

مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با گرافن اکسید آلاییده با نیتروژن (Fe_3O_4/NGO)

مهسا برنایی، امیر حیدری نسب*+

دانشکده مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

هما یون احمد پناهی

دانشکده شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

سلیمه کیمیاگر

آزمایشگاه نانو، گروه فیزیک، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت اصلاح شده آهن اکسید (Fe_3O_4) با استفاده از گرافن اکسید آلاییده با نیتروژن (Fe_3O_4/NGO) سنتز شد. برای سنتز نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید از روش هم‌رسوبی استفاده شد. گرافن اکسید آلاییده با نیتروژن به روش هیدروترمال سنتز شد. سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی به روش شیمیایی با پیوند کووالانسی و اتصال گرافن اکسید آلاییده با نیتروژن به نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید صورت گرفت. برای مشخصه‌یابی و تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکامپوزیت به دست آمده، آنالیزهای طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، اسپکتروسکوپی پرتو ایکس انرژی پراکنده (EDX)، وزن‌سنجی - گرمایی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام شد. نتیجه‌های آنالیزها، سنتز نانوکامپوزیت و آلایش گرافن اکسید (GO) با نیتروژن را تأیید کرد. اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت در بازه‌ی ۲۰-۴۰ nm بود. توزیع یکنواخت نانوذره‌های آهن اکسید به شکل کروی و بیضوی در تصویرهای FESEM دیده شد. این اندازه کوچک، نانوکامپوزیت سنتز شده را به عنوان کاندید مناسبی برای فرایند فتوکالیستی معرفی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید؛ نیتروژن؛ نانوذره‌های مغناطیسی؛ نانوکامپوزیت؛ آهن اکسید.

مقدمه

نقش مهمی در ویژگی‌های گوناگون نانوکامپوزیت‌ها هم‌چون حلالیت، ویژگی‌های نوری، ویژگی‌های الکتریکی و مکانیکی آن‌ها دارد [۱-۳].

نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید سه ظرفیتی (Fe_3O_4)، به دلیل

در بحث نانومواد، نانوکامپوزیت‌ها از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند. در ساختار نانوکامپوزیت‌ها ویژگی‌هایی مانند استحکام، سختی و تخلخل تغییر می‌کنند که باعث برهمکنش سطحی بهتر بین ماده‌ی پایه و مواد پرکننده می‌شوند. نوع و میزان برهم‌کنش‌ها

*E-mail: a_heidarinasab@yahoo.com

*عهده دار مکاتبات

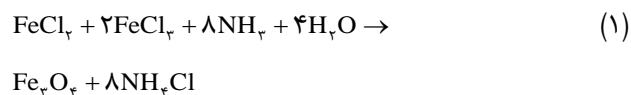
بنابراین تلاش می‌شود تا اندازه‌های ریزتر و شکل مناسبی برای نانوذره‌های سنتز شده داشته باشیم. شایان ذکر است که این نانوکامپوزیت با این ترکیب‌های سازنده، برای اولین بار ساخته شده است و شیوه ترکیب مواد در ساخت این نانوکامپوزیت به طور کامل نوآورانه است.

بخش تجربی

همه مواد مورد استفاده در آزمایش، از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند. در سنتز نانوذره‌ها، آهن اکسید شامل آهن کلرید (II) چهارآبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، آهن کلرید (III) شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، گاز نیتروژن و آمونیاک (NH_3) استفاده شد. گرافن اکسید از شرکت علوم ایران خریداری شد. در سنتز گرافن اکسید آلائیده با نیتروژن از اوره ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) به‌عنوان منبع نیتروژن و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) استفاده شد. در سنتز نانوکامپوزیت، تولوئن خشک ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)، $\text{[3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilane}$ با فرمول شیمیایی $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ و محلول بافر با pH برابر با ۵ استفاده شد. برای تنظیم و کنترل pH بافر در سنتز نانوکامپوزیت، از محلول ۰/۰۱ مولار استیک اسید (CH_3COOH) و ۰/۰۱ مولار استات سدیم (CH_3COONa) استفاده شد. شستشوی مواد با آب یون‌زدایی شده انجام شد.

الف) سنتز نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید (Fe_3O_4)

برای سنتز نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید از روش هم‌رسوبی [۲۴-۲۸] استفاده شد. این روش بر مبنای واکنش بین محلول‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} با افزودن باز انجام می‌شود که باعث رسوب نانوذره‌ها می‌شود. به این صورت که نخست مقدار ۲g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۵/۴g گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با آب DI به حجم ۲۰۰mL رسانده شد. سپس در به مدت یک ساعت در دمای 80°C هم‌زده شد. در ادامه پس از تشکیل مخلوط غلیظ آجری رنگ، ۴۰mL محلول آمونیاک ۲۵٪ به آهستگی و قطره‌قطره به محلول افزوده شد و سرانجام رنگ محلول از آجری به سیاه تبدیل شد. سپس به مدت یک ساعت گاز نیتروژن به محلول در حال هم‌زدن در دمای اتاق تزریق شد. گاز نیتروژن باعث می‌شود اندازه‌ی نانوذره‌های آهن اکسید ریز و یک‌دست شود [۲۸-۲۵]. تشکیل رسوب سیاه‌رنگ نشانه ایجاد نانوذره‌های Fe_3O_4 بر اساس واکنش (۱) است [۲۹،۳۰]:



ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه مانند ابرپارامغناطیسی بودن، میزان سطح به حجم بالا و اندازه ذره‌های کوچک در صنایع گوناگون کاربرد بسیاری دارند [۸-۴]. این نانوذره‌ها به سادگی در مجاورت هوا اکسید شده و به دلیل تمایل زیاد به انباشتگی، کاربردشان محدود است [۹]. به عنوان راه‌حل، سطوح با پلیمر یا نانوذره‌ها پوشش داده می‌شوند [۱۲-۱۰]. گرافن ساختار صفحه‌ای با ضخامت یک اتم دارد که به شکل لانه زنبوری (شش ضلعی) آرایش یافته‌اند. گرافن به‌عنوان یک ماده‌ی کربنی جدید به دلیل دارا بودن ویژگی‌های یگانه‌ای مانند مساحت سطحی بالا، ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی، رسانندگی الکتریکی و گرمایی، به گزینه‌ی مناسبی برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها تبدیل شده است [۱۵-۱۳].

نانوورقه‌های گرافن اکسید، گروه‌های عاملی اپوکسی (C-O-C) و هیدروکسیلی (C-OH) بر روی صفحه و کربوکسیلی (O=C-OH) و کربونیل (C=O) بر روی لبه‌های خود دارند [۱۶]. این نانو صفحه‌های گرافن به‌آسانی در آب پخش شده و پایداری بسیار بالایی دارند. برای تهیه گرافن، گرافن اکسید باید به صفحه‌های گرافن کاهیده شود. تاکنون کاهش گرافن اکسید به روش‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته‌است. برخی از این روش‌ها را می‌توان نام برد: تابش میکروویو، گرمادهی در یک محیط کاهشی، استفاده از هیدرازین (N_2H_4) به‌عنوان یک کاهنده شیمیایی قوی، استفاده از سدیم بروهیدرید، کاهش با استفاده از نور فلاش عکاسی، روش هیدروترمال، استفاده از شکر و کاهش فتوکاتالیستی. صفحه‌های گرافن ایده‌آل گاف انرژی صفر دارند که در بسیاری از موردها مناسب نیستند. راه ایجاد گاف انرژی در گرافن، آلائیدن آن است. یک روش برای ایجاد گاف انرژی، آلایش گرافن است. گزارش‌هایی در مورد آلایش گرافن با نیتروژن به‌عنوان فتوکاتالیست وجود دارند [۱۹-۱۷]. گرافن آلائیده با نیتروژن، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری در محلول‌های اسیدی و قلیایی نشان می‌دهد [۲۰]. همچنین با آلایش گرافن با نانوذره‌های آهن می‌توان نانوکامپوزیت‌هایی با ظرفیت جذب بالا و جداسازی آسان تولید نمود که می‌توان از آن‌ها در حذف آلاینده‌ها استفاده کرد [۲۳-۲۱].

