

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **233345**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423295**

(22) Data zgłoszenia: **28.10.2017**

(51) Int.Cl.

**B01J 37/03 (2006.01)**

**B01J 35/02 (2006.01)**

**B01J 21/06 (2006.01)**

**B01J 23/00 (2006.01)**

(54)

**Sposób otrzymywania warstwowego fotokatalizatora magnetycznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**06.05.2019 BUP 10/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.09.2019 WUP 09/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA ZIELIŃSKA-JUREK, Otomin, PL**

**ZUZANNA BIELAN, Tczew, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Małgorzata Kluczyk**

**PL 233345 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstwowych fotokatalizatorów magnetycznych, aktywnych w zakresie promieniowania UV i Vis, mających zastosowanie zwłaszcza w reakcji fotokatalitycznej degradacji wybranych związków organicznych i nieorganicznych.

Z dokumentacji zgłoszeniowej CN101816937A znany jest sposób preparatyki fotokatalizatora  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  o właściwościach magnetycznych aktywnego w zakresie promieniowania UV. Zgodnie z opisem zgłoszeniowym fotokatalizator magnetyczny otrzymuje się dwuetapowo w wyniku współstrącania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  oraz  $\text{Fe}^{2+}$  w pH wynoszącym 11 za pomocą amoniaku, w roztworze wodnym dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS), anionowego związku powierzchniowo czynnego. Stosunek jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  wynosi 1,8, temperatura reakcji  $60^\circ\text{C}$ , zaś stężenie surfaktantu 10% zawartości żelaza w układzie koloidalnym. Otrzymane cząstki magnetyczne odseparowano i suszono w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  przez 48 h, a następnie wprowadzano do bezwodnego alkoholu etylowego zawierającego prekursor  $\text{TiO}_2$ -tetrabutylu tytanian (TBOT), dodawano wodę, w celu zainicjowania reakcji hydrolizy w pH wynoszącym 3, które korygowano za pomocą kwasu azotowego(V). Otrzymany nanokompozyt suszono i kalcynowano w  $450^\circ\text{C}$  przez 2 h.

Z opisu patentowego US7504130B1 znany jest sposób preparatyki nanokompozytu  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  o strukturze rdzeń-otoczka metodą strąceniową w układzie odwróconych miceli. W tym sposobie w celu otrzymania fotokatalizatora magnetycznego, do fazy organicznej (izooktan) zawierającej surfaktant (0,5M AOT) wprowadzano wodne roztwory chlorku żelaza(II) oraz chlorku niklu(II). Następnie wkraplano drugą mikroemulsję zawierającą w fazie zdyspergowanej 30% roztwór wody amoniakalnej. Do otrzymanego koloidu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dodawano roztwór prekursora  $\text{TiO}_2$ , korzystnie  $\text{TiCl}_4$  w HCl w stosunku molowym  $\text{TiO}_2:\text{NiFe}_2\text{O}_4$  wynoszącym 1:1. Następnie otrzymane cząstki przepłukiwano izopropanolem, separowano i suszono w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  przez 30 min. Magnetyczność otrzymanych cząstek  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  wynosiła  $25 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , a nanokompozytów  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$   $4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Znane są sposoby otrzymywania fotokatalizatorów magnetycznych o strukturze rdzeń-otoczka, które jednak w wyniku bezpośredniego kontaktu materiału magnetycznego z warstwą fotokatalityczną mogą ulegać reakcjom związanym z fotochemicznym ługowaniem jonów żelaza do roztworu, w wyniku reakcji wygenerowanych nośników ładunku na powierzchni półprzewodnika (np.  $\text{TiO}_2$ ) z cząsteczką tlenu lub wody, które zdolne są do utleniania żelaza lub innego metalu znajdującego się na powierzchni cząstki magnetycznej. W tym odniesieniu wytworzenie w strukturze nanokompozytu inertej warstwy oddzielającej magnetyczny rdzeń od powierzchni fotokatalizatora pozwala na wielokrotne zastosowanie otrzymanego fotokatalizatora w procesie oczyszczania ścieków lub płynów technologicznych, nie zmieniając jego właściwości fotokatalitycznych oraz magnetycznych.

Sposób wytwarzania warstwowego fotokatalizatora magnetycznego w roztworze wodnym i/lub alkoholowym surfaktantu anionowego korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT), i/lub soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) w stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02 do 0,3M polegający na tym, że sporządza się mieszaninę reakcyjną, w której korzystnie w atmosferze gazu obojętnego do wodnego i/lub alkoholowego roztworu surfaktantu anionowego, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT) i/lub soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) o stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02M do 0,3M dodaje się prekursor cząstek magnetycznych, po czym całość miesza się, dodaje substancję podwyższającą pH powyżej 7 z grupy: wodorotlenki metali grupy I i II A układu okresowego pierwiastków, amoniak, sole amonowe, aminy, w takiej ilości, aby pH mieszaniny reakcyjnej wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 10, otrzymując cząstki magnetyczne. Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego w roztworze wodnym i/lub alkoholowym surfaktantu anionowego korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT), i/lub soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) w stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02 do 0,3M charakteryzuje się tym, że sporządza się, jak opisano powyżej mieszaninę zawierającą cząstki magnetyczne lub do wodnego i/lub alkoholowego roztworu surfaktantu anionowego, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT) i/lub soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) o stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02M do 0,3M dodaje się cząstki magnetyczne, po czym całość miesza się korzystnie w atmosferze gazu obojętnego. Jako cząstki magnetyczne stosuje się dowolny ferryt spinelowy, korzystnie z grupy:  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}$ ),  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dowolny ferryt heksagonalny, korzystnie  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-M}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ), związki z grupy magnezów organicznych, pył żelazowy lub stopy metali i ich nanocząstki o właściwościach magnetycznych, takie jak: Fe-Pt,

