

مطالعه فازی، ریز ساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ تهیه شده به روش‌های سل-ژل هیدروترمال و مخلوط سازی مکانیکی

مرتضی ادیبی^۱، سید محمد میر کاظمی^۲، سمیه اعلم الهیدی^۳

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* mirkazemi@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ تیر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۸ آذر ۱۳۹۷

چکیده:

در این پژوهش تهیه نانوکامپوزیت فریت کبالت/ نانولوله کربن (حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن) با استفاده از دو روش سل-ژل هیدروترمال و مخلوط سازی مکانیکی در نسبت مولی اسید سیتریک به یون فلزی ۱ مورد بررسی قرار گرفته است. شناسایی فازی، مطالعات ریزساختاری و پراکندگی فازی و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM) و مغناطومتري نمونه لرزشی (VSM) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان دهنده حضور فریت کبالت به عنوان فاز اصلی بودند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده پراکندگی فازی مناسب در نمونه‌های تهیه شده به هر دو روش بودند. نتایج به دست آمده از آزمون VSM نشان دادند که تهیه کامپوزیت به صورت درجا به کمک روش سل-ژل هیدروترمال باعث بهبود خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت و افزایش ۳۹ درصدی مغناطش اشباع نانوکامپوزیت‌ها شده است.

کلید واژه:

سل-ژل هیدروترمال، فریت کبالت، نانولوله کربن، نانوکامپوزیت مغناطیسی

۱- مقدمه

طبق تعریف نانوکامپوزیت به موادی با بیش از یک فاز جامد که حداقل در یک بعد دارای ابعاد نانومتری باشند، گفته می‌شود. نانوکامپوزیت‌های دارای اجزاء مغناطیسی در زمینه‌هایی مانند محرک‌ها یا عمل کننده‌ها، جداسازی مغناطیسی، دارو رسانی، کاتالیست‌ها، حسگرهای الکتروشیمیایی، سیستم‌های تصفیه و حذف آلودگی آب و

جاذب‌های امواج الکترومغناطیس، مورد استفاده قرار می‌گیرند [5]–[1].

فریت کبالت عضوی از خانواده فریت‌های اسپینل و از لحاظ مغناطیسی دارای خواص فری مغناطیس است. این ماده دارای ساختار اسپینل معکوس جزیی با فرمول شیمیایی CoFe_2O_4 است. از جمله خواص فریت کبالت می‌توان به عایق بودن در برابر الکتریسیته، پایداری شیمیایی عالی و



سختی مکانیکی خوب است. این ماده از نظر مغناطیسی در گروه مواد سخت مغناطیس با وادارندگی 5400 Oe قرار گرفته و دارای مغناطش اشباع 90 emu/g است [9]–[6]. یکی از موادی که در کنار نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفته و منجر به بهبود خواص و گسترش حوزه کاربرد این ذرات می‌شوند، نانومواد بر پایه کربن هستند. نانومواد بر پایه کربن شامل فولرن، گرافن، نانولوله کربن، نانوالیاف کربن، نانومخروط‌ها و نانوالماس‌ها هستند که به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مانند هدایت حرارتی و الکتریکی، استحکام مکانیکی بالا و خواص نوری مورد توجه بسیاری از محققین و کاربردهای صنعتی قرار گرفته‌اند [10], [1].

نانولوله‌های کربن در واقع صفحات گرافیت هستند که به صورت استوانه‌های توخالی یکپارچه به دور خود پیچیده شده‌اند و به صورت لوله درآمده‌اند و به دو شکل اصلی تک و چند جداره وجود دارند. نانولوله‌های کربن دارای خواص منحصر به فردی، از جمله، چگالی جریان الکتریکی عالی، هدایت حرارتی عالی و خواص مکانیکی فوق العاده هستند. در مواد با ابعاد نانومتری مانند نانولوله کربن با افزایش سطح ویژه نیروی جاذبه بین ذرات و تمایل به تشکیل کلوخه افزایش می‌یابد. از طرفی با توجه به نسبت طول به قطر و انعطاف پذیری بالا در نانو لوله کربن، احتمال درهم فرو رفتگی و فشرده شدن، زیاد است. توانایی پراکندگی ضعیف نانولوله کربن نیز از تمایل آن‌ها به تشکیل کلاف‌هایی از صدها نانولوله کربن که توسط جاذبه واندروالس به هم متصل نیز می‌شوند، ناشی می‌شود. از طرفی به علت آبگریزی و ماهیت خنثی سطوح، نانولوله