هدف این پژوهش سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NGO}$ با استفاده از ترکیب نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید و گرافن اکسید آلائیده با نیتروژن به روش ساده و کم هزینه شیمیایی با پیوند شیمیایی و کووالانسی می‌باشد. اندازه و شکل فیزیکی نانومواد و چگونگی پیوندهای بین اتمی آن‌ها در اندازه‌های نانومتر، پارامترهای مهمی هستند که تأثیر بسیاری بر ویژگی‌های مواد می‌گذارند.

آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA, STA 1500, Rheometric Scientific) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, ZEISS) و اسپکتروسکوپی پرتو ایکس (Sigma VP-500 Germany) استفاده شد و اسپکتروسکوپی پرتو ایکس انرژی پراکنده (EDX, MLRA3, TE-SCAN) انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

برای اطمینان از وجود گروه‌های عاملی موردنظر و به‌منظور شناسایی ساختار شیمیایی و مولکولی، از نانوکامپوزیت سنتز شده، طیف FT-IR گرفته شد (شکل ۱). در طیف به دست آمده از نانوکامپوزیت، پیک مربوط به تشکیل پیوند Fe-O در 571Cm^{-1} دیده شد که نشان دهنده گروه ارتعاشی ($\gamma\text{-FeO}$) و تشکیل نانو ساختارهای مغناطیسی آهن اکسید Fe_3O_4 می‌باشد [۳۱، ۳۲]. در نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NGO}$ ، پیک موجود در طول موج 1096Cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-O که متعلق به کربن متصل به گروه هیدروکسیل و کربونیل (گروه‌های کتون، اپوکسی و فنول) و گروه Si-O حد واسط می‌باشد، است. در طیف‌های مربوط به GO و NGO، پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-O به ترتیب در ناحیه‌ی 1053Cm^{-1} و 1045Cm^{-1} وجود دارند [۳۳]. پیوند C=O مربوط به ارتعاش‌های گروه عاملی کششی کتون و گروه کربوکسیلی مزدوج شده، در 1704Cm^{-1} در ساختار GO، پس از آرایش با نیتروژن از بین رفته و در طول موج 1141Cm^{-1} ، پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N پدیدار شده که حضور نیتروژن را در ساختار NGO تأیید می‌کند. پیک در ناحیه‌ی 1148Cm^{-1} نشان‌دهنده از وجود صفحه‌های اکسید گرافن آلائیده با نیتروژن در نانوکامپوزیت سنتز شده، است. همچنین پیک در 1417Cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش‌های گروه عاملی H-C-H و در 1634Cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های گروه O-H خارج صفحه‌ای می‌باشد. وجود پیک در طول موج 3381Cm^{-1} در نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NGO}$ ، مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل O-H است که در طیف‌های مربوط به GO و NGO، پیک‌ها به ترتیب در طول موج‌های 3422Cm^{-1} و 3436Cm^{-1} قرار گرفته‌اند [۳۴-۳۷].

حضور همه پیک‌ها و تغییرها در طیف IR، نشان‌دهنده‌ی تأیید ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده و تأییدکننده وجود گروه‌های عاملی بیانگر وجود صفحه‌های گرافن اکسید آلائیده با نیتروژن و حضور نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده‌ی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NGO}$ ، می‌باشند.

رسوب سیاه‌رنگ با استفاده از آهنربای ۱/۴ تسلا جدا شد و سه مرتبه با آب و یک بار با اتانول شست‌وشو داده شد و به مدت ۲۴h در دمای اتاق قرار گرفت تا آمونیاک و آب آن تبخیر و به‌طور کامل خشک شود.

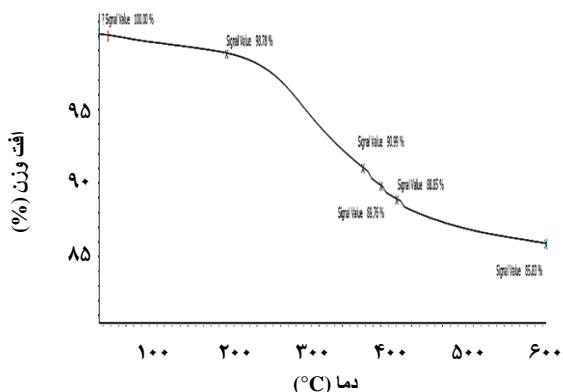
ب) سنتز اکسید گرافن آلائیده با نیتروژن (NGO)