Co-Pt, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-CeO<sub>2</sub>, korzystnie Fe-Ni. Oddzielnie sporządza się drugą mieszaninę w ten sposób, że sporządza się alkoholowy i/lub wodny roztwór substancji podwyższającej pH z grupy: wodorotlenki metali grupy I i II A układu okresowego pierwiastków, amoniak, sole amonowe, aminy, w takiej ilości, aby pH mieszaniny reakcyjnej wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 10, do której dodaje się składnik warstwy inertej w postaci polimeru poli(N-izopropylakryloamidu) glikolu polietylenowego, polidimetylosiloksanu i/lub krzemianu sodu i/lub kopolimeru glikolu polietylenowego i/lub krzemionki lub węgla korzystnie w postaci grafitu lub grafenu lub prekursora składnika warstwy inertej, takiego jak tetraetyloortokrzymian (TEOS) i/lub tetrametoksylan (TMOS), w takiej ilości, aby stosunek molowy składnika warstwy inertej do cząstek magnetycznych wynosił od 0,01:1 do 30:1, korzystnie od 0,5:1 do 10:1, a następnie dodaje się kopolimer kationowy w ilości od 0,01 do 30% wag., korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydrynę i/lub polichlorek diallilodimetyloamoniowy (PDDAC) korzystnie w ilości 5% wag. i/lub polietylenoiminę (PEI) korzystnie w ilości od 1 do 5% wag., i/lub surfaktant kationowy, po czym do zawiesiny zawierającej cząstki magnetyczne wkrapla się drugą mieszaninę i ustala się pH powyżej 7, korzystnie w zakresie od 8 do 10, całość miesza się, a następnie sporządza się roztwór trzeci surfaktantu anionowego, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT) i/lub soli sodowej kwasu dodecylsiarkowego (SDS) o stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02M do 0,3M, zawierający substancję z grupy kwasów organicznych i/lub nieorganicznych w takiej ilości, aby pH wynosiło od 1 do 7, korzystnie od 3 do 6, zawierający cząstki fotokatalityczne półprzewodników z grupy: tlenek tytanu(IV) TiO<sub>2</sub>, tlenek wolframu(VI) WO<sub>3</sub>, tlenek cynku ZnO, dwutlenek cyny SnO<sub>2</sub>, siarczek kadmu CdS, korzystnie TiO<sub>2</sub> korzystnie w postaci prekursora półprzewodnika, korzystnie tetrabutylu tytanian i/lub tetraizopropylu tytanian i/lub siarczan tytanu i/lub czterochlorek tytanu, w takiej ilości, aby stosunek molowy cząstek fotokatalitycznych do cząstek magnetycznych wynosił od 1:1 do 30:1, korzystnie w zakresie od 1:1 do 4:1. Cząstki fotokatalityczne korzystnie modyfikuje się powierzchniowo nanocząstkami metali szlachetnych lub bimetalu, korzystnie Pt-Cu, Pt-Pd, Pd-Cu, Au-Pt, Au-Pd, Ag-Pt, Ag-Cu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych lub cząstki fotokatalityczne korzystnie domieszkuje się niemetalem z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 15% wagowych lub cząstki fotokatalityczne korzystnie domieszkuje się niemetalem z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 15% wagowych i dodatkowo modyfikuje się powierzchniowo w znany sposób nanocząstkami metali, korzystnie platyny, miedzi, palladu, srebra, złota, rutenu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych. Następnie mieszaninę trzecią dodaje się do mieszaniny utworzonej z pierwszej i drugiej, utrzymując pH poniżej 7, korzystnie w zakresie od 3 do 6, po czym po co najmniej 10 min mieszania lub uzyskaniu dodatniej wartości potencjału zeta, otrzymane cząstki separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą, suszy się do stałej masy, korzystnie w temperaturze 60–90°C i kalcynuje się w temperaturze 250–1000°C przez 0,5–5 godzin.

Sposób wytwarzania warstwowego fotokatalizatora magnetycznego w mikroemulsji w/o lub układzie odwróconych miceli stabilizowanym surfaktantem anionowym, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianem sodu w stężeniu od 0,01M do 10M korzystnie w cykloheksanie i/lub izooktanie i/lub heptanie i/lub oktanie i/lub ko-surfaktantem, korzystnie izopropanolem i/lub n-butanolem i/lub heksanolem o stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej. W tym celu sporządza się pierwszą mikroemulsję, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego zawierającą cząstki magnetyczne, surfaktant anionowy, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynian sodu w stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, i/lub ko-surfaktant, korzystnie izopropanol i/lub n-butanol i/lub heksanol o stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan i/lub oktan. Jako cząstki magnetyczne stosuje się dowolny ferryt spinelowy, korzystnie z grupy: MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Zn, Fe), CoFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M=Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>), γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dowolny ferryt heksagonalny, korzystnie BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-M<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (M=Mn, Fe, Zn), związki z grupy magnezów organicznych, pył żelazowy lub stopy metali i ich nanocząstki o właściwościach magnetycznych, takie jak: Fe-Pt, Co-Pt, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-CeO<sub>2</sub>, korzystnie Fe-Ni. Oddzielnie sporządza się drugą mikroemulsję w/o zawierającą surfaktant anionowy, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynian sodu w stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, i/lub ko-surfaktant, korzystnie izopropanol i/lub n-butanol i/lub heksanol o stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan i/lub oktan, do której wprowadza się składnik warstwy inertej w postaci polimeru poli(N-izopropylakryloamidu) glikolu polietylenowego lub polidimetylosiloksanu i/lub krzemianu sodu i/lub krzemionki lub węgla lub grafitu lub grafenu lub prekursora składnika warstwy