کربن انحلال پذیری بسیار محدودی در اغلب حلال‌های آلی و آبی دارد [16]–[11]. در پژوهشی که وانگ و همکارانش [17] به بررسی سنتز نانوکامپوزیت فریت کبالت/نانولوله کربن (حاوی ۸٪ وزنی نانولوله کربن)، با استفاده از روش سولوترمال پرداخته شده است. در این تحقیق ابتدا کلرید کبالت و کلرید آهن در اتیلن گلیکول حل می‌شوند پس از افزودن سدیم هیدروکسید به محلول، سوسپانسیون نانولوله کربن و DEA اضافه می‌شود. سوسپانسیون به دست آمده تحت فرآیند سولوترمال قرار می‌گیرد. فرآیند سولوترمال به مدت ۱۰ ساعت و در دماهای ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۴۰ و ۲۶۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. مغناطش اشباع پودر نانوکامپوزیت به دست آمده در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد، 10 emu/g و برای نمونه سنتز شده در ۲۶۰ درجه سانتیگراد، 72 emu/g است.

در پژوهش حاضر نانوکامپوزیت فریت کبالت/نانولوله کربن حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن با استفاده از دو روش مخلوط سازی مکانیکی و سل-ژل هیدروترمال تهیه شدند. نانو ذرات فریت کبالت مورد استفاده در روش مخلوط سازی مکانیکی ابتدا با استفاده از سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند سپس با استفاده از امواج فراصوت با نانولوله کربن مخلوط شدند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل نیترات کبالت ۶ آبه $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات آهن ۹ آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، سدیم هیدروکسید (NaOH) ،



سیتريک اسيد ۱ آبه ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) ساخت شرکت مرک
آلمان، نانو لوله کربن چند جداره ساخت شرکت NanoCyl
و آب ديونيزه شده، است. در جدول ۱ مشخصات مواد اوليه
مورد استفاده در اين پژوهش آورده شده است.

جدول ۱ - مشخصات مواد اوليه

نام	فرمول شيميايي	شرکت سازنده	وزن مولکولي	خلوص	کد محصول
نيترات آهن ۹ آبه	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	۴۰۳/۹۵	$99/0 <$	۱۰۳۸۸۳
نيترات کبالت ۶ آبه	$Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	Merck	۲۹۱/۰۴	$99/0 <$	۱۰۲۵۳۶
اسيد سیتريک ۱ آبه	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Merck	۲۱۰/۱۴	$99/5 <$	۱۰۰۲۴۲
هيدروکسید سدیم	NaOH	Merck	۴۰	$98 <$	۱۰۶۴۸۲
نانولوله کربن چند جداره	-	NanoCyl	۱۲	-	NC700
آب مقطر و يون زدایی شده	H_2O	-	۱۸	-	-

شو داده شده تا pH به مقدار خنثی برسد. سپس پودر بدست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد و مدت ۳ ساعت خشک می شود.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت به صورت درجا

مراحل تهیه نانوکامپوزیت مشابه مراحل سنتز پودر است به جزء این که قبل از اضافه کردن سدیم هیدروکسید، سوسپانسیون حاوی نانولوله کربن که به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات قرار گرفته به محلول حاوی نیترات های آهن، کبالت و اسید سیتريک اضافه می شود.

۲-۴- تهیه نانوکامپوزیت با استفاده از

روش مخلوط سازی مکانیکی

برای تهیه نانوکامپوزیت با استفاده از روش مخلوط سازی مکانیکی، ابتدا پودر فریت کبالت در ۱۰ میلی لیتر آب تحت امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۱۰۰ وات سونیکیت شده و سپس نانولوله کربن نیز در ۱۰ میلی لیتر

۲-۲- سنتز نانوذرات فریت کبالت

برای این منظور ابتدا، ۰/۸۷۳ گرم نیترات کبالت ۶ آبه (۰/۰۰۳ مول) و ۲/۴۲۳ گرم نیترات آهن ۹ آبه (۰/۰۰۶ مول) به صورت جداگانه در ۷ میلی لیتر آب ديونيزه ريخته شده برای ۱۰ دقیقه هم زده می شوند تا کاملاً حل شوند. مقدار مناسب اسید سیتريک نیز در ۷ میلی لیتر آب ديونيزه حل شده و به صورت جداگانه به محلول های نیتراتی اضافه می شوند. محلول های بدست آمده به مدت ۲ ساعت هم زده می شوند. سپس محلول نیترات کبالت و اسید سیتريک به آرامی به محلول نیترات آهن و اسید سیتريک اضافه شده و محلول بدست آمده نیز به مدت ۳ ساعت هم زده می شود. سپس محلول هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره اضافه می شود تا pH به ۱۲ برسد. سپس سوسپانسیون به دست آمده در محفظه از جنس استیل با جداره تفلون، در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و زمان ۹ ساعت تحت فرآیند هیدروترمال قرار می گیرد. رسوب به دست آمده از فرآیند با استفاده از آهن ربای خارجی و دستگاه سانتریفیوژ شست و



از روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و دستگاه Shimadzu 8500 در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی در این پژوهش با کد M1 و نانوکامپوزیت تهیه شده به روش سل-ژل هیدروترمال با کد S1 مشخص شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ نتیجه آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه نانولوله کربن مورد استفاده در این پژوهش آورده شده است. در این شکل پیک 2360 cm^{-1} مربوط به کربن دی اکسید موجود در هوا و پیک‌های 1706 cm^{-1} ، 1552 و 1153 به ترتیب مربوط به گروه کربونیل موجود در کربوکسیل، گروه کربونیل و پیوند فرمات $\text{O}-\text{C}$ هستند [20]-[18].

در شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های سنتز شده نشان داده شده است. تمامی پیک‌های مشاهده شده در هر دو نمونه مربوط به فریت کبالت با ساختار مکعبی است. در نمونه‌ها پیک مربوط به نانولوله کربن نیز مشاهده نمی‌شود.

متوسط اندازه بلورک‌های به دست آمده از رابطه شرر در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه بلورک‌های ذرات فریت کبالت موجود در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش سل-ژل هیدروترمال ۳/۵ برابر اندازه بلورک‌های فریت کبالت موجود در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی است.

آب تحت امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۱۰۰ وات سونیکیت می‌شود. در انتها دو سوسپانسیون با هم مخلوط شده و سپس برای ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات سونیکیت می‌شوند. پودر نهایی در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۳ ساعت خشک می‌شود.

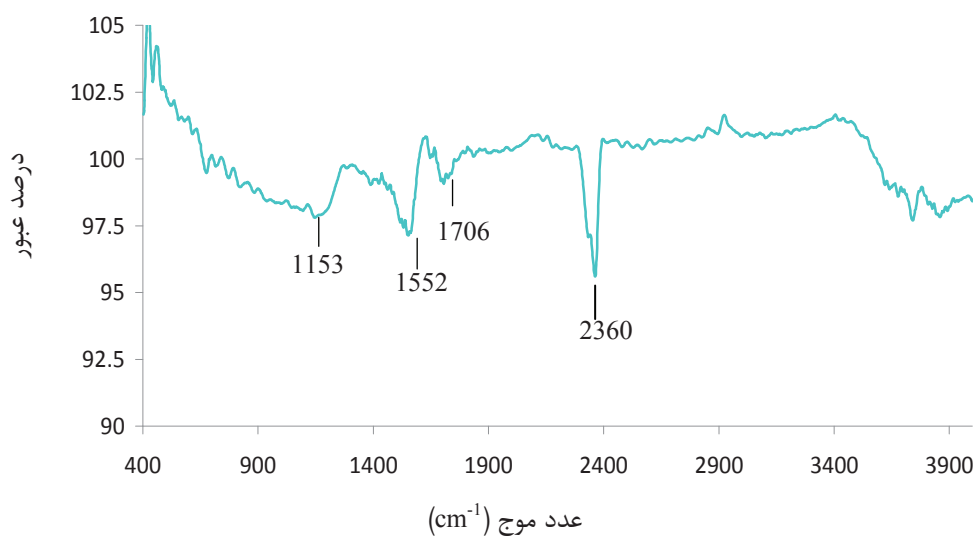
۲-۵- مشخصه‌یابی

بررسی و مطالعات فازی نمونه‌ها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) دستگاه Rigaku مدل Ultima IV مجهز به لامپ پرتو X از جنس $\text{CuK}\alpha$ انجام شد. با استفاده از رابطه شرر و نتایج به دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس متوسط اندازه بلورک‌ها محاسبه شدند.

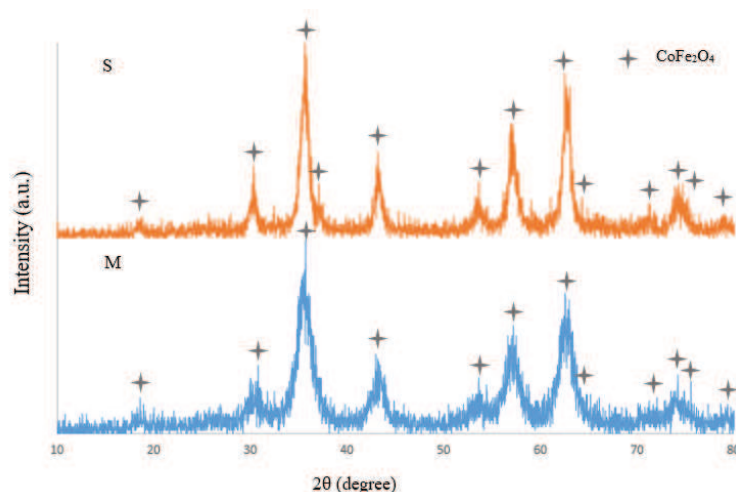
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه D متوسط اندازه بلورک و θ ، β ، K و λ به ترتیب زاویه پراش، عرض پیک در نصف ارتفاع، ثابت و طول موج پرتو ایکس هستند.

جهت بررسی خواص مغناطیسی در این تحقیق از دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مدل MDK6 استفاده شده است. اندازه‌گیری در دمای اتاق و تحت میدان ۱ تسلا انجام شده است. برای بررسی ابعاد، موفولوژی و پراکندگی فازی نانوذرات نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان ساخت شرکت Tescan و مدل MiraII با ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت استفاده شده است. گروه‌های عاملی قرار گرفته بر روی نانولوله کربن با استفاده



شکل ۱- نتیجه آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نانولوله کربن



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش‌های مخلوط سازی مکانیکی و روش سل- ژل هیدروترمال

جدول ۲- متوسط اندازه بلورک‌ها

نمونه	متوسط اندازه بلورک‌ها (nm)
S1	۱۶/۳
M1	۴/۷

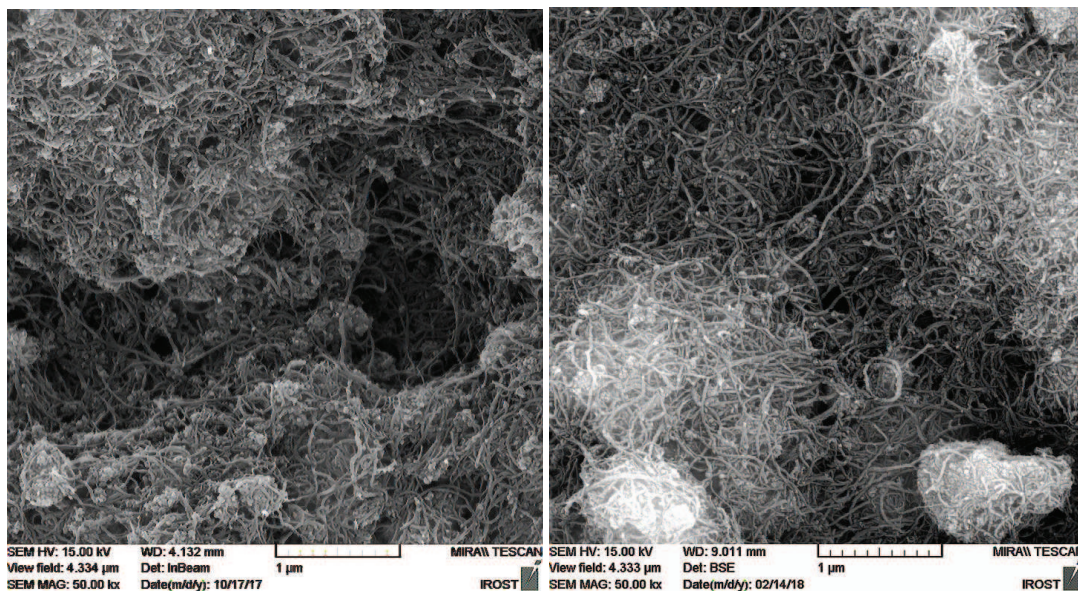
مکانیکی و روش درجا را به صورت الکترون بازگشتی نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود هر دو نمونه دارای

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش‌های مخلوط سازی



نانولوله کربن نیز دیده می‌شود این موضوع نشان دهنده پراکندگی فازی مناسب در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده است.

پراکندگی مناسبی از هر دو فاز هستند. ذرات فریت کبالت دارای ابعاد نانومتری با موفولوژی نامنظم هستند که به یکدیگر چسبیده و تشکیل کلوخه داده‌اند. در برخی کلوخه‌ها



ب

الف

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

(الف) روش مخلوط سازی مکانیکی (ب) روش سل- ژل هیدروترمال

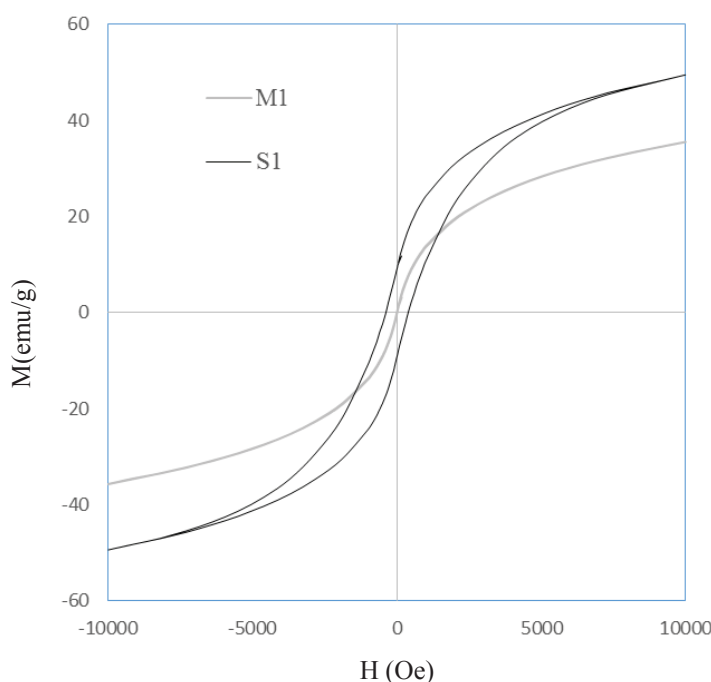
تهیه شده به روش سل-ژل هیدروترمال دارای متوسط اندازه بلورک $3/5$ برابری و $13/9 \text{ emu/g}$ مغناطش اشباع بیشتر نسبت به نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی هستند این تفاوت می‌تواند به این علت باشد که، نتایج آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه نشان می‌دهند نانولوله کربن عامل دار شده دارای گروه‌های کربوکسیلاتی و کربونیلی بر روی سطح خود هستند. به طور مشابه اکسید گرافن نیز دارای گروه‌های عاملی، اپوکسی ($1, 2$ -تر)، هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و کربوکسیلیک اسید بر روی سطح خود است. یکی از راه‌های احیای گرافن اکسید، فرآیند هیدروترمال است. در طی این فرآیند آب که در اثر دما

شکل ۴ نتایج آزمون VSM نانوکامپوزیت‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که، مغناطش اشباع و وادارندگی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی $35/6 \text{ emu/g}$ و 5 Oe و برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال، $49/5 \text{ emu/g}$ ، 400 Oe است. نتایج نشان می‌دهند مغناطش اشباع نانوکامپوزیت سنتز شده با روش سل-ژل هیدروترمال در مقایسه با نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی مکانیکی $13/9 \text{ emu/g}$ معادل 39% بیشتر است.

نتایج آنالیزهای XRD و VSM نشان می‌دهند نانو کامپوزیت



اکسیدگی از سطح نانولوله جدا شده و در محیط آزاد شوند. در این صورت اکسیژن‌های آزاد شده باعث اکسیدگی‌تر شدن محیط واکنش (بالا رفتن pH) می‌شوند. از طرف دیگر در تحقیقی که توسط جوانویج و همکارانش [24] انجام شده، نشان داده شده که افزایش pH در سنتز نانو ذرات فریت کبالت به روش هیدروترمال موجب رشد ذرات و افزایش مغناطش اشباع و وادارندگی ذرات می‌شود.



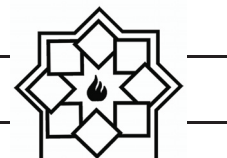
شکل ۴- نمودار خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های کامپوزیت سازی درجا و مخلوط سازی مکانیکی

سیتریک به یون فلزی ۱ سنتز شدند سپس نانولوله کربن و نانوذرات سنتز شده با استفاده از امواج فراصوت با یکدیگر مخلوط شدند. برای تهیه نانوکامپوزیت به روش درجا نیز نانوذرات فریت کبالت در حضور نانولوله‌های کربن به روش سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نشان دهنده

و فشار بالا به حالت فوق بحرانی رسیده است به عنوان عامل احیا کننده عمل می‌کند [22], [21]. از طرفی بررسی‌ها نشان می‌دهند که pH های بازی مانعی در برابر فرآیند احیاء نیست [23]. بنابراین، از آنجایی که نوع گروه‌های قرار گرفته بر روی سطح گرافن اکسید و نانو لوله کربن مشابه‌اند، این اتفاق یعنی احیاء می‌تواند برای نانولوله کربن عامل دار شده نیز رخ دهد یعنی در طی فرآیند هیدروترمال گروه‌های

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت فریت کبالت/ نانولوله کربن حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن با استفاده از دو روش مخلوط سازی مکانیکی و سل-ژل هیدروترمال تهیه شدند. نانو ذرات فریت کبالت مورد استفاده در روش مخلوط سازی مکانیکی ابتدا با استفاده از روش سل-ژل هیدروترمال در نسبت اسید

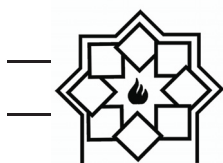


- ferrite: a road towards diverse applications,” *Rsc Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97694–97719, 2016.
- [8] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, and C. Leroux, “Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 16–17, pp. 2465–2471, 2010.
- [9] J.-G. Lee, J. Y. Park, and C. S. Kim, “Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol–gel method and their magnetic properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 15, pp. 3965–3968, 1998.
- [10] B. T. Zhang, X. Zheng, H. F. Li, and J. M. Lin, “Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 784, pp. 1–17, 2013.
- [11] L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128, pp. 37–46, 2006.
- [12] H. Sadegh and R. Shahryari-ghoshekandi, “Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review,” *Nanomedicine J.*, vol. 2, no. 4, pp. 231–248, 2015.
- [13] R. S. Ruoff, D. Qian, and W. K. Liu, “Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 4, no. 9, pp. 993–1008, 2003.
- [14] N. Choudhary, S. Hwang, and W. Choi, “Carbon Nanomaterials: A Review,” in *Handbook of Nanomaterials Properties*, B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schricker, W. Sigmund, and S. Zauscher, Eds. Springer, 2014, pp. 709–769.
- [15] L. Zhang, Y. Hashimoto, T. Taishi, and Q.-Q. Ni, “Mild hydrothermal treatment to prepare highly dispersed multi-walled carbon nanotubes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 1845–1849, 2011.
- [16] Y.-C. Chiang, W.-H. Lin, and Y.-C. Chang, “The influence of treatment duration on multi-walled carbon

پراکندگی فازی مناسب از هردو فاز هستند. نتایج آزمون‌های XRD و VSM نشان دهنده افزایش متوسط اندازه بلورک‌ها، مغناطش اشباع و وادارندگی نانوذرات فریت کبالت در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال است. به صورتی که اندازه بلورک‌های فریت کبالت موجود در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش درجا ۳/۵ برابر و مغناطش اشباع ذرات ۱۳/۹ emu/g بیشتر از نمونه‌های تهیه شده به روش مکانیکی هستند.

مراجع

- [1] C. Cha, S. R. Shin, N. Annabi, M. R. Dokmeci, and A. Khademhosseini, “Carbon-Based Nanomaterials: Multi-Functional Materials for Biomedical Engineering,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2891–2897, Apr. 2013.
- [2] C. S. S. R. Kumar, Ed., “Magnetic Nanomaterials,” in *Nanomaterials for the Life Sciences*, Wiley, 2009, p. 468.
- [3] Z. Xu and J. Dong, “Synthesis, Characterization, and Application of Magnetic Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals from Industrial Effluents,” in *Emerging Environmental Technologies*, V. Shah, Ed. Springer, 2008, pp. 105–148.
- [4] S. Behrens and I. Appel, “Magnetic nanocomposites,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 39, pp. 89–96, 2016.
- [5] M. Zhu and G. Diao, “Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 7, pp. 2748–2767, 2011.
- [6] D. S. Mathew and R.-S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1, pp. 51–65, 2007.
- [7] S. Jauhar, J. Kaur, A. Goyal, and S. Singhal, “Tuning the properties of cobalt



- nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 2401–2410, 2011.
- [17] B. B. Zhang et al., “Microwave absorption and magnetic properties of cobalt ferrites/carbon nanotubes nanocomposites,” *Nano*, vol. 10, no. 5, p. 1550070, 2015.
- [18] S. Yesil and G. Bayram, “Effect of Carbon Nanotube Purification on the Electrical and Mechanical Properties of Poly (ethylene terephthalate) Composites with Carbon Nanotubes in Low Concentration,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011.
- [19] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, and R. Vargas-Coronado, “Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 13, pp. 2970–2975, 2009.
- [20] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, 1990.
- [21] D. S. Shin et al., “Distribution of oxygen functional groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 23, pp. 13979–13984, 2017.
- [22] S. Pei and H.-M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [23] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, “Hydrothermal dehydration for the ‘green’ reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, 2009.
- [24] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Otoničar, J.-H. Jeon, and D. Suvorov, “pH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived CoFe₂O₄,” *J. Alloys Compd.*, vol. 589, pp. 271–277, 2014.