برای آرایش گرافن اکسید با نیتروژن، با استفاده از روش هیدروترمال، $37/5\text{g}$ اوره به‌عنوان منبع نیتروژن و $1/25\text{g}$ از گرافن اکسید و 500mL اتانول، به مدت 120min در دمای اتاق مخلوط شدند. سپس محلول درون راکتوری از جنس استیل ریخته شد و در انکوباتور در دمای 180°C به مدت 12h قرار گرفت و پس از رسیدن دمای انکوباتور به دمای اتاق، رسوب به دست آمده با آب DI و اتانول شست‌وشو داده شد و سرانجام در آن خلاء در دمای 80°C قرار گرفت تا خشک شود.

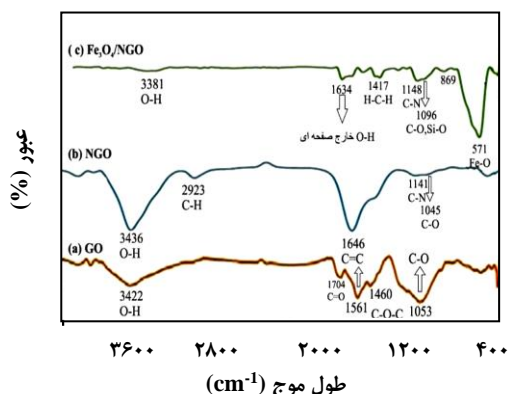
ج) سنتز نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NGO}$

نخست اتصال یک حدواسط $3-(2,3\text{-Epoxypropoxy})\text{-propyl-trimethoxysilane}$ به نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید در محیط تولوئن خشک، صورت گرفت و محلول ۵٪ از حد واسط در محیط تولوئن خشک، ساخته شد به صورتی که $2/5\text{mL}$ از حد واسط توسط $47/5\text{mL}$ از تولوئن خشک به حجم رسانده شد. سپس 3g از نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید سنتز شده به محلول افزوده شد. در ادامه کار طی بستن یک مرحله بازچرخانی درون حمام روغن سیلیکون، مخلوط به مدت 24h در دمای 90°C هم‌زده شد. سپس رسوب‌های پایانی بازچرخانی اول با آهنربای ۱/۴ تسلا جداسازی شدند و فرآورده‌ی با تولوئن خشک و اتانول شست‌وشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد. سپس 3g از این نانوذرها با 1g NGO مخلوط شد و 100mL بافر اسیدی با pH برابر ۵ به مخلوط افزوده شد و در حمام روغن سیلیکون مایع در دمای 45°C قرار گرفت. رسوب به دست آمده یعنی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NGO}$ با آهنربای ۱/۴ تسلا، جداسازی شده و با آب DI و محلول بافر که pH آن برابر با ۵ بود شسته و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق به‌طور کامل خشک شد.

برای شناسایی کامپوزیت سنتز شده، آنالیزهای گوناگونی انجام شد. از جمله طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR, Thermo Nicolet) (870 FT-IR410, Model Nexus, Ac220. 50.60 Hz, 120 W



شکل ۲- نمودار TGA از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NGO .



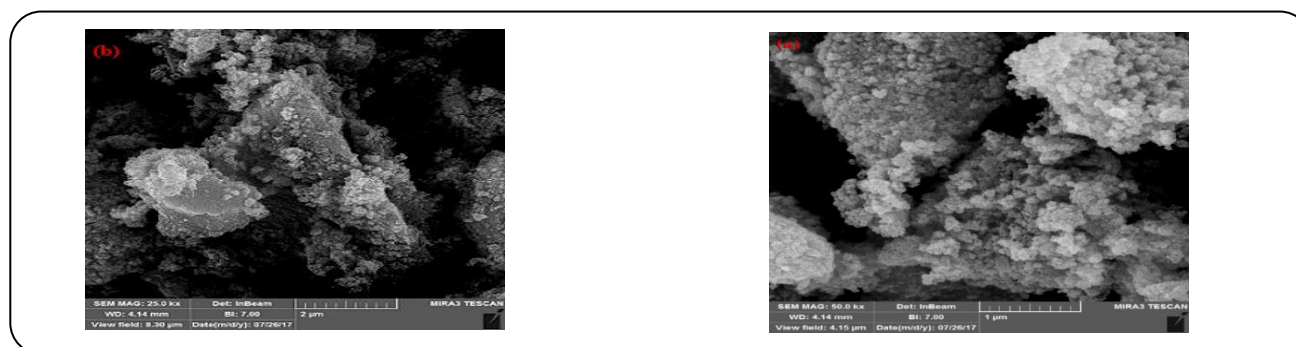
شکل ۱- مقایسه‌ی طیف‌های FT-IR مربوط به (a) GO، (b) NGO، (c) نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NGO .