inertnej, takiego jak tetraetyloortokrzemian (TEOS) i/lub tetrametoksylsilan (TMOS), w ilości takiej, aby stosunek molowy składnika warstwy inertnej do cząstek magnetycznych wynosił od 0,01:1 do 20:1, korzystnie od 1:1 do 10:1, a następnie dodaje się w fazie wodnej substancję podwyższającą pH z grupy: amoniak i/lub sole amonowe i/lub aminy i/lub wodorotlenek metalu z I i II grupy układu okresowego pierwiastków, tak aby pH wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 12, po czym cały czas mieszając wprowadza się kopolimer kationowy, korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydrynę w ilości od 0,01 do 30% wag., polichlorek diallilodimetyloamoniowy (PDDAC) w ilości od 0,1 do 20% wag., korzystnie 0,5% wag. i/lub polietylenoiminy (PEI) w ilości od 0,01 do 20% wag., korzystnie od 1 do 5% wag., po czym drugą mikroemulsję dodaje się do pierwszej i miesza się utrzymując pH w zakresie od 7 do 14 korzystnie od 8 do 12, sporządza się trzecią mikroemulsję w/o zawierającą surfaktant anionowy, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynian sodu (AOT) w stężeniu od 0,1M do 10M, korzystnie w cykloheksanie i/lub izooktanie, i/lub heptanie, i/lub oktanie, i/lub ko-surfaktant, korzystnie izopropanol i/lub n-butanol i/lub heksanol o stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, w fazie wodnej zawierającą substancję z grupy kwasów organicznych i/lub nieorganicznych w takiej ilości, aby pH wynosiło od 1 do 7, korzystnie od 3 do 6, zawierającą cząstki fotokatalityczne półprzewodników z grupy: tlenek tytanu (IV)  $\text{TiO}_2$ , tlenek wolframu (VI)  $\text{WO}_3$ , tlenek cynku  $\text{ZnO}$ , dwutlenek cyny  $\text{SnO}_2$ , siarczek kadmu  $\text{CdS}$ , korzystnie  $\text{TiO}_2$  korzystnie w postaci prekursora półprzewodnika, korzystnie tetrabutyl tytanian i/lub tetraizopropyl tytanian i/lub siarczan tytanu i/lub czterochlorek tytanu, w takiej ilości, aby stosunek molowy cząstek fotokatalitycznych do cząstek magnetycznych wynosił od 1:1 do 30:1, korzystnie w zakresie od 1:1 do 4:1. Cząstki fotokatalityczne korzystnie modyfikuje się powierzchniowo nanocząstkami metali szlachetnych lub bimetalami, korzystnie Pt-Cu, Pt-Pd, Pd-Cu, Au-Pt, Au-Pd, Ag-Pt, Ag-Cu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych lub cząstki fotokatalityczne korzystnie domieszkuje się niemetalem z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 15% wagowych lub cząstki fotokatalityczne korzystnie domieszkuje się niemetalem z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 15% wagowych i dodatkowo modyfikuje się powierzchniowo w znany sposób nanocząstkami metali, korzystnie platyny, miedzi, palladu, srebra, złota, rutenu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych. Następnie mieszamy trzecią mikroemulsję z mikroemulsją utworzoną z pierwszej i drugiej mikroemulsji, a następnie po co najmniej 10 min mieszania lub uzyskaniu dodatniej wartości potencjału zeta, otrzymane cząstki fotokatalizatora magnetycznego separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą, suszy się do stałej masy i kalcynuje się w temperaturze 250–1000°C przez 0,5–5 godzin.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że otrzymany nanokompozyt może wykazywać aktywność w zakresie UV i Vis w wyniku domieszkowania struktury objętościowej półprzewodnika za pomocą związków niemetalu, korzystnie z grupy: mocznik, i/lub tiomocznik, i/lub hydrazyna, i/lub amoniak, i/lub kwas jodowy, i/lub jodek potasu, i/lub fluorowodor i/lub jonów metali, korzystnie związków niklu, i/lub kobaltu, i/lub żelaza, i/lub cynku, i/lub rutenu, i/lub wolframu, i/lub miedzi, lub modyfikacji powierzchni za pomocą nanocząstek metali szlachetnych, korzystnie platyny, i/lub palladu, i/lub złota, i/lub srebra oraz nanocząstek metali grup przejściowych, korzystnie miedzi, i/lub rutenu, i/lub cyrkonu, i/lub rodu, i/lub wanadu. W tym celu do mieszaniny reakcyjnej przed dodaniem cząstek fotokatalizatora z grupy:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ , i/lub prekursora półprzewodnika, korzystnie tetrabutyl tytanianu, i/lub tetraizopropyl tytanianu, i/lub siarczan tytanu, i/lub czterochlorek tytanu wprowadza się prekursor nanocząstek metalu i/lub prekursor niemetalu z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do  $\text{TiO}_2$ , korzystnie od 0,01 do 15% wagowych i/lub prekursor cząstek platyny, miedzi, palladu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do  $\text{TiO}_2$ , korzystnie od 0,01 do 1% molowych, korzystnie otrzymując strukturę warstwy fotokatalitycznej I- $\text{TiO}_2$ , N- $\text{TiO}_2$ , S- $\text{TiO}_2$ , I,C- $\text{TiO}_2$ , B- $\text{TiO}_2$ , Pt/I- $\text{TiO}_2$ , Pt/N- $\text{TiO}_2$ , Pd/I- $\text{TiO}_2$ , Pd/N- $\text{TiO}_2$ , Cu/I- $\text{TiO}_2$ , Cu/N- $\text{TiO}_2$ , Pt-Cu- $\text{TiO}_2$ , Pt-Pd- $\text{TiO}_2$ , Pd-Cu- $\text{TiO}_2$ , Au-Pt- $\text{TiO}_2$ , Au-Pd- $\text{TiO}_2$ , Ag-Pt- $\text{TiO}_2$ , Ag-Cu- $\text{TiO}_2$  stosując metodą mikroemulsyjną, zol-żel lub hydrotermalną.

