

## Sposób otrzymywania warstwowego fotokatalizatora magnetycznego

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

Z opisu zgłoszenia patentowego CN1200959A znany jest sposób otrzymywania fotokatalizatorów magnetycznych, zgodnie z którym do roztworu prekursorów cząstek magnetycznych wprowadza się prekursor lub cząstki półprzewodnika takiego jak:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$  i przeprowadza współstrącanie w pH wynoszącym w zakresie od 9 do 12. Materiał o właściwościach magnetycznych, korzystnie występuje w postaci cząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Zgodnie z innym sposobem według wynalazku fotokatalizator magnetyczny otrzymuje się w wyniku ucierania wcześniej osobno otrzymanych cząstek magnetycznych i fotokatalizatora, a następnie ich kalcynacji w temperaturze 500-900°C.

Z opisu zgłoszenia patentowego US20140131288A1 znany jest sposób otrzymywania fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym, ultrafioletowym lub podczerwonym o właściwościach superparamagnetycznych. Cząstki magnetyczne o wielkości w zakresie od 0.01  $\mu\text{m}$  do 100 $\mu\text{m}$  otrzymywano metodą starzenia oksydacyjnego soli żelaza w pH zasadowym, korygowanym za pomocą roztworów KOH oraz  $\text{KNO}_3$ , prowadząc reakcję w temperaturze 90°C. Następnie otrzymane cząstki magnetyczne dyspergowano w alkoholu etylowym z wodą amoniakalną i wprowadzano tetraetylokrzemian (TEOS). Do wytworzonych cząstek magnetycznych pokrytych inertną warstwą  $\text{SiO}_2$  wprowadzano prekursor  $\text{TiO}_2$ , tetraizopropylu tytanian w alkoholu etylowym i podgrzewano do 85°C przez 90 min. Otrzymane cząstki separowano, suszono i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 2h. Zgodnie z innym sposobem według wynalazku fotokatalizator o właściwościach superparamagnetycznych otrzymano w wyniku wieloetapowej reakcji hydrotermalnej. Najpierw jony  $\text{FeCl}_3$  dyspergowano w roztworze wodnym z dodatkiem cytrynianu sodu, mocznika oraz poliakrylamidu i poddawano reakcji hydrotermalnej w temperaturze 200°C przez 16h. Otrzymane cząstki o właściwościach superparamagnetycznych odseparowano, suszono, a następnie ponownie dyspergowano w roztworze alkoholu etylowego z dodatkiem wody amoniakalnej, do

której wprowadzono tetraetylokrzemian. Reakcję prowadzono przez 18h, a następnie powstałe cząstki impregnowane  $\text{SiO}_2$  odseparowano, suszono i dyspergowano w roztworze wodnym alkoholu etylowego z dodatkiem hydroksypropylocelulozy, dodawano prekursor  $\text{TiO}_2$ , tetrabutyl tytanian (TBOT) i ogrzewano w temperaturze  $85^\circ\text{C}$  przez 90 min. Cząstki odseparowano i ponownie zdyspergowano w wodzie dejonizowanej, poddając reakcji hydrotermalnej w  $180^\circ\text{C}$  przez 90 min. W ostatnim etapie fotokatalizator suszono i kalcynowano w  $500^\circ\text{C}$  przez 3h. Warstwa fotokatalityczna według wynalazku może być domieszkowana węglem lub modyfikowana metalami z grupy Au, Ag, Fe, Ni, Cu, Pt oraz Pd w celu uzyskania aktywności w zakresie widzialnym.