در شکل ۲، نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی TGA نشان داده شده است که گرمادهی از $25^{\circ}C$ تا $600^{\circ}C$ و با سرعت $10^{\circ}C/min$ در اتمسفر هوا صورت گرفت. در این طیف تا دمای $190^{\circ}C$ حدود $1/2\%$ کاهش وزنی دیده می‌شود که مربوط به حذف و تبخیر آب جذب‌سطحی شده و آب درون بلوری می‌باشد. از دمای حدود $270^{\circ}C-600^{\circ}C$ ، با توجه به تغییر شیب در نمودار، کاهش وزنی حدود 13% است که مربوط به تخریب شدن قسمت آلی از روی سطح و تبخیر انواع گروه‌های عاملی گرافن اکسید می‌باشد. شایان ذکر است که از دمای $430^{\circ}C$ تا $600^{\circ}C$ افت وزنی ناچیز می‌باشد که می‌تواند ناشی از کلسینه شدن و پایداری نانوذره‌های آهن اکسید در این بازه دمایی باشد و در دمای بالای $600^{\circ}C$ ، شکستن پیوند گروه‌های COO^- با Fe_3O_4 در نانوکامپوزیت اتفاق می‌افتد. در جدول ۱، اطلاعات و نتیجه‌های کمی به دست آمده از آنالیز EDX آورده شده است. درصد وزنی همه عنصرهای موجود در نانوکامپوزیت سنتز شده پایانی جداگانه آورده شده است که بر اساس این مقادار می‌توان چنین نتیجه گرفت که حضور عنصر نیتروژن در کنار کربن، دلیلی بر وجود صفحه‌های گرافن اکسید و آرایش این صفحه‌ها با نیتروژن می‌باشد و در مجموع حدود 15% گرافن آلاینده با نیتروژن (قسمت آلی) وجود دارد و بقیه‌ی ترکیب نانوکامپوزیت که شامل نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید و مقدار جزئی از آب جذب‌سطحی شده است، نشان دهنده قرار گرفتن

ریخت شناسی و ویژگی‌های سطحی نمونه با تصویرهای FESEM بررسی شد (شکل ۳). نانوذره‌های آهن اکسید Fe_3O_4 به شکل کروی و بیضوی در سطح بستر صفحه‌های NGO دیده می‌شوند. با توجه به شکل دیده می‌شود که صفحه‌های NGO به سختی با چشم قابل تشخیص هستند، یعنی توسط نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید Fe_3O_4 پوشانده شده‌اند. سطح نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NGO دارای روزه‌های فراوان است و این خلل و فرج‌ها باعث افزایش سطح ویژه به‌عنوان عامل تأثیرگذار در افزایش ویژگی فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت می‌شوند که به واکنش‌های جذبی کمک می‌کنند. متوسط اندازه دانه نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NGO ، در بازه‌ی 20 تا 40 نانومتر است که با نتیجه‌های گزارش شده سازگار است [۳۸، ۳۹].

جدول ۱- داده های آنالیز EDX نانوکامپوزیت سنتز شده.

Elt	Line	Int	K	Kr	W%	A%	ZAF
C	Ka	۶۰٫۸	۰٫۰۳۷۶	۰٫۰۲۶۳	۸٫۰۷	۱۶٫۳۳	۰٫۳۲۶۳
N	Ka	۲۷٫۶	۰٫۰۱۷۲	۰٫۰۱۲۰	۳٫۰۱	۵٫۲۳	۰٫۳۹۹۳
O	Ka	۴۶۵٫۳	۰٫۲۹۲۴	۰٫۲۰۴۸	۳۶٫۷۱	۵۵٫۷۳	۰٫۵۵۸۰
Fe	Ka	۷۵۱٫۶	۰٫۶۵۲۸	۰٫۴۵۷۳	۵۲٫۲۱	۲۲٫۷۱	۰٫۸۷۶۰
			۱٫۰۰۰۰	۰٫۷۰۰۵	۱۰۰٫۰۰	۱۰۰٫۰۰	



شکل ۳- تصویرهای FESEM از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NGO با بزرگنمایی‌های متفاوت: (a) $1\mu m$ ، (b) $2\mu m$.

