



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

The Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Co^{III}THPP Magnetic Nanocomposite as Catalyst in Reaction of Luminol-H₂O₂ Chemiluminescence System

Ensieh Gholamrezapor^a, Abbas Eslami^{a,*}, Afsaneh Nemati^b, Mohammad Javad Chaichi^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran

^bDepartment of Analytical Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 31/Jan/2021

Revised: 5/Apr/2022

Accepted: 20/Sep/2022

Keywords:

Magnetic nanocomposite, Chemiluminescence, luminol, porphyrin.

ABSTRACT

The luminol chemiluminescent reaction is among well-known quantitative methods in analytical spectroscopy due to its high sensitivity to presence of catalyst and low background signal. In this study, magnetic nanocomposite of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Co^{III}THPP (THPP : tetrahydroxyphenylporphyrin) has been synthesized by co-precipitation method and characterized with fourier transform-infrared (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). For the first time, this magnetic nanocomposite has been used as catalyst of chemoluminescence reactions and showed high catalytic effect on the luminol-H₂O₂ system. The recovery of catalyst was easily performed by applying the external magnetic field.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.24845.2017>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: eslami@umz.ac.ir

How to cite this article: Gholamrezapor, E., Eslami, A., Nemati, A., & Chaichi, M. J. (2023). The synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Co^{III}THPP magnetic nanocomposite as catalyst in reaction of luminol-H₂O₂ chemiluminescence system. *Applied Chemistry*, 18(67), 91-106. (in Persian)

سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ به عنوان

کاتالیزگر در واکنش کمولومینسانس سیستم H_2O_2 -لومینول

انسبه غلامرضا پور، عباس اسلامی*، افسانه نعمتی، محمد جواد چایچی

دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۹/۱۹

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۲/۱۷

چکیده

واکنش نورتابی شیمیایی لومینول به دلیل حساسیت بالا به حضور کاتالیزگر و سیگنال زمینه کم از روش‌های کمی شناخته شده در طیف‌سنجی تجزیه‌ای است. در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ (THPP: تترا هیدروکسی فنیل پورفیرین) تهیه و با طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطیس ارتعاشی نمونه (VSM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) شناسایی شد. از این نانوکامپوزیت مغناطیسی برای اولین بار به عنوان کاتالیزگر واکنش کمولومینسانس استفاده شد و فعالیت کاتالیزی بسیار خوبی را در واکنش کمولومینسانس سیستم H_2O_2 -لومینول نشان داد. بازیابی این کاتالیزگر به آسانی با به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی انجام‌پذیر است.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت مغناطیسی، نورتابی شیمیایی، لومینول، پورفیرین.

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی به دلیل قابلیت بازیابی آسان از محیط واکنش از بسترهای مناسب برای واکنش‌های کاتالیزی ناهمگن شناخته می‌شوند [۱ و ۲]. از اکسیدهای مغناطیسی آهن به دلیل غیرسمی و ارزان بودن و خواص مغناطیسی بارزشان در ساخت بیشتر نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی استفاده می‌شود [۳]. هرچند به دلیل برهم‌کنش دوقطبی مغناطیسی بالا و سطح ویژه زیاد اکسید مغناطیسی آهن به راحتی اکسید و توده‌ای می‌شوند اما می‌توان با بکارگیری تکنیک‌هایی مانند پوشش‌دهی شیمیایی مانع از توده‌ای شدن آن شد [۴]. یکی از روش‌های حفظ خواص مغناطیسی ویژه این نانوذرات و حفاظت آن‌ها در برابر اکسایش و توده‌ای شدن، پوشش‌دهی آن‌ها با استفاده از ترکیب‌های مختلفی مانند پلی‌مرهای آلی، فلزات گران‌بها، سیلیکا، کربن، اکسیدهای فلزی و سورفکتانت‌ها است [۵-۹]. سیلیکا یکی از عوامل پوشش‌دهنده بسیار مناسب در این زمینه است. فرایند پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی نسبتاً آسان است و به تولید محصولی پایدار، سازگار با محیط زیست با سمیت پایینی منتهی می‌شود [۱۰]. پوشش سیلیکا مانع تجمع نانوذرات اکسید آهن می‌شود و بی‌اثر بودن این لایه سبب زیست‌سازگاری نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته Fe_3O_4 نیز می‌شود [۱۱]. وجود گروه‌های سیلانول (Si-OH) در سطح پوشش سیلیکا، اتصال این سطح به گروه‌های عاملی مختلف را آسان می‌سازد [۱۲]. پس می‌توان با ایجاد پیوند بین OH سیلانول و اکسیدهای فلزی در

سطح سیلیکا، اکسیدهای فلزی مختلف را روی این سطوح قرار داد. علاوه بر کاربردهای صنعتی متنوع تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) این ترکیب از شناخته‌شده‌ترین کاتالیزگرهای نوری است [۱۳]. از مطالعات قبلی دو نقش متفاوت TiO_2 به اثبات رسیده است. نقش اول قابلیت اکسایشی-کاهشی ترکیب‌های جذب شده بر روی سطح آن و نقش دوم تغییر خواص سطحی اجسام جذب بر روی TiO_2 به حالت هیدروفیلی (آبدوستی) است. ترکیب این دو نقش ابداعات مختلفی از کاربرد TiO_2 در زمینه‌های گوناگون را به وجود آورده است [۱۴]. یکی از برجسته‌ترین اصلاحات برای بهبود خواص فتوکاتالیزی TiO_2 نشان دادن حساس کننده‌های نوری مانند پورفیرین‌ها روی سطح TiO_2 است. مطالعات قبلی نشان داد مولکول‌های حاوی گروه عاملی هیدروکسیل (OH) توانایی قابل ملاحظه‌ای در اتصال به سطح TiO_2 دارند. پورفیرین‌هایی با چهار گروه هیدروکسیل نسبت به پورفیرین‌های که دارای یک، دو یا سه گروه هیدروکسیل هستند پیوند قوی‌تر با TiO_2 ایجاد می‌کنند و انتظار بر این است باعث افزایش بیشتر فعالیت فتوکاتالیزی TiO_2 نیز شوند [۱۵ و ۱۶]. نورتابی شیمیایی حاصل ایجاد یک گونه برانگیخته الکترونی از یک واکنش شیمیایی است که با بازگشت به حالت پایه نور نشر می‌کند [۱۷]. لومینول یکی از قدیمی‌ترین و متداول‌ترین واکنشگرهای به کار رفته در واکنش‌های نورتابی شیمیایی است. سیستم لومینول- H_2O_2 همچنین نقش مهمی در تجزیه شیمیایی مدرن دارد [۱۸-۲۰]. نورتابی شیمیایی بسیار مشابه پدیده فلورسانس است با این تفاوت که برخلاف فلورسانس که گونه برانگیخته با جذب نور ایجاد می‌شود در نورتابی شیمیایی گونه برانگیخته حاصل یک واکنش شیمیایی است. پدیده نورتابی شیمیایی معمولاً حاصل اکسایش یک ترکیب آلی (مانند لومینول، ایزولومینول، استرهای آکریدیوم و لوسی فرین) با اکسندگی‌هایی نظیر H_2O_2 ، هیپوکلریت یا اکسیژن است. این واکنش اکسایش-کاهش در حضور کاتالیزگرهایی نظیر آنزیم‌ها (مثل آلکالین فسفاتاز، پراکسیداز ریشه خردل، پراکسیدازهای میکروبی)، کمپلکس‌های فلزی (مانند فتالوسیانین‌ها، کمپلکس‌های آهن و مس) و همین انجام می‌شود. شناخته شده‌ترین ماده مورد استفاده در نورتابی شیمیایی، لومینول است. برای ایجاد خاصیت نورتابی شیمیایی در ابتدا لومینول با یک اکسنده فعال می‌که معمولاً در این مرحله از H_2O_2 و یک نمک هیدروکسید در آب، استفاده می‌شود. در حضور کاتالیزگرهایی همانند کمپلکس‌های آهن، H_2O_2 به آب و اکسیژن تجزیه می‌شود (این واکنش در حضور پراکسیداز نیز قابل انجام است). از طرف دیگر لومینول با نمک هیدروکسیدی واکنش داده و یک دی‌آنیون ایجاد می‌شود. واکنش اکسیژن تولید شده از H_2O_2 با دی‌آنیون مربوطه سبب تشکیل یک پراکسید آلی می‌شود که بسیار ناپایدار است و بلافاصله با از دست دادن نیتروژن به ۵-آمینوفتالات تبدیل می‌شود که دارای الکترون‌های تهییج شده است. این ماده نیز پس از بازگشت به حالت پایه انرژی، انرژی خود را به صورت نور آزاد می‌کند [۲۱ و ۲۲]. در این پژوهش فعالیت کاتالیزی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ (تترا هیدروکسی فنیل پورفیرین) بر واکنش سیستم لومینول- H_2O_2 بررسی شد و نتایج نشان داد این نانوکامپوزیت اثر کاتالیزی خوبی بر این نورتابی شیمیایی سیستم دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

آهن(II) کلرید (FeCl_2)، آهن (III) کلرید (FeCl_3)، تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، لومینول، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و حلال‌ها از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر به کار رفتند. در تمام آزمایش‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد. از محلول بافر فسفات ۰/۰۱ مولار (PBS) با $\text{pH}=7$ استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه میکروسکوپ LEO-1455VP که مجهز به طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) بود بدست آمد. طیف مادون قرمز نمونه‌ها در قرص KBr با دستگاه FT-IR Bruker مدل Tensor 27 ثبت شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس Bruker D8 با تابش تکفام مس در محدوده 2θ با زاویه $10^\circ - 80^\circ$ در دمای اتاق تعیین شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها با مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، شرکت کویر کاشان- ایران تعیین شدند. آزمایش‌های نورتابی شیمیایی با استفاده از دستگاه تجزیه‌ای نورتابی شیمیایی (شرکت Bertold آلمان) مجهز به آشکارساز لوله تقویت کننده نوری (PMT) انجام شد.

۲-۳- تهیه کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$

تهیه کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ در دو مرحله متوالی انجام شد. در مرحله اول نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ تهیه شد سپس تترا هیدروکسی فنیل پورفیرین کبالت (III) روی سطح آن نشانداده شد.

۲-۳-۱- تهیه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Fe_3O_4 با روش رسوبگذاری شیمیایی تهیه شد [۲۳]. مخلوط ۳۰ میلی مول از FeCl_3 و ۱۵ میلی مول FeCl_2 در ۹۰ میلی لیتر آب دیونیزه در دمای 100°C تحت اتمسفر بی‌اثر آرگون به مدت ۴ ساعت بازروانی شد و pH محلول نیز با محلول آمونیاک (۲۵٪) تا ۹ تنظیم شد. سپس دمای آن تا دمای اتاق پایین آورده شد و رسوب صاف شد و با آب دوبار تقطیر شسته شد تا pH نمونه به حالت خنثی برسد. لایه نشانی SiO_2 روی Fe_3O_4 به روش سل-ژل انجام شد تا $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ تشکیل شود [۲۴]. برای این منظور، ۱ گرم از Fe_3O_4 تهیه شده در ۲۰۰ میلی لیتر اتانول پراکنده شد. سپس به آن ۶ میلی لیتر محلول آمونیاک (۲۵٪) و ۲ میلی لیتر TEOS جداگانه اضافه شدند. این مخلوط به مدت ۱ شبانه روز در دمای اتاق هم زده شد و رسوب سیاه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ حاصل با آهن ربای خارجی قوی جدا شد سپس چندین بار با اتانول شسته شد. رسوب سیاه در دیسیکاتور خلا در دمای اتاق به مدت ۱ شبانه روز خشک شد. در مرحله بعد لایه TiO_2 روی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ قرار می‌گیرد تا نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ایجاد شود [۲۵]. لایه نشانی TiO_2 روی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با ترکیب TTIP در مخلوط آب و اتانول انجام شد. ابتدا، محلول (۱) از مخلوط

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (۱/۲g) و اتانول مطلق (۲۵ ml) تهیه شد. سپس محلول (۲) از مخلوط TTIP (۸ ml) و اتانول مطلق (۱۶ ml) تهیه شد و محلول (۳) نیز از مخلوط آب (۸۵۰ ml) و اتانول مطلق (۲۰ ml) تهیه شد. ابتدا، محلول (۱) تحت تابش فراصوت به مدت ۳۵ دقیقه قرار گرفت و به محلول (۲) اضافه شد. سپس، مخلوط محلول‌های (۱) و (۲) تحت تابش فراصوت (۳۵ دقیقه) قرار گرفت. سرانجام، محلول (۳) قطره قطره به مخلوط (۱) و (۲) اضافه شد. بعد از آن، محلول نهایی که شامل محلول‌های (۱)، (۲) و (۳) است به مدت ۱ ساعت تحت تابش فراصوت قرار گرفت. این محلول طی ۳ شبانه روز با استفاده از حمام بخار تبخیر شد. پس از آن، نانوکامپوزیت آماده شده در دمای 520°C به مدت ۲ ساعت در کوره گرمادهی شد. نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ نهایتاً ۳ بار با آب شستشو شد تا ناخالصی‌ها حذف شوند. جداسازی نانوکامپوزیت مغناطیسی از محلول آبی با آهنربای قوی انجام شد.

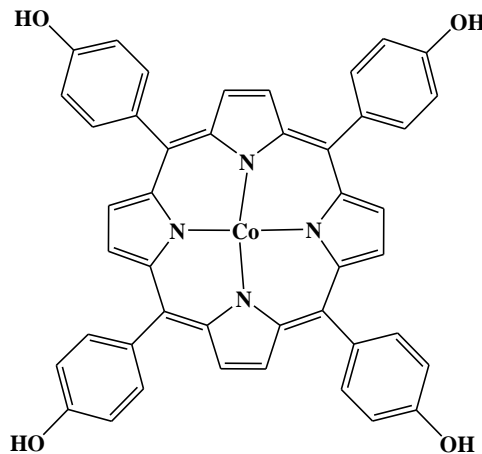
۲-۳-۲- تهیه تترا هیدروکسی فنیل پورفیرین کبالت (III)

تترا هیدروکسی فنیل پورفیرین (THPP) طبق روش گزارش شده تهیه شد [۲۶]. برای این منظور، ۷/۴۶ میلی مول ۴-هیدروکسی بنزالدهید و پیروکل تاز تقطیر شده در ۳۵ میلی لیتر استیک اسید سرد، ۷۵ میلی لیتر پروپیونیک اسید، و ۳۵ میلی لیتر نیتروبنزن در دمای 150°C به مدت ۱/۵ ساعت بازروانی شد. سپس دمای مخلوط واکنش به حدود $50-60^\circ\text{C}$ رسانده شد و به مدت ۳۰ دقیقه به آن هوا دمیده شد و سپس ۳۵ میلی لیتر پترولیوم اتر اضافه شد و این مخلوط یک شبانه روز در یخچال نگهداری شد. سپس رسوب جمع آوری و با پترولیوم اتر شسته شد. پس از آن، در استخراج کننده سوکسله با اتیل استات شسته شد، پورفیرین سنتز شده در اتیل استات حل می‌شود اما محصول‌های فرعی در اتیل استات حل نمی‌شوند. پورفیرین با $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ ، UV-Vis و FT-IR شناسایی شد.

THPP: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 400 MHz): 114.383 (meso-C), 120.738 (β -C), 132.237–136.070 (Aromatic carbons), 157.790 (α -C). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO, ppm, TMS reference): 7.989–8.010 (H-orto, m, 8H), 7.198–7.219 (H-meta, m, 8H), 8.866 (H-pyrrole, s, 8H), 9.983 (OH, s, 4H), -2.887 (NH, br s, 2H). FT-IR (film on KBr, cm^{-1}): 1466 (C–N), 1605 (C Aromatic), 2366 (N–H), 2923 (C–H), 3426 (O–H). Visible (dichloromethane) λ nm (ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)): 418 (3.3×10^5), 642 (3.2×10^2), 585 (1.5×10^2), 543 (1.1×10^2) and 513 (1.1×10^2). کمپلکس $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ از بازروانی THPP و $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در اتیل استات (۸ ساعت) طبق روش آلدرو و همکاران تهیه شد [۲۷].

ساختار شیمیایی $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ در شکل ۱ نشان داده شد. کبالت (III) پورفیرین با روش‌های UV-Vis و FT-IR مطالعه شد.

$\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$, FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1421 (C–N), 1600 (C=C, Aromatic), 2930(C–H), 3430(O–H). Visible light (chloroform): λ nm (ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)): 415 (3.1×10^5), 530 (1.6×10^2).

شکل ۱- ساختار شیمیایی $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$

۳-۳-۲- تهیه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$

۰/۰۸ گرم $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد (محلول ۱). محلول ۱ تحت تابش امواج فراصوت (۳۰ دقیقه) قرار گرفت، محلول قرمز تیره ایجاد شده به بالنی که حاوی ۰/۱۶ گرم شامل $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ بود اضافه شد. این مخلوط در دمای اتاق (یک شبانه روز) همزده شد، سپس حلال آن تبخیر شد. نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ بازیابی شده و با آب دوبار تقطیر برای حذف ناخالصی‌ها و مواد اولیه واکنش نداده شسته شد. نانوکامپوزیت مغناطیسی از محلول با آهن‌ربای قوی جدا شد. در انتها، محصول مغناطیسی در دسیکاتور خلا در دمای اتاق به مدت یک شبانه روز خشک شد.

۴-۲- فعالیت کاتالیزی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ بر سیستم لومینول- H_2O_2

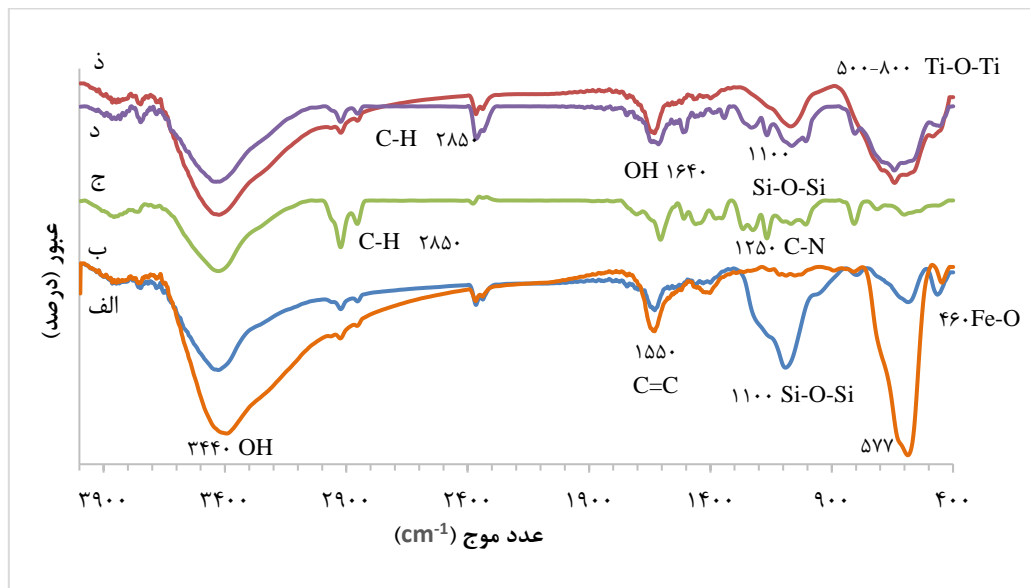
برای بررسی اثر کاتالیزی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ بر نورتابی شیمیایی واکنش لومینول و H_2O_2 ، ۵۰ میکرولیتر از محلول $10^{-10} \times 1$ مولار لومینول و ۳۰ میکرولیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ به ۱۰۰ میکرولیتر محلول بافر ۱۰ میلی مولار PBS (pH=7) اضافه شدند. سپس به این مخلوط ۵۰ میکرولیتر H_2O_2 ($10^{-10} \times 1$ مولار) تزریق شد. سیگنال نورتابی شیمیایی با دستگاه تجزیه نورتابی شیمیایی اندازه‌گیری شد. آزمایش شاهد بدون حضور کاتالیزگر نیز انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی کاتالیزگر

برهمکنش متالوپورفیرین $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ با طیف FT-IR ترکیب $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ و برهمکنش متالوپورفیرین $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ تایید شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده‌است نوار جذبی در حدود 3426 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل نسبت داده می‌شود که نقش اصلی در اتصال $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ روی سطح نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ دارند. نوارهای مشاهده شده در 3436 cm^{-1} و 1605 cm^{-1} به ارتعاش‌های OH آب نسبت داده می‌شوند. دو نوار جذبی در 570 cm^{-1} و 462 cm^{-1} به شیوه‌های ارتعاشی Fe-O-Fe در نانوذرات Fe_3O_4 قابل انتساب است [۲۸]. نوارهای پهن در cm^{-1}

Fe_3O_4 و ۹۶۲ و ۱۰۹۵ به ارتعاش کششی نامتقارن پیوندهای $Si-O-Si$ و $Si-OH$ مربوط هستند. این نتایج نشان داد که سطح Fe_3O_4 با لایه سیلیکا پوشیده شده است [۲۹]. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ نوارهای ارتعاشی در محدوده $۸۰۰-۵۰۰\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که به دلیل ارتعاش کششی پیوندهای $Ti-O-Ti$ در TiO_2 است [۳۰]. در طیف نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ نوارهای جذبی در حدود ۷۲۲ ، ۱۲۵۰ ، ۱۵۵۰ ، ۱۶۴۰ و ۲۹۰۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب به پیوندهای فلز-لیگاند، $C-N$ ، $C=C$ ، $C=N$ و $O-H$ و $C-H$ قابل انتساب است. این نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ به‌طور موفقیت آمیز روی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ نشانده شده است.



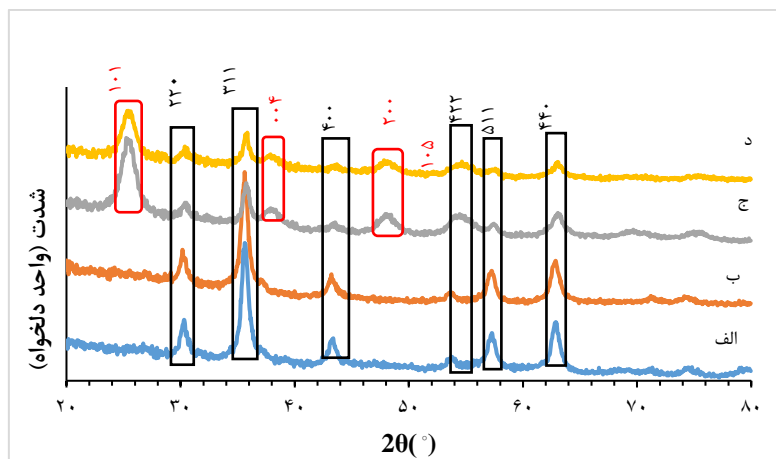
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (الف) نانوذرات Fe_3O_4 (ب) نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 (ج) $Co^{III}THPP$ (د) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$

الگوهای XRD نانوذرات Fe_3O_4 ، Fe_3O_4/SiO_2 ، نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 دارای شش پیک پراش متناظر با صفحه‌های (۲۲۰) ، (۳۱۱) ، (۴۰۰) ، (۴۲۲) ، (۵۱۱) و (۴۴۰) فاز مکعبی Fe_3O_4 (با شماره JCPDS ۱۹-۰۶۲۹) است (شکل ۳ الف) [۳۱]. از داده‌های XRD این شکل و با استفاده از معادله دبی-شرر (۱) متوسط اندازه بلوری نانوذرات Fe_3O_4 حدود ۱۳ نانومتر محاسبه شد:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱)$$

در این معادله λ طول موج پرتو ایکس (nm)؛ L اندازه بلور (nm) و K فاکتور بدون بعد است که معمولاً مقداری حدود $۰/۹$ در نظر گرفته می‌شود، β پهنای پیک پراش در نصف حداکثر شدت در واحد رادیان (θ) است. برای SiO_2 پیک پهنی در ۲۲° مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد SiO_2 سنتز شده آمورف است (شکل ۳ ب). در شکل ۳ ج) الگوی پراش $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ نشان

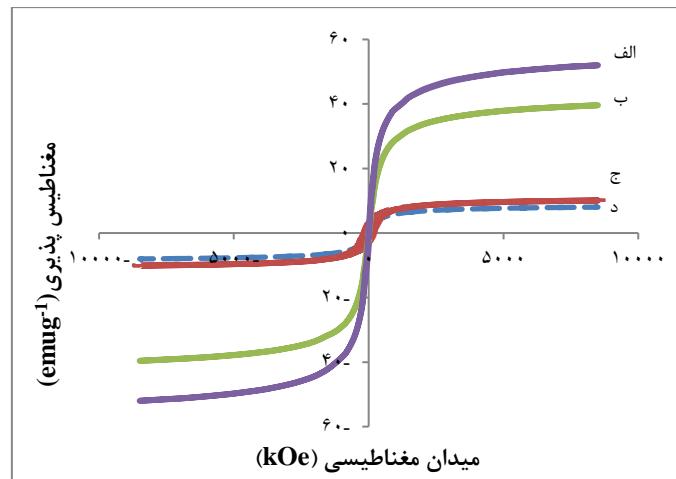
داده شده است که علاوه بر پیک‌های پراش مربوط به Fe_3O_4 ، ۴ پیک پراش دیگر که مربوط به به صفحه‌های (۱۰۵)، (۲۰۰)، (۰۰۴) و TiO_2 (۱۰۱) آناز (با شماره کارت ۲۱-۱۲۷۲ = JCPDS) است نیز مشاهده می‌شوند [۳۲]. شدت پیک‌های نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ در مقایسه با Fe_3O_4 کاهش یافته است که به دلیل پوشش لایه‌های SiO_2 و TiO_2 است. نتایج XRD تایید کننده وجود Fe_3O_4 و TiO_2 بلوری در نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ است. اندازه بلوری متوسط نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ نیز با داده‌های XRD و با استفاده از معادله شرر ۸ نانومتر محاسبه شد. در شکل (د۳) الگوی XRD نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ نشان داده شده است. این الگو نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه اولیه نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ در محصول نهایی حفظ شده است ضمن اینکه $Co^{III}THPP$ روی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ بارگذاری شده است و بر ساختار بلوری نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ تاثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد. موقعیت و پهنای پیک نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ با نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ تفاوتی ندارد و این نشان می‌دهد که هر چند $Co^{III}THPP$ روی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ جذب شده است ولی اندازه بلوری و ساختار نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ را تغییر نداده است.



شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات (الف) نانوذرات Fe_3O_4 (ب) نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 (ج) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ (د) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$

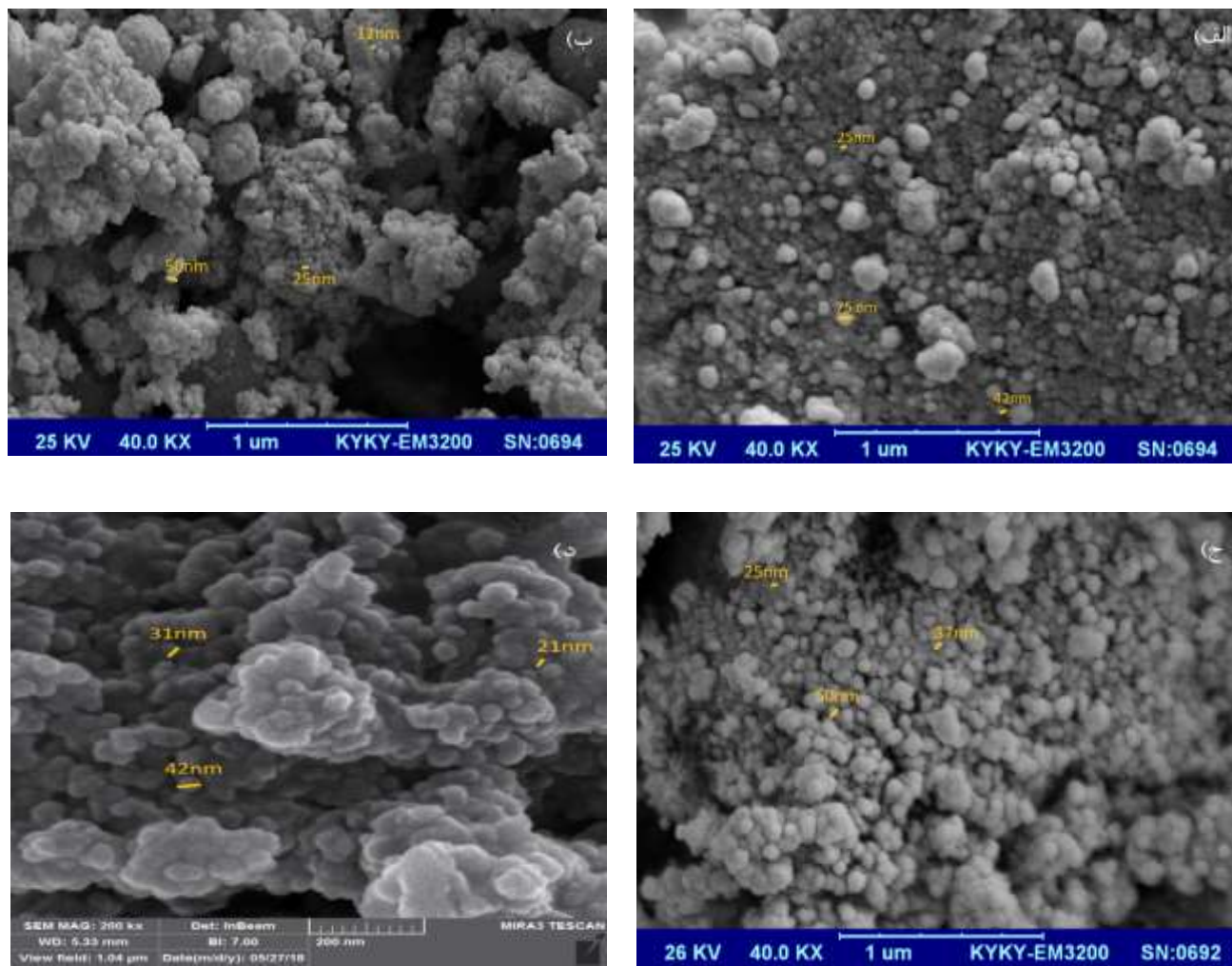
نمودارهای مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) نانوذرت Fe_3O_4 ، نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 ، نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مقدار اشباع مغناطیسی برای نانوذرت Fe_3O_4 ، نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 ، نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ به ترتیب 52 emug^{-1} ، 39.6 ، 10.10 و 8.03 است (شکل‌های ۴ الف-د). مقادیر کوچکتر مغناطیس‌پذیری پسماند (Mr) و خاصیت مغناطیس‌زدا (Hc) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی رفتار سوپرپارامغناطیسی دارند. بعد از پوشش‌دهی با سیلیکا، تایتانیا و $Co^{III}THPP$ مغناطیس‌پذیری اشباع Fe_3O_4 (52 emug^{-1}) کاهش یافت اما لوپ‌های هیستریک نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2

نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ پایین تر از لوپ‌های هیستریک نانوذرات Fe_3O_4 هستند. این بدین معنی است که لایه‌های پوشاننده غیرمغناطیسی روی خواص مغناطیسی آن‌ها تاثیر دارد. با وجود این، خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ هنوز به اندازه‌ای بالاست که با آهن‌ربای قوی قابل جداسازی است (شکل ۵۳).

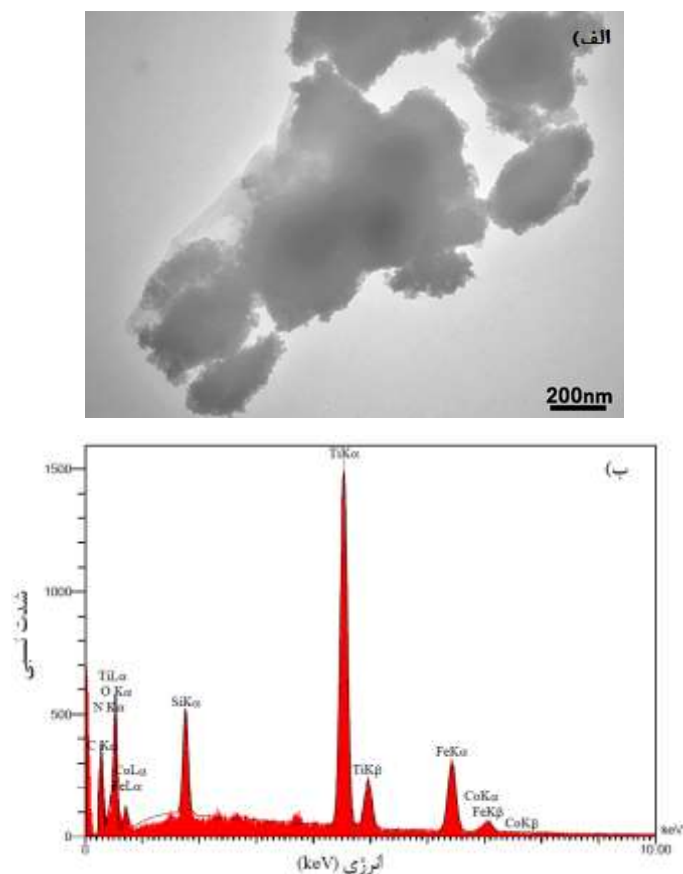


شکل ۴- نمودار مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) (الف) نانوذرات Fe_3O_4 (ب) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (ج) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (د) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$

شکل ۵ تصاویر SEM از نانوذرات Fe_3O_4 ، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ، نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (الف-د) مشاهده می‌شود بیشتر نانوذرات Fe_3O_4 نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ دارای ریخت شناسی تقریباً کروی و با اندازه‌هایی در حدود ۵۰-۱۷ نانومتر هستند. در شکل (الف) نانوذرات کروی Fe_3O_4 قطرهایی حدود ۲۵، ۴۲ و ۷۵ نانومتر و بزرگتر دارند، بزرگتر بودن اندازه ذرات در این شکل به دلیل تجمع ذرات Fe_3O_4 است. در شکل (ب) نانوذرات کروی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با قطرهای متفاوت از ۱۲ تا ۵۰ نانومتر دیده می‌شوند. در شکل (ج) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ قطرهای ۲۱، ۳۱ و ۴۲ نانومتر دارند. تصویر TEM نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ شکل (۶ الف) نیز این نتایج را تایید می‌کند و ساختار هسته-پوسته نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ را نشان می‌دهد. در این تصویر بخش تیره‌تر قابل انتساب به هسته نانوکامپوزیت است. در شکل (ب) طیف EDS نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ نشان داده شده است که بیانگر حضور عناصر C، O، N، Co، Fe، Ti و Si در این نمونه است. نتایج تایید کننده بارگذاری $\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ روی سطح نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ است.



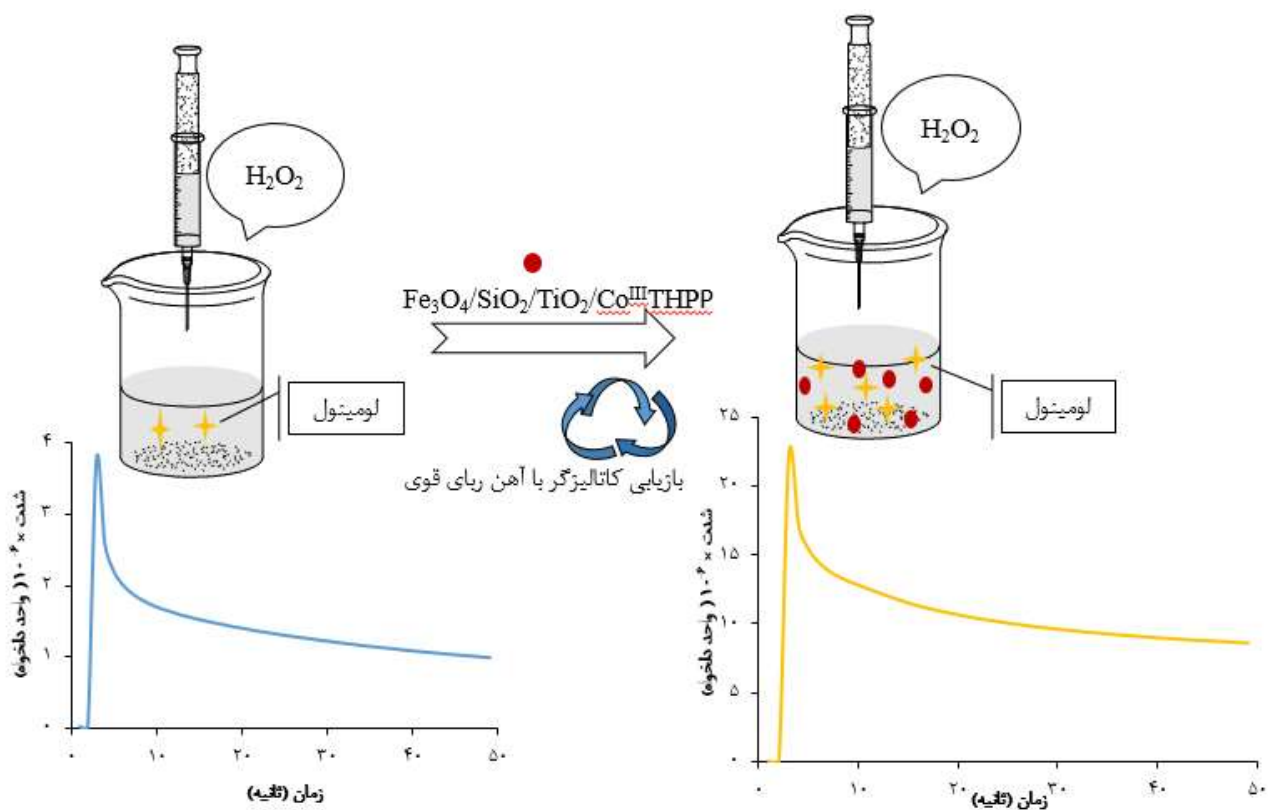
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM (الف) نانوذرات Fe_3O_4 (ب) نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 (ج) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ (د) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$



شکل ۶- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و (ب) تصویر EDS نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Co^{III}THPP

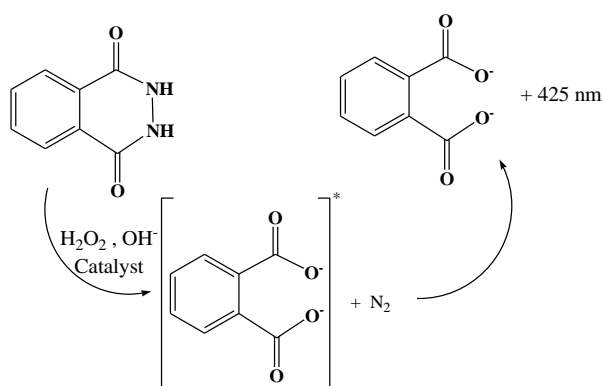
۲-۳- فعالیت کاتالیزی نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Co^{III}THPP بر سیستم لومینول-H₂O₂

در شکل ۷ نمایی از روش بررسی فعالیت کاتالیزی Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Co^{III}THPP در افزایش نورتایی شیمیایی سیستم لومینول-هیدروژن پراکسید (H₂O₂) نشان داده شده است.