Znane są sposoby otrzymywania fotokatalizatorów magnetycznych o strukturze rdzeń-otoczka. Według tych sposobów można otrzymywać cząstki o wielkości rzędu od kilku nm do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ . Jednak często magnetyczność otrzymanych nanokompozytów jest niewielka (poniżej  $5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ), co nie pozwala na efektywną separację w krótkim czasie fotokatalizatora z fazy wodnej. Ponadto prowadzenie preparatyki cząstek fotokatalizatora magnetycznego w pH zasadowym, dla którego cząstki magnetyczne, inertej warstwy (np. krzemionki) oraz warstwy fotokatalitycznej (np.  $\text{TiO}_2$ ) charakteryzują się zwiększonym powierzchniowym ładunkiem ujemnym, jak pokazano na fig. 1, powoduje, że cząstki jednoimiennie naładowane odpychają się nie tworząc pożądaną strukturę rdzeń-otoczka lub wielowarstwowej. Natomiast domieszkowanie struktury objętościowej za pomocą cząstek o właściwościach magnetycznych (jony żelaza, kobaltu, niklu) może prowadzić do ługowania kationów metalu do roztworu lub zatrucia powierzchni fotokatalizatora w kolejnych cyklach oczyszczania strumienia fazy wodnej lub gazowej, dlatego ważne jest zastosowanie warstwy inertej pomiędzy rdzeniem magnetycznym, a warstwą fotokatalityczną.

Sposób wytwarzania fotokatalizatora magnetycznego charakteryzuje się według wynalazku tym, że preparatyka cząstek magnetycznych, wytwarzanie warstwy inertej oraz warstwy fotokatalizatora zachodzi w jednym układzie, bez konieczności separacji poszczególnych jego komponentów. Sposób otrzymywania fotokatalizatorów magnetycznych korzystnie prowadzi się w układzie mikroemulsji w/o, jednak można również stosować w tym celu roztwory wodne, roztwory wodne alkoholi i/lub roztwory

wodne surfaktantów kationowych lub kationowych związków o charakterze polimerów w środowisku zasadowym.

W przedstawionym sposobie otrzymywania warstwowych fotokatalizatorów magnetycznych o strukturze wielowarstwowej do wody i/lub alkoholu wprowadza się surfaktant kationowy, korzystnie bromek heksadecetylo-trimetyloamoniowy (CTAB) i/lub chlorek heksadecetylo-trimetyloamoniowy (CTAC), bromek tetradecylotrimetyloamoniowy (TTAB), chlorek dodecylotrimetyloamoniowy (DTAC), bromek heksadecylopirydyniowy (CPB) tak, aby jego stężenie wynosiło od 0,01M do 10M, korzystnie od 0,02 do 0,2M i/lub kopolimer kationowy, korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydrynę w ilości od 0,01 do 30% wag., polichlorek diallilodimetyloamoniowy (PDDAC) w ilości od 0,1 do 20% wag., korzystnie 5% wag. i/lub polietylenoiminę (PEI) w ilości od 0,01 do 20% wag., korzystnie od 1 do 5% wag. Do mieszaniny dodaje się cząstki magnetyczne lub sole metali, stanowiące prekursorzy cząstek magnetycznych, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego, azotu lub argonu lub amoniaku. 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. Całość miesza się i dodaje się substancję podwyższającą pH, w zakresie od 7 do 14, korzystnie w zakresie od 8 do 10, 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, po czym w warunkach kontrolowania pH mieszaniny, wprowadza się składnik warstwy inertyjnej w postaci polimeru poli(N-izopropylakryloamidu) glikolu polietylenowego lub polidimetylosiloksanu i/lub krzemianu sodu i/lub krzemionki lub węgla korzystnie w postaci grafitu lub grafenu lub prekursora składnika warstwy inertyjnej, takiego jak tetraetyloortokrzemian (TEOS) i/lub tetrametoksylian (TMOS), w takiej ilości, aby stosunek molowy składnika warstwy inertyjnej do cząstek magnetycznych wynosił od 0,01:1 do 20:1, korzystnie od 1:1 do 10:1. Całość miesza się w pH zasadowym, otrzymując cząstki magnetyczne pokryte inertyjną warstwą polimeru lub krzemionki stabilizowane surfaktantem kationowym i/lub kopolimerem kationowym. Oddzielnie