نتیجه‌گیری

جنبه‌های اقتصادی و صنعتی دارند. همچنین اگر بتوان آلودگی‌های صنعتی را حذف کرد، فعالیت انسان دوستانه و دوست‌دار محیط‌زیست خواهد بود.

قدرت‌دانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران بابت حمایت مالی از این پژوهش صمیمانه تشکر می‌نمایند.

فهرست نمادها

Transmittance	شدت عبور تابش، %
Temperature	دما، °C
Wave number	عدد موجی، cm^{-1}
WT Loss	افت وزن و جرم، %
nm	نانومتر
μm	میکرومتر

در این مطالعه نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NGO با استفاده از نانوذره‌های آهن اکسید Fe_3O_4 و NGO، به روش ساده و کم‌هزینه شیمیایی سنتز شد. نانوذره‌های مغناطیسی به‌عنوان پایه اولیه نانوکامپوزیت دلخواه انتخاب شدند. برای سنتز این ذره‌ها از روش هم‌رسوبی و برای آلیش گرافن اکسید با نیتروژن از روش هیدروترمال استفاده شد. نتیجه‌ها نشان دادند که نانوذره‌های آهن اکسید با صفحه‌های گرافن اکسید آلییده با نیتروژن، پیوند برقرار کرده‌اند. متوسط اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت بر اساس تصویرهای FESEM در بازه $20-40$ نانومتر بود. بر اساس اطلاعات، نانوکامپوزیت به‌دست آمده و روش سنتز آن نوین و نوآورانه است. در ادامه این بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت بررسی خواهد شد. انتظار می‌رود که نانوکامپوزیت خاصیت فتوکاتالیستی بالایی داشته باشد. با توجه به نیاز مبرم کشور به تصفیه و سالم‌سازی آب برای آشامیدن و همچنین جلوگیری از انتشار پساب‌های آلوده به محیط زیست، می‌توان از نانوکامپوزیت سنتز شده که دارای ویژگی‌های فتوکاتالیستی است برای تجزیه و حذف آلاینده‌ها در محیط‌های آبی استفاده نمود. روش سنتز آن ساده، کم‌هزینه و با خلوص بالا است. نتیجه‌های این پژوهش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

مراجع

- [1] Thostenson E. T., Li C., Chou T. W., [Nanocomposites in Context](#), *Composite Science and Technology*, **65**: 491-516, (2005).
- [2] Fischer H., [Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications](#), *Materials Science and Engineering: C*, **23**: 763-772 (2003).
- [3] Armentano I., Puglia D., Luzi F., Arciola C.R., Morena F., Martino S., Torre L., [Nanocomposites Based on Biodegradable Polymers](#), *Materials*, **11(5)**: 795 (2018).
- [4] Maji S.K., Mukherjee N., Mondal A., Adhikary B., [Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of \$\alpha\$ -Fe₂O₃ Nanoparticles](#), *Polyhedron*, **33**: 145-149 (2012).
- [5] Roslan N.A., Lintang H.O., Yuliati L., [Preparation of Iron \(III\) Oxide Nanoparticles Using a Mesoporous Carbon Nitride Template for Photocatalytic Phenol Removal](#), *Materials Research Innovations*, **18**: S6-465-S6-469 (2014).
- [6] Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S., [The Structure of Suspended Graphene Sheets](#), *Nature*, **446**: 60-63 (2007).
- [7] Qiu X., Li N., Yang S., Chen D., Xu Q., Li H., Lu J., [A New Magnetic Nanocomposite for Selective Detection and Removal of Trace Copper Ions from Water](#), *J. Mater. Chem. A*, **3**: 1265–1271, (2015).
- [8] Zhao J., Niu Y., Ren B., Chen H., Zhang Sh., Jin J., Zhang Y., [Synthesis of Schiff Base Functionalized Superparamagnetic Fe₃O₄ Composites for Effective Removal of Pb\(II\) and Cd\(II\) from Aqueous Solution](#), *Chemical Engineering Journal*, **347**: 574–584 (2018).
- [9] Hummers W.S., Offeman R.E., [Preparation of Graphitic Oxide](#), *Journal of the American Chemical Society*, **80(6)**: 1339- (1958).
- [10] Habila M.A., Alotman Z.AEI-Toni., A.M., Al-Tamrah S.A., Soylak M., Labis J.P., [Carbon-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles with Surface Amido Groups for Magnetic Solid Phase Extraction of Cr\(III\), Co\(II\), Cd\(II\), Zn\(II\) and Pb\(II\) Prior to their Quantitation by ICP-MS](#), *Microchim. Acta*, **184(8)**: 2645–2651 (2017).
- [11] Cheng M., Wang Z.K., Lv Q., Li C.L., Sun S.Q., Hu S.Q., [Preparation of Amino-Functionalized Fe₃O₄@mSiO₂ Core-Shell Magnetic Nanoparticles and their Application for Aqueous Fe³⁺ Removal](#), *J. Hazard. Mater.*, **341**: 198–206 (2018).
- [12] Zhao D.L., Gao X., Wu C.N., Xie R., Feng Sh.J., Chen Ch.L., [Facile Preparation of Amino Functionalized Graphene Oxide Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles for the Adsorption of Cr\(VI\)](#), *Appl. Surf. Sci.*, **384**: 1–9 (2016).
- [13] Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., [Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene](#), *Nano Lett*, **8(3)**: 902-907 (2008).

- [14] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K., [The Electronic Properties of Graphene](#), *Reviews of Modern Physics*, **81**: 109-162 (2009).
- [15] Guan L.Z., Zhao L., Wan Y.J., Tang L.Ch., [Three-Dimensional Graphene-Based Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications](#), *Nanoscale*, **10**: 14788-14811 (2018).
- [16] Zhou S.Y., Gweon G.-H., Graf J., Fedorov A.V., Spataru C.D., Diehl R.D., Kopelevich Y., Lee D.-H., Louie S.G., Lanzara A., [First Direct Observation of Dirac Fermions in Graphite](#), *Nature Physics*, **2**: 595-599 (2006).
- [17] Avouris P., Xia F., [Graphen Applications in Electronics and Photonics](#), *MRS Bulletin*, **37**: 1225-1234 (2012).
- [18] Jang H.-S., Yun J.-M., Kim D.-Y., Park D.-W., Na S.-I., Kim S.-S., [Moderately Reduced Graphene Oxide as Transparent Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Electrochimica Acta*, **81**: 301-307 (2012).
- [19] Du W., Wu M., Zhang M., Xu G., Gao T., Qian L., Yu X., Chi F., Li C., Shi G., [High-Quality Graphene Films and Nitrogen-Doped Organogels Prepared from the Organic Dispersions of Graphene Oxide](#), *Carbon*, **129**: 15-20 (2018).
- [20] Roy-Mayhew J.D., Bozym D.J., Punckt C., Aksay I. A., [Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells](#), *ACS Nano*, **4**: 6203-6211 (2010).
- [21] Mak K.F., Lui C.H., Shan J., Heinz T.F., [Observation of an Electric-Field-Induced Band Gap in Bilayer Graphene by Infrared Spectroscopy](#), *Physical Review Letters*, **102**: 256405 (2009).
- [22] Aytas S., Yusan S., Sert S., Gok C., [Preparation and Characterization of Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite \(GO-Fe₃O₄\) for Removal of Strontium and Cesium from Aqueous Solutions](#), *Composite Materials Research*, **7(1)**: 1-16 (2018).
- [23] Wang X., Cai A., Wen X., ET AL., [Graphene Oxide-Fe₃O₄ Nanocomposites as High-Performance Antifungal Agents Against *Plasmopara Viticola*](#), *Sci. China Mater.*, **60(3)**: 258-268 (2017).
- [24] Figuerola A., Di-Corato R., Manna L., Pellegrino T., [From Iron Oxide Nanoparticles Towards Advanced Iron-Based Inorganic Materials Designed for Biomedical Applications](#), *Pharmacological Research*, **62**: 126-143 (2010).
- [25] Khazaei A., Sarmasti N., Yousefi Seyf J., [Anchoring High Density Sulfonic Acid Based Ionic Liquid on the Magnetic Nano-Magnetite \(Fe₃O₄\), Application to the Synthesis of Hexahydroquinoline Derivatives](#), *Journal of Molecular Liquids*, **262**: 484-494 (2018).
- [26] Zakiyyu I.T., Mohd Kamarulzaki M., Saliza A., Khairunnadim A.S., Jibrin M., [Preparation of Aniline Dimer-COOH Modified Magnetite \(Fe₃O₄\) Nanoparticles by Ultrasonic Dispersion Method](#), *International Journal of Engineering & Technology*, **7 (4.30)**: 185-188 (2018).

