

سنتر نانو کامپوزیت مغناطیسی ($MnFe_2O_4@SiO_2@NH_2$) و اتصال آن با نانولوله‌های کربنی چند دیواره آسپل دار شده و شناسایی آن

رامین قهرمان زاده

پژوهشکده نانویوتکنولوژی- پژوهشگاه فناوری های نوین علوم زیستی جهاد دانشگاهی ابن سینا (ACECR) - تهران- ایران

مهران امیدوار، نجمه یزدانفر*

پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی جهاد دانشگاهی (ACECR)، البرز، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوذره‌های فریت منگنز ابر پارامغناطیسی با استفاده از روش هم رسوبی سنتز و برای جلوگیری از اکسایش و افزایش گروه‌های عاملی OH بر روی سطح، نانوذره‌های با ترا اورتو سیلیکات واکنش داده و پوشش سیلیکایی ایجاد شد. به منظور برقراری اتصال شیمیایی در واکنش‌های بعدی، سطح نانوذره‌ها به وسیله ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) پوشانده و عامل‌دار شد. همچنین نانولوله‌های کربنی چند جداره با قطر ۸ نانومتر خریداری و برای بالابردن ظرفیت واکنش پذیری با HNO_3 و سپس تیونیل کلرید وارد واکنش شده و عامل‌دار شد. سرانجام نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز دارای گروه عاملی آمینی با نانولوله‌های کربنی آسپل دار شده وارد واکنش شده و سنتز شدند. نانوذره‌های سنتز شده با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی رامان (RAMAN) شناسایی و ویژگی‌های آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی چند دیواره؛ نانوذره‌های مغناطیسی؛ نانو کامپوزیت؛ نانوذره‌های فریت منگنز ابر پارامغناطیسی.

KEYWORDS: Multiwall carbon nanotubes; Magnetic nanoparticles; paramagnetic Manganese ferrite nanoparticles; nanocomposite

مقدمه

در یک محلول، با استفاده از میدان مغناطیسی بیرونی قوی بازیابی شوند [۱،۲]. فریت‌های اسپینلی با فرمول کلی AFe_2O_4 ($A=Mn, Co, Ni, Mg, Zn$) مواد مغناطیسی بسیار مهمی هستند، که دارای خواص ویژه‌ای از جمله ویژگی مغناطیسی بالا، ویژگی‌های الکتریکی مناسب، پایداری در دماهای گوناگون و ویژگی‌های شیمیایی هستند [۳]. دمای کوری آن‌ها در حدود ۴۷۵-۴۲۰ درجه سلسیوس است و افزون بر آن وادارندگی آن‌ها

در سال‌های اخیر، استفاده از انواع جاذب‌ها برای حذف و اندازه‌گیری آلاینده‌ها از ماتریکس‌های گوناگون بسیار مورد توجه قرار گرفته و یکی از مسئله‌های مهم، جداسازی این فاز جامد از حلال‌های گوناگون می‌باشد. نانوذره‌های مغناطیسی از جمله جاذب‌های مناسبی هستند که به علت ویژگی‌های یگانه‌ای مانند نیاز نداشتن به مرحله‌های صاف کردن و سانتریفیوژ کردن در طی فرایند استخراج می‌توانند پس از پخش شدن

* عهده‌دار مکاتب

+E-mail: nyazdanfar@gmail.com

(۱) Curie Point

آسان و کامل این مواد از فاز مایع می‌تواند نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز را به موادی جالب تبدیل کند. در نتیجه در این پژوهش سعی شده است (این نانوذرها سنتز شدند و در ادامه بدون دست دادن ویژگی‌های خود، در مورد‌های گوناگون، ویژگی‌ها آن‌ها را مورد بررسی قرار گرفت و امکان بازیافت سریع و آسان این مواد از محلول‌های گوناگون فراهم شد).

نانولوله‌های کربنی (CNTs) دارای ساختاری ایده‌آل هستند که توسط اتم‌های کربن با یک بعد تشکیل شده‌اند [۲۵]. آن‌ها لوله‌های یکپارچه از ورق‌های گرافیت با قطر نانو هستند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره و تک دیواره مهم ترین نوع از نانولوله‌های کربنی هستند. پژوهش‌ها نشان داده که نانولوله‌های کربنی چند دیواره به طرز چشمگیری قوی‌تر از نانولوله‌های کربنی تک دیواره هستند. با توجه به ساختار دقیق آن‌ها، نانولوله‌های کربنی می‌توانند هادی‌های فلزی یا نیمه هادی باشند. نانولوله‌های کربنی استحکام بسیار بالایی دارند، ۱۰۰ برابر بیش‌تر از فولاد، گرچه وزنشان تنها یک ششم فولاد است [۲۶]. افزون بر این، نانولوله‌های کربنی دارای ظرفیت الاستیک کششی ۱۲٪ هستند که ۶۰ برابر بیشتر از فولاد است [۲۷].

نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs)، گروه‌های مهمی از نانومواد هستند که دارای ویژگی‌هایی مانند خواص الکترونیک غنی، پایداری گرمایی عالی، مساحت سطح بالا، مقاومت مکانیکی بالا و وزن بسیار کم هستند [۲۸، ۲۹]. ویژگی‌های الکتریکی و شیمیایی یگانه CNTها، برای پژوهشگران جهان در بسیاری از زمینه‌ها بسیار هیجان انگیز است [۳۰-۳۲].

ویژگی‌های چشمگیر مانند افزایش ویژگی‌های ترکیب‌های پلیمری [۳۳]، ذخیره سازی انرژی [۳۴]، پشتیبانی کاتالیست‌ها در کاتالیست‌های ناهمگن [۳۵، ۳۶]، حسگر [۳۷]، فرستنده‌های میدان [۳۸] و غیره، ما را ترغیب کرد تا در این مطالعه این مواد را سنتز و شناسایی نماییم. جداره بی‌رونی نانولوله‌های خام از نظر شیمیایی خنثی است که برای کاربردهای نانولوله‌ها دلخواه نیست. یکی از روش‌های چیره شدن بر این مشکل عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی است. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی باعث گسترش کاربردهای نانولوله‌ها در زمینه‌های گوناگون و بهبود ویژگی‌های آن‌ها می‌شود [۳۹]. طی عامل‌دار کردن، نانولوله‌ها با اسیدها و گروه‌های عاملی اکسیژن دار به سطح نانولوله‌های کربنی متصل می‌شوند که روی سطح نانولوله‌ها بارهای منفی ایجاد می‌کنند و باعث پایداری سوسپانسیون نانولوله‌ها در حلال‌ها می‌شوند [۴۰]. فو و همکاران برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی از روش "پیوند به"

با افزایش دما نه تنها کم نمی‌شود بلکه افزایش می‌یابد. از همین رو در واکنش‌هایی که نیاز به دماهای بالا می‌باشد، می‌توان از آن‌ها استفاده کرد. نانوذره‌های اکسید فلزی، به خصوص نانوذره‌های مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های شگفت انگیزی مانند پایداری خوب، مساحت سطح بالا، ویژگی‌های چشمگیر پارامغناطیسی، سمیت کم و آماده سازی آسان، به عنوان یک نوع عالی از کاتالیست‌ها به شمار می‌روند [۴]. کاتالیست‌های همگن حلالیت خوبی در محیط واکنش دارند و همین خاصیت باعث افزایش دسترسی کاتالیستی به زیرلایه‌ها می‌شود، در نتیجه در مقایسه با هم‌تایان ناهمگن خود، فعالیت کاتالیستی بالاتری را نشان می‌دهند. [۵، ۶]. با این حال، بازیافت کاتالیست‌های همگن بیش‌تر سخت و وقت‌گیر است. بنابراین بهتر است که کاتالیست‌های همگن را برای فرایندهای صنعتی به کاتالیست‌های ناهمگن تبدیل کنیم [۷]، زیرا کاتالیست‌های ناهمگن برتری‌های زیادی مانند پایداری (نسبت به هوا و رطوبت)، نبود خوردگی، سادگی استفاده، بازیابی و بازسازی را دارا هستند [۸، ۹].

نانوذره‌های مغناطیسی با استفاده از روش‌های متفاوتی سنتز می‌شوند که معروف‌ترین آن‌ها سنتز به روش هم‌رسوبی می‌باشد. روش هم‌رسوبی ساده‌ترین و کارآمدترین روش شیمیایی برای سنتز نانوذره‌های مغناطیسی (اکسیدهای فلزی و فریت‌ها) است. برتری اصلی روش هم‌رسوبی، توانایی آن در سنتز حجم زیادی از نانوذره‌ها است، ولی برای کنترل توزیع اندازه ذره‌ها در این روش، لازم است فاکتورهای سینتیکی رشد ذره‌ها کنترل شود.

فرایند هم‌رسوبی شامل دو مرحله است: زمانی که غلظت گونه‌ها به یک حد فوق اشباع می‌رسد مقدار کمی هسته‌زایی رخ می‌دهد و سپس رشد تدریجی هسته‌ها (با نفوذ حل شونده‌ها بر روی سطح ذره‌ها) صورت می‌پذیرد [۱۰].

به‌تازگی، پژوهش‌های زیادی بر روی نانوذره‌های مغناطیسی انجام شده است زیرا این مواد دارای ویژگی‌های جذاب هستند که از این ویژگی‌ها می‌توان به استفاده در کاتالیست‌ها که شامل نانو مواد کاتالیستی [۱۱]، پژوهش‌های زیست پزشکی [۱۲] و هدف قرار دادن بافت خاص [۱۳]، کریستال‌های فوتونی کلونیدی مغناطیسی موزون [۱۴]، میکروسیال‌ها [۱۵]، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی [۱۶]، تصویربرداری ذره‌های مغناطیسی [۱۷]، ذخیره‌سازی داده‌ها [۱۸، ۱۹]، بازسازی محیط زیست [۲۰]، نانوسیال‌ها [۲۱]، صافی‌های نوری [۲۲]، نقص حسگر [۲۳]، و حسگرهای کاتیونی [۲۴] می‌شود اشاره کرد. از دست ندادن ویژگی‌های کاتالیستی و امکان بازیافت سریع،

مخلوط به دست آمده تحت گاز آرگون در دمای ۹۵ °C به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و رسوب سیاه‌رنگ با استفاده از یک آهنربای قوی جداسازی و چندین بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد. رسوب به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ °C قرار داده شد و خشک شد.

ب) سیلیکا دار کردن نانوذره‌های فریت منگنز

بدین منظور نخست در یک بالن ته‌گرد مقدار ۰/۵ گرم از نانوذره‌های مغناطیسی منگنز فریت در ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی ۱:۴ اضافه شد. نانوذره‌ها به مدت ۳۰ دقیقه توسط حمام فراصوت به طور کامل پخش شدند، در ادامه بالن بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و ۵ میلی‌لیتر آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد و ۱۵۰ میکرولیتر تترا اتیل ارتوسیلیکات قطره قطره به بالن افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی همزده شد. نانوذره‌های مغناطیسی منگنز فریت عامل دار شده با سیلیکا با استفاده از یک آهنربای قوی جداسازی و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شدند. نانوذره‌های به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۶۰ °C قرار داده شده و خشک شد.

ج) آمین دار کردن نانوذره‌های منگنز فریت سیلیکادار شده

در این پژوهش به منظور ایجاد گروه‌های آمین بر روی سطح نانوذره‌های مغناطیسی، فریت منگنز سیلیکادار شده آن با ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در حلال آب و اتانول در دمای ۴۰ °C وارد واکنش شد. نخست در یک بالن مقدار ۰/۵ گرم از نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده شده توسط سیلیکا ریخته شد و به آن ۵۰ میلی‌لیتر مخلوط آب: اتانول با نسبت حجمی ۱:۱ افزوده شد. مخلوط به دست آمده تحت تأثیر امواج فراصوت تولید شده توسط فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد تا ذره‌های مغناطیسی به طور کامل پخش شوند. سپس ۰/۱۱ مول ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان حل شده در یک میلی‌لیتر اتانول قطره قطره به محتویات بالن افزوده شد (برای انجام صحیح واکنش و اجتناب از هیدرولیز شدن تری متوکسی سیلان، باید از اسیدی یا بازی شدن محیط اجتناب شود). مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سرانجام نانوذره‌های مغناطیسی به دست آمده با استفاده از یک

استفاده کردند. آن‌ها گروه‌های کربوکسیلیک روی نانولوله‌ها را با تیونیل کلرید و استفاده از بازروانی به آسید کلرید تبدیل کردند [۴۱]. در این پژوهش، برای افزایش پایداری و آماده کردن نانولوله‌های کربنی برای واکنش‌های بعدی، سطح آن‌ها با استفاده از گروه‌های عاملی گوناگون اصلاح شد. از طرف دیگر، نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز برای افزایش پایداری و همچنین افزایش گروه‌های عاملی برای سنتز با نانولوله‌های کربنی چند دیواره، نخست سیلیکادار و در ادامه آمین دار شدند. در مرحله آخر با توجه به سنتز موفقیت‌آمیز نانولوله‌های کربنی با نانوذره‌ها مغناطیسی ویژگی‌های گوناگون آن‌ها را بررسی کردیم.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک و سیگما آلد ریچ تهیه شدند. همچنین نانولوله‌های کربنی چند دیواره با قطر ۸ نانومتر و درصد خلوص ۹۸ درصد از شرکت نوترینو (ایران) خریداری شدند. طیف FT-IR به وسیله طیف‌سنج JASCO FT-IR-410 و خریداری شدند. طیف Nicolet FT-IR 400 به صورت قرص KBr گرفته شد. اندازه و پراکندگی نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) KYKY EM-3200 تعیین شد. تعیین سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی نانوذره‌ها با استفاده از دستگاه رامان مدل Rigaku (1064nm) مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری میزان ویژگی‌های مغناطیسی از دستگاه VSM ساخت شرکت مغناطیس کویر استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مواد سنتز شده با استفاده از دستگاه Philips Xpert X-ray اندازه‌گیری شد. اندازه نانوذره‌های سنتز شده نیز با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM 208 اندازه‌گیری شد.