sporządza się roztwór wodny i/lub alkoholowy zawierający surfaktant kationowy, korzystnie bromek cetylo-trimetyloamoniowy i/lub chlorek heksadecylo-trimetyloamoniowy i/lub kopolimer kationowy, korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydrynę, polichlorek diallilodimetyloamoniowy i/lub polietylenoiminę, do którego następnie dodaje się 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 tetrabutylu tytanian i/lub tetraizopropylu tytanian i/lub siarczan tytanu i/lub czterochlorek tytanu przy wartości pH wynoszącej w zakresie od 7 do 14, korzystnie od 8 do 10, w takiej ilości, aby stosunek molowy półprzewodnika do cząstek magnetycznych wynosił w zakresie od 0,05:1 do 30:1, korzystnie w zakresie od 1:1 do 4:1. Cząstki fotokatalityczne korzystnie modyfikuje się powierzchniowo nanocząstkami metali szlachetnych lub bimetali, 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. Obie mieszaniny miesza się ze sobą przez co najmniej 10 min, ustalając wartość pH powyżej 7, korzystnie w zakresie od 8 do 10. Następnie otrzymane cząstki separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą, suszy się do stałej masy w temperaturze 60-90°C i kalcynuje się w temperaturze 250-1000°C przez 0,5-5 godzin.

Projektowane nanokompozyty o właściwościach fotokatalitycznych i magnetycznych według wynalazku są otrzymywane w wyniku preparatyki w środowisku zasadowym z zastosowaniem kationowych związków powierzchniowo czynnych, pozwalających na efektywną adhezję poszczególnych warstw na powierzchni rdzenia magnetycznego, korzystnie przeprowadza się reakcję w układzie mikroemulsji w/o. W mikroemulsji

nanokrople fazy wodnej zdyspergowane są w fazie ciągłej - olejowej, dodatkowo stabilizowanej i chronionej przed aglomeracją przez surfaktant na granicy faz w/o.

W przedstawionym sposobie preparatykę cząstek przeprowadza się w układzie odwróconych miceli lub mikroemulsji w/o. Do fazy olejowej, która zawiera ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan i/lub oktan, ko-surfaktant, korzystnie izopropanol, i/lub n-butanol, i/lub heksanol w ilości od 1 do 30% obj. oraz surfaktant, korzystnie z grupy: bromek cetylo-trimetyloamoniowy (CTAB), chlorek heksadecylo-trimetyloamoniowy (CTAC), chlorek dodecylo-trimetyloamoniowy (DTAC), bromek tetradecylo-trimetyloamoniowy (TTAB) w stężeniu od 0,1M do 10M, korzystnie od 0,2M do 0,5M dodaje się fazę wodną zawierającą sole metali, będące prekursorem cząstek magnetycznych. Następnie sporządza się mikroemulsję w/o zawierającą 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, a w fazie olejowej ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan, i/lub oktan oraz surfaktant kationowy, korzystnie z grupy: bromek cetylo-trimetyloamoniowy (CTAB), chlorek heksadecylo-trimetyloamoniowy (CTAC), chlorek dodecylo-trimetyloamoniowy (DTAC), bromek tetradecylo-trimetyloamoniowy (TTAB), o stężeniu od 0,1M do 10M, korzystnie od 0,2M do 0,5M, w stosunku do fazy olejowej, i/lub 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., tak aby pH wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 12, którą miesza się korzystnie w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do mikroemulsji zawierającej sole metali zdyspergowane w fazie wodnej wkrapla się mikroemulsję zawierającą w fazie wodnej substancję podwyższającą 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 12. Następnie miesza się obydwie mikroemulsje, otrzymując zawiesinę cząstek magnetycznych. Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego w układzie odwróconych miceli lub mikroemulsji w/o charakteryzuje się tym, że sporządza się, jak opisano powyżej pierwszą mikroemulsję w/o zawierającą cząstki magnetyczne lub do mikroemulsji w/o zawierające surfaktant kationowy

korzystnie z grupy: bromek cetylo-trimetyloamoniowy (CTAB), chlorek heksadecylo-trimetyloamoniowy (CTAC), chlorek dodecylo-trimetyloamoniowy (DTAC), bromek tetradecylotrimetyloamoniowy (TTAB), o stężeniu od 0,1M do 10M, korzystnie od 0,2M do 0,5M, w stosunku do fazy olejowej, ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan i/lub oktan oraz ko-surfaktant, korzystnie izopropanol, n-butanol lub heksanol w ilości od 1 do 30% obj., dodaje się cząstki magnetyczne. 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. Oddzielnie sporządza się drugą mikroemulsję w/o zawierającą 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, a w fazie olejowej ciekłe węglowodory, korzystnie cykloheksan i/lub izooktan i/lub heptan, i/lub oktan oraz surfaktant kationowy, korzystnie z grupy: bromek cetylo-trimetyloamoniowy (CTAB), chlorek heksadecylo-trimetyloamoniowy (CTAC), chlorek dodecylo-trimetyloamoniowy (DTAC), bromek tetradecylotrimetyloamoniowy (TTAB), o stężeniu od 0,1M do 10M, korzystnie od 0,2M do 0,5M, w stosunku do fazy olejowej, i/lub 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., tak aby pH wynosiło od 7 do 14, korzystnie od 8 do 12, którą korzystnie miesza się w atmosferze gazu obojętnego, po czym wprowadza się składnik warstwy inertnej w postaci polidimetylosiloksanu i/lub krzemianu sodu i/lub krzemionki lub węgla korzystnie w postaci polimeru poli(N-izopropylakryloamidu) glikolu polietylenowego lub grafitu lub prekursora składnika warstwy inertnej, takiego jak tetraetyloortokrzymian (TEOS) i/lub tetrametoksylan (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, po czym drugą mikroemulsję dodaje się do pierwszej i miesza się utrzymując pH w zakresie od 7 do 14 korzystnie od 8 do 12, a następnie dodaje się 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 tetrabutyl tytanian i/lub tetraizopropyl tytanian i/lub siarczan tytanu i/lub czterochlorek tytanu przy wartości pH wynoszącej w zakresie od 7 do 14, korzystnie od 8 do 12, w takiej ilości, aby stosunek molowy półprzewodnika do cząstek magnetycznych wynosił w zakresie od 0,05:1 do 30:1, korzystnie w zakresie od 1:1 do 4:1. Cząstki fotokatalityczne korzystnie dodaje się do mikroemulsji zawierającej cząstki magnetyczne pokryte inertną warstwą w postaci mikroemulsji w/o (trzeciej) o pH w zakresie od 7 do 14, korzystnie od 8 do 12, stabilizowanej surfaktantem kationowym i/lub kopolimerem kationowym, korzystnie polidimetyloaminoepichlorohydryną w ilości od 0,01 do 30% wag., polichlorkiem diallilodimetyloamoniowym (PDDAC) w ilości od 0,1 do 20% wag., korzystnie 0,5% wag. i/lub polietylenoiminą (PEI) w ilości od 0,01 do 20% wag. 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 całość miesza się ze sobą przez co najmniej 10 min, a następnie otrzymane cząstki fotokatalizatora magnetycznego 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 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 niemetali, korzystnie z grupy: mocznik, i/lub tiomocznik, i/lub hydrazyna, i/lub amoniak, i/lub kwas jodowy, i/lub jodek potasu, i/lub fluorowodór 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 tetrabutylu tytanianu, i/lub tetraizopropylu tytanianu, i/lub siarczanu 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 fotokatalizacyjnej 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 metodę 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 in-situ 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 półprzewodnika oraz roztwory kwasów i/lub soli metali i/lub niemetalu 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  $300^\circ\text{C}$  do  $1000^\circ\text{C}$ .

Dzięki wykorzystaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się fotokatalizator magnetyczny wielowarstwowy w jednym układzie, bez konieczności separacji poszczególnych jego komponentów w oparciu o adhezję w środowisku zasadowym cząstek warstwy inertnej i warstwy fotokatalizatora stabilizowanych kationowym surfaktantem i/lub kopolimerem kationowym. Otrzymane według sposobu opisanego w wynalazku fotokatalizatory magnetyczne można separować 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  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .<sup>1</sup> Otrzymane fotokatalizatory magnetyczne wykazują wysoką efektywność degradacji związków organicznych np. fenolu, kwasu benzoesowego, w tym również związków niepodatnych na rozkład biologiczny, takich jak: etodolak, karbamazepina, hydrochlorotiazyd, obecnych w ściekach przemysłowych oraz w śladowych ilościach w wodach powierzchniowych.

Charakterystykę właściwości magnetycznych i fotokatalitycznych wybranych nanokompozytów otrzymanych według sposobu wykonania omówionego w niniejszym wynalazku oraz szczegółowy opis wykonania przedstawiono w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia zmianę potencjału zeta w funkcji pH dla (a) cząstek magnetycznych  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i cząstek  $\text{SiO}_2$  oraz (b) dla cząstek  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i cząstek  $\text{SiO}_2$ , fig. 2 przedstawia wykresy histerezy magnetycznej dla fotokatalizatora magnetycznego  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

### Przykład 1

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego  $\text{Pt}/\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mikroemulsji w/o, charakteryzującego się aktywnością w zakresie promieniowania widzialnego*

Pierwszą mikroemulsję otrzymuje się poprzez dodanie surfaktantu CTAB do n-butanolu, który stanowi ko-surfaktant. Następnie dodaje się CTAB i n-butanol do izooktanu w stosunku molowym CTAB:n-butanol:izooktan wynoszącym 1:4:8. Do 200  $\text{cm}^3$  0,45M CTAB w izooktanie wkrapla się roztwór wodny zawierający  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CoCl}_2$  w stosunku molowym  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Co}^{2+}$  wynoszącym 2:1. Stosunek objętości fazy olejowej do fazy wodnej wynosi 8:1. Całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego, azotu. Następnie do pierwszej mikroemulsji dodaje się drugą mikroemulsję zawierającą CTAB:n-butanol:izooktan w proporcji molowej 1:4:8 oraz zdyspergowany w fazie wodnej odczynnik strącający, NaOH tak, aby stosunek molowy  $\text{Fe}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{OH}^-$  wynosił 1:0,5:2. Strącanie cząstek magnetycznych przeprowadza się przy pH fazy wodnej równym 10. Po 30 min mieszania w atmosferze gazu obojętnego otrzymuje się koloid cząstek

magnetycznych  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Oddzielnie sporządza się trzecią mikroemulsję o takim samym składzie CTAB:n-butanol:izooktan wynoszącym 1:4:8, zawierającą w fazie wodnej 3M trietyloaminę (TEA). Stosunek objętości fazy olejowej do fazy wodnej w mikroemulsji trzeciej wynosi 8:1. Następnie do mikroemulsji trzeciej wkrapla się tetrametoksyilan. Stosunek molowy TMOS: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  wynosi 5, a TEA do TMOS wynosi 10. Do mikroemulsji w/o zawierającej cząstki magnetyczne dodaje się mikroemulsję trzecią zawierającą cząstki krzemionki. Następnie otrzymuje się mikroemulsję czwartą CTAB:n-butanol:izooktan w stosunku molowym 1:4:8, do której wprowadza się prekursor tlenku tytanu(IV), tetrabutylu tytanian i mocznik, przy wartości pH wynoszącej 11. Stosunek molowy Ti:N wynosi 1:4, a półprzewodnika do związku magnetycznego wynosi 2:1. Do układu wprowadza się  $0,25 \text{ cm}^3$  0,048M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  tak, aby zawartość cząstek platyny w stosunku do  $\text{TiO}_2$  wynosiła 0,05% mol. Następnie mikroemulsję czwartą dodaje się do układu koloidalnego cząstek magnetycznych pokrytych inertną warstwą krzemionki i miesza korzystnie przez 1h. Otrzymane cząstki fotokatalizatora Pt/N- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą, suszy się w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  i kalcynuje się w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  przez 2 godziny. Moment magnetyczny otrzymanych cząstek wynosi  $40 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Efektywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji fenolu oraz etodolaku. Stwierdzono, że po 30 min naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) degradacji ulega 100% fenolu oraz 45% etodolaku, zaś stopień mineralizacji związków wynosi odpowiednio 88% oraz 20%.

## Przykład 2

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$  oraz Pd/I- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$  w mikroemulsji w/o, charakteryzującego się aktywnością w zakresie promieniowania UV i Vis*

Do  $200 \text{ cm}^3$  mikroemulsji 0,5M CTAB i n-butanolu w izooktanie, w stosunku molowym CTAB:n-butanol:izooktan wynoszącym 1:4:8 wkrapla się roztwór wodny prekursorów ferrytu barowego  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Stosunek molowy jonów  $\text{Ba}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  wynosi 1:10, natomiast stosunek objętości fazy olejowej do fazy wodnej 9:1. Całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego, azotu. Następnie do pierwszej mikroemulsji

dodaje się drugą mikroemulsję zawierającą CTAB:n-butanol:izooktan w proporcji molowej 1:4:8 oraz zdyspergowany w fazie wodnej odczynnik strącający, 5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Strącanie cząstek magnetycznych przeprowadza się przy pH fazy wodnej równym 11. Po 1h mieszania w atmosferze gazu obojętnego wprowadza się TEOS. Stosunek molowy TEOS: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$  wynosi 12. Do koloidu cząstek magnetycznych pokrytych inertną warstwą krzemionki dodaje się 0,5% wag. polichlorku diallilodimetyloamoniowego (PDDA), a następnie cząstki magnetyczne pokrywa się warstwą fotokatalizatora. W tym celu sporządza się 50  $\text{cm}^3$  mikroemulsji CTAB:n-butanol:izooktan w proporcji molowej 1:4:8, do której dodaje się prekursor  $\text{TiO}_2$  tetraizopropylotytanianu (TIP). Stosunek molowy półprzewodnika do związku magnetycznego wynosi 1:1.

Alternatywnie, w celu uzyskania aktywności fotokatalizatora w świetle widzialnym oddzielnie sporządza się 50  $\text{cm}^3$  mikroemulsji 0,5M CTAB, n-butanol w izooktanie, w stosunku molowym CTAB:n-butanol:izooktan wynoszącym 1:4:8, wprowadzając do fazy wodnej 6mM kwas jodowy, 10  $\text{cm}^3$  tetraizopropylotytanianu. Następnie po 30 min. mieszania dodaje się 0,5  $\text{cm}^3$   $\text{PdCl}_2$  tak, aby zawartość palladu do  $\text{TiO}_2$  wynosiła 0,05% molowych oraz po 30 min mieszania dodaje się 0,5  $\text{cm}^3$  borowodorku sodu w nadmiarze molowym w stosunku do jonów palladu wynoszącym 1,5. Otrzymaną mikroemulsję trzecią zawierającą cząstki fotokatalizatora domieszkowane jodem i modyfikowane powierzchniowo palladem dodaje się do mikroemulsji zawierającej cząstki  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_9/\text{SiO}_2$ , wartość pH powinna wynosić powyżej 8 (0,1M  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Otrzymane cząstki fotokatalizatora magnetycznego separuje się w znany sposób, suszy do stałej masy i kalcynuje w temperaturze 300°C, otrzymując fotokatalizator Pd/I- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$ , separowalny w polu magnetycznym.

Właściwości fotokatalityczne zbadano w reakcji degradacji fenolu oraz hydrochlorotiazydu. Stwierdzono, że w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) w czasie 40 min naświetlania degradacji uległo 100% fenolu, zaś w czasie 2h zdegradowało 70% hydrochlorotiazydu. Jak pokazano na Fig. 2, magnetyczność nanokompozytu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$  wynosi 43  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### Przykład 3

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w mikroemulsji w/o, charakteryzującego się aktywnością w zakresie UV-Vis*

Do 100 cm<sup>3</sup> 0,5M CTAC w n-oktanie wprowadza się zdyspergowane uprzednio za pomocą ultradźwięków w wodzie cząstki pyłu żelazowego (Fe) o wielkości 0,1 μm. Stosunek molowy CTAC do kosurfaktantu, n-butanolu oraz n-oktanu CTAC:n-butanol:izooktan wynosi 1:5:12. Stosunek objętości fazy olejowej do fazy wodnej wynosi 12:1. Po 1h mieszania wytwarza się warstwa pasywująca tlenku żelaza(II)żelaza(III) na powierzchni Fe. Do układu koloidalnego dodaje się tetraetyloortokrzemian. Stosunek molowy TEOS do Fe wynosi 12:1. Następnie koryguje się pH fazy wodnej mikroemulsji w/o do wartości 12, wkraplając 50 cm<sup>3</sup> mikroemulsji o takim samym składzie, zawierającej w fazie wodnej odczynnik strącający cząstki SiO<sub>2</sub>, 5M NaOH. Po 1h mieszania do otrzymanej mikroemulsji w/o zawierającej cząstki magnetyczne pokryte warstwą inertną krzemionki dodawany jest fotokatalizator. W celu sporządza się trzecią mikroemulsję CTAC:n-butanol:izooktan w stosunku molowym wynoszącym 1:5:12, która zawiera w fazie wodnej 0,35M roztwór azotanu srebra. Zawartość cząstek srebra osadzonych na powierzchni TiO<sub>2</sub> wynosi 2,5% mol. Do mikroemulsji trzeciej dodaje się jest tetraizopropylu tytanian(TIP) i wprowadza się odczynnik redukujący, hydrazynę tak, aby stosunek molowy hydrazyny do Ag<sup>+</sup> wynosił 2:1. Następnie do zawiesiny cząstek magnetycznych pokrytych krzemionką wprowadza się mikroemulsję zawierającej cząstki Ag-TiO<sub>2</sub> przy wartości pH 10,5 korygowanej za pomocą wody amoniakalnej. Otrzymane cząstki fotokatalizatora Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> separuje się i suszy w znany sposób oraz kalcynuje się w temperaturze 400°C przez 1 godzinę. Moment magnetyczny otrzymanych cząstek wynosi 16 emu·g<sup>-1</sup>.

Zaobserwowano, że stopień redukcji fenolu po 60 min naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego ( $\lambda > 420$  nm) wodnego roztworu 0,2mM fenolu zawierającego 1g·dm<sup>-3</sup> fotokatalizatora Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi 85%, zaś efekt biobójczy zbadany na szczepach bakterii: *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 oraz grzybów *Candida albicans* ATCC 10231 zaobserwowano przy zawartości 250 mg fotokatalizatora na 1 dm<sup>3</sup> fazy wodnej.

**Przykład 4**

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego ZnO/SiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aktywnego w zakresie promieniowania UV*

Do 0,1M bromku tetradecylotrimetyloamoniowego (TTAB) w wodzie dodaje się FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i CoCl<sub>2</sub> w stosunku molowym Fe<sup>2+</sup> do Co<sup>2+</sup> wynoszącym 2:1, całość miesza się 30 min w atmosferze gazu obojętnego i wprowadza się roztwór wodny NaOH tak, aby stosunek molowy Fe<sup>2+</sup>:Co<sup>2+</sup>:OH<sup>-</sup> wynosi 1:0,5:2. Następnie dodaje się 0,1M trietyloaminę (TEA) do pH fazy wodnej wynoszącego 11 i wkrapla się tetrametoksylan. Stosunek molowy TMOS:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wynosi 6, a TEA do TMOS wynosi 10. Następnie do cząstek magnetycznych pokrytych warstwą inertną dodawany jest roztwór trzeci 0,1M TTAB zawierający zdyspergowane cząstki ZnO. Stosunek molowy półprzewodnika do związku magnetycznego wynosi 1:1. Zawiesinę fotokatalizatora wprowadza się do układu koloidalnego cząstek magnetycznych pokrytych warstwą inertną, korigując wartość pH do 10. Otrzymane cząstki fotokatalizatora ZnO/SiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą i suszy się w temperaturze 80°C. Moment magnetyczny otrzymanych cząstek wynosi 20 emu·g<sup>-1</sup>. Efektywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji kwasu benzoesowego. Stwierdzono, że po 60 min. naświetlania promieniowaniem z zakresu UV degradacji ulega 95% kwasu benzoesowego, zaś stopień mineralizacji związków wynosił 83%.

**Przykład 5**

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aktywnego w zakresie promieniowania UV*

Do 0,05M chlorku dodecylotrimetyloamoniowego (DTAC) dodaje się cząstki magnetyczne MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Oddzielnie sporządza się roztwór 0,05M DTAC, do którego wprowadza się 1M wodę amoniakalną do wartości pH 8 i wkrapla się TEOS. Stosunek molowy TEOS:MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wynosi 3. Następnie do cząstek magnetycznych dodawany jest koloid cząstek SiO<sub>2</sub>. Oddzielnie sporządza się 20 cm<sup>3</sup> roztwór wodny DTAC, do którego wprowadza się TiO<sub>2</sub> P25 i 1% wag. polietylenoiminy. Stosunek molowy półprzewodnika do związku magnetycznego wynosi 0,5:1. Zawiesinę fotokatalizatora wprowadza się do układu koloidalnego cząstek magnetycznych pokrytych warstwą inertną, korigując

wartość pH do 8. Otrzymane cząstki fotokatalizatora  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą i suszy się w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ . Moment magnetyczny otrzymanych cząstek wynosi  $56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Efektywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji fenolu. Stwierdzono, że po 25 min. naświetlania promieniowaniem z zakresu UV degradacji ulega 100% fenolu, zaś stopień mineralizacji związków wynosił 95%.

### **Przykład 6**

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego  $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  lub  $\text{TiO}_2/\text{PEG-PNIPAm}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  aktywnego w zakresie promieniowania UV*

Postępuje się jak w przykładzie 5, przy czym jako składnik warstwy inertyjnej dodaje się cząstki grafenu w ilości 2% molowych lub polimer poli(N-izopropylakrylamidu) glikolu polietylenowego w ilości 5% molowych.

### **Przykład 7**

*Sposób otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  lub  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{PEG-PNIPAm}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  aktywnego w zakresie promieniowania UV i Vis*

Postępuje się jak w przykładzie 5, przy czym jako składnik warstwy inertyjnej dodaje się cząstki grafenu w ilości 2% molowych lub polimer poli(N-izopropylakrylamidu) glikolu polietylenowego w ilości 5% molowych. Otrzymane cząstki fotokatalizatora  $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  lub  $\text{TiO}_2/\text{PEG-PNIPAm}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  modyfikuje się palladem, dodając do wodnej zawiesiny cząstek fotokatalizatora magnetycznego  $0,5 \text{ cm}^3$   $\text{PdCl}_2$  tak, aby zawartość palladu do  $\text{TiO}_2$  wynosiła 0,1% molowych. Następnie dodaje się  $5 \text{ cm}^3$  borowodorku sodu w nadmiarze molowym w stosunku do jonów palladu wynoszącym 1,5. Otrzymane cząstki fotokatalizatora  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  lub  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{PEG-PNIPAm}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  separuje się za pomocą pola magnetycznego, przemywa się wodą i suszy się do stałej masy. Efektywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji benzochinonu. Stwierdzono, że po 40 min naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis degradacji ulega 70% i 65% benzochinonu dla  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  lub  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{PEG-PNIPAm}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .