

W POGONI ZA SADZĄ
THE PURSUIT OF SOOT

Anna Kopacz

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Nieorganicznej,
Grupa Chemii Powierzchni i materiałów,
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: anna.kopacz@uj.edu.pl*

Praca nagrodzona przez Krakowski Oddział PTChem

Abstract

1. Sadza – właściwości i reaktywność
2. Katalizatory dopalania sadzy
3. Katalityczne dopalanie sadzy
4. Materiały zawierające tlenki i hydroksytlenki żelaza
 - 4.1. Hematyt
 - 4.2. Maghemit
 - 4.3. Magnetyt
 - 4.4. Wustyt
 - 4.5. Ferrihydryt
 - 4.6. Lepidokroki, akagenit, getyt

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Anna Kopacz urodziła się w 1990 roku w Tarnowie. W 2014 roku ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na kierunku chemia, w specjalności nanochemia i kataliza. Zainteresowania naukowe Autorki obejmują badania nad opracowaniem katalizatora żelazowego do dopalania cząstek sadzy. Prezentowany tekst jest fragmentem pracy magisterskiej autorki.

ABSTRACT

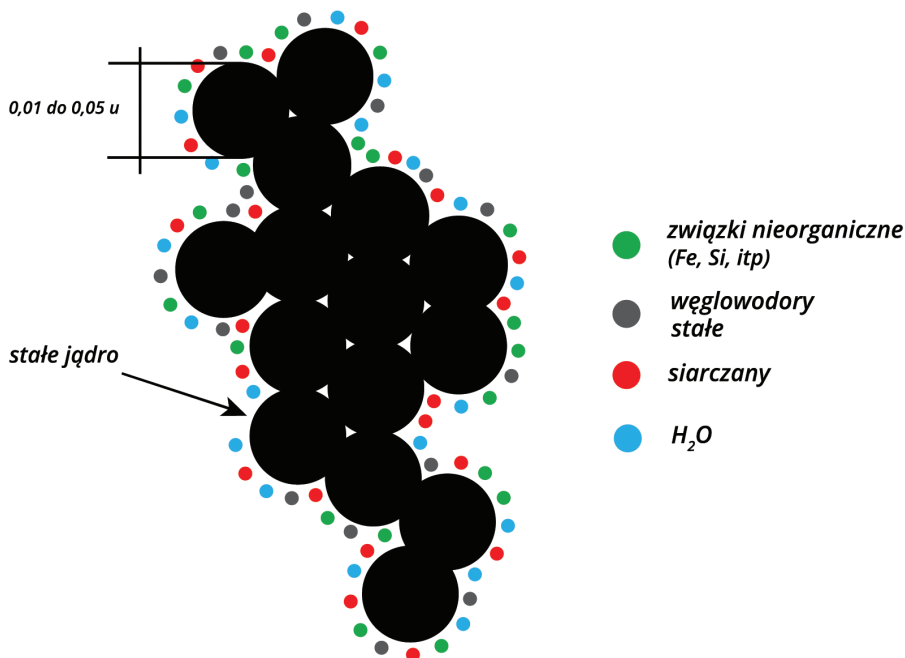
Soot is produced simultaneously by the incomplete combustion of fossil fuels. Investigations of soot elimination methods are currently focused on light fuel oil boilers. The overview of various transition metal properties points at iron as the most promising cation. The technology of existing oil burners excludes modifications necessary to install additional catalytic converters. The most feasible way to eliminate soot is to introduce the catalyst in the form of fuel additive. Iron iron oxides and/or hydroxides are suggested as base for production of fuel-borne-catalyst.

Keywords: catalysis, iron oxide, catalyst, soot, combustion

Słowa kluczowe: kataliza, tlenki żelaza, katalizator, sadza, spalanie

1. SADZA – WŁAŚCIWOŚCI I REAKTYWNOŚĆ

Przemysł od lat emituje znaczne ilości sadzy do atmosfery. Prócz niego do głównych źródeł emisji zaliczyć należy nie tylko rury wydechowe samochodów i statków napędzanych silnikami Diesla, ale także procesy spalania następujące w wyniku ogrzewania gospodarstw domowych paliwami stałymi takimi jak węgiel czy lekkim olejem opałowym w kotłach grzewczych [1].