سنتر MnFe₂O₄@SiO₂@NH₂

الف) سنتز نانوذره‌های مغناطیسی MnFe₂O₄

نانوذره‌های MnFe₂O₄ با استفاده از دستور کار استاندارد گزارش شده توسط روش هم‌رسوبی (Co-precipitation) به وسیله MnCl₂ چهار آبه و FeCl₃ شش آبه در آب و در حضور سدیم هیدروکسید تهیه شد [۴۲]. ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۳ مولار از نمک‌های آهن (III) کلرید شش‌آبه و منگنز (II) کلرید چهارآبه با نسبت مولی ۲:۱ تهیه و قطره قطره به بالن محتوی ۵۰ میلی‌لیتر سود ۳ مولار افزوده شد.

توزین شده و به آن افزوده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت بالن دارای آن را تخلیه کرده و مواد را درون یک لوله آزمایش ریخته و طی سه مرحله با اتانول شستشو داده شد. برای جداسازی نانوذره‌های مغناطیسی از حلال، آهن‌ربا را به سطح بیرونی لوله آزمایش نزدیک شد تا نانوذره‌ها به دلیل ویژگی مغناطیسی به آهن‌ربا نزدیک شوند و اکسیدهای فلزی به آهن‌ربا بچسبند در این حالت می‌توان حلال را به وسیله پیپت جدا نمود. سپس نانوذره‌های آماده شده به مدت ۲ روز در آن با دمای 50°C درجه خشک شد.

ب) سنتز نانولوله‌های کربنی با نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز با نسبت وزنی یک به دو
در این مرحله مطابق مرحله پیش آزمایش انجام می‌شود. به این منظور نانولوله‌های کربنی آسیل دار و هم فریت منگنز آمین دار ساییده شده تا به‌طور کامل پودر شوند. سپس مقدار $0/23$ گرم فریت منگنز در یک بالن ریخته و 100 میلی لیتر اتانول به آن افزوده شد. خروجی‌های بالن بسته شده و درون حمام فراصوت قرار داده شد تا مدت 30 دقیقه در دمای محیط سونیکیت شود. در مرحله اول، با توجه به جدا شدن کامل نانوذره‌ها از حلال با استفاده از میدان مغناطیسی، در مرحله بعد با استفاده از دوبرابر کردن مقدار نانولوله‌های کربنی نسبت به منگنز فریت آزمایش را انجام دادیم. به همین منظور مقدار $0/46$ گرم نانولوله کربنی آسیل دار وزن شده و به آن افزوده شد و یک مگنت به آن افزوده شد و به مدت 24 ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد تا هم بخورد. پس از 24 ساعت بالن دارای مواد را متوقف کرده و به مدت 10 دقیقه اجازه داده شد تا محتویات بالن ساکن بماند تا نانوذره‌ها ته نشین شوند و سپس با استفاده از آهن‌ربا نانوذره‌ها از حلال جدا شدند و نانوذره‌ها درون یک لوله آزمایش ریخته شد و سه مرحله با اتانول شسته شد. سپس یک آهن‌ربا برای جداسازی نانوذره‌های مغناطیسی از حلال، به سطح بیرونی لوله آزمایش چسبانده شد تا نانوذره‌ها به دلیل ویژگی مغناطیسی به آهن‌ربا نزدیک شوند و اکسیدهای فلزی به آهن‌ربا بچسبند و سپس همه حلال آن خالی شد. در این مرحله نیز همانند مرحله پیش همه نانوذره‌ها با نیروی مغناطیسی خارجی به دیواره لوله آزمایش چسبید و این نانوذره‌ها به سادگی از حلال جدا شد. سپس به مدت 2 روز در آن با دمای 50°C خشک شد.

نتیجه‌ها و بحث

آماده سازی $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{NH}_2$ در شمای ۱ نشان داده شده است. در این پژوهش نخست نانوذره‌های پارامغناطیسی منگنز فریت

آهن‌ربا جداسازی و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. رسوب به دست آمده به مدت 12 ساعت در دمای 60°C قرار داده شد تا خشک شد [۴۲، ۴۳].

تهیه نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ای آسیل دار شده

الف) کربوکسیل دار کردن نانولوله‌های کربنی چند دیواره

نخست نانولوله‌های کربنی چند دیواره، به مدت 40 دقیقه در دمای 400°C در کوره گرما داده شدند تا کربن بی شکل آن‌ها جدا شود. سپس، عمل بازروانی به مدت 4 ساعت در دمای 100°C با حضور نیتریک اسید غلیظ انجام شد. در نتیجه نانولوله‌های کربنی اکسید و سرهای بسته‌ی آن‌ها باز می‌شدند. به این وسیله، سطح ویژه‌ی نانولوله‌ها افزایش یافته و قدرت آن‌ها برای جذب مواد، افزایش یافت. نیتریک اسید اضافی با مقدار کافی آب مقطر از سطح نانولوله‌ها شسته و پس از آن، نانولوله‌ها در آن به مدت 4 ساعت در دمای 70°C خشک و در ظرف‌های دربسته نگه داری شدند.

ب) تبدیل نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای کربوکسیلیک اسید به مشتق آسیل آن (آسیل دار کردن نانولوله‌های کربنی)

نخست $g/0.56$ از نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای گروه کربوکسیلیک اسید درون یک بالن سه دهانه ریخته شد و روی هیتر درون حمام پارافین قرار داده شد و سپس 20 میلی لیتر تیونیل کلرید را به صورت قطره قطره به آن افزوده شد پس از مدتی و افزوده شدن کامل SOCl_2 به MWCNTs @ COOH ، در حضور گاز N_2 عمل بازروانی را به مدت 2 ساعت انجام گرفت. پس از پایان یافتن عمل بازروانی، محتوی بالن را به وسیله کاغذ صافی نانو و سامانه خلا صاف شده و محتویات روی صافی با تترا هیدرو فوران (THF) شستشو داده شد و سرانجام رسوب به دست آمده در درون دسیکاتور قرار داده شد تا خشک شود.

