

## Synthesis of Carboxyl (CNT-COOH) and Ammine Carbon Nanotubes (CNT-NH<sub>2</sub>)

Pardoyo<sup>1,\*</sup>, Sri Eny Suharini<sup>1</sup>, Siti Nandiyah<sup>1</sup>, Agus Subagio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University.

<sup>2</sup>Material Physics Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University. Jl. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275, Telepon (024) 7474754

\*corresponding author's email: [pardoyoku@yahoo.com](mailto:pardoyoku@yahoo.com)

---

### ABSTRACT

A research synthesizing CNT-COOH to increase the compatibility character of carbon nanotubes and CNT-NH<sub>2</sub> to increase the hydrophilic character has been done. The CNT-COOH was synthesized using ultrasonic bath method for 6 hours with the volume ratio of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> were 2:1, 3:1 and 4:1. Whereas CNT-NH<sub>2</sub> was produced by refluxing CNT and ethylene diamine at temperature of 40°C, 60°C and 80°C. Both products were analyzed with Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). The C=O bond on CNT-COOH was showed by wavenumber of 1635.64 cm<sup>-1</sup> and the OH bond at 3448.72 cm<sup>-1</sup> whilst the N-H bond emerged at 1527.62 cm<sup>-1</sup>. SEM and EDS indicated both products had surface morphology of tubes and reducing of Fe content which was the one of impurities of CNT.

*Key words: carbon nanotubes, CNT-COOH, CNT-NH<sub>2</sub>*

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian pembuatan CNT-COOH untuk meningkatkan karakter kompatibilitas *carbon nanotubes* dan CNT-NH<sub>2</sub> agar memiliki sifat hidrofil. Penelitian dilakukan menggunakan metode ultrasonikasi (40 kHz) selama 6 jam dengan perbandingan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan HNO<sub>3</sub> pekat 2:1, 3:1 dan 4:1 untuk CNT-COOH. Sedangkan pada CNT-NH<sub>2</sub> digunakan metode refluks pada suhu 40°C, 60°C dan 80°C terhadap CNT dan *ethylenediamine*. Kedua produk dianalisis dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS). Ikatan C=O pada CNT-COOH ditunjukkan oleh serapan pada panjang gelombang 1635,64 cm<sup>-1</sup> dan ikatan O-H pada 3448,72 cm<sup>-1</sup>. Ikatan N-H pada CNT-NH<sub>2</sub> ditunjukkan pada 1527,62 cm<sup>-1</sup>. Analisis SEM dan EDS mengindikasikan kedua produk memiliki morfologi permukaan berbentuk tabung dan terjadi penurunan prosentase Fe sebagai salah satu pengotor produk CNT.

*Kata kunci: carbon nanotubes, CNT-COOH, CNT-NH<sub>2</sub>*

---

### Pendahuluan

Carbon nanotube dapat disintesis dari *benzene* (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) sebagai sumber karbon dan *ferrosene* ((Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)) [1]. Umumnya produk CNT masih mengandung pengotor Fe dan bersifat hidrofob. Karakter ini akan mengurangi ranah aplikasi CNT khususnya sebagai material kompatibilitas dan material yang bersifat

hidrofil. Kompatibilitas merupakan kemampuan suatu bahan untuk menyesuaikan diri dengan lingkungan dimana bahan tersebut diletakkan atau ditanamkan, tidak membahayakan tubuh, dan non-toksik [2]. Untuk menghilangkan pengotor dan menjaga kemurnian CNT hasil sintetis maka dilakukan proses oksidasi. Diharapkan pengotor akan

hilang dan memiliki gugus fungsi karboksil. Syarat suatu bahan dapat dijadikan kompatibilitas adalah relatif murni tidak banyak pengotor misalnya ketika ditanam di paru paru.