- [27] Bao T., Damtie M.M., Wu K., Wei X.L., Zhang Y., Chen J., Deng Ch.X., Jin J., Yu Zh.M., Wang L., Frost R.L., [Rectorite-Supported Nano-Fe₃O₄ Composite Materials as Catalyst for Pchlorophenoldegradation: Preparation, Characterization, and Mechanism](#), *Applied Clay Science*, **176**: 66–77 (2019).
- [28] Guo P., Jin X., [The Catalytic Effect of Nano-Fe₃O₄ on RhB Decolorization by CGDE Process](#), *Catalysis Communications*, **106**: 101–105 (2018).
- [29] Gilardo L., Moreno-Pirajan J.C., [Synthesis of Magnetite Nanoparticles and Exploring Their Application in the Removal of Pt²⁺ and Au³⁺ Ions from Aqueous Solutions](#), *Eur. Chem. Bull*, **2(7)**: 445-452 (2013).
- [30] Anjana P. M., Bindhu M. R., Umadevi M., Rakhi R.B., [Antimicrobial, Electrochemical and Photo Catalytic Activities of Zn Doped Fe₃O₄ Nanoparticles](#), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 6040–6050 (2018).
- [31] Khodabakhshi S., Karami B., Eskandari K., Hoseini S.J., Nasrabadi H., [Convenient on Water Synthesis of Novel Derivatives of Dicoumarol as Functional Vitamin K Depletter by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles](#), *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: S3907–S3912 (2017).
- [32] Sousa M.A., Gonçalves C., Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R., Alpendurada M.F., [Suspended TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants in a Municipal WWTP Effluent Using a Solar Pilot Plant with CPCs](#), *Chemical Engineering Journal*, **198-199**: 301-309 (2012).
- [33] Ma M., Zhang Y., Yu W., Shen H.-Y., Zhang H.-Q., Gu N., [Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **212**: 219-226 (2003).
- [34] Yang X., Zhang X., Ma Y., Huang Y., Wang Y., Chen Y., [Superparamagnetic Graphene Oxide–Fe₃O₄ Nanoparticles Hybrid for Controlled Targeted Drug Carriers](#), *Journal of Materials Chemistry*, **19**: 2710-2714 (2009).
- [35] Lin Z., Song M.-K., Ding Y., Liu Y., Liu M., Wong Ch.-P., [Facile Preparation of Nitrogen-Doped Graphene as a Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction](#), *Electronic Supplementary Material (ESI) for Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**: 3381-3387 (2012).
- [36] Lin Z., Waller G., Liu Y., Liu M., Wong C.-P., [Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction](#), *Advanced Energy Materials*, **2**: 884–888 (2012).
- [37] Zheng Y., Jiao Y., Ge L., Jaroniec M., Qiao Sh.Zh., [Two-Step Boron and Nitrogen Doping in Graphene for Enhanced Synergistic Catalysis](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **52**: 3110–3116 (2013).

- [38] Wu Zh.-Sh., Yang Sh., Sun Y., Parvez Kh., Feng X., Mullen K., [3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe₃O₄ Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction](#), *Journal of the American Chemical Society*, **134**: 9082-9085 (2012).
- [39] Xu C., Wang X., [Fabrication of Flexible Metal-Nanoparticle Films Using Graphene Oxide Sheets as Substrates](#), *Small*, **5**: 2212-2217 (2009).