سنتز نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{NH}_2$

الف) اتصال نانولوله‌های کربنی با نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز با نسبت وزنی یک به یک
نانوذره‌های مغناطیسی فریت منگنز آمین دار به دست آمده به نانولوله‌های کربنی با واکنش زیر متصل شدند. نانولوله‌های کربنی و فریت منگنز آمین دار ساییده شد تا به‌طور کامل پودر شدند. سپس مقدار $0/23$ گرم فریت منگنز آمین دار در یک بالن ریخته شد و 100 میلی لیتر اتانول به آن افزوده شد. خروجی‌های بالن بسته شده و درون حمام فراصوت قرار داده شد تا مدت 30 دقیقه در دمای محیط خوب پخش شود. سپس $0/23$ گرم نانولوله کربنی آسیل دار

طیف‌های FT-IR MnFe₂O₄ و MnFe₂O₄@SiO₂ و MnFe₂O₄@SiO₂@NH₂ در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود پیک ظاهر شده در عدد موجی ۵۸۲ cm⁻¹ ارتعاش کششی Fe-O را به روشنی نشان می‌دهد، پیک‌های دیده شده در اعداد موجی ۳۴۱۳ cm⁻¹ و ۱۶۲۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H می‌باشد [۵۰] (شکل ۳-a). ارتعاش‌های کششی پیوند Si-O نیز در عدد موجی ۱۰۵۱ cm⁻¹ اختصاص یافت که نشان دهنده وجود پوشش سیلیکا بر روی سطح نانوذره‌های منگنز فریت می‌باشد [۵۱] (شکل ۳-b). ارتعاش‌های کششی گروه NH₂ نیز در عدد موجی ۳۴۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود که با ارتعاش‌های کششی گروه‌های CH₂ پیوند O-H هم‌پوشانی کرده است. همچنین پیک دیده شده در عدد موجی ۲۹۲۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های CH₂ می‌باشد (شکل ۳-c).

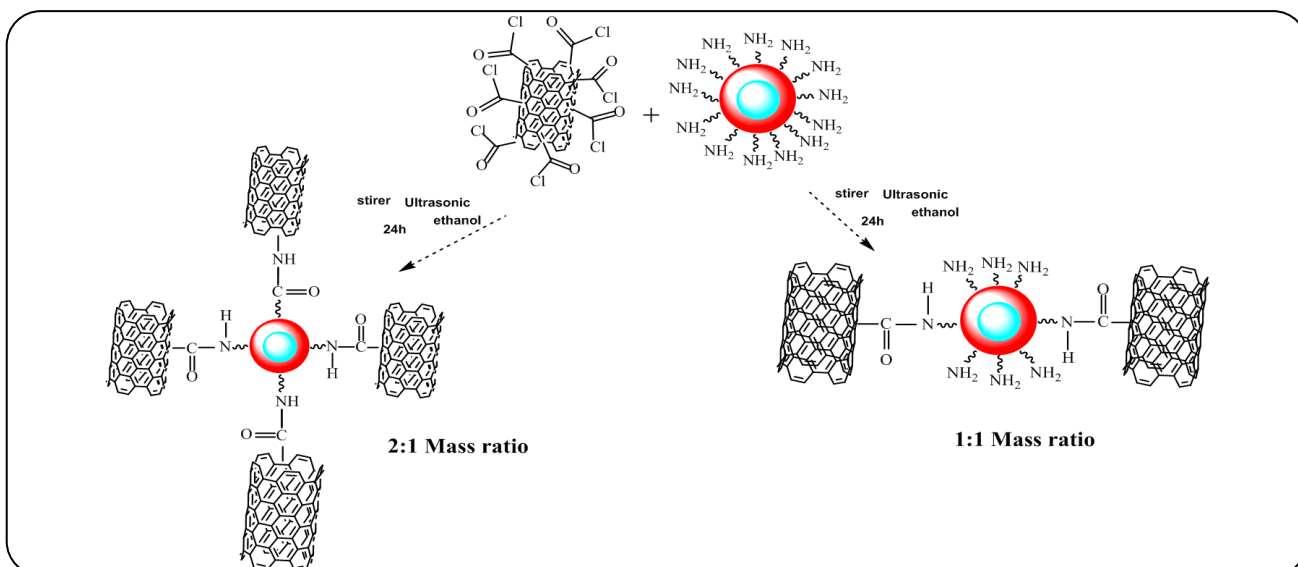
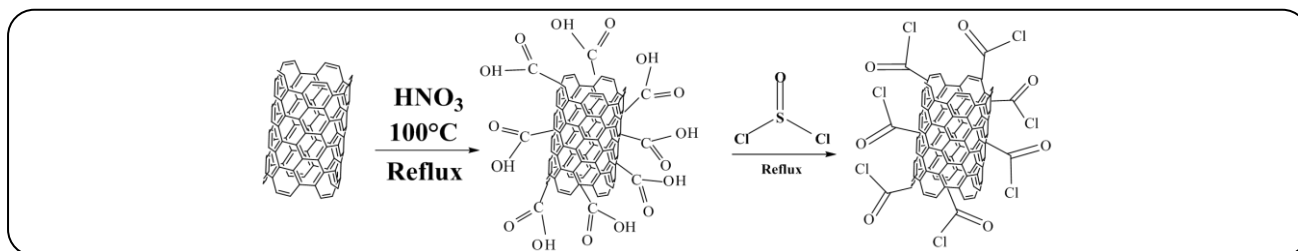
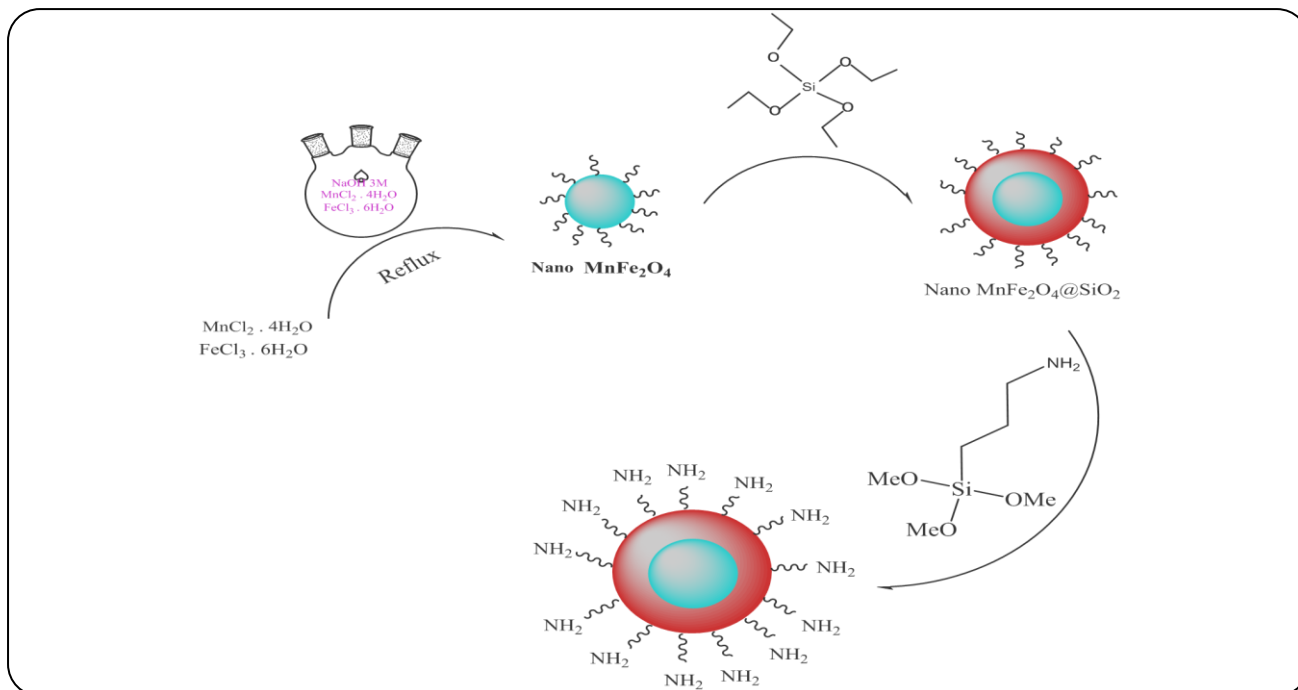
هم چنین مقایسه دو طیف FT-IR نمونه‌های سنتز شده نانوذره‌های مغناطیسی با نانولوله‌های کربنی با نسبت‌های یک به یک (a) و یک به دو (b) در شکل ۴ آورده شده است. پیک دیده شده در عدد موجی ۵۸۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O می‌باشد. پیک دیده شده در ۱۳۹۹ cm⁻¹ مربوط به پیوند C-C کششی حلقه‌ی آروماتیک در نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌باشد. همچنین پیکی در بازه‌ی ۱۷۳۲ cm⁻¹ دیده می‌شود که این پیک نشان دهنده‌ی گروه کربونیل در نانولوله‌های کربنی می‌باشد. پیک دیده شده در عدد موجی ۱۶۱۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی -C=C- است و کربن‌های مزدوج که مربوط به جداره‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره است. دو پیک ظاهر شده در ۲۹۱۴ cm⁻¹ و ۲۸۴۱ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های CH₃ و CH₂ هستند. ارتعاش‌های کششی گروه NH₂ نیز در عدد موجی ۳۴۴۰ cm⁻¹ ظاهر شده است که با ارتعاش‌های کششی پیوند O-H هم‌پوشانی کرده است.

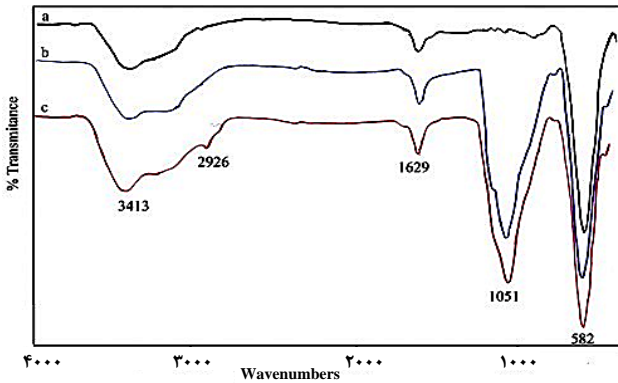
شکل ۵ طیف رامان نانوذره‌های سنتز شده با نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. در بازه‌ی زیر ۵۰۰ چند پیک دیده می‌شود که مربوط به کاتالیزگر Fe هستند. در بازه ۱۴۰۰-۱۳۰۰ ما چند پیک دیده می‌شود که تیزترین پیک که به تقریب در نزدیکی ۱۳۰۰ ظاهر شده است پیک D است. می‌توان این پیک را به حضور کربن SP³ در ساختار نانولوله کربنی نسبت داد. پس این ارتعاش مربوط به نقص ساختاری نانولوله می‌باشد. در نزدیکی ۱۶۰۰ پیک G دیده می‌شود، این پیک ناشی از ارتعاش‌های کششی C=C در محور نانولوله‌های کربنی است.

با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند [۴۴] فرایند پوشش توسط معلق کردن نانوذره‌های مغناطیسی در محلول اتانول-آب و مخلوط کردن با TEOS برای تشکیل یک پوسته سیلیکایی انجام شد [۴۵]. سیلیس آمورف (SiO₂) شاید جالب ترین هسته معدنی است، زیرا می‌توان آن را با اندازه‌های متناسب، توزیع اندازه و شکل مناسب سنتز کرد [۴۶]. افزون بر این، شیمی سطح سیلیکا به خوبی فراهم شده و نانوذره‌های سیلیکای پوشش داده شده را می‌توان به سادگی کاربردی کرد و امکان استفاده از آن‌ها را در تعداد زیادی از برنامه‌های کاربردی به وجود آورد [۴۷-۴۹]. در این مطالعه، برای جلوگیری از اکسایش و افزایش گروه‌های عاملی OH بر روی سطح نانوذره‌ها از (TEOS) استفاده شد. همچنین با استفاده از ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان سطح نانوذره‌ها برای واکنش‌های بعدی و ایجاد اتصال، آمین دار شدند. نانولوله‌های کربنی چنددیواره‌ی خام با استفاده از HNO₃ کربوکسیل دار شدند. با توجه به ویژگی ترک کنندگی بالای Cl، در ادامه، نانولوله‌های کربنی چند دیواره کربوکسیل دار برای اتصال به نانوذره‌های مغناطیسی با استفاده از تیونیل کلرید آسیل دار شدند. (شما ۲) در سنتز یک به یک همه‌ی نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های منگنز فریت با یک‌دیگر اتصال برقرار کردند به همین جهت برای افزایش کارایی این کاتالیست با استفاده از دو برابر کردن مقدار نانولوله‌های کربنی این واکنش را انجام دادیم که در این مرحله نیز اتصال مواد با یک‌دیگر به طور کامل انجام شد. (شما ۳) ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی نانوذره‌های مغناطیسی و نانولوله‌های کربنی به طور کامل با استفاده از روش‌های شناسایی مانند طیف فرو سرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف رامان (RAMAN) بررسی شد.

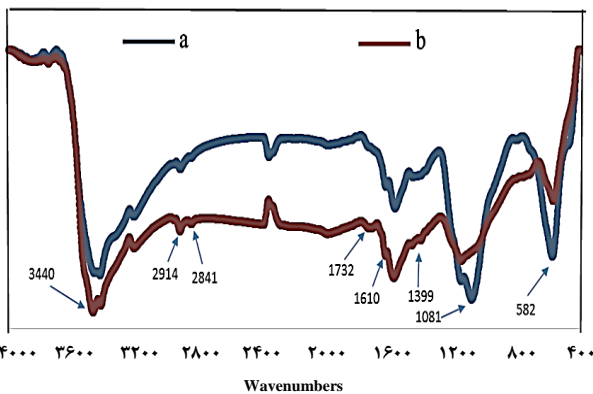
بررسی ویژگی‌های نانوذره‌های سنتز شده

اندازه و ریخت‌شناسی نانوذره‌های مغناطیسی منگنز فریت تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شد. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود نانوذره‌های فریت منگنز تهیه شده به طور کامل یکنواخت و کروی هستند. همچنین سنتز نانوذره‌های منگنز فریت با نانولوله‌های کربنی چند دیواره در شکل ۲ دیده می‌شود. همان‌گونه که مشخص است ساختار نانوذره‌ها به طور کامل یکنواخت و با اندازه ۱۵ نانومتر می‌باشند که اتصال موفقیت آمیز نانوذره‌های فریت منگنز به نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.

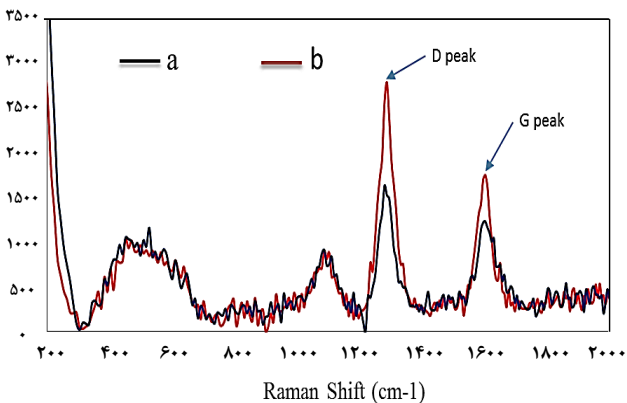




شکل ۳- مقایسه‌ی طیف FT-IR از (a): MnFe₂O₄،
MnFe₂O₄@ SiO₂: (b) و MnFe₂O₄@ SiO₂@NH₂: (c)



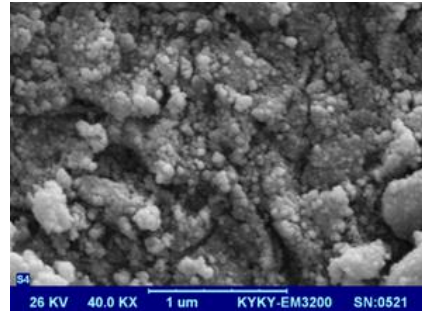
شکل ۴- طیف FT-IR سنتز ۱:۱ (a) و ۱:۲ (b) نانوذره‌های مغناطیسی با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده.



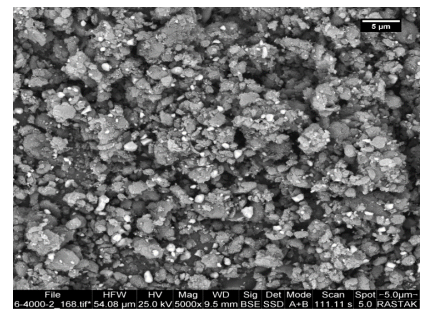
شکل ۵- طیف رامان مربوط به سنتز یک به یک (a) و سنتز یک به دو (b).

اگر ذره‌ها خیلی کوچک باشند، با استفاده از معادله (۱) می‌توان مقدار وادارندگی را پیش بینی کرد:

$$H_c = P_2 \frac{K^4 d^6}{J_s A} \quad (1)$$



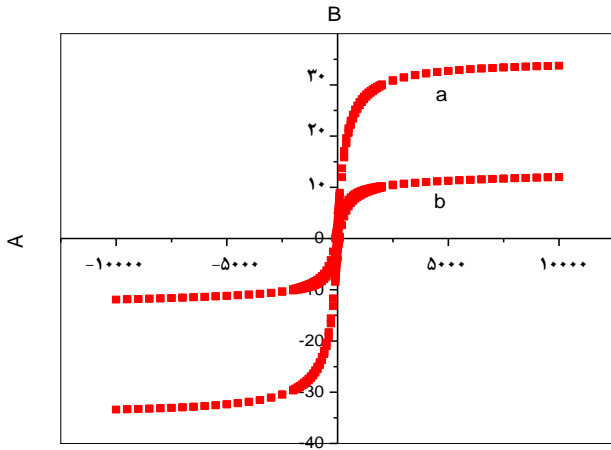
شکل ۱- تصویر SEM نانوذره‌های مغناطیسی MnFe₂O₄



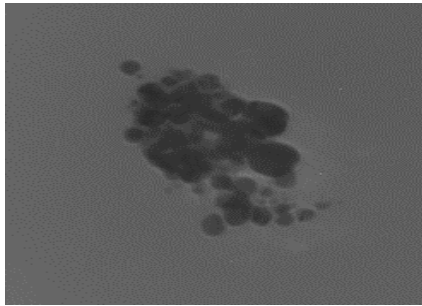
شکل ۲- تصویر SEM نانوذره‌های MnFe₂O₄@MWCNTs

در شکل ۵-a با توجه به این که نانولوله‌های کربنی و منگنز فریت با نسبت وزنی یک به یک با یکدیگر سنتز شده‌اند می‌توان به روشنی دید طیف‌های مربوط به این نمونه دارای شدت کمتری نسبت به شکل ۵-b هستند. دلیل این موضوع سنتز این مواد با نسبت وزنی یک به یک است. در شکل ۵-b به وضوح مشخص است که با افزایش مقدار نانولوله کربنی نسبت به فریت منگنز، شدت پیک‌های مربوط به نانولوله‌های کربنی چند دیواره بیشتر شده است که نشان دهنده‌ی این است که در این حالت و با افزودن نسبت وزنی یک به دو نانولوله‌های کربنی نسبت به فریت منگنز توانسته ایم مقدار نانولوله‌ی کربنی چند دیواره را با موفقیت در این ماده افزایش دهیم.

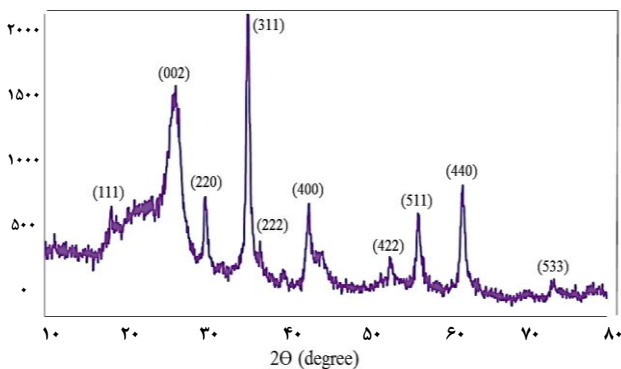
در مواد فرومغناطیس وقتی اندازه‌ی ذره از یک حوزه‌ی مغناطیسی منفرد کوچک‌تر شود، پدیده‌ی ابرپارامغناطیس (متصل نشدن ذره‌های مغناطیسی در ابعاد نانو در شرایط عادی و حساسیت بالای آن‌ها به میدان مغناطیسی)، به وقوع می‌پیوندد. چون نانوذره‌ها نیاز به نیروی زیادی برای مغناطیسی شدن ندارند، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی‌گیرند و پس از مغناطیسی شدن تمایل چندانی برای از دست دادن ویژگی مغناطیسی و بازگشت به وضعیت اولیه را ندارند. رفتار سوپراپارامغناطیس در هر دو نمونه، با نسبت‌های وزنی یک به یک (a) و یک به دو (b) دیده شد که مغناطش اشباع آن‌ها به ترتیب برابر با ۳۵ و ۱۲ بودند. معادله‌ی (۱) میزان وادارندگی (H_c) را بیان می‌کند.



شکل ۶- طیف VSM سنتز نانوذره‌های مغناطیسی با نانولوله‌های کربنی با نسبت یک به یک (a) و یک به دو (b)



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز.



شکل ۸- طیف XRD نانوذره‌های MnFe2O4@MWCNTs

و شناسایی شد، از جاذب‌های یادشده می‌توان به منظور حذف فلزهای سنگین و برخی آلاینده‌های آلی از آب، تصفیه پساب، گوگرد زدایی و حذف آسفالتین از نفت خام و بسیاری از موارد دیگر استفاده نمود. بررسی کارایی این نانوکامپوزیت‌ها در برخی از مورد‌های گفته شده،

که در آن K ثابت ناهمسانگردی مؤثر، A سفتی تبدلی، J_s چگالی انرژی تبدلی، d اندازه ذره‌ها، P_2 یک فاکتور ثابت و H_c وادارندگی است. پس در این معادله چون وادارندگی با اندازه ذره‌ها رابطه مستقیم دارد، در نتیجه اگر ذره‌ها خیلی کوچک باشند، با افزایش اندازه ذره‌ها میزان وادارندگی افزایش می‌یابد.

در مرحله‌ی سنتز با نسبت وزنی **یک به دو** هنوز هم نانوذره‌ها ویژگی مغناطیسی خود را حفظ کرده اند که این می‌تواند نتیجه‌ی بسیار مناسبی باشد. دلیل کاهش ویژگی مغناطیسی نانوذره‌ها در نسبت وزنی یک به دو، مقدار بیش‌تر نانولوله‌های کربنی می‌باشد. با توجه به این‌که نانولوله‌های کربنی ویژگی مغناطیسی ندارند، ویژگی مغناطیسی نانوذره‌ها در مرحله‌ی دوم با کاهش روبرو شده است.

همان‌گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذره‌های مغناطیسی منگنز فریت تهیه شده، اندازه‌ی ذره‌ها را بین ۳۵-۳۰ نانومتر با ساختار یکنواخت کروی نشان می‌دهد.

به منظور بررسی نوع ساختار و پی‌بردن به نوع شبکه‌ی بلوری و همچنین اندازه‌ی نانوذره‌های تهیه شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های مغناطیسی MnFe2O4@MWCNTs را نشان می‌دهد. در این الگو ۸ قله‌ی پراش در زوایای 18.12° ، 29.79° ، 35.08° ، 42.67° ، 52.75° ، 56.33° ، 61.71° ، 72.88° که به ترتیب مربوط به (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، و (۴۴۰) دیده می‌شوند که متناظر با صفحه‌های بلوری نشان داده در شکل می‌باشند. همچنین پیک اضافه دیده شده در زاویه 26° (۰۰۲) کربن گرافیت می‌باشد که مربوط به ساختار هگزاگونال گرافیت می‌باشد. در نتیجه، تجزیه و تحلیل طیف XRD نشان داد که نانوکامپوزیت MnFe2O4@MWCNTs با موفقیت سنتز شده است. الگوی پراش پرتو ایکس منگنز فریت منطبق با الگوی مرجع خود با کد شناسایی (JCPDS file, No. 10-0319) می‌باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذره‌های مغناطیسی منگنز فریت با نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده سنتز شد. به منظور بالا بردن بیشینه کارایی با حفظ ویژگی مغناطیسی، دو نسبت متفاوت بررسی شد و نوع یک به دو، در مقایسه با نسبت یک به یک، ویژگی‌های کامل تری را از خود نشان داد. در ادامه، با توجه به جذب بالای نانولوله‌های کربنی، به‌دلیل سطح بالای تماس، کاربردهای این نانو کامپوزیت‌ها بررسی

موضوع پژوهش‌های آینده این تیم است که دستاوردهای آن در قالب مقاله‌های علمی و پژوهشی منتشر خواهد شد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۰۵، ۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۰۸، ۱۳

مراجع

- [1] Dyal A., Loos K., Noto M., Chang S.W., Spagnoli C., Shafi K.V., Gross R.A., [Activity of Candida Rugosa Lipase Immobilized on \$\gamma\$ -Fe₂O₃ Magnetic Nanoparticles](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(7): 1684-1685 (2003).
- [2] Ma W.F., Zhang Y., Li L.L., You L.J., Zhang P., Zhang Y.T., Wang C.C., [Tailor-Made Magnetic Fe₃O₄@mTiO₂ Microspheres with a Tunable Mesoporous Anatase Shell for Highly Selective and Effective Enrichment of Phosphopeptides](#), *ACS Nano.*, **6**(4): 3179-3188 (2012).
- [3] Valenzuela R., "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press. (2005)
- [4] Lin Y.S., Haynes C.L., [Synthesis and Characterization of Biocompatible and Size-Tunable Multifunctional Porous Silica Nanoparticles](#), *Chem. Mater.*, **21**(17): 3979-86 (2009).
- [5] Corma A., Garcia H., [Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis](#), *Adv. Synth. Catal.*, **348**(12-13): 1391-412 (2006)
- [6] Widegren J.A., Finke R.G., [A Review of The Problem of Distinguishing True Homogeneous Catalysis From Soluble or other Metal-Particle Heterogeneous Catalysis Under Reducing Conditions](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **198**(1-2): 317-41 (2003).
- [7] Sharma R.K., Rawat D., [Silica Immobilized Nickel Complex: an Efficient and Reusable Catalyst for Microwave-Assisted One-Pot Synthesis of Di-Hydropyrimidinones](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **17**: 58-63 (2012).
- [8] Hlatky G.G., [Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization](#), *Chem. Rev.*, **100**(4): 1347-76 (2000).
- [9] Wei S., Ma Z., Wang P., Dong Z., Ma J., [Anchoring of Palladium \(II\) in Functionalized SBA-16: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reaction](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **370**: 175-181 (2013).
- [10] Niyogi S., Hamon M.A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., Itkis M.E., Haddon R.C., [Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *Acc. Chem. Res.*, **35**(12): 1105-1113 (2002).
- [12] Gupta A.K., Gupta M., [Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications](#), *Biomaterials*, **26**(18): 3995-4021 (2005).
- [13] Ramaswamy B., Kulkarni S.D., Villar P.S., Smith R.S., Eberly C., Araneda R.C., Depireux D.A., Shapiro B., [Movement Of Magnetic Nanoparticles In Brain Tissue: Mechanisms And Impact on Normal Neuronal Function](#), *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **11**(7): 1821-1829 (2015).
- [14] He L., Wang M., Ge J., Yin Y., [Magnetic Assembly Route to Colloidal Responsive Photonic Nanostructures](#), *Acc. Chem. Res.*, **45**(9): 1431-1440 (2012).

- [15] Kavre I., Kostevc G., Kralj S., Vilfan A., Babič D., [Fabrication of Magneto-Responsive Microgears Based on Magnetic Nanoparticle Embedded PDMS](#), *RSC Adv*, **4(72)**:38316-38322 (2014).
- [16] Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Veverka P., Goglio G., Demourgues A., Portier J., Pollert E., Duguet E., [Magnetic Nanoparticle Design for Medical Applications](#), *Prog. Solid State Chem*, **34(2-4)**: 237-247 (2006).
- [17] Gleich B., Weizenecker J., [Tomographic Imaging Using the Nonlinear Response of Magnetic Particles](#), *Nature*, **435(7046)**: 1214 (2005).
- [18] Hyeon T., [Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles](#), *Chem. Commun.*, **8**: 927-934 (2003).
- [19] Frey N., Sun S., [Magnetic Nanoparticle for Information Storage Applications](#), *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 2532-2542 (2009).
- [20] Elliott D.W., Zhang W.X., [Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment](#), *Environ. Sci. Technol.*, **35(24)**: 4922-4926 (2001).
- [21] Philip J., Shima P.D., Raj B., [Nanofluid with Tunable Thermal Properties](#), *Appl. Phys. Lett.*, **92(4)**: 043108 (2008).
- [22] Philip J., Jaykumar T., Kalyanasundaram P., Raj B., [A Tunable Optical Filter](#), *Meas. Sci. Technol.*, **14(8)**: 1289-1294 (2003).
- [23] Mahendran V., Philip J., [Nanofluid Based Optical Sensor for Rapid Visual Inspection of Defects In Ferromagnetic Materials](#), *Appl. Phys. Lett.*, **100(7)**: 073104 (2012).
- [24] Philip M.V., Felicia L.J., [A simple, In-Expensive and Ultrasensitive Magnetic Nanofluid Based Sensor for Detection of Cations, Ethanol and Ammonia](#), *Journal of Nanofluids*, **2**: 112-119 (2013).
- [25] Ball P., [The Perfect Nanotube](#), *Nature*, **382(6588)**: 207-208 (1996).
- [26] Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M., [Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes](#), *Science*, **277(5334)**: 1971-1975 (1997).
- [27] Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L., [Mechanical Properties of Carbon Nanotubes](#), *Appl Phys A*, **69(3)**: 255-260 (1999).
- [28] Ajayan P.M., [Nanotubes from Carbon](#), *Chem. Reviews*, **99(7)**: 1787-1800 (1999).
- [29] Iijima S., [Helical Microtubules of Graphitic Carbon](#), *Nature*, **354(6348)**:56 (1991).
- [30] Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T., [Electrical conductivity of Individual Carbon Nanotubes](#), *Nature*, **382(6586)**: 54 (1996).
- [31] Thai N., Yeh M., Liu J., [Enhancement of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Phenolic Composites Using a Carbon Nanotube Network as the Reinforcement](#), *Carbon*, **42**:12-13 (2004).
- [32] Gan Z.H., Zhao Q., Gu Z.N., Zhuang Q.K., [Electrochemical Studies of Single-Wall Carbon Nanotubes as Nanometer-Sized Activators in Enzyme-Catalyzed Reaction](#), *Anal Chim Acta*, **511(2)**: 239-247 (2004).

- [33] Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA. [Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications](#), *Science*, **297(5582)**: 787-792 (2002).
- [34] Dillon A., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J., [Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *Nature*, **386(6623)**:377 (1997).
- [35] Van S. E., Prinsloo F.F., [Comparison of Preparation Methods for Carbon Nanotubes Supported Iron Fischer–Tropsch Catalysts](#), *Catal Today*, **71(3-4)**: 327-334 (2002).
- [36] Salavati-Niasari M., Esmaeili E., Seyghalkar H., Bazarganipour M., [Cobalt \(II\) Schiff Base Complex on Multi-Wall Carbon Nanotubes \(MWNTs\) by Covalently Grafted Method: Synthesis, Characterization and Liquid Phase Epoxidation of Cyclohexene by Air](#), *Inorg Chim Acta*, **375(1)**: 11-19 (2011).
- [37] Penza M., Antolini F., Antisari M.V., [Carbon Nanotubes as SAW Chemical Sensors Materials](#), *Sens actuators B: Chem.*, **100(1-2)**: 47-59 (2004).
- [38] Choi G.S., Son K.H., Kim D.J., [Fabrication of High Performance Carbon Nanotube Field Emitters](#), *Microelectronic Engineering*, **66(1-4)**: 206-212 (2003).
- [39] Chen L., Xie H., Yu W., [Functionalization Methods of Carbon Nanotubes and Its Applications](#), *Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices*, p.213 (2011)
- [40] Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C., [Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Carbon*, **46(6)**:833-840 (2008).
- [41] Fu K., Huang W., Lin Y., Riddle L.A., Carroll D.L., Sun Y.P., [Defunctionalization of Functionalized Carbon Nanotubes](#), *Nano Letters*, **1(8)**: 439-441 (2001).
- [42] Rashid Z., Naeimi H., Zarnani A.H., Nazari, M., Nejadmoghaddam M.R., Ghahremanzadeh R., [Fast and Highly Efficient Purification of 6×Histidine-Tagged Recombinant Proteins by Ni-Decorated MnFe₂O₄@SiO₂@NH₂@2AB as a Novel and Efficient Affinity Adsorbent Magnetic Nanoparticles](#), *RSC Adv.*, 6(43): 36840-36848 (2016).
- [43] Javidparvar A.A., Ramezanzadeh B., Ghasemi E., [The Effect of Surface Morphology and Treatment of Fe₃O₄ Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Epoxy Coating](#), *J. Taiwan Inst. Chem. E*, 61: 356-366 (2016).
- [44] Aijun H., Juanjuan L., Mingquan Y., Yan L., Xinhua P., [Preparation of Nano-MnFe₂O₄ and Its Catalytic Performance of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Chinese J. Chem. Eng.*, **19(6)**: 1047-1051 (2011).
- [45] Sahoo B., Sahu S.K., Nayak S., Dhara D., Pramanik P., [Fabrication of Magnetic Mesoporous Manganese Ferrite Nanocomposites as Efficient Catalyst for Degradation of Dye Pollutants](#), *Catal Sci Technology*, **2(7)**:1367-1374 (2012).
- [46] Stöber W., Fink A., Bohn E., [Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **26(1)**:6 2-69 (1968).
- [47] Qhobosheane M., Santra S., Zhang P., Tan W., [Biochemically Functionalized Silica Nanoparticles](#), *Analyst*, **126(8)**: 1274-1278 (2001).

- [48] Butterworth M.D., Illum L., Davis S.S., [Preparation of Ultrafine Silica-and PEG-Coated Magnetite Particles](#), *Colloid Surface A.: Physicochemical and Engineering Aspects*, **179(1)**: 93-102 (2001).
- [49] Santra S., Tapeç R., Theodoropoulou N., Dobson J., Hebard A., Tan W., [Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles In Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants](#), *Langmuir*, **17(10)**: 2900-2906 (2001).
- [50] Rattanaburi P., Khumraksa B., Pattarawarapan M., [Synthesis and Applications of Fe₃O₄-diisopropylaminoacetamide as a Versatile and Reusable Magnetic Nanoparticle Supported N, N-diisopropylethylamine Equivalent](#), *Tetrahedron Lett*, **53(22)**: 2689-2693 (2012).
- [51] Masteri-Farahani M., Tayyebi N., [A New Magnetically Recoverable Nanocatalyst for Epoxidation of Olefins](#), *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **348(1-2)**:83-7 (2011).