*Carbon nanotube* hasil sintesis yang bersifat hidrofob juga akan membatasi aplikasinya dan mengakibatkan keunggulan dari performanya menurun karena dalam interaksi kimia material hidrofob akan menyukai material hidrofob sedangkan material bersifat hidrofil akan menyukai material hidrofil. Banyak sekali bahan kimia yang berifat hidrofil karenanya dicoba untuk membuat *carbon nanotube* yang hidrofob menjadi bersifat hidrofil dengan cara menambahkan bahan kimia lain yaitu *ethylenediamine* (fungsionalisasi).

Proses fungsionalisasi CNT yang biasa dilakukan adalah perlakuan oksidasi menggunakan asam yaitu  $\text{HNO}_3$ . Perlakuan ini dapat menghilangkan pengotor Fe dan karbon *amorf* pada purifikasi, tidak merusak struktur CNT, membuka tutup CNT untuk memasukkan logam, dan membuat gugus fungsi pada permukaan sebagai gugus *anchor* untuk menempelnya logam [3]. Perlakuan oksidasi akan membentuk gugus karboksilat yang selanjutnya dapat direaksikan dengan gugus lain yang lebih reaktif [4].

Modifikasi *carbon nanotubes* dalam pembentukan gugus amin menggunakan *etylenediamine* diduga dapat diaplikasikan sebagai penghantar obat (*drug delivery*) untuk terapi gen kanker. Penelitian ini pernah dilakukan oleh Canete dkk. [5] memodifikasi CNT untuk membentuk gugus amin pada permukaan CNT menggunakan *ethylenediamine* dengan metode pemanasan antara suhu 30 °C sampai 40 °C. Moaseri [6] memodifikasi CNT untuk membuat gugus amin pada permukaan CNT menggunakan *ethylenediamine* dengan metode pemanasan pada suhu 80 °C. Hasil penelitian menunjukkan terbentuknya gugus amin ( $-\text{NH}_2$ ) pada permukaan *carbon nanotubes* (CNT- $\text{NH}_2$ ).

Berdasarkan keberhasilan beberapa penelitian tersebut, pada penelitian ini akan mencoba membuat *carbon nanotubes* bergugus fungsi karboksil (CNT-COOH) menggunakan asam sulfat dan asam nitrat dan amin (CNT- $\text{NH}_2$ ) menggunakan *ethylenediamine* sebagai sumber amin.

## Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

**Alat.** Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: rangkaian alat (*furnace*, tabung gas argon, *sprayer*, tabung *quartz*, dan *thermocouple*) (Fisika Material FSM UNDIP). Seperangkat gelas, pipet tetes, neraca, kertas saring, pengaduk, dan corong (Kimia Anorganik FSM UNDIP). *Ultrasonibath*, desikator, dan pompa vakum (Laboratorium Teknologi Pangan Unika Soegijapranata Semarang). Spektrofotometer Shimadzu FTIR-8201 PC (Kimia FMIPA UGM). *Scanning Electron Microscopy* (SEM)-*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS) (UPT Laboratorium Terpadu UNDIP).

**Bahan.** Bahan yang digunakan adalah benzena, *ferrocene*, gas argon,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat,  $\text{HNO}_3$  pekat, akuabides,  $\text{SOCl}_2$ , *ethylenediamine*, akuades.

### Cara Kerja

#### Sintesis Carbon Nanotubes

*Ferrocene* ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) sebanyak 3 gram dicampurkan ke dalam 50 ml benzena diaduk hingga homogen, kemudian campuran tersebut diinjeksikan ke dalam tabung *quartz* di dalam *furnace* yang sebelumnya sudah dialiri gas argon. Proses *pyrolysis* di dalam *furnace* dilakukan dengan temperatur 900°C selama 30 menit.

#### Pembuatan CNT-COOH

Serbuk *carbon nanotubes* hasil sintesis dicampurkan ke dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat :  $\text{HNO}_3$  pekat pada variasi perbandingan volume (2:1), (3:1), dan (4:1) v/v kemudian inkubasi lalu diultrasonikasi (40 kHz) dalam penangas es selama 6 jam pada suhu konstan 23 °C. Selanjutnya diencerkan dengan akuabides dan disaring. Hasil penyaringan dikeringkan dalam pompa vakum dan disimpan dalam desikator. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan *FTIR* dan *SEM-EDS*.

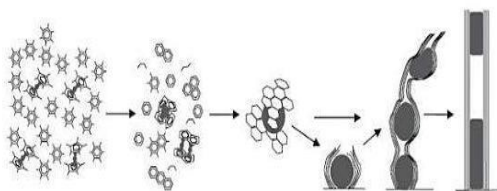
#### Pembuatan CNT- $\text{NH}_2$

Sebanyak 0,5 gram CNT hasil oksidasi ditambahkan dengan 10 ml tionil klorida ( $\text{SOCl}_2$ ) kemudian di refluks pada suhu 70 °C selama 2 jam. Hasil refluks disaring dan residu yang dihasilkan dikeringkan

dalam desikator vakum selama 24 jam. Selanjutnya ditambah 5 ml *ethylenediamine* kemudian dipanaskan menggunakan pemanasan *stirrer* dengan variasi suhu 40 °C, 60°C dan 80°C selama 2 jam dan disaring. Residu dicuci menggunakan akuades kemudian dikeringkan dalam desikator vakum selama 24 jam. Produk dihasilkan dikarakterisasi dengan FTIR dan SEM-EDS

### Hasil dan Pembahasan

Pembuatan CNT-COOH dan CNT-NH<sub>2</sub> dilakukan setelah dilakukan sintesis *Carbon nanotube*. Secara sederhana, proses reaksi di dalam tabung *quartz* selama sintesis *carbon nanotubes* dapat dijelaskan oleh adanya mekanisme droplet kecil dari *ferrocene* dan *benzene* yang masuk di dalam tabung *quartz*, dimana molekul-molekul dari *ferrocene* dan benzena dipecah (*cracked*) secara termal dan beberapa reaksi akan terjadi seperti reaksi dehidrogenasi (pelepasan atom hidrogen dalam bentuk gas H<sub>2</sub>), pembentukan cincin *benzene* dan *cyclopentadiene* pada *ferrocene*, kondensasi cincin, pengelompokan (*agglomeration*) atom-atom Fe di antara yang lainnya. Pada kondisi yang tepat, prekursor dari *carbon nanotubes* dibentuk pada fase gas atau uap dan berisi partikel-partikel Fe dikelilingi oleh lapisan grafit seperti yang ditunjukkan pada gambar 1. Selanjutnya prekursor ini dapat mencapai permukaan *quartz* dan penumbuhan material CNT mulai terjadi pada dinding *quartz* [7].

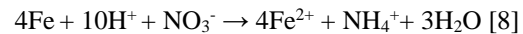


**Gambar 1.** Mekanisme penumbuhan CNT metode *Spray-Pyrolysis* [7].

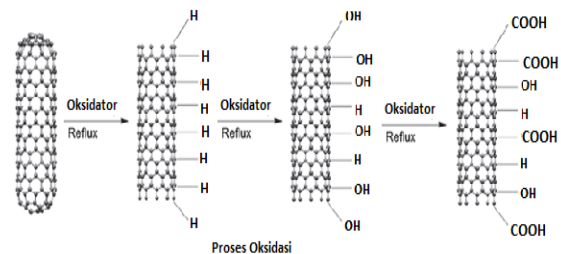
### Pembuatan CNT-COOH

CNT hasil sintesis ditambahkan kedua asam dengan perbandingan volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan HNO<sub>3</sub> pekat (2:1); (3:1); dan (4:1) (v/v). Asam nitrat dan asam sulfat yang dapat mengawali pembentukan fungsionalisasi *carbon nanotubes* dengan gugus fungsi karboksilat. Larutan HNO<sub>3</sub> dipilih sebagai larutan pencuci karena sifatnya asam kuat dan

merupakan zat pengoksidasi kuat yang mudah terionisasi menjadi H<sup>+</sup> dan NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mudah menguap, tidak melarutkan atau merusak struktur CNT yang dimurnikan. kemampuan HNO<sub>3</sub> untuk memisahkan sisa *ferrocene* dan *benzene* pada CNT ditunjukkan dalam persamaan berikut :