شکل ۷- فعالیت کاتالیزی و بازیابی کاتالیزگر در شناسایی نورتابی شیمیایی H_2O_2 .

واکنش اکسایش لومینول با H_2O_2 در محیط بازی با ایجاد نور آبی در طول موج ۴۲۵ نانومتر همراه است [۲۲]. واکنش نورتابی شیمیایی لومینول در شکل ۸ نشان داده شد.



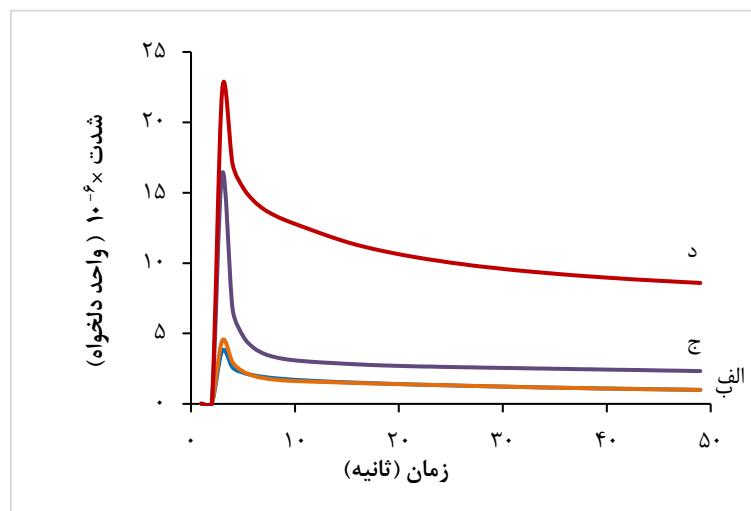
شکل ۸- واکنش نورتابی شیمیایی لومینول

در شکل ۹ تصاویر ثبت شده از نورتابی برای سیستم لومینول- H_2O_2 در غیاب و در حضور کاتالیزگر نشان داده شده است. همانگونه که از این تصاویر مشخص است نشر نور در حضور کاتالیزگر با افزایش قابل ملاحظه‌ای همراه است که نشان می‌دهد تاثیر کاتالیزی $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ در نورتابی شیمیایی سیستم لومینول- H_2O_2 قابل ملاحظه است. اثر نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2/Co^{III}THPP$ بر شدت نورتابی شیمیایی در محلول خنثی (PBS, pH=7) بررسی شد که نتایج آن در شکل

۱۰ نشان داده شده است. در حضور نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ شدت نورتابی شیمیایی سیستم لومینول- H_2O_2 با تغییر قابل ملاحظه‌ای همراه نیست (شکل ۱۰ ب)) اما در حضور نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (شکل ۱۰ ج و د) شدت نورتابی شیمیایی به ترتیب $3/6$ و $5/9$ برابر بیشتر از سیستم لومینول- H_2O_2 بدون کاتالیزگر است (شکل ۱۰ الف). نقش کاتالیزی قابل ملاحظه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$ را می‌توان به تاثیر گروه پورفرین در تسریع انتقال الکترون در واکنش‌های مرتبط با نورتابی شیمیایی سیستم لومینول- H_2O_2 (شکل ۸) نسبت داد.



شکل ۹- تصویر بدست آمده در تاریکی برای واکنش‌های نورتابی شیمیایی سیستم لومینول (1×10^{-3} مولار) H_2O_2 (1×10^{-3} مولار) در 10 میلی مولار $\text{pH}=7$ PBS (الف) در غیاب کاتالیزگر (ب) در حضور نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$



شکل ۱۰- نمودار پاسخ نورتابی شیمیایی سیستم لومینول (1×10^{-3} مولار) H_2O_2 (1×10^{-3} مولار) در 10 میلی مولار $\text{pH}=7$ PBS (الف) در غیاب کاتالیزگر (ب) در حضور نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (ج) در حضور نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (د) در حضور نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$

۴- نتیجه گیری

کمپلکس کبالت (III) تتراهیدروکسی فنیل پورفیرین ($\text{Co}^{\text{III}}\text{THPP}$) سنتز شد و روی کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ نشانده شد و کامپوزیت حاصل به عنوان کاتالیزگر در واکنش نورتابی شیمیایی سیستم لومینول- H_2O_2 به کار گرفته شد. نانو کامپوزیت تهیه شده با روش‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری

(TEM)، طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. ریخت شناسی نانوکامپوزیت با میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد و با روش پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) وجود عناصر آهن، سیلیکا، تیتانیوم، کبالت، نیتروژن، کربن و اکسیژن تایید شد. خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت نیز با مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش مشخص شد. از این نانوکامپوزیت در شرایط خنثی (PBS, pH=7) به عنوان کاتالیزگر در واکنش نورتابی شیمیایی سسیستم لومینول- H_2O_2 استفاده شد. کاتالیزگر مورد بحث فعالیت کاتالیزی خوبی را نشان داد و در زمان ۳ ثانیه شدت نورتابی شیمیایی نسبت به نمونه بدون کاتالیزگر، حدود ۵/۹ مرتبه افزایش یافت. نانوکامپوزیت مغناطیسی را می‌توان با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از محیط واکنش بازیابی کرد.

۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه مازندران برای حمایت از این پژوهش قدردانی می‌شود..

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Borgohain, C., & Borah, J. P. (2020). CoFe₂O₄-Fe₃O₄ bimagnetic heterostructure: a versatile core-shell nanoparticle with magnetically recoverable photocatalytic and self heating properties. *Materials Research Express*, 7(1), 016111.
- [2] Bu, D., Li, N., Zhou, Y., Feng, H., Yu, F., Cheng, C., Li M., Xiao L., & Ao, Y. (2020). Enhanced UV stability of N-halamine-immobilized Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparticles: synthesis, characteristics and antibacterial property. *New Journal of Chemistry*, 44(25), 10352-10358.
- [3] Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., & Zuo, L. (2009). Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Separation and purification technology*, 68(3), 312-319.
- [4] Liu, J., Liu, G., Zang, L., & Liu, W. (2015). Calcein-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as a reusable fluorescent nanoprobe for copper (II) ion. *Microchimica Acta*, 182, 547-555.
- [5] Hou, S., Li, X., Wang, H., Wang, M., Zhang, Y., Chi, Y., & Zhao, Z. (2017). Synthesis of core-shell structured magnetic mesoporous silica microspheres with accessible carboxyl functionalized surfaces and radially oriented large mesopores as adsorbents for the removal of heavy metal ions. *RSC advances*, 7(82), 51993-52000.
- [6] Peng, X., Xu, F., Zhang, W., Wang, J., Zeng, C., Niu, M., & Chmielewska, E. (2014). Magnetic Fe₃O₄@silica-xanthan gum composites for aqueous removal and recovery of Pb²⁺. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 27-36.
- [7] Wolf, M., Fischer, N., & Claeys, M. (2018). Surfactant-free synthesis of monodisperse cobalt oxide nanoparticles of tunable size and oxidation state developed by factorial design. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 305-312.

- [8] Chen, M., Yamamuro, S., Farrell, D., & Majetich, S. A. (2003). Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. *Journal of applied physics*, 93(10), 7551-7553.
- [9] Guo, C., Lu, W., Wei, G., Jiang, L., Yu, Y., & Hu, Y. (2018). Formation of 1D chain-like Fe₃O₄@C/Pt sandwich nanocomposites and their magnetically recyclable catalytic property. *Applied Surface Science*, 457, 1136-1141.
- [10] Liu, C., Li, Y., & Duan, Q. (2020). Preparation of magnetic and thermal dual-responsive zinc-tetracarboxyl-phthalocyanine-g-Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-g-poly (N-isopropyl acrylamide) core-shell green photocatalyst. *Applied Surface Science*, 503, 144111.
- [11] Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H., & Xia, Y. (2007). Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*, 19(1), 33-60.
- [12] Gholamrezapor, E., & Eslami, A. (2019). Sensitization of magnetic TiO₂ with copper (II) tetrahydroxylphenyl porphyrin for photodegradation of methylene blue by visible LED light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(5), 4705-4715.
- [13] Campbell, W. M., Burrell, A. K., Officer, D. L., & Jolley, K. W. (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO₂ solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14), 1363-1379.
- [14] Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., & Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International journal of hydrogen energy*, 45(13), 7764-7778.
- [15] Doss, N., Carré, G., Keller, V., André, P., & Keller, N. (2018). Photocatalytic decontamination of airborne T2 bacteriophage viruses in a small-size TiO₂/β-SiC alveolar foam LED reactor. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 1-11.
- [16] Casado, C., Timmers, R., Sergejevs, A., Clarke, C. T., Allsopp, D. W. E., Bowen, C. R., Van Grieken, R. & Marugán, J. (2017). Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements. *Chemical Engineering Journal*, 327, 1043-1055.
- [17] Fereja, T. H., Hymete, A., & Gunasekaran, T. (2013). A recent review on chemiluminescence reaction, principle and application on pharmaceutical analysis. *International Scholarly Research Notices*, 2013.
- [18] Burdo, T. G., & Seitz, W. R. (1975). Mechanism of cobalt catalysis of luminol chemiluminescence. *Analytical Chemistry*, 47(9), 1639-1643.
- [19] Bostick, D. T., & Hercules, D. M. (1975). Quantitative determination of blood glucose using enzyme induced chemiluminescence of luminol. *Analytical chemistry*, 47(3), 447-452.
- [20] Schneider, E. (1941). Chemiluminescence of luminol catalyzed by iron complex salts of chlorophyll derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 63(5), 1477-1478.

- [21] Alipour, A., Lakouraj, M. M., Ojani, R., Roudbari, M. N., Chaichi, M. J., & Nemati, A. (2019). Electrochemical and chemiluminescence properties of polyaniline/pectin hybrid nanocomposites based on graphene and CdS nanoparticles. *Polymer Testing*, 76, 490-498.
- [22] Vakh, C., Pochivalov, A., Podurets, A., Bobrysheva, N., Osmolovskaya, O., & Bulatov, A. (2019). Tin oxide nanoparticles modified by copper as novel catalysts for the luminol-H₂O₂ based chemiluminescence system. *Analyst*, 144(1), 148-151.
- [23] Zheng, X., Zhang, L., Li, J., Luo, S., & Cheng, J. P. (2011). Magnetic nanoparticle supported polyoxometalates (POMs) via non-covalent interaction: reusable acid catalysts and catalyst supports for chiral amines. *Chemical Communications*, 47(45), 12325-12327.
- [24] Zielińska-Jurek, A., Bielan, Z., Dudziak, S., Wolak, I., Sobczak, Z., Klimczuk, T., Nowaczyk, G., & Hupka, J. (2017). Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality. *Catalysts*, 7(12), 360.
- [25] Chang, C. F., & Man, C. Y. (2011). Titania-coated magnetic composites as photocatalysts for phthalate photodegradation. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(20), 11620-11627.
- [26] Rumyantseva, V. D., Gorshkova, A. S., & Mironov, A. F. (2013). Improved method of 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-hydroxyphenyl)-porphyrins synthesis. *Macroheterocycles*, 6, 59-61.
- [27] Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J., & Korsakoff, L. (1967). A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *The Journal of Organic Chemistry*, 32(2), 476-476.
- [28] Al-Zahrani, E., Soomro, M. T., Bashami, R. M., Rehman, A. U., Danish, E., Ismail, I. M., Aslam, M., & Hameed, A. (2016). Fabrication and performance of magnetite (Fe₃O₄) modified carbon paste electrode for the electrochemical detection of chlorite ions in aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4330-4341.
- [29] Javidi, J., Esmaeilpour, M., & Dodeji, F. N. (2015). Immobilization of phosphomolybdic acid nanoparticles on imidazole functionalized Fe₃O₄@SiO₂: A novel and reusable nanocatalyst for one-pot synthesis of Biginelli-type 3, 4-dihydro-pyrimidine-2-(1 H)-ones/thiones under solvent-free conditions. *RSC Advances*, 5(1), 308-315.
- [30] Pourzad, A., Sobhi, H. R., Behbahani, M., Esrafil, A., Kalantary, R. R., & Kermani, M. (2020). Efficient visible light-induced photocatalytic removal of paraquat using N-doped TiO₂@ SiO₂@ Fe₃O₄ nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112167.
- [31] Wu, H., Wu, G., & Wang, L. (2015). Peculiar porous α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanospheres: facile synthesis and electromagnetic properties. *Powder Technology*, 269, 443-451.
- [32] Fan, Y., Ma, C., Li, W., & Yin, Y. (2012). Synthesis and properties of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ nanocomposites by hydrothermal synthetic method. *Materials science in semiconductor processing*, 15(5), 582-585.