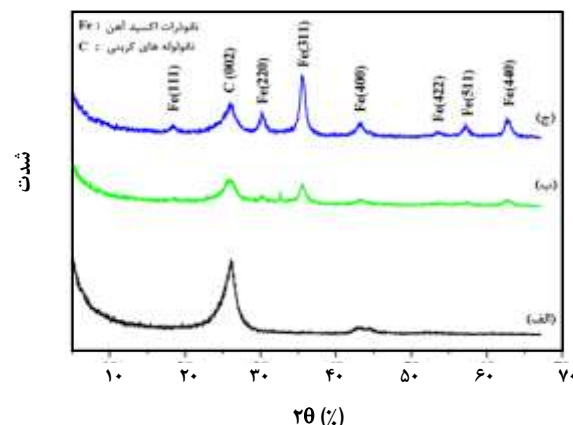
طیف سنجی FT-IR

طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ برای تعیین ساختمان شیمیایی نمونه ها در طی مراحل سنتز به کار گرفته شد. طیف FT-IR نمونه ها شامل نانولوله های کربنی خام (Raw-MWCNTs)، نانولوله های کربنی عامل دار شده (Ox-MWCNTs) و نانولوله های کربنی مغناطیسی با دو نسبت متغیر ۲ به ۱ (Fe-CNT-21) و ۴ به ۱ (Fe-CNT-41) بین نمک آهن اولیه و نانولوله های عامل دار در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل دیده می شود، قله های متناظر با پیوندهای موجود در هر نمونه نشان دهنده تغییرهای محیط شیمیایی یا شکل گیری پیوندهای جدید در اثر مرحله های گوناگون سنتز می باشد. در طیف FT-IR تمام نمونه ها حضور سه قله مشترک دیده می شود، قله واقع در 3428 cm^{-1} متناظر با نوسانات کششی گروه های هیدروکسیل (OH^-) مربوط به گروه های عاملی و یا رطوبت جذب شده توسط نمونه در زمان آماده سازی می باشد. قله های 2922 cm^{-1} و 2851 cm^{-1} به نوسانات کششی پیوندهای C-H نسبت داده می شود. حضور این گروه ها بر روی نانولوله های کربنی می تواند به شکل گیری نقص هایی در ساختار گرافیتی کربن در زمان ساخت، عامل دار سازی یا نشان دادن نانوذره ها نسبت داده شود [۱۹]. در نمونه نانولوله های کربنی خام، قله موجود در عدد موج 1633 cm^{-1} دیده می شود که در نمونه نانولوله اکسید شده جای خود را به قله های جدیدی واقع در 1637 cm^{-1} و 1711 cm^{-1} متناظر با نوسانات کششی C=O با شدت چشمگیر

کربن در ساختار گرافن نسبت داده می‌شوند. یکی دیگر از قله‌های مشخصه این ساختارها، نوار ۲D در 2700 cm^{-1} است که توسط پراکندگی مرتبه دوم دو فونون در اطراف نقطه K در منطقه اول بریلوئن رخ می‌دهد [۲۳، ۲۴]. نسبت‌های شدت قله‌های D به G و ۲D به G ($I_{2D/C}$ و $I_{D/G}$) مقادیرهای سودمندی برای تخمین تغییرهای کیفیت و میزان نقائص موجود در ساختار در اثر اصلاح شیمیایی می‌باشند. در این راستا کاهش نسبت $I_{D/G}$ و افزایش $I_{2D/G}$ متناظر با کیفیت بهتر و مقدار کم‌تر نقص‌ها می‌باشد [۲۵]. شکل ۳ طیف رامان نانولوله‌های کربنی خام، نانولوله‌های کربنی اکسید شده با نیتریک اسید غلیظ و نانولوله‌های کربنی مغناطیسی Fe-CNT-21 را نشان می‌دهد که در آن هر سه مد فعال رامان نانولوله‌های کربنی دیده می‌شوند. اطلاعات جزئی از بسامدهای تشدید رامان به همراه مقادیرهای $I_{D/G}$ و $I_{2D/G}$ در جدول ۱ آمده‌اند. از شدت قله‌ها و مقادیرهای نسبت شدت‌های به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت اکسایش شیمیایی نانولوله‌های کربنی نقص‌ها را در ساختار آنها افزایش می‌دهد. این پدیده به نوعی گریزناپذیر می‌باشد چون اکسایش شیمیایی نانولوله‌ها با نیتریک اسید گروه‌های عاملی اکسیژنی را بر روی دیواره‌های آنها با ایجاد نقص‌های ساختاری اعمال می‌نماید. با وجود این‌که اکسایش شیمیایی به کاهش میزان کربن بی‌شکل و دیگر ناخالصی‌های احتمالی در نانولوله‌های کربنی منجر شده و در نتیجه کیفیت آن را بهبود می‌دهد، اما هیبرید شدن اتم‌های کربن از sp^2 به sp^3 در اثر اکسایش، خلوص نانولوله‌ها را به مقدار چشمگیری کاهش می‌دهد. اثر تغییر دوم به مراتب بیش‌تر از اولی می‌باشد در نتیجه عامل دار سازی نانولوله‌های کربنی کیفیت کلی ساختاری نانولوله‌ها را کاهش می‌دهد.

گروه‌های عاملی که بر روی دیواره نانولوله‌های کربنی در اثر اکسایش شیمیایی قرار می‌گیرند می‌توانند به عنوان عامل اتصال برای رسوب دهی نانوذره‌های آهن اکسید عمل نمایند. شکل ۳(ب) جابه‌جایی آبی به اندازه 10 cm^{-1} در نوار G نانولوله‌های کربنی پس از اتصال نانوذره‌های آهن اکسید را نشان می‌دهد. زمانی که مقدار نقص‌ها بر روی دیواره‌های نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد، پراکندگی با اندازه حرکت بزرگ‌تری در مقایسه با نانولوله‌های خام رخ می‌دهد که از ماهیت توزیع فونون در اطراف نقطه K ناشی می‌شود. از سوی دیگر کرنش (انقباض شبکه) و تغییرهای ساختاری ناشی از برهم‌کنش‌های شیمیایی جدید می‌تواند عامل ایجاد



شکل ۲- طیف XRD مربوط به (الف) Ox-MWCNTs، (ب) Fe-CNT-21 و (ج) Fe-CNT-41.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

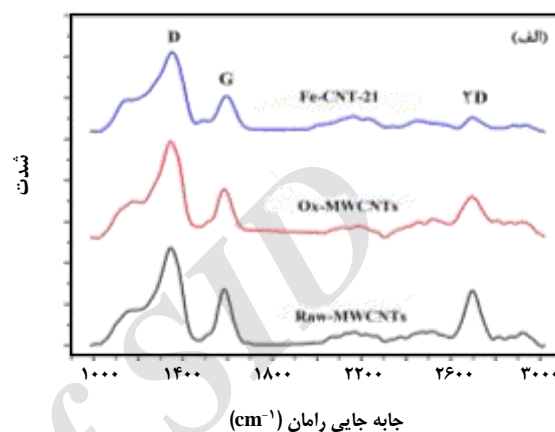
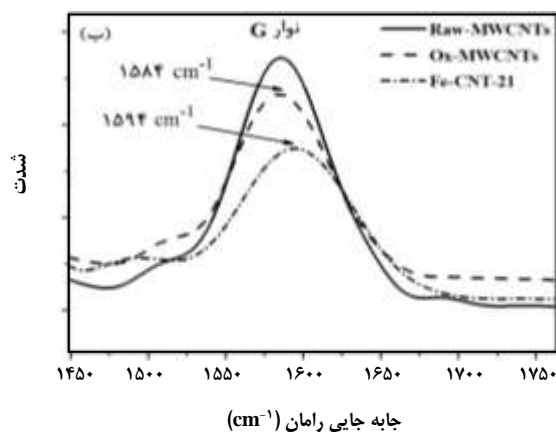
که در آن D، اندازه بلوری، λ طول موج پرتو ایکس، K فاکتور شکل (برابر با ۰/۹ برای ذره‌های کروی)، θ زاویه براگ و $\beta_{1/2}$ عرض پیک در نصف شدت بیشینه می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد تغییر نسبت نانولوله‌های کربنی و نمک آهن (۲ به ۱ و ۴ به ۱) به شدت‌های قله متفاوتی منجر شده است که به طور مستقیم به مقدار درصد نانوذره‌ها در نمونه نانولوله‌های کربنی مغناطیسی بستگی دارد. همچنین اندازه بلوری این نانوذره‌ها با استفاده از رابطه شرر برای Fe-CNT-21 با نسبت ۲ به ۱ و Fe-CNT-41 به نسبت ۴ به ۱، به ترتیب 12.2 nm و 13.5 nm به‌دست آمده‌اند که نشان می‌دهد افزایش نسبت نمک آهن اولیه به شکل‌گیری نانوذره‌هایی با اندازه‌های بزرگ‌تر منجر شده است.

طیف سنجی رامان

اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی با استفاده از اکسایش شیمیایی یا نشان دادن نانوذره‌ها بر روی نانولوله‌های کربنی تشدید رامان این ساختارها را تغییر می‌دهد. در حقیقت حساسیت بالای طیف سنجی رامان به محیط‌های شیمیایی گوناگون می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد نقائص و کیفیت ساختاری نانولوله‌های کربنی در زمان اصلاح شیمیایی فراهم نماید [۲۲]. قله‌های مشخصه در طیف رامان نانولوله‌های کربنی شامل نوار D مربوط به بی‌نظمی در عدد موج تقریبی 1350 cm^{-1} و مد تماسی نوار G در حدود 1580 cm^{-1} به مدهای فعال درون صفحه‌ای اتم‌های

جدول ۱- اطلاعات تغییرهای تشدید رامان در نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی.

نمونه	مکان نوار D (cm^{-1})	مکان نوار G (cm^{-1})	مکان نوار ۲D (cm^{-1})	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Raw-MWCNTs	۱۳۴۵	۱۵۸۵	۲۶۹۶	۰٫۹۸	۱٫۷۳
Ox-MWCNTs	۱۳۴۳	۱۵۸۴	۲۶۹۴	۰٫۸۰	۱٫۹۹
Fe-CNT-21	۱۳۵۰	۱۵۹۴	۲۶۹۵	۰٫۴۰	۲٫۰۲



شکل ۳- (الف) نوارهای D, G و 2D مربوط به Raw-MWCNTs, Ox-MWCNTs و Fe-CNT-21 و (ب) جابه جایی آبی نوار G پس از نشانیدن نانوذره‌های آهن اکسید.

آهن اکسید، شکل ۴ (ب)، توزیع به تقریب یکنواخت‌تری از نانوذره‌ها را بر روی سطح نانولوله‌های کربنی نتیجه می‌دهد. قطر میانگین نانوذره‌های اکسید آهن در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی مغناطیسی Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 به ترتیب ۱۴ nm و ۱۶ nm اندازه‌گیری شده است که با مقادیر اندازه‌های بلوری به‌دست آمده از رابطه شرر همخوانی دارد. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری اندازه‌های نانوذره‌ها در تحلیل‌های ساختاری XRD و TEM در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود اندازه نانوذره‌های آهن اکسید با افزایش میزان نمک آهن افزایش می‌یابد که می‌توان آن را به افزایش احتمال توده‌ای شدن نانوذره‌ها با افزایش میزان نمک آهن اولیه نسبت داد.

آنالیز مغناطیسی VSM

آنالیز VSM برای مطالعه رفتار مغناطیسی نانوجاذب‌های Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 به کار گرفته شده و منحنی پسماند آن‌ها به همراه مقادیرهای مغناطش باقی مانده و وادارندگی در شکل ۵ آورده شده‌اند. با توجه به شکل دیده می‌شود

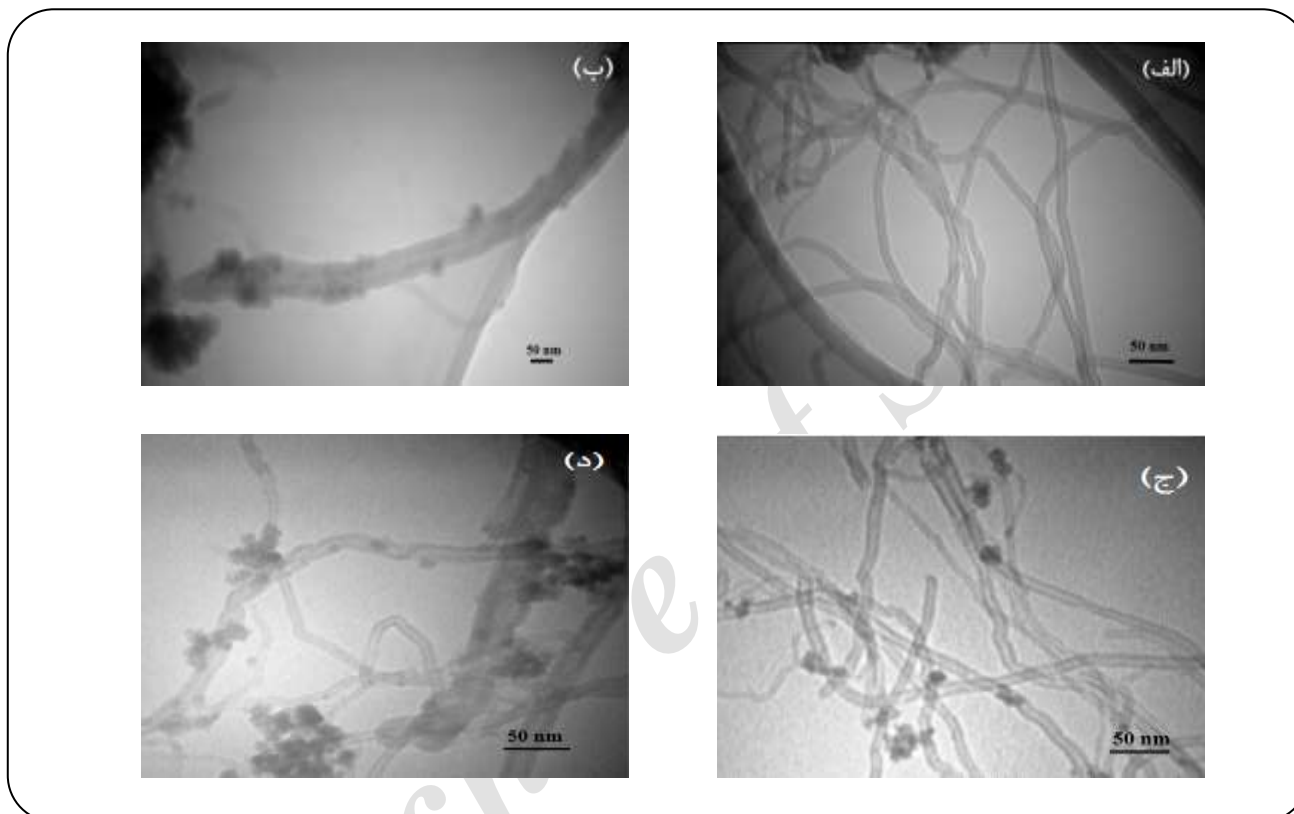
این جابه جایی آبی در مد G رامان نانولوله‌های کربنی باشد [۲۶، ۲۷]. اتصال نانوذره‌های آهن اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی طبیعت الکترونی آن‌ها را با ایجاد پیوندهای جدید تغییر داده و سرانجام تشدید و پراکندگی رامان متناظر را نیز تغییر خواهد داد که شکل‌گیری نانوساختاری شامل نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های آهن اکسید را تأیید می‌نماید.

بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذره‌ها در تصویرهای TEM

تصویرهای TEM از نانولوله‌های کربنی اکسید شده با نیتریک اسید غلیظ، Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 به منظور مشخصه‌یابی دقیق ساختاری نانولوله‌ها به کار گرفته شده و در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. دیده می‌شود نانوذره‌های آهن اکسید به خوبی به دیواره‌های نانولوله‌های اکسید شده متصل شده‌اند که این اتصال با برهم‌کنش بین گروه‌های عاملی کربوکسیل بر روی نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های آهن اکسید در زمان شکل‌گیری ایجاد شده است. در این تصاویر می‌توان توده‌ای شدن نانوذره‌های آهن اکسید را با افزایش درصد نمک اولیه آهن با نانولوله‌های کربنی به خوبی دید، به طوری که میزان کمتر نانوذره‌های

جدول ۲- اندازه ذره‌های آهن اکسید نشانده شده بر روی نانولوله‌های کربنی با استفاده از تصویرهای TEM و تحلیل XRD.

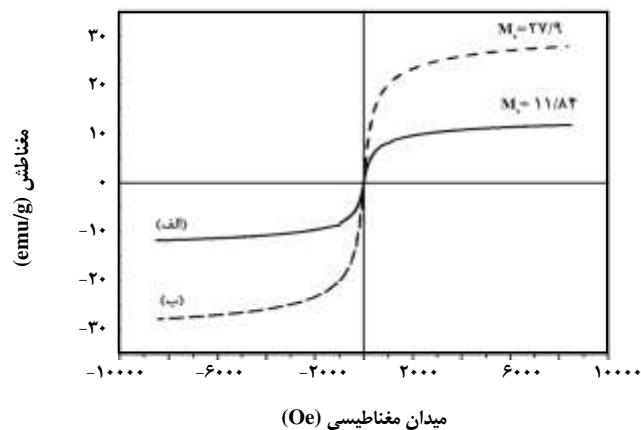
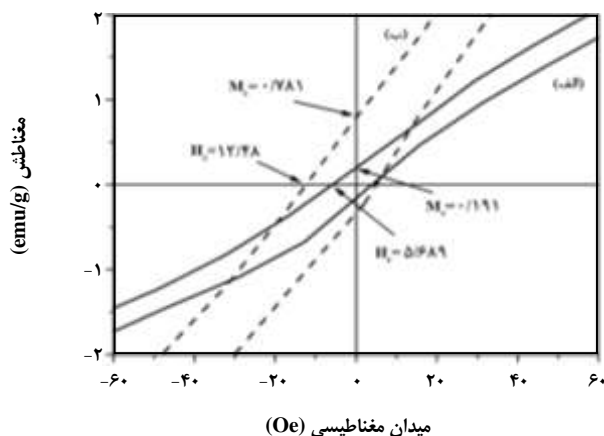
روش مشخصه یابی	اندازه نانوذره‌ها (nm)	
	Fe-CNTs-21	Fe-CNTs-41
XRD	۱۲٫۲	۱۳٫۵
TEM	۱۴	۱۶



شکل ۴- تصویرهای TEM از Ox-MWCNTs (الف)، بزرگنمایی نانولوله کربنی مغناطیسی Fe-CNTs-21 (ب)، Fe-CNTs-21 (ج) و Fe-CNTs-41 (د).

مقدارهای M_r و H_c برای نمونه Fe-CNT-21 به ترتیب 0.781 emu/g و 5.689 Oe و برای Fe-CNT-41 0.191 emu/g و 12.48 Oe به دست آمده اند. اثرهای اندازه نانوذره‌های آهن اکسید یکی دیگر از دلایل کاهش چشمگیر مقدار مغناطش اشباع و همچنین کوچک بودن مقدارهای M_r و H_c نیز می باشد [۲۸]؛ اندازه نانوذره‌های اکسید آهن متصل به سطح نانولوله‌های کربنی به نوعی بین $10-14 \text{ nm}$ متغیر می باشد که دلیل اصلی رفتار ابرپارامغناطیسی این نانولوله‌های کربنی مغناطیسی می باشد. در پژوهش انجام شده توسط غضنفری و یزدانی [۲۹] نیز

نانولوله‌های کربنی مغناطیسی دارای رفتار ابرپارامغناطیسی با مقدارهای مغناطش اشباعی برابر با 11.84 emu/g و 27.9 emu/g به ترتیب برای نمونه‌های Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 می باشد. تغییر در میزان مغناطش اشباع به طور مستقیم با تفاوت در درصد نانوذره‌های اکسید آهن شکل گرفته بر روی نانولوله‌های کربنی متناسب می باشد. دیده می شود مقدارهای به دست آمده برای مغناطش اشباع بسیار کم تر از این مقدار برای نانوذره‌های آهن اکسید می باشد که ناشی از حضور نانولوله های کربنی و کم بودن مقدارهای نانوذره‌های آهن اکسید می باشد.



شکل ۵ - منحنی‌های پسماند نانولوله‌های کربنی مغناطیسی (الف) Fe-CNTs-21 و (ب) Fe-CNTs-41.

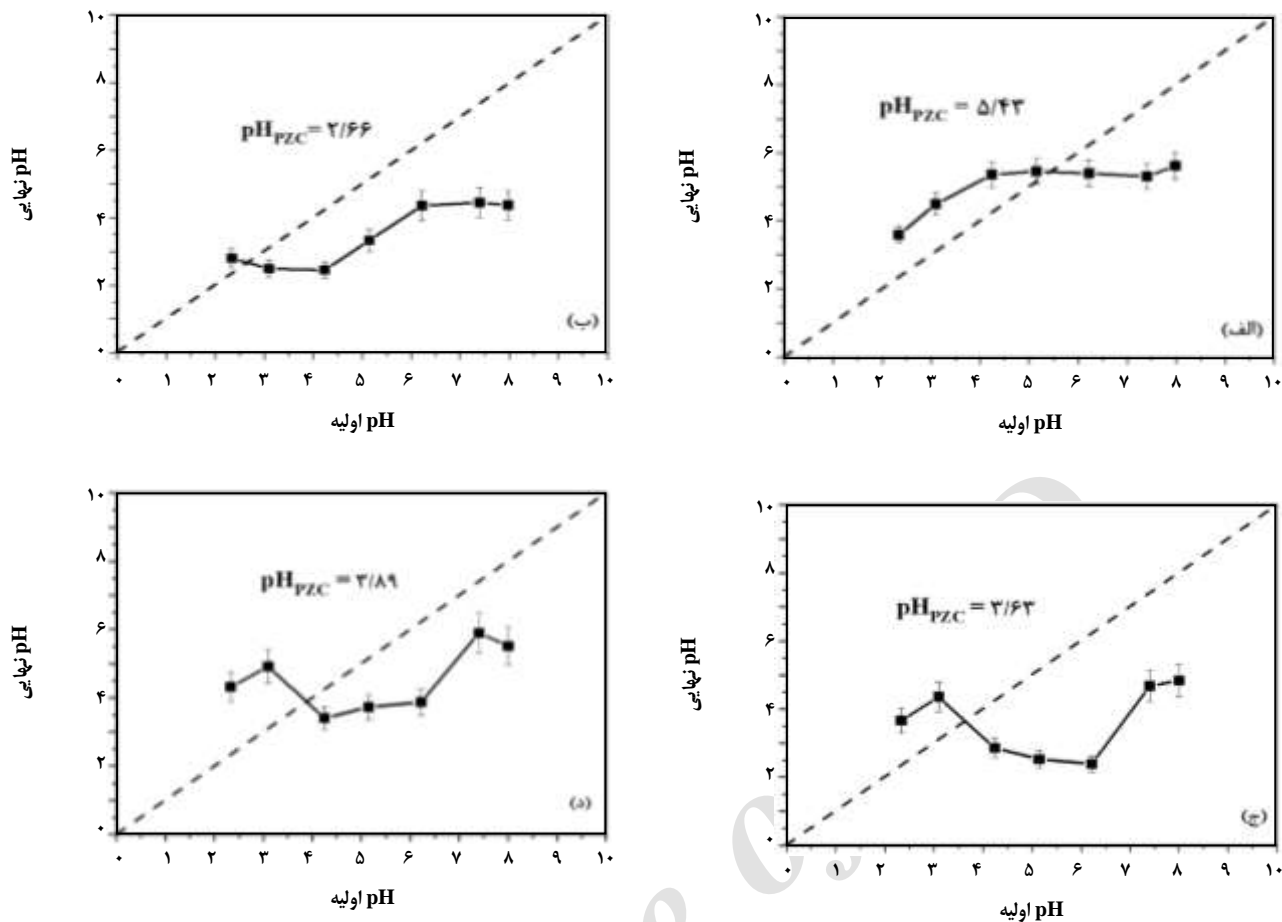
است. این روند به شکل زیر توضیح داده می‌شود: در $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ پروتون زدایی گروه‌های هیدروکسیل سطحی غلظت یون‌های H^+ را در محیط افزایش داده و از سویی غلظت یون‌های O^- در سطح نانولوله‌های کربنی را افزایش می‌دهد. در نتیجه سطح نانولوله‌های کربنی دارای بار منفی می‌شود، به همین دلیل نیز پس از اسیدشویی با نیتریک اسید کاهش نقطه بار صفر دیده می‌شود که به طور قوی به شرایط اکسایش شیمیایی بستگی دارد. در حقیقت مقدار نقطه بار صفر به طور مستقیم از گروه‌های عاملی پایه هیدروکسیل ایجاد شده بر سطح نانوساختار پس از اصلاح شیمیایی تأثیر می‌پذیرد چون به محض پراکندگی در محیط آبی انتقال پروتون از این گروه‌های عاملی و به آن‌ها باعث ایجاد جابه جایی در مقدارهای pH و تغییر در ویژگی‌های جذب سطحی می‌شود [۳۳]. اتصال نانوذره‌های آهن اکسید به گروه‌های عاملی واقع بر سطح نانولوله‌های کربنی نیز مقدار pH_{PZC} را به مقدار تقریبی ۱ واحد pH بالاتر از pH_{PZC} نانولوله‌های اکسید شده افزایش داده است. وقتی سطح نانوذره‌های اکسید آهن (اکسید فلزی) در معرض مولکول‌های آب قرار می‌گیرد، توسط این مولکول‌ها هیدرولیز شده و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل سطحی می‌دهد که در نتیجه آن دارای بار سطحی خواهد شد. تمامی این مکان‌های دارای بار از ویژگی‌های اسیدی و بازی برونستد اکسیدهای فلزی ناشی می‌شوند که در محیط‌های آبی با تغییر pH سطح را دارای بار مثبت یا منفی می‌نمایند. در حقیقت این بارهای مثبت و منفی بر روی سطح نانوساختار از واکنش‌های تفکیک اسید - بازهای آموختاری در گروه‌های هیدرولیز شده ناشی می‌شوند، این واکنش‌ها به شکل زیر تعریف می‌شوند [۳۳، ۳۴]:

اندازه‌های نانومتری و اثرهای ناشی از افزایش اتم‌های سطحی در نانوذره‌های مگنتیت نشانده شده بر سطح نانولوله‌های کربنی عامل اصلی کم بودن مقدارهای مغناطش اشباع گزارش شده است.

مقدارهای نقطه بار صفر

به منظور تعیین خصیصه‌های وابسته به pH سطحی نانولوله‌های کربنی مغناطیسی در طی مراحل سنتز، روش جابه جایی pH به کار گرفته شده است. این روش در مقایسه با دیگر روش‌های متداول تعیین ویژگی‌های سطحی وابسته به pH مانند تیتراسیون اسید - باز، به دلیل زمان مورد نیاز کم‌تر، آسان بودن فرایند، استفاده از ابزارهای معمول و ساده برتری داده می‌شود که در آن نتیجه‌ها به طور کامل در تطابق با روش‌های دیگر می‌باشد [۳۰، ۳۱]. با توجه به این روش، نمونه‌ها در محلول‌هایی با قدرت یونی کم پراکنده شده و پس از رسیدن به تعادل، تغییر در مقدارهای pH به منظور محاسبه pH_{PZC} اندازه‌گیری شده است. هر اندازه‌گیری سه مرتبه در بازه‌های زمانی متفاوت (یک‌بار در هر هفته) انجام شده و تفاوت در مقدارهای اندازه‌گیری شده تقریباً ± 0.1 واحد pH بوده است.

شکل ۶ منحنی‌های pH نهایی بر حسب pH اولیه در نانولوله‌های خام، نانولوله‌های اکسید شده با نیتریک اسید غلیظ و نانولوله‌های کربنی مغناطیسی Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 نشان می‌دهد که مقدارهای pH_{PZC} به دست آمده از آن‌ها به ترتیب ۵/۴۳، ۲/۶۶، ۳/۶۳ و ۳/۸۹ می‌باشند. در تمامی نمونه‌ها روند به تقریب همانندی در گستره pH تعریف شده دیده می‌شود، برای مقدارهای pH کمتر از نقطه بار صفر جابه‌جایی pH مثبت و برای مقدارهای بزرگ‌تر از نقطه بار صفر جابه‌جایی pH منفی رخ داده



شکل ۶ - مقدارهای pH_{PZC} (الف) نانولوله‌های کربنی خام، (ب) Ox-MWCNTs، (ج) Fe-CNTs-21 و (د) Fe-CNTs-41.

جذب - واجذب نیتروژن

به منظور بررسی تخلخل، حجم حفره‌ها، میانگین قطر حفره‌ها و مساحت سطح ویژه نانولوله‌های کربنی مغناطیسی Fe-CNT-21، منحنی‌های جذب - واجذب نیتروژن این نمونه توسط مدل‌های BET و BJH مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شکل ۷ منحنی‌های جذب - واجذب نیتروژن شامل مقدار حجم جذب شده در حفره‌ها بر حسب فشار نسبی و حجم حفره‌ها را بر حسب قطر حفره‌ها نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود منحنی جذب - واجذب رفتاری متناظر با همدماهای نوع IV و پسماندی از نوع H1 نشان می‌دهد که با توجه به دسته‌بندی IUPAC، ساختار متخلخل Fe-CNT-21 در گروه مزوحفره قرار می‌گیرد که در آن حفره‌ها بیشتر با هندسه استوانه‌ای و با مقدارهای اندازه حفره‌ها بسیار یکنواخت قرار گرفته‌اند [۳۷]. به طور کلی حفره‌ها طبق این دسته‌بندی به سه دسته میکروحفره (قطر حفره کم‌تر از ۲ nm)،



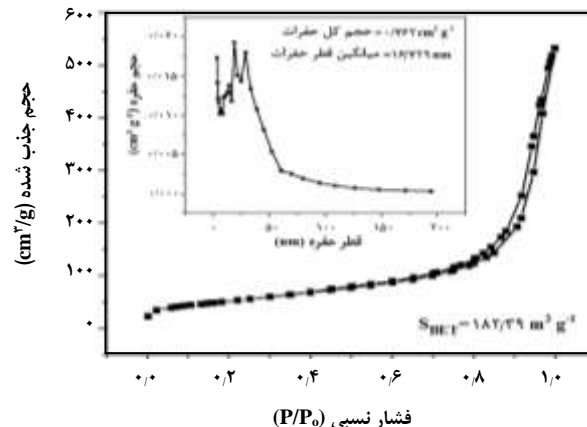
که در آن M نشان دهنده یون فلزی در ساختار اسپینل فریت می‌باشد.

با توجه به این واکنش‌ها، افزایش درصد آهن اکسید تشکیل شده بر سطح نانولوله‌های کربنی اکسید شده افزایش نقطه بار صفر را به دنبال خواهد داشت چون باعث جابه‌جایی واکنش به سمت pH های بالاتر می‌شود. مقدار pH_{PZC} گزارش شده در مطالعه‌ها برای نانوذره‌های آهن اکسید ۶٫۳۲ به دست آمده است [۳۵، ۳۶]؛ در نتیجه انتظار می‌رود اتصال این نانوذره‌ها به گروه‌های عاملی pH_{PZC} را افزایش دهد. در واقع درصد کم نانوذره‌های متصل به نانولوله‌های کربنی عامل اصلی افزایش اندک و نه چشمگیر آن به سمت مقدارهای بالاتر pH_{PZC} بوده است.

برای بررسی نانوساختار تهیه شده از نقطه نظر ساختار بلوری، آنالیز XRD به کار گرفته شده است که نشان داد نانوذره‌های تشکیل شده بر سطح نانولوله‌های کربنی نانوذره‌های آهن اکسید با فاز مگنتیت/مگمایت بوده‌اند. اندازه نانوذره‌های آهن اکسید تشکیل شده بر سطح نانولوله‌های کربنی برای دو نسبت ۲ به ۱ و ۴ به ۱ به ترتیب ۱۲/۲ nm و ۱۳/۵ nm به دست آمده‌اند.

ریخت شناسی، چگونگی توزیع و اندازه نانولوله‌های کربنی مغناطیسی با استفاده از تصویرهای TEM مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این تصویرهای نشان داد درصد زیاد آهن اکسید به توده‌ای شدن آن و نبود توزیع یکنواخت بر روی سطح نانولوله‌های کربنی منجر شده است به طوری که کاهش نسبت نانوذره‌ها به نانولوله‌های کربنی (۲ به ۱) به توزیع به نسبت یکنواختی از نانوذره‌ها منجر شده است. همچنین اندازه نانوذره‌های آهن اکسید در نمونه‌های Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 به ترتیب ۱۴ nm و ۱۶ nm بوده‌اند که با مقدارهای به دست آمده از طیف سنجی XRD در تطابق می‌باشد. برای تحلیل و بررسی تغییرهای محیط شیمیایی، ساختار نقص‌ها و تأیید اتصال گروه‌های عاملی و نانوذره‌های آهن اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی، از طیف سنجی رامان بهره گرفته شده است. نتیجه‌ها نشان داد گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل بر سطح نانولوله‌ها با ایجاد نقص‌های ساختاری ناشی از اکسایش متصل شده‌اند. اتصال نانوذره‌های آهن اکسید با این گروه‌های عاملی با ایجاد جابه‌جایی آبی به اندازه 10 cm^{-1} در نوار G نانولوله‌های کربنی تأیید شده است.

رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با نسبت‌های گوناگون توسط آنالیز VSM مورد بررسی قرار گرفت. منحنی پسماند در همه نمونه‌ها به شکل S به دست آمده که رفتار ابرپارامغناطیسی را نشان می‌دهد. مقدارهای مغناطش اشباع برای نمونه‌ها با درصد آهن به نانولوله ۱ به ۱ و ۲ به ۱ به ترتیب برابر با $27/9 \text{ emu/g}$ و $11/84 \text{ emu/g}$ می‌باشند. مقدارهای مغناطش باقیمانده و وادارندگی در نمونه‌ها نیز به ترتیب $0/191 \text{ emu/g}$ و $5/689 \text{ Oe}$ و $0/781 \text{ emu/g}$ و $12/48 \text{ Oe}$ بوده است. کم بودن این مقدارهای از اندازه‌های نانومتری نانوذره‌های اکسید آهن و ویژگی‌های سطحی در این اندازه‌ها ناشی می‌شود که به رفتار سوپر پارامغناطیسی منجر شده است. ویژگی‌های سطحی وابسته به pH در حین فرایند سنتز نانولوله‌های کربنی مغناطیسی و در همه مرحله‌ها با استفاده از روش جابه‌جایی pH مورد بررسی قرار گرفت؛ نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری‌ها نشان داد مقدارهای pH_{PZC} برای نانولوله‌های خام،



شکل ۷- منحنی‌های جذب- و اجذب نیتروژن با مدل‌های BET و BJH

مزوحفره (میانگین قطر حفره‌ها بین ۲ nm تا ۵۰ nm) و ماکروحفره (میانگین قطر حفره‌ها بیش‌تر از ۵۰ nm) تقسیم‌بندی می‌شوند [۳۸]. با توجه به مدل‌های BET و BJH در این تحلیل، مقدار مساحت سطح، حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها برای نانولوله‌های کربنی مغناطیسی Fe-CNT-21 به ترتیب $182,39 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $0/762 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $16/729 \text{ nm}$ به دست آمده‌اند. مقدار مساحت سطح برای نانولوله‌های کربنی مغناطیسی در این پژوهش از مقدار متناظر گزارش شده برای نانو کامپوزیت‌های متشکل از نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده به روش‌های دیگر بیش‌تر بوده است که نشان می‌دهد شرایط عامل دار سازی انتخاب شده و نسبت نانوذره‌های اکسید آهن به نانولوله‌های کربنی در روش هم رسوبی همزمان در افزایش مساحت سطح تأثیر به‌سزایی داشته است [۳۹، ۴۰، ۱۱].

نتیجه‌گیری

در روش هم رسوبی همزمان با تغییر پارامترهای اصلی از جمله نسبت نمک آهن به نانولوله‌های کربنی (۲ به ۱ و ۴ به ۱) و انتخاب روش مناسب عامل‌دار سازی نانولوله‌های کربنی ویژگی‌های نانوساختار پایانی مورد بررسی قرار گرفته است.

طیف سنجی FT-IR به خوبی شکل‌گیری گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل و نانوذره‌های آهن اکسید را بر سطح نانولوله‌های کربنی نشان داد. روش عامل‌دار سازی نانولوله‌های کربنی با نیتریک اسید غلیظ با ایجاد نقص‌های ساختاری به شکل‌گیری این گروه‌های عاملی بر سطح نانولوله‌های کربنی منجر شده است.

مورد استفاده قرار گرفته است. منحنی پسماند جذب - واجذب نیتروژن نمونه به شکل همدمای IV از نوع H1 بوده است که نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی مغناطیسی در دسته مزوحفره‌ها با میانگین قطر حفره‌های بین ۲ nm تا ۵۰ nm قرار می‌گیرند. نتیجه‌های این بررسی نشان داد Fe-CNT-21 دارای مساحت سطح ویژه $182.39 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفره $0.762 \text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر حفره 16.729 nm می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

نانولوله‌های اکسید شده با نیتریک اسید غلیظ و نانولوله‌های کربنی مغناطیسی Fe-CNT-21 و Fe-CNT-41 به ترتیب ۵/۴۳، ۲/۶۶، ۳/۶۳ و ۳/۸۹ به دست آمده‌اند. دیده شده است که اکسایش نانولوله‌ها با نیتریک اسید غلیظ باعث کاهش مقدار pH_{PZC} شده است. از طرفی تغییر نسبت نانوذره‌های آهن اکسید و نانولوله‌های کربنی و به طور کلی کاهش آن باعث افزایش اندک و نه چشمگیر در نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده است. جذب - واجذب نیتروژن با مدل‌های BET و BJH به منظور بررسی تخلخل و سطح در معرض نانولوله مغناطیسی Fe-CNT-21

مراجع

- [1] Reich S., Thomsen C., Maultzsch J., "Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties", John Wiley & Sons (2008).
- [2] Pourfayaz F., Ahmadi Avval P., Haji Tarverdi M.S., Maleki A., Ahmadi M.S., A Study of Effects of Different Surface Modifications of MWCNTs on Their Adsorption Capacity of Benzene and Toluene, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36**(6): 107-114 (2017).
- [3] Zhao Y., Zhao Y., Li J., Wu C., Guan L., A General Strategy for Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Attached on Carbon Nanomaterials, *Nanoscale Research Letters*, **6**(1): 71-77 (2011).
- [4] Kim I.T., Nunnery G., Jacob K., Schwartz J., Liu X., Tannenbaum R., Synthesis, Characterization, and Alignment of Magnetic Carbon Nanotubes Tethered with Maghemite Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(15): 6944-6951 (2010).
- [5] Singh K.K., Sarma K.C., A Simple and Feasible Approach to Decorating MWCNT with Fe_3O_4 and ZnS and Their Use as a Magnetically Separable Photocatalyst in the Degradation of Cr(VI) in Wastewater, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **6**: 206-213 (2016).
- [6] Ahmadi S.H., Davar P., Manbohi A., Adsorptive Removal of Reactive Orange 122 from Aqueous Solutions by Ionic Liquid Coated Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles as an Efficient Adsorbent, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**(1): 63-73 (2016).
- [7] Mallakpour S., Khadem E., Carbon Nanotube-Metal Oxide Nanocomposites: Fabrication, Properties and Applications, *Chemical Engineering Journal*, **302**: 344-367 (2016).
- [8] Bayazit Ş.S., Kerkez Ö., Hexavalent Chromium Adsorption on Superparamagnetic Multi-Wall Carbon Nanotubes and Activated Carbon Composites, *Chemical Engineering Research and Design*, **92**(11): 2725-2733 (2014).

- [9] Kerkez Ö., Bayazit Ş.S., [Magnetite Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes for Removal of Toxic Dyes from Aqueous Solutions](#), *Journal of Nanoparticle Research*, **16**(6): 2431-2442 (2014).
- [10] Gupta V., Agarwal S., Saleh T.A., [Chromium Removal by Combining the Magnetic Properties of Iron Oxide with Adsorption Properties of Carbon Nanotubes](#), *Water Research*, **45**(6): 2207-2212 (2011).
- [11] Ji L., Zhou L., Bai X., Shao Y., Zhao G., Qu Y., Wang C., Li Y., [Facile Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes/Iron Oxides for Removal of Tetrabromobisphenol A and Pb \(II\)](#), *Journal of Materials Chemistry*, **22**(31): 15853-15862 (2012).
- [12] Deng J., Wen X., Wang Q., [Solvothermal in Situ Synthesis of Fe₃O₄-Multi-Walled Carbon Nanotubes with Enhanced Heterogeneous Fenton-Like Activity](#), *Materials Research Bulletin*, **47**(11): 3369-3376 (2012).
- [13] Yin M., Miao F., Ji Y., Tian Z., Shen H., Jia N., [Water-Dispersible Multiwalled Carbon Nanotube/Iron Oxide Hybrids as Contrast Agents for Cellular Magnetic Resonance Imaging](#), *Carbon*, **50**(6): 2162-2170 (2012).
- [14] Guan D., Gao Z., Yang W., Wang J., Yuan Y., Wang B., Zhang M., Liu L., [Hydrothermal Synthesis of Carbon Nanotube/Cubic Fe₃O₄ Nanocomposite for Enhanced Performance Supercapacitor Electrode Material](#), *Materials Science and Engineering: B*, **178** (10) 736-743 (2013).
- [15] Dias A.M.G.C., Hussain A., Marcos A.S., Roque C.A., [A Biotechnological Perspective on the Application of Iron Oxide Magnetic Colloids Modified with Polysaccharides](#), *Biotechnology Advances*, **29**(1): 142-155 (2011).
- [16] Pashai Gatabi M., Milani Moghaddam H., Ghorbani M., [Efficient Removal of Cadmium Using Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube Nanoadsorbents: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study](#), *Journal of Nanoparticle Research*, **18**(7): 1-17 (2016).
- [17] Zong P., Gou J., [Rapid and Economical Synthesis of Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube/Iron Oxide Composite and Its Application in Preconcentration of U \(VI\)](#), *Journal of Molecular Liquids*, **195**: 92-98 (2014).
- [18] Kosmulski M., [The pH-Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge: V .Update](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **353**(1): 1-15 (2011).
- [19] Bai L., Liang H., Crittenden J., Qu F., Ding A., Ma J., Du X., Guo Sh., Li G., [Surface Modification of UF Membranes with Functionalized MWCNTs to Control Membrane Fouling by NOM Fractions](#), *Journal of Membrane Science*, **492**: 400-411 (2015).
- [20] Zhang Q., Zhu M., Zhang Q., Li Y., Wang H., [The Formation of Magnetite Nanoparticles on the Sidewalls of Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Composites Science and Technology*, **69**(5): 633-638 (2009).

- [21] Gautam R.K., Gautam P.K., Banerjee S., Soni Sh., Singh S.K., Chattopadhyaya M.Ch., [Removal of Ni \(II\) by Magnetic Nanoparticles](#), *Journal of Molecular Liquids*, **204**: 60-69 (2015).
- [22] Heise H. M., Kuckuk R., Ojha A.K., Srivastava A., Srivastava V., Asthana B.P., [Characterization of Carbonaceous Materials Using Raman Spectroscopy: a Comparison of Carbon Nanotube Filters, Single-and Multi-Walled Nanotubes, Graphitised Porous Carbon and Graphite](#), *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**(3): 344-353 (2009).
- [23] Ling X., Wei Y., Zou L., Xu S., [The Effect of Different order of Purification Treatments on the Purity of Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Applied Surface Science*, **276**: 159-166 (2013).
- [24] Osswald S., Havel M., Gogotsi Y., [Monitoring Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy](#), *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**(6): 728-736 (2007).
- [25] Curran S.A., Talla J.A., Zhang D., Carroll D.L., [Defect-Induced Vibrational Response of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Resonance Raman Spectroscopy](#), *Journal of Materials Research*, **20**(12): 3368-3373 (2005).
- [26] Xu C., Zhang P., Yan L., [Blue Shift of Raman Peak from Coated TiO₂ nanoparticles](#), *Journal of Raman Spectroscopy*, **32**(10): 862-865 (2001).
- [27] Zhang W., Stolojan V., Silva R.P., Wu Ch.W., [Raman, EELS and XPS Studies of Maghemite Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **121**: 715-718 (2014).
- [28] Correa-Duarte M.A., Grzelczak M., Salgueiriño-Macêira V., Giersig M., Liz-Marzán L.M., Farle M., Sieradzki K., Riaz R., [Alignment of Carbon Nanotubes under Low Magnetic Fields Through Attachment of Magnetic Nanoparticles](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(41): 19060-19063 (2005).
- [29] Ghazanfari M., Yazdani A., [Influence of MWCNTs on the Formation, Structure and Magnetic Properties of Magnetite](#), *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**: 152-157 (2015).
- [30] Cristiano E., Hu Y.-J., Siegfried M., Kaplan D., Nitsche H., [A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology](#), *Clays and Clay Minerals*, **59**(2): 107-115 (2011).
- [31] Mahmood T., Saddique M.T., Naeem A., Westerhoff P., Mustafa S., Alum A. [Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**(17): 10017-10023 (2011).
- [32] Morales-Torres S., Silva T.L.S., Pastrana-Martinez L.M., Brandão A.T.S.C., Figueiredo J.L., Silva A.M.T., [Modification of the Surface Chemistry of Single-and Multi-Walled Carbon Nanotubes by HNO₃ and H₂SO₄ Hydrothermal Oxidation for Application in Direct Contact Membrane Distillation](#). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**(24): 12237-12250 (2014).
- [33] Lucas I.T., Durand-Vidal S., Dubois E., Chevalet J., Turq P., [Surface Charge Density of Maghemite Nanoparticles: Role of Electrostatics in the Proton Exchange](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(50): 18568-18576 (2007).

- [34] Szekeres M., Tombácz E., [Surface Charge Characterization of Metal Oxides by Potentiometric Acid–Base Titration, Revisited Theory and Experiment](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **414**: 302-313 (2012).
- [35] Rai P., Gutam R.K., Banerjee S., Rawat V., Chattopadhyaya M.C., [Synthesis and Characterization of a Novel SnFe₂O₄@ Activated Carbon Magnetic Nanocomposite and Its Effectiveness in the Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**(4): 2281-2291 (2015).
- [36] Gautam R.K., Rawat V., Banerjee S., Sanroman Maria Angeles, Soni Sh., Singh S.K., Chattopadhyaya M.Ch., [Synthesis of Bimetallic Fe–Zn Nanoparticles and Its Application Towards Adsorptive Removal of Carcinogenic Dye Malachite Green and Congo Red in Water](#), *Journal of Molecular Liquids*, **212**: 227-236 (2015).
- [37] Thommes, M., [Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials](#), *Chemie Ingenieur Technik*, **82**(7): 1059-1073 (2010).
- [38] Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.M., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. [Recommendations for the Characterization of Porous Solids \(Technical Report\)](#), *Pure and Applied Chemistry*, **66**(8): 1739-1758 (1994).
- [39] Addo Ntim S., Mitra S., [Removal of Trace Arsenic to Meet Drinking Water Standards Using Iron Oxide Coated Multiwall Carbon Nanotubes](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**(5): 2077-2083 (2011).
- [40] Chen C., Wang X., Nagatsu M., [Europium Adsorption on Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composite in the Presence of Polyacrylic Acid](#), *Environmental Science & Technology*, **43**(7): 2362-2367 (2009).