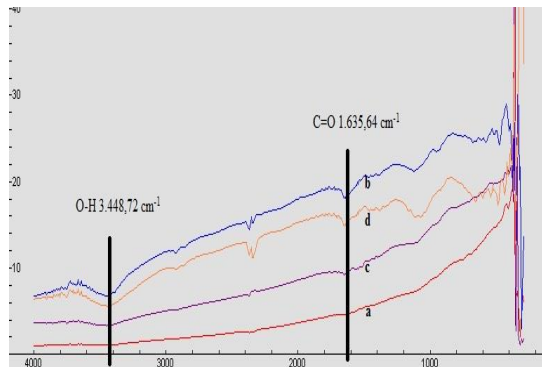
Hasil dari oksidasi dengan asam akan membentuk *defect* pada permukaan *carbon nanotubes* menjadi alkil (CHn), oksidasi lebih lanjut akan membentuk alkohol (-OH), kemudian C=O, dan akhirnya terbentuk gugus karboksilat yang dapat direaksikan dengan gugus lain [4]. Mekanisme reaksi hasil oksidasi ditunjukkan pada gambar 2. Selanjutnya campuran larutan *carbon nanotubes* dengan variasi perbandingan volume asam dilakukan ultrasonikasi selama 6 jam. Perlakuan ini dipilih karena kerja oksidasi dengan asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat salah satunya bergantung pada tingkat waktu oksidasi asam yang lama serta menghasilkan ukuran gelembung partikel yang kecil sehingga cocok digunakan untuk aplikasi kompatibilitas.



**Gambar 2.** Mekanisme reaksi fungsionalisasi *carbon nanotubes* [9]

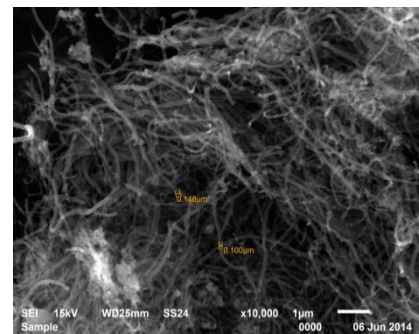
Hasil analisis spektra FTIR CNT dengan variasi perbandingan volume asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat (2:1); (3:1); dan (4:1) v/v (gambar3), menunjukkan pita karakteristik asam karboksilat yaitu C=O pada 1635,64 cm<sup>-1</sup> yang merupakan pita absorbansi spesifik karbonil dari CNT. Pita agak kuat pada daerah antara 1527,62-1635,64 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya senyawa aromatik [10]. Pada daerah 3448,72 cm<sup>-1</sup> terlihat adanya pita tajam yang menunjukkan gugus hidroksil (-OH) [10]. Munculnya serapan pada bilangan gelombang 1635,64 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan ikatan C=O dan bilangan gelombang 3448,72 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan

ikatan O-H, diduga kuat *carbon nanotubes* telah mengandung gugus fungsi karboksil(-COOH).