Rysunek 1. Budowa cząstki sadzy
Figure 1. Structure of soot particles

Sadza powstaje w wyniku spalania rozmaitych paliw przy ograniczonym dostępie tlenu. Głównym, jednakże nie jedynym jej składnikiem, jest węgiel występujący w postaci zwanej amorficzną. Jeśli jednak przyjrzeć się bliżej drobinom sadzy to okazuje się, że mamy do czynienia z podobną do grafitu strukturą warstwową powstałą ze skondensowanych pierścieni sześć- i pięciocząłonowych. Obecność tych ostatnich wymusza zwinięcie rozrastających się warstw w kuliste (zwykle dość luźne) twory o średnicy kilkudziesięciu nanometrów. Pojedyncze kuleczki sadzy formują agregaty o rozmiarach wyrażanych w mikronach. Budowę agregatu sadzy schematycznie przedstawia Rysunek 1.

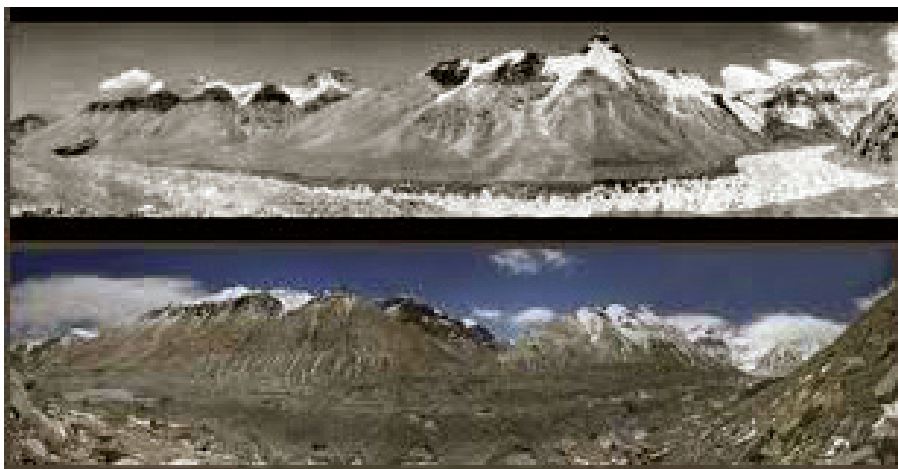
Z uwagi na swoją dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, sadza posiada duże zdolności adsorpcyjne. Sprawia to, że wraz z nią przenoszone są toksyczne pierwiastki i związki chemiczne tj. metale ciężkie (arsen, kadm, ołów) oraz rakotwórcze wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, których przykładem jest

3,4-benzopiren [2]. Ponieważ sadza ma bardzo małą gęstość, może utrzymywać się w atmosferze przez długi czas. Małe rozmiary cząstek sadzy (sadza wchodzi w skład pyłów PM10 i PM2,5) sprawiają, że może ona przenikać bariery organizmu wnikając nie tylko drogą oddechową, ale niekiedy nawet przez skórę [3]. Badania medyczne prowadzone w tym kierunku wykazały, że może ona wywoływać zmiany mutagenne i kancerogenne w organizmie człowieka [4], a także schorzenia układu krwionośnego i oddechowego [2].

O sadzy mówi się również ostatnio jako o czynniku ocieplającym klimat ziemski. Początkowo udział sadzy w tym efekcie traktowano bardzo marginalnie, a cała uwaga skupiała się przede wszystkim na dwutlenku węgla, jako głównym czynnikiem przyczyniającym się do ocieplenia klimatu.

Ostatnie badania amerykańskich i chińskich naukowców pokazują, że sadza jest kolejnym po dwutlenku węgla najważniejszym czynnikiem wywołującym obecne zmiany klimatyczne.

To jej obecności (a ściślej jej wpływie na absorpcję promieniowania) przypisuje się rosnące tempo topnienia alpejskich lodowców. Około 1850 roku lodowce te zajmowały dwukrotnie większy obszar niż obecnie. Zauważono wtedy, że zaczynają się one cofać, co było faktem dosyć zastanawiającym, tym bardziej, że temperatura cały czas spadała, aż do około 1910 roku. Wtedy też zaczęto zastanawiać się nad inną tego przyczyną. Zbadano w związku z tym wycinki z lodowych rdzeni. Okazało się, że stężenie sadzy w masywie Monte Rosa rosło stopniowo od 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ około 1860 roku do 20 μg w 1880 i 30 μg w 1940 roku. Od tej pory stężenie sadzy w alpejskich lodowcach stopniowo rośnie, co przypisywane jest wzrostowi transportu kolejowego i przemysłu turystycznego w Alpach [5].