W wariantcie realizacji wynalazku modyfikację powierzchniową nanocząstkami metalu szlachetnego, i/lub jonami metali i/lub domieszkowanie niemetalem półprzewodnika z grupy:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ , i/lub prekursora półprzewodnika przeprowadza się w mieszaninie reakcyjnej zawierającej cząstki magnetyczne pokryte inertną warstwą. W tym celu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej cząstki magnetyczne pokryte warstwą inertną dodaje się prekursor półprzewodnika i/lub nanocząstki półprze-

wodnika oraz roztwory kwasów i/lub soli metali i/lub niemetali tak, aby stosunek domieszki do półprzewodnika wynosił od 0,01 do 30% wag. Modyfikację cząstkami metali korzystnie prowadzi się poprzez redukcję chemiczną za pomocą mocnego reduktora, korzystnie borowodorku sodu lub redukcję termiczną w temperaturze od 300 do 1000°C.

Dzięki wykorzystaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się fotokatalizator magnetyczny wielowarstwowy w jednym układzie, bez konieczności separacji poszczególnych jego komponentów. Otrzymane według sposobu opisanego w wynalazku fotokatalizatory magnetyczne można odseparować z fazy wodnej po przyłożeniu gradientu pola magnetycznego. Pętle histerezy dla wybranych fotokatalizatorów magnetycznych wskazują, że nanokompozyty są superparamagnetyczne oraz charakteryzują się wysokim momentem magnetycznym wynoszącym od 15 do 60 emu·g<sup>-1</sup>. Otrzymane fotokatalizatory magnetyczne wykazują wysoką efektywność degradacji związków organicznych np. fenolu, w tym również związków niepodatnych na rozkład biologiczny, obecnych w ściekach farmaceutycznych takich jak: etodolak, karbamazepina, hydrochlorotiazyd oraz zanieczyszczeń obecnych w płynie technologicznym po wydobyciu węglowodorów niekonwencjonalnych. Charakterystykę właściwości magnetycznych i fotokatalitycznych wybranych nanokompozytów otrzymanych według sposobu wykonania omówionego w niniejszym wynalazku oraz szczegółowy opis wykonania przedstawiono w przykładach i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia zmianę potencjału zeta w funkcji pH dla cząstek magnetycznych Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> fig. 2 przedstawia wykresy histerezy magnetycznej dla fotokatalizatora magnetycznego TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### **Przykład 1**

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Pt-Pd/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w mikroemulsji w/o aktywnego w zakresie promieniowania UV i Vis*

Do 100 cm<sup>3</sup> 0,2M AOT w oktanie dodaje się roztwór wodny zawierający FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i FeCl<sub>3</sub> w stosunku molowym Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> wynoszącym 2:1. Całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego, azotu. Do pierwszej mikroemulsji dodaje się drugą mikroemulsję, zawierającą amoniak jako odczynnik strącający i substancję podwyższającą pH do 10. Współczynnik R określający stosunek ilości wody do surfaktantu wynosi 4, a stosunek molowy Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup>:OH<sup>-</sup> wynosi 2:1:10. Następnie otrzymuje się trzecią mikroemulsję dodając do 50 cm<sup>3</sup> 0,2M AOT w oktanie wody amoniakalnej oraz prekursor cząstek SiO<sub>2</sub> TEOS. Stosunek molowy TEOS do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi 10:1. Do mikroemulsji trzeciej dodaje się 0,75 cm<sup>3</sup> roztworu wodnego 50% polietylenoiminy (PEI), po czym trzecią mikroemulsję dodaje się do mikroemulsji w/o powstałej z połączenia mikroemulsji pierwszej i drugiej, utrzymując pH w zakresie 9–9,5. Następnie sporządza się mikroemulsję czwartą 0,2M AOT w oktanie zawierającą w fazie zdyspergowanej 0,1M kwas solny, do której wkrapla się prekursor TiO<sub>2</sub> tetrachlorotytanian tak, aby stosunek molowy TiO<sub>2</sub> do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosił 2:1. Po 30 min mieszania dodaje się 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> i 0,5 cm<sup>3</sup> PdCl<sub>2</sub> tak, aby zawartość platyny do TiO<sub>2</sub> wynosiła 0,05% molowych, a zawartość palladu do TiO<sub>2</sub> wynosiła 0,5% molowych. Do mikroemulsji zawierającej cząstki magnetyczne impregnowane krzemionką (mikroemulsja powstała po połączeniu 3 i mieszaniny 1 i 2) wprowadza się mikroemulsję czwartą zawierającą substancję korygującą pH oraz cząstki fotokatalityczne. Wartość pH układu koloidalnego po połączeniu mikroemulsji utrzymuje się w zakresie od 5,5 do 6, a potencjał zeta cząstek wynosi +45 mV. Otrzymaną zawieszynę fotokatalizatora magnetycznego aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego, separuje się w znany sposób, suszy się w temperaturze 80°C i kalcynuje w temperaturze 400°C przez 1 h. Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu oraz pirydyny. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis w czasie 1 h degradacji uległo odpowiednio 100% fenolu oraz 80% pirydyny, a stopień mineralizacji fenolu i pirydyny wynosił odpowiednio 95% oraz 69%. Magnetyczność nanokompozytu Pt-Pd/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosiła 34 emu·g<sup>-1</sup>.

### **Przykład 2**

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego B-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> w mikroemulsji w/o, charakteryzującego się aktywnością w zakresie Vis*

Do 100 cm<sup>3</sup> 0,3M AOT w cykloheksanie dodaje się cząstki BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> o wielkości 50 nm. Współczynnik R określający stosunek ilości wody do surfaktantu wynosi 5. Następnie otrzymuje się oddzielnie mikroemulsję zawierającą 0,3M AOT w cykloheksanie oraz 2,7 cm<sup>3</sup> wodorotlenku sodu tak, aby pH fazy wodnej mikroemulsji wynosiło 10, dodaje się prekursor cząstek SiO<sub>2</sub> TEOS. Stosunek molowy TEOS do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi 12:1. Po 2 h mieszania dodaje się 1,8 cm<sup>3</sup> 35% wodnego roztworu polichloru diallilodimetyloamoniowego (PDDA). Mikroemulsję drugą miesza się z mikroemulsją pierwszą zawierającą cząstki magnetyczne. Następnie sporządza się mikroemulsję trzecią 0,3M AOT w cykloheksanie zawierającą w fazie zdyspergowanej 0,1 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego oraz 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, do której wprowadza się

cząstki  $\text{TiO}_2$  tak, aby stosunek molowy  $\text{TiO}_2$  do  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  wynosił 3:1, a zawartość boru wynosiła 2% wag. w stosunku do  $\text{TiO}_2$ . Mikroemulsję trzecią dodaje się do koloidu cząstek magnetycznych impregnowanych krzemionką. Otrzymaną zawiesinę fotokatalizatora B- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego, separuje się i suszy w znany sposób oraz kalcynuje w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  przez 1 h. Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu  $\text{Vis}$  ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) 0,2 mM roztworu wodnego fenolu zawierającego 1 g fotokatalizatora, w czasie 1 h degradacji uległo 62% fenolu. Magnetyczność nanokompozytu B- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  wynosiła  $46 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### **Przykład 3**

#### *Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ aktywnego w zakresie promieniowania UV i Vis*

Do 0,01M dodecylsulfianu sodu (SDS) dodaje się roztwór wodny zawierający  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeCl}_3$  w stosunku molowym  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  wynoszącym 2:1. Całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego, azotu i dodaje się wodę amoniakalną do pH 12, tworząc mieszaninę pierwszą zawierającą cząstki magnetyczne. Następnie sporządza się 20% roztwór wodny polietylenoiminy (PEI) (mieszanina druga), do której dodaje się prekursor cząstek  $\text{SiO}_2$  TEOS i wodę amoniakalną do pH 11. Stosunek molowy TEOS do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosi 7:1, a stosunek wagowy PEI do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosi 0,1% wag. Następnie miesza się ze sobą mieszaninę pierwszą i drugą, otrzymując zawiesinę cząstek magnetycznych impregnowanych krzemionką. Oddzielnie sporządza się mieszaninę trzecią, zawierającą 0,01M roztwór SDS, do którego wprowadza się kwas octowy i dodaje się do  $50 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego zawierającego tetraizopropylowy tytanian tak, aby stosunek molowy  $\text{TiO}_2$  do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosił 6:1. Następnie do układu zawierającego cząstki magnetyczne pokryte warstwą inertną wprowadza się mieszaninę trzecią, korygując pH w zakresie od 4,5 do 5,5 za pomocą kwasu octowego. Po 30 min mieszania dodaje się  $0,5 \text{ cm}^3$   $\text{PdCl}_2$  tak, aby zawartość palladu do  $\text{TiO}_2$  wynosiła 0,2% molowych. Otrzymaną zawiesinę fotokatalizatora aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego, separuje się w znany sposób, suszy się w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  i kalcynuje w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  przez 1 h. Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu oraz karbamazepiny. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis w czasie 1 h degradacji uległo odpowiednio 100% fenolu oraz 85% karbamazepiny, a stopień mineralizacji fenolu i pirydyny wynosił odpowiednio 95% oraz 83%. Magnetyczność nanokompozytu Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosiła  $26 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### **Przykład 4**

#### *Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Pd/I- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ aktywnego w zakresie promieniowania Vis*

Do 0,05M lauryloeterosulfianu sodu wprowadza się zdyspergowane w wodzie cząstki magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o wielkości 10 nm. Następnie sporządza się mieszaninę drugą zawierającą 30% roztwór wodny polidimetyloaminoepichlorohydryny, do którego dodaje się prekursor cząstek  $\text{SiO}_2$  TEOS, korygując pH do wartości 10 za pomocą wody amoniakalnej. Stosunek molowy TEOS do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosi 4:1, a stosunek wagowy polidimetyloaminoepichlorohydryny do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosi 0,5% wag. Mieszaninę drugą dodaje się do pierwszej otrzymując cząstki magnetyczne impregnowane krzemionką. Oddzielnie sporządza się mieszaninę trzecią, zawierającą 0,05M roztwór lauryloeterosulfianu sodu i kwasu azotowego (pH 2), który wprowadza się do tetraizopropylowego tytanianu, dodaje się kwas jodowy tak, aby stosunek molowy  $\text{TiO}_2$  do  $\text{HIO}_3$  wynosił 10:1 i ustala wartość pH w zakresie od 4,5 do 5,5. Po 30 min mieszania dodaje się  $0,5 \text{ cm}^3$   $\text{PdCl}_2$  tak, aby zawartość palladu do  $\text{TiO}_2$  wynosiła 0,5% molowych. Następnie do układu zawierającego cząstki magnetyczne pokryte warstwą inertną wprowadza się mieszaninę trzecią. Otrzymaną zawiesinę fotokatalizatora aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego, separuje się w znany sposób, suszy się w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  i kalcynuje w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  przez 1 h. Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu i hydrochlorotiazidu. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu Vis ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) w czasie 30 min naświetlania degradacji ulega 100% fenolu oraz 80% kwasu benzoowego, a magnetyczność nanokompozytu Pd/I- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynosi  $46 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### **Przykład 5**

#### *Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Pd/i- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe-Ni}$ aktywnego w zakresie promieniowania Vis*

Postępuje się jak w przykładzie 4, przy czym jako cząstki magnetyczne dodaje się nanocząstki Fe-Ni o wielkości 10 nm tak, aby stosunek molowy  $\text{TiO}_2$  do Fe-Ni wynosił 0,5:1, a stosunek molowy

TEOS do Fe-Ni wynosi 1:1. Efektywność degradacji fenolu wynosiła 100% w trakcie 30 min naświetlania, a magnetyzacja 67 emu/g.

#### **Przykład 6**

##### *Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aktywnego w zakresie promieniowania Vis*

Do 0,01M dodecylosiarczanu sodu (SDS) dodaje się roztwór wodny zawierający FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i FeCl<sub>3</sub> w stosunku molowym Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> wynoszącym 2:1. Całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego, azotu i dodaje się wodę amoniakalną do pH 10. Następnie otrzymuje się mieszaninę drugą zawierającą 0,02M roztwór wodny chlorku dodecylotrimetyloamoniowego (DTAC), do której dodaje się prekursor cząstek SiO<sub>2</sub> TEOS w pH zasadowym, korygowanym 1M NaOH do wartości 9. Stosunek molowy TEOS do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi 6:1. Następnie mieszaninę drugą zawierającą cząstki krzemionki dodaje się do mieszaniny pierwszej zawierającej cząstki magnetyczne. Oddzielnie sporządza się mieszaninę trzecią zawierającą 0,01M roztwór SDS, do którego wprowadza się kwas azotowy i dodaje się do 50 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego zawierającego tetraizopropylowy tytanian tak, aby stosunek molowy TiO<sub>2</sub> do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosił 1:1, a pH wynosiło 3. Po 30 min mieszania do mieszaniny trzeciej dodaje się Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tak, aby zawartość miedzi do TiO<sub>2</sub> wynosiła 0,1% molowych. Otrzymaną zawiesinę fotokatalizatora (mieszaninę trzecią) dodaje się do zawiesiny cząstek magnetycznych impregnowanych krzemionką, ustalając wartość pH 5. Zawiesinę fotokatalizatora magnetycznego aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego, separuje się w znany sposób, suszy się do stałej masy i kalcynuje w temperaturze 400°C przez 1 h. Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu oraz karbamazepiny. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu Vis w czasie 1 h degradacji uległo odpowiednio 69% fenolu oraz 58% karbamazepiny, a stopień mineralizacji fenolu i pirydyny wynosił odpowiednio 54% oraz 49%. Magnetyczność nanokompozytu Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosiła 16 emu·g<sup>-1</sup>.

#### **Przykład 7**

##### *Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aktywnego w zakresie promieniowania Vis*

Do 0,01M dodecylosiarczanu sodu (SDS) dodaje się roztwór wodny zawierający FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i FeCl<sub>3</sub> w stosunku molowym Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> wynoszącym 2:1. Całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego, azotu i dodaje się wodę amoniakalną do pH 10. Następnie wprowadza się 0,02M chlorku dodecylotrimetyloamoniowego (DTAC) oraz dodaje się prekursor cząstek SiO<sub>2</sub> TEOS w pH zasadowym, korygowanym 1M NaOH do pH 9. Stosunek molowy TEOS do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi 6:1. Następnie mieszaninę drugą zawierającą cząstki krzemionki dodaje się do mieszaniny pierwszej zawierającej cząstki magnetyczne. Oddzielnie sporządza się 0,01M roztwór SDS, do którego wprowadza się kwas azotowy i dodaje się do 50 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego zawierającego tetraizopropylowy tytanian tak, aby stosunek molowy TiO<sub>2</sub> do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosił 1:1. Następnie do układu zawierającego cząstki magnetyczne pokryte warstwą inertną wprowadza się koloid TiO<sub>2</sub>, korygując pH w zakresie od 3,5 do 4. Po 30 min mieszania dodaje się Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tak, aby zawartość miedzi do TiO<sub>2</sub> wynosiła 0,1% molowych. Otrzymaną zawiesinę fotokatalizatora aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego, separuje się w znany sposób, suszy się do stałej masy i kalcynuje w temperaturze 400°C przez 1 h. Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu oraz karbamazepiny. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu Vis w czasie 1 h degradacji uległo odpowiednio 69% fenolu oraz 58% karbamazepiny, a stopień mineralizacji fenolu i pirydyny wynosił odpowiednio 54% oraz 49%. Magnetyczność nanokompozytu Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosiła 16 emu·g<sup>-1</sup>.

## **Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób otrzymywania warstwowego fotokatalizatora magnetycznego polegający na utworzeniu inertej warstwy wokół cząstki magnetycznej, którą następnie pokrywa się cząstkami fotokatalitycznymi, **znamienny tym**, że w atmosferze gazu obojętnego lub tlenu węgla(IV) sporządza się, cały czas mieszając, mieszaninę reakcyjną, w której korzystnie w atmosferze gazu obojętnego do wodnego i/lub alkoholowego roztworu surfaktantu anionowego, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT) i/lub soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) o stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02M do 0,3M dodaje się cząstki magnetyczne, po czym całość miesza się, a następnie sporządza się drugą mieszaninę w ten sposób, że sporządza się alkoholowy i/lub wodny roztwór substancji podwyższającej pH z grupy:

wodorotlenki metali grupy I i II A układu okresowego pierwiastków, amoniak, sole amonowe, aminy, w takiej ilości, aby pH mieszaniny reakcyjnej wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 10, do której dodaje się składnik warstwy inertej w postaci polimeru poli(N-izopropylakrylamidu), glikolu polietylenowego, polidimetylosiloksanu i/lub krzemianu sodu i/lub kopolimeru glikolu polietylenowego i/lub krzemionki lub węgla korzystnie w postaci grafitu lub grafenu lub prekursora składnika warstwy inertej, takiego jak tetraetyloortokrzemian (TEOS) i/lub tetrametoksylan (TMOS), w takiej ilości, aby stosunek molowy składnika warstwy inertej do cząstek magnetycznych wynosił od 0,01:1 do 30:1, korzystnie od 0,5:1 do 10:1, a następnie cały czas mieszając dodaje się kopolimer kationowy w ilości od 0,01 do 30% wag., korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydrynę i/lub polichlorek diallilodimetyloamoniowy (PDDAC) korzystnie w ilości 5% wag. i/lub polietylenoiminę (PEI) korzystnie w ilości od 1 do 5% wag., i/lub surfaktant kationowy, po czym do zawiesiny zawierającej cząstki magnetyczne wkrapla się drugą mieszaninę i ustala się pH powyżej 7, korzystnie w zakresie od 8 do 10, całość miesza się, a następnie sporządza się roztwór trzeci surfaktantu anionowego, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynianu sodu (AOT) i/lub soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS) o stężeniu od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02M do 0,3M, zawierający substancję z grupy kwasów organicznych i/lub nieorganicznych w takiej ilości, aby pH wynosiło od 1 do 7, korzystnie od 3 do 6, zawierający cząstki fotokatalityczne półprzewodników z grupy: tlenek tytanu(IV)  $\text{TiO}_2$ , tlenek wolframu(VI)  $\text{WO}_3$ , tlenek cynku  $\text{ZnO}$ , dwutlenek cyny  $\text{SnO}_2$ , siarczek kadmu  $\text{CdS}$ , korzystnie  $\text{TiO}_2$  korzystnie w postaci prekursora półprzewodnika, korzystnie tetrabutylowy tytanian i/lub tetraizopropylowy tytanian i/lub siarczan tytanu i/lub czterochlorek tytanu, w takiej ilości, aby stosunek molowy cząstek fotokatalitycznych do cząstek magnetycznych wynosił od 1:1 do 30:1, korzystnie w zakresie od 1:1 do 4:1, po czym mieszaninę trzecią dodaje się do mieszaniny utworzonej z pierwszej i drugiej, utrzymując pH poniżej 7, korzystnie w zakresie od 3 do 6, po czym po co najmniej 10 min mieszania lub uzyskaniu dodatniej wartości potencjału zeta, otrzymane cząstki separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą, suszy się do stałej masy, korzystnie w temperaturze 60–90°C i kalcynuje się w temperaturze 250–1000°C przez 0,5–5 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w mieszaninie 2 zamiast kopolimeru kationowego dodaje się surfaktant kationowy, korzystnie bromek heksadecetylo-trimetyloamoniowy (CTAB) i/lub chlorek heksadecetylo-trimetyloamoniowy (CTAC), bromek tetradecylotrimetyloamoniowy (HAB) i/lub chlorek dodecylotrimetyloamoniowy (DTAC) i/lub bromek heksadecetylo-pirydyniowy (CPB) o stężeniu od 0,01M do 3M, korzystnie od 0,02M do 0,5M.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cząstki magnetyczne stosuje się dowolny ferryt spinelowy, korzystnie z grupy:  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}$ ),  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dowolny ferryt heksagonalny, korzystnie  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-M}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ), związki z grupy magnezów organicznych, pył żelazowy lub stopy metali i ich nanocząstki o właściwościach magnetycznych, takie jak: Fe-Pt, Co-Pt, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-CeO<sub>2</sub>, korzystnie Fe-Ni.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cząstki fotokatalityczne stosuje się cząstki fotokatalityczne zmodyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali szlachetnych lub bimetalami, korzystnie Pt-Cu, Pt-Pd, Pd-Cu, Au-Pt, Au-Pd, Ag-Pt, Ag-Cu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cząstki fotokatalityczne domieszkuje się niemetalem z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 15% wagowych.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że cząstki fotokatalityczne dodatkowo modyfikuje się powierzchniowo w znany sposób nanocząstkami metali korzystnie platyny, miedzi, palladu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych.
7. Sposób otrzymywania warstwowego fotokatalizatora magnetycznego polegający na utworzeniu inertej warstwy wokół cząstki magnetycznej, którą następnie pokrywa się cząstkami fotokatalitycznymi, **znamienny tym**, że sporządza się pierwszą mikroemulsję korzystnie w atmosferze gazu obojętnego, zawierającą cząstki magnetyczne, surfaktant anionowy, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynian sodu w stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan i/lub oktan, przy

- czym oddzielnie sporządza się drugą mikroemulsję w/o zawierającą surfaktant anionowy, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynian sodu w stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej, ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan i/lub oktan, do której wprowadza się składnik warstwy inertyjnej w postaci polimeru poli(N-izopropylolokrylamidu) glikolu polietylenowego lub polidimetylosiloksanu i/lub krzemianu sodu i/lub krzemionki lub węgla lub grafitu lub grafenu lub prekursora składnika warstwy inertyjnej, takiego jak tetraetyloortokrzemian (TEOS) i/lub tetrametoksylan (TMOS), w ilości takiej, aby stosunek molowy składnika warstwy inertyjnej do cząstek magnetycznych wynosił od 0,01:1 do 20:1, korzystnie od 1:1 do 10:1, dodaje się w fazie wodnej substancję podwyższającą pH z grupy: amoniak i/lub sole amonowe i/lub aminy i/lub wodorotlenek metalu z I i II grupy układu okresowego pierwiastków, tak aby pH wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 12, po czym cały czas mieszając wprowadza się kopolimer kationowy, korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydrynę w ilości od 0,01 do 30% wag., polichlorek diallilodimetyloamoniowy (PDDAC) w ilości od 0,1 do 20% wag., korzystnie 0,5% wag. i/lub polietylenoiminy (PEI) w ilości od 0,01 do 20% wag., korzystnie od 1 do 5% wag., po czym drugą mikroemulsję dodaje się do pierwszej i miesza się utrzymując pH w zakresie od 7 do 14 korzystnie od 8 do 12, sporządza się trzecią mikroemulsję w/o zawierającą surfaktant anionowy, korzystnie 2-etyloheksylosulfonobursztynian sodu (AOT) w stężeniu od 0,1M do 10M, korzystnie w cykloheksanie i/lub izooktanie, i/lub heptanie, i/lub oktanie, w fazie wodnej zawierającą substancję z grupy kwasów organicznych i/lub nieorganicznych w takiej ilości, aby pH wynosiło od 1 do 7, korzystnie od 3 do 6, zawierającą cząstki fotokatalityczne półprzewodników z grupy: tlenek tytanu(IV)  $TiO_2$ , tlenek wolframu(VI)  $WO_3$ , tlenek cynku  $ZnO$ , dwutlenek cyny  $SnO_2$ , siarczek kadmu  $CdS$ , korzystnie  $TiO_2$  korzystnie w postaci prekursora półprzewodnika, korzystnie tetrabutylowy tytanian i/lub tetraizopropylowy tytanian i/lub siarczan tytanu i/lub czterochlorek tytanu, w takiej ilości, aby stosunek molowy cząstek fotokatalitycznych do cząstek magnetycznych wynosił od 1:1 do 30:1, korzystnie w zakresie od 1:1 do 4:1, po czym mieszamy trzecią mikroemulsję z mikroemulsją utworzoną z pierwszej i drugiej mikroemulsji, a następnie po co najmniej 10 min mieszania lub uzyskaniu dodatniej wartości potencjału zeta, otrzymane cząstki separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą, suszy się do stałej masy i kalcynuje się w temperaturze 250–1000°C przez 0,5–5 godzin.
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako cząstki magnetyczne stosuje się dowolny ferryt spinelowy, korzystnie z grupy:  $MFe_2O_4$  ( $M=Mn, Zn, Fe$ ),  $CoFe_{2-x}M_xO_4$  ( $M=Zn^{2+}, Mn^{2+}$ ),  $\gamma-Fe_2O_3$ , dowolny ferryt heksagonalny, korzystnie  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{12}O_{19}-M_2Fe_4O_8$  ( $M=Mn, Fe, Zn$ ), związki z grupy magnezów organicznych, pył żelazowy lub stopy metali i ich nanocząstki o właściwościach magnetycznych, takie jak: Fe-Pt, Co-Pt, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-CeO<sub>2</sub>, korzystnie Fe-Ni.
  9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że do pierwszej mikroemulsji i/lub do drugiej mikroemulsji i/lub do trzeciej mikroemulsji dodaje się ko-surfaktant, korzystnie izopropanol i/lub n-butanol i/lub heksanol o stężeniu od 0,1M do 10M w stosunku do fazy olejowej.
  10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako cząstki fotokatalityczne stosuje się cząstki fotokatalityczne zmodyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali szlachetnych lub bimetalu, korzystnie Pt-Cu, Pt-Pd, Pd-Cu, Au-Pt, Au-Pd, Ag-Pt, Ag-Cu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych.
  11. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że cząstki fotokatalityczne domieszkuje się niemetalem z grupy azot, siarka, bor, jod, węgiel w ilości od 0,01 do 30% wagowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 15% wagowych.
  12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że cząstki fotokatalityczne dodatkowo modyfikuje się powierzchniowo w znany sposób nanocząstkami metali korzystnie platyny, miedzi, palladu w ilości od 0,01 do 10% molowych w stosunku do półprzewodnika, korzystnie od 0,01 do 1% molowych.

## Rysunki

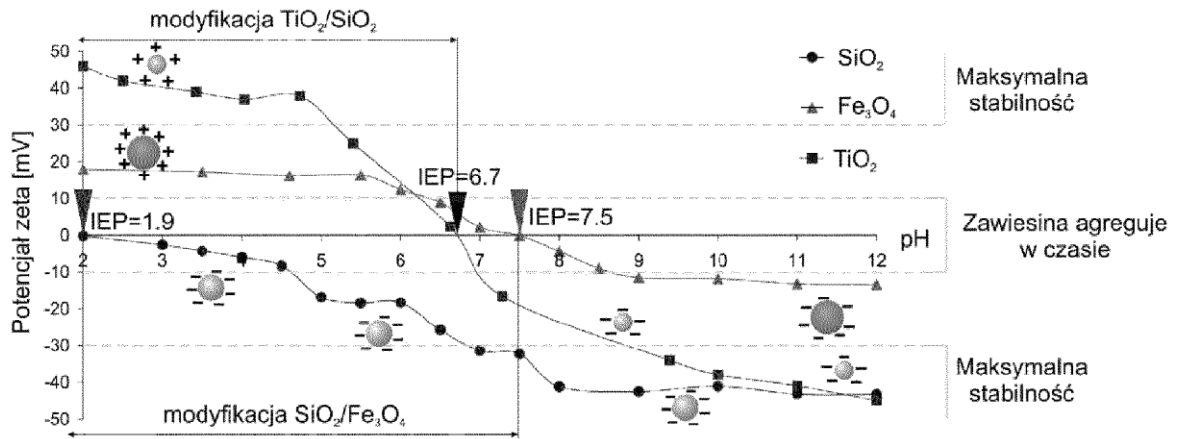


Fig. 1

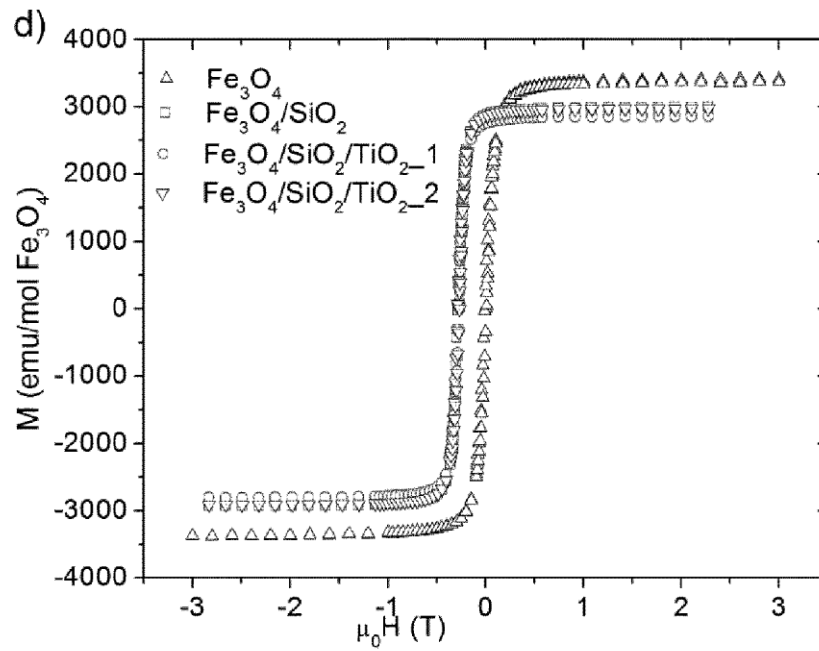


Fig. 2