**Gambar 3.** (a) CNT; (b) CNT-asam 2:1 v/v; (c) CNT-asam 3:1 v/v; (d) CNT-asam 4:1 v/v

Hasil analisis SEM dan EDS pada gambar 4 dan 5 serta tabel 1 didapatkan bahwa adanya perlakuan penambahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat :  $\text{HNO}_3$  pekat dengan perbandingan volume 3:1 v/v maka semakin tinggi kemampuan asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat tersebut dapat mengurangi Fe yang menempel pada *carbon nanotubes* yang menunjukkan adanya penurunan dari 10,07% menjadi 3,43% serta nampak morfologi permukaan bebrbentuk tabung. Pada analisis ini hanya mengkarakterisasi *carbon nanotubes* dengan penambahan volume  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat :  $\text{HNO}_3$  pekat pada volume 3:1 v/v saja. Diasumsikan pada modifikasi *carbon nanotubes* pada volume 3:1 v/v dengan intensitas gugus karboksil yang rendah dibandingkan modifikasi *carbon nanotubes* pada volume 4:1 v/v maupun 2:1 v/v dengan intensitas gugus karboksil yang tinggi maka dimungkinkan terjadi peningkatan kemampuan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat :  $\text{HNO}_3$  pekat pada volume 4:1 v/v dan 2:1 v/v yang dapat mengurangi Fe yang lebih dibandingkan modifikasi *carbon nanotubes* pada volume 3:1 v/v. Semakin kecil jumlah Fe yang menempel pada permukaan *carbon nanotubes* hasil fungsionalisasi maka semakin kecil tingkat toksik pada *carbon nanotubes* sehingga meningkatkan karakter *carbon nanotubes-COOH* terhadap aplikasi kompatibilitas [11].



**Gambar 4.** SEM CNT- asam 3:1 v/v

**Tabel 1.** Data EDS CNT dan CNT- asam 3:1 v/v

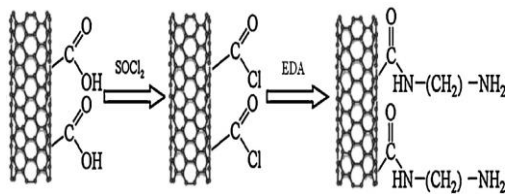
Sample	Prosentase Atom	
	C	Fe
Carbon nanotubes	86,97	10,07
Carbon nanotubes penambahan $\text{H}_2\text{SO}_4$ pekat: $\text{HNO}_3$ pekat 3:1 v/v	94,42	3,43

### Pembuatan CNT-NH<sub>2</sub>

Pembuatan *carbon nanotubes* bergugus fungsi amin dimulai dari CNT hasil oksidasi yang selanjutnya direaksikan dengan tionil klorida ( $\text{SOCl}_2$ ) untuk pembentukan klorida asam (-COCl) [12]. Penggunaan tionil klorida karena  $\text{SOCl}_2$  merupakan pereaksi yang sesuai untuk membuat klorida asam (-COCl), selain itu  $\text{SOCl}_2$  merupakan derivat asam yang paling reaktif. Apabila reaksinya sempurna, diharapkan semua CNT-COOH habis bereaksi dan kelebihan tionil klorida ( $\text{SOCl}_2$ ) akan tetap tinggal dalam labu, sedangkan gas sulfur dioksida ( $\text{SO}_2$ ) dan hidrogen klorida (HCl) yang terbentuk keluar pada saat refluks berlangsung sehingga dihasilkan *carbon nanotubes* - asil klorida (CNT-COCl).

Tahap selanjutnya untuk pembentukan gugus amin dengan mereaksikan CNT-COCl dengan *ethylenediamine* ( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ) sebagai sumber amin. Metode yang digunakan adalah pemanasan menggunakan *stirrer* dengan variasi suhu  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  dan  $80^\circ\text{C}$ . Mekanisme reaksi pembentukan *carbon nanotubes* bergugus fungsional amin ditunjukkan pada gambar 5.



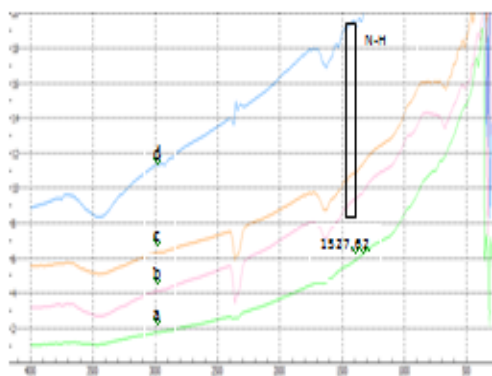


**Gambar 5.** Mekanisme reaksi pembentukan CNT-NH<sub>2</sub> [5]

Hasil analisis dengan spektroskopi FTIR pada CNT sebelum dan setelah modifikasi menggunakan *ethylenediamine* menunjukkan puncak yang berbeda (gambar 6). *Carbon nanotubes* sebelum modifikasi tidak menunjukkan puncak yang jelas sedangkan setelah modifikasi (penambahan *ethylenediamine*) terbentuk puncak yang tidak terlalu tajam dan memiliki bilangan gelombang yang berbeda.

Hasil modifikasi *carbon nanotubes* bergugus fungsi amin (CNT-NH<sub>2</sub>) ditunjukkan dengan adanya Ikatan N-H pada bilangan gelombang sekitar 1580-1650 cm<sup>-1</sup>. Pita serapan ini terdapat pada CNT-NH<sub>2</sub> 40°C dan CNT-NH<sub>2</sub> 60°C yang memiliki panjang bilangan gelombang 1527,62 cm<sup>-1</sup>. Selain itu pembentukan gugus amin pada CNT juga dibuktikan dengan adanya gugus-gugus lain.

Vibrasi regangan dari gugus O-H ditunjukkan dengan pergeseran bilangan gelombang sekitar 3400 cm<sup>-1</sup> yang dimiliki pada semua sampel.

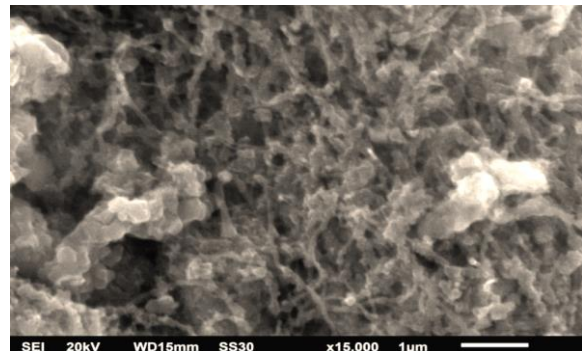


**Gambar 6.** (a)CNT; (b)CNT-NH<sub>2</sub> 40 °C; (c)CNT-NH<sub>2</sub> 60 °C; (d)CNT-NH<sub>2</sub> 80 °C.

Adanya gugus O-H karena sampel yang digunakan merupakan *carbon nanotubes* yang telah dimurnikan sehingga diasumsikan mempunyai gugus -OH yang terbentuk selama fungsionalisasi akibat terjadinya oksidasi oleh asam kuat HNO<sub>3</sub> [3]. Asumsi ini

diperkuat juga dengan adanya vibrasi gugus C=O pada pergeseran bilangan gelombang sekitar 1665-1760 cm<sup>-1</sup>. Gugus C=O menunjukkan bahwa sampel mengandung gugus karboksil karena adanya perlakuan oksidasi. Pita serapan ini terdapat pada semua sampel dan memperkuat dugaan bahwa dengan variasi penambahan asam sulfat dan asam nitrat pekat terbentuk CNT-COOH seperti ditunjukkan pada gambar 3. Kelompok metilen diidentifikasi sebagai C-H ditunjukkan pada bilangan gelombang sekitar 2850-2990 cm<sup>-1</sup>. Selain itu ditunjukkan juga dengan adanya ikatan C-N yang mengindikasikan aromatik amin, ditunjukkan pada pergeseran bilangan gelombang sekitar 1000-1350 cm<sup>-1</sup>.

Gambar SEM CNT-NH<sub>2</sub> menunjukkan bentuk tabung yang lebih seragam. Pada gambar masih terlihat adanya gumpalan dimungkinkan adanya pengotor. Karenanya perlu dilakukan analisis dengan EDS pada tabel 2.



**Gambar 7.** SEM CNT-NH<sub>2</sub>

**Tabel 3.** Data EDS CNT, CNT oksidasi dan CNT *ethylenediamine* (T = 40°C)

Perlakuan CNT	Unsur	Massa (%)	Mol (%)
CNT tanpa modifikasi	C	86,97	95,21
	O	2,93	-
	Si	0,04	0,02
	Fe	10,07	2,37
CNT oksidasi	C	91,46	96,78
	N	0,07	0,06
	O	2,10	-
	S	0,23	0,09
	Fe	6,14	1,40
CNT ethylenediamine (T=40°C)	C	88,53	94,78
	N	4,30	3,95
	O	1,60	-
	Ti	0,03	0,01
	Fe	5,17	1,19
	Cu	0,38	0,08

Hasil analisis menunjukkan adanya unsur-unsur yang terkandung di dalam sampel seperti karbon (C), oksigen (O), besi (Fe), Nitrogen (N), Titanium (Ti), Tembaga (Cu), Sulfur (S) dan Silikon (Si) dengan prosentase yang berbeda. CNT setelah modifikasi mengalami penurunan prosentase Fe dari 10,07% menjadi 5,17%. Hal ini menunjukkan bahwa CNT setelah modifikasi bersifat lebih murni. Selain itu terjadi kenaikan unsur N dari prosentase 0,07 % menjadi 4,30 %. Adanya unsur N pada CNT yang dimodifikasi menggunakan *ethylenediamine* diduga kuat telah terbentuk CNT bergugus fungsi amin(CNT-COOH).

### Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan telah dapat dibuat CNT-COOH dan CNT-NH<sub>2</sub> ditunjukkan oleh serapan C=O dan N-H pada spektra FTIR yang dikuatkan dengan data EDS. Pada kedua produk terlihat *carbon nanotubes* bermorfologi permukaan tabung dan terjadi penurunan jumlah pengotor Fe ditunjukkan dengan data SEM dan EDS yang penting untuk aplikasi selanjutnya.

### Pustaka

- [1] Agus Subagio, Pardoyo, Ngurah Ayu K, V Gunawan, (2009), Studi Temperatur Penumbuhan Carbon Nanotubes (CNT) yang Ditumbuhkan Dengan Metode Spray Pyrolysis, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 2 (1)
- [2] S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, D. J. Martin, (2006), The biocompatibility of carbon nanotubes, *Carbon*, 44 (6), 1034-1047 <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.011>
- [3] Mohammad Naraghi, (2011), *Carbon Nanotubes—Growth and Applications*,
- [4] Valentina Bambagioni, Claudio Bianchini, Andrea Marchionni, Jonathan Filippi, Francesco Vizza, Jacques Teddy, Philippe Serp, Mohammad Zhiani, (2009), Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol), *Journal of Power Sources*, 190 (2), 241-251 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.044>
- [5] Paulina Cañete-Rosales, Alejandro Álvarez-Lueje, Soledad Bollo, (2014), Ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes prevent cationic dispersant use in the electrochemical detection of dsDNA, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191 688-694 <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.056>
- [6] Ehsan Moaseri, Majid Karimi, Morteza Maghrebi, Majid Baniadam, (2014), Two-fold enhancement in tensile strength of carbon nanotube–carbon fiber hybrid epoxy composites through combination of electrophoretic deposition and alternating electric field, *International Journal of Solids and Structures*, 51 (3–4), 774-785 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2013.11.007>
- [7] A. Aguilar-Elguézabal, Wilber Antúnez, Gabriel Alonso, F. Paraguay Delgado, Francisco Espinosa, M. Miki-Yoshida, (2006), Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth, *Diamond and Related Materials*, 15 (9), 1329-1335 <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.011>
- [8] Gyula Svehla, (2008), *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, 7/e, Pearson Education India,
- [9] Xiaofeng Xie, Lian Gao, (2007), Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube composite fabricated using an in situ coating method, *Carbon*, 45 (12), 2365-2373 <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.07.014>
- [10] Hardjono Sastrohamidjojo, (2001), *Spektroskopi*, Liberty, Yogyakarta
- [11] Chenbo Dong, Alan S. Campell, Reem Eldawud, Gabriela Perhinschi, Yon Rojanasakul, Cerasela Zoica Dinu, (2013), Effects of acid treatment on structure, properties and biocompatibility of carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 264 261-268 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.180>
- [12] J McMurry, *Organic Chemistry*, 1988, Brooks, in, Cole Publishing Company.