Rysunek 2. Rongbuk, największy lodowiec na północnych stokach Mount Everest's w roku 1968 (na górze) i 2007 roku (na dole). Zdjęcie: Chinese Academy of Sciences and Greenpeace

Figure 2. Rongbuk, the largest glacier on Mount Everest's northern slopes, in 1968 (top) and 2007 (bottom). Photo: Chinese Academy of Sciences and Greenpeace

Emitowane do środowiska drobiny sadzy osadzają się na powierzchni śniegu, zmniejszając jego zdolność do odbijania światła słonecznego. W wyniku tego część promieniowania pochłonięta zostaje przez sadzę i następnie zamieniona na energię cieplną, powodując szybsze topnienie śniegu.

Skutki, jakie powoduje sadza nie ograniczają się do lodowców. Badania przeprowadzone przez NASA pokazały, że obecność sadzy w atmosferze indukuje również znaczące zmiany w temperaturze i w wielkościach opadów na obszarze Chin. Surabi Menon i James Hansen sugerują, że obecność sadzy może istotnie wpływać na klimat na skalę kontynentalną. Sadza emitowana w przemysłowych regionach Chin, zmniejsza lokalne albedo, co prowadzi do podgrzania powietrza i zachwiania obiegu wody i ciepła powodując zmiany w temperaturze i wielkości opadów na terenie całej Azji południowo-wschodniej. W ten sposób, emisja sadzy daje swój wkład do częstszego ostatnio występowania powodzi i suszy na tych obszarach [6, 7].

W związku z sukcesywnie zwiększającym się stężeniem sadzy w powietrzu Komisja Europejska wprowadziła Europejskie Normy Emisji Spalin (EURO), które ustalają dopuszczalne wartości emisji szkodliwych substancji takich jak: tlenki azotu (NO_x), cząsteczki stałe, czyli głównie sadza (PM), węglowodory (HC) czy tlenki węgla (CO). Istota norm EURO polega na stopniowym zaostrzaniu granicznych wartości emisji spalin, które muszą spełnić pojazdy mechaniczne, aby mogły zostać dopuszczone do poruszania się na drogach Unii Europejskiej. Przemysł samochodowy przygotowuje się obecnie do działań mających na celu sprostać limitom narzuconym przez normę EURO 6. W Tabeli 1 przedstawiono jak zmieniały się dopuszczalne graniczne wartości emisji spalin na przestrzeni lat.

Tabela 1. Dopuszczalne wartości emisji spalin w poszczególnych normach EURO dla pojazdów z silnikiem wysokoprężnym [8]

Table 1. The exhaust emission limit values in different Euro standards for diesel vehicles [8]

g/km	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
CO	3,16	1	0,64	0,5	0,5	0,5
HC	–	0,15	0,06	0,05	0,05	0,05
NO_x	–	0,55	0,5	0,25	0,018	0,08
PM	0,14	0,08	0,05	0,009	0,005	0,005

Wprowadzone kolejno po sobie normy EURO mają na celu osiągnięcie celu, jaki został postawiony w Białej Księdze – „wprowadzenie technologii niezbędnych do przekształcenia unijnego systemu transportu w system nowoczesny, wydajny i przyjazny dla użytkownika” [9]. Spełnienie powyższych norm wymagało od producentów samochodów stworzenia zaawansowanych technicznie układów usuwania sadzy. Co prawda wyeliminowanie emisji sadzy z silników wysokoprężnych rozwiązuje tylko drobną część problemów związanych z jej antropogeniczną produkcją, ale stanowi dobry punkt wyjścia do ogólniejszej dyskusji. Rozważając możliwe sposoby usuwania sadzy ze źródeł stacjonarnych warto na początku przyjrzeć się doświadczeniom pochodzącym z obszaru zastosowań motoryzacyjnych.

2. KATALIZATORY DOPALANIA SADZY

Równolegle do zaostrzających się norm emisji spalin prowadzone są starania o ograniczenie emisji cząstek sadzy do atmosfery. Prace trwają jednocześnie w obszarach zapobiegania powstawaniu, oraz eliminacji powstałej sadzy. Rozwijane są nieustannie pomysły modyfikacji silników, między innymi przez optymalizację kształtu komory spalania oraz przez modyfikację wtrysku. Ponieważ jest to czasochłonne, więc rezultaty pojawiają się stopniowo, wraz z kolejnymi generacjami silników. W obszarze eliminacji powstałej sadzy sytuacja jest zróżnicowana. Oczyszczanie spalin z silników o zapłonie iskrowym nie stanowi obecnie problemu (katalizatory trójfunkcyjne skutecznie wyeliminowały emisję cząstek stałych z silników benzynowych) natomiast w przypadku silników wysokoprężnych technologie usuwania są mniej dopracowane. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów eliminacji sadzy są filtry cząstek stałych zwane DPF (ang. *Diesel Particle Filters*) lub FAP (fr. *filtre á particules*). Filtry te: wyłapują, gromadzą, zagęszczają oraz spalają sadzę ze spalin. Do budowy takich filtrów używa się najczęściej tzw. monolitów z węgliku krzemu lub kordierytu ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) z uwagi na ich wytrzymałość termiczną i mechaniczną [10]. Monolit taki ma postać przestrzennej struktury zbudowanej z porowatej ceramiki, która przepuszcza gazy wydechowe, ale zatrzymuje cząstki sadzy. Cząstki te osadzają się stopniowo na ściankach, a gdy filtr zostaje zapełniony następuje proces jego regeneracji, który polega na zwiększeniu temperatury i dopaleniu sadzy. Z czasem jednakże w filtrze gromadzą się trudne do spalania większe cząstki sadzy, co stopniowo zmniejsza jego skuteczność, dlatego poszukuje się wciąż nowych sposobów eliminacji sadzy. Sposobem na polepszenie skuteczności filtra DPF jest zastosowanie dodatkowego katalizatora dopalania osadzonego na ceramicznym monolicie. Sama sadza (bez wspomaganie) spala się w temperaturze powyżej 550°C , podczas gdy typowa temperatura gazów wydechowych z silnika wysokoprężnego zawiera się w przedziale $200\text{--}400^\circ\text{C}$ [11] i dlatego zastosowany katalizator, powinien obniżyć temperaturę zapłonu sadzy do temperatur osiąganych w trakcie normalnej eksploatacji.

Wśród katalizatorów aktywnych w reakcji dopalania sadzy wyróżnić należy przede wszystkim metale szlachetne tj. platyna, rod czy pallad [12]. Katalizatory te charakteryzują się wysoką aktywnością w reakcji dopalania sadzy, jednakże biorąc pod uwagę ceny tych metali (50 tys. zł kg palladu, 175 tys. zł platyny, 300 tys. zł kg rodu) oraz rzadkość ich występowania wciąż poszukuje się nowych rozwiązań mających na celu znalezienie tańszych zamienników.

Jako alternatywę dla metali szlachetnych wyróżnić należy przede wszystkim materiały tlenkowe o strukturze perowskitu oraz spinelu. Katalizatory te są, co prawda mniej aktywne niż metale szlachetne, ale ze względu na swoją dostępność oraz niską cenę są coraz intensywniej badane.

Wspomniane materiały katalityczne pracują jako osadzone na nośniku, w tym przypadku na monolicie. Ich działanie jest uzależnione od szeregu czynników, z których najważniejsze to aktywność materiału, temperatura oraz fizyczny kontakt

między katalizatorem a dopalaną sadzą. Ten ostatni czynnik powoduje, że dopalanie zachodzi efektywnie dopiero, gdy filtr jest mocno zatkany sadzą, a to pogarsza efektywność i trwałość silników.

Oprócz katalizatorów nośnikowych można stosować tak zwane dodatki FBC (ang. *Fuel-Born Catalyst*), które są dodawane do paliwa w trakcie produkcji. W trakcie ich spalania z paliwem następuje wytworzenie aktywnej formy katalizatora, który eliminuje sadzę już na etapie jej wytwarzania. Dodatki te stanowią najczęściej koidalne połączenia organiczne, zawierające związki metali bloku d w postaci tlenków lub hydroksytlenków.

Aby rozważyć zastosowanie danego materiału katalitycznego w realnym procesie trzeba być pewnym, że materiał ten spełnia tak zwaną „zasadę 3E” czyli, że ma być efektywny, ekonomiczny i ekologiczny. Spełnienie tych warunków jest pierwszym sitem pozwalającym oddzielić materiały „interesujące poznawczo” od „interesujących aplikacyjnie”. Neeft, Makkee i Moulijn [15] opracowali szereg aktywności katalitycznej tlenków metali w procesie utleniania sadzy:

Pb>Co>V>Mo>Fe>La>Mn>Sb>Bi>Ca>Cu>Ag>Ni>Cr>Zr>Ba>Zn>Ce>Mg>Nb>
W>Sn>Ge

Jak wynika z niego materiałami, które najlepiej spełniają przytoczoną zasadę 3E są tlenki żelaza gdyż tlenki aktywniejszych metali (Pb, Co, V, Mo) są wysoce szkodliwe, tlenki o niskiej szkodliwości (np. Ca, Ag, Mg) są zbyt mało aktywne lub zbyt drogie.

Związki żelaza (np. hematyt czy maghemit) odgrywają i najprawdopodobniej nadal odgrywać będą znaczącą rolę jako katalizatory stosowane w reakcji utleniania sadzy. Wszystko to za sprawą wymagań technologii środowiskowych, które stosują katalizatory nieszkodliwe dla środowiska. W kontekście tym tlenki żelaza są obiecującymi materiałami do zastosowania jako katalizatory utleniania sadzy, ponieważ oprócz swojej wysokiej aktywności katalitycznej jako jedyne z pierwszej piątki szeregu aktywności są ekologiczne, tanie i łatwo dostępne [16–18].

3. KATALITYCZNE DOPALANIE SADZY

W spalinach silnika wysokoprężnego oprócz wcześniej wspomnianej sadzy obecny jest również tlenek węgla(IV) CO₂, tlenek węgla(II) CO, oraz tlenki azotu, NO_x. Wśród tlenków azotu na szczególną uwagę zasługują tlenek azotu(II) NO i tlenek azotu(IV) NO₂. Najbardziej szkodliwym tlenkiem azotu jest brunatno czerwony tlenek azotu(IV), NO₂, który działa drażniąco na płuca oraz przyczynia się do obniżenia ciśnienia krwi. Głównym źródłem NO₂ jest mniej szkodliwy NO, który w atmosferze ulega utlenieniu do NO₂. Źródłem tlenku azotu(II) jest azot, który zawarty jest w paliwie oraz azot cząsteczkowy z powietrza. Niedostateczne wymieszanie paliwa i powietrza warunkuje powstawanie tlenku węgla(II). Oprócz tego jest

on produktem spalania w piecach i kotłach opalanych węglem lub paliwami stałymi, spowodowanym zbyt krótkim czasem przebywania paliwa w wysokiej temperaturze [19].

Reakcja pomiędzy sadzą i NO_x w komorze spalań może być stosowana jako technika minimalizacji tych zanieczyszczeń, ponieważ obie, sadza i NO_x , mogą reagować ze sobą *in-situ* [20]. W wyniku tej reakcji mogą powstawać takie produkty w fazie gazowej jak: NO , NO_2 , N_2 , CO i CO_2 [21].

Mechanizm spalania sadzy zależy od wielu czynników m.in. od temperatury, procesów wymiany masy i ciepła, a także od właściwości reagujących ziaren sadzy i kontaktu pomiędzy nimi. Mimo wielu badań proces spalania sadzy jak i jego mechanizm jest trudny do ustalenia i nadal intensywnie badany. Schematycznie proces spalania sadzy możemy przedstawić następująco:



Badania prowadzone przez Setzera i in. potwierdziły, że tlenki metali, które łatwo zmieniają swój stopień utlenienia np. Fe, Cu, Co, są dobrymi katalizatorami utleniania sadzy [22].

Inne z kolei badania wykazują, że katalizatory posiadające mniejsze rozmiary krystalitów są aktywniejsze w reakcji dopalania sadzy, aniżeli te o większych rozmiarach. Przykładem są tu badania Wanga i in., którzy przeprowadzili pomiary termoprogramowanej desorpcji O_2 (O_2 -TPD) z katalizatora Au [23]. Przedstawione wyniki badań wskazują, że intensywność pików desorpcji tlenu znacznie maleje wraz ze wzrostem wielkości cząstek Au, co oznacza, że adsorpcja i aktywacja tlenu jest zależna od wielkości krystalitów katalizatora, zwłaszcza ilości powierzchniowych aktywnych form tlenu, których liczba wzrasta wraz z malejącym rozmiarem krystalitów katalizatora.

Tlenki metali przejściowych również zostały niejednokrotnie poddane badaniom nad wpływem rozmiaru ich krystalitów na aktywność katalityczną w reakcji dopalania sadzy. Przykładem jest tlenek ceru badany m.in. przez Bueno-Lopez [24]. Badania te wskazują, że CeO_2 jest w stanie wymieniać tlen sieciowy z tlenem pochodzącym ze strumienia gazów wydechowych z silnika wysokoprężnego. Podczas zachodzącego procesu adsorpcji tlenu z fazy gazowej utworzone zostają reaktywne formy tlenu, które mogą być z kolei zaangażowane w proces utleniania sadzy. Im mniejsze rozmiary krystalitów posiada tlenek ceru, tym większa jest jego powierzchnia właściwa. Zwiększenie powierzchni właściwej katalizatora implikuje wzrost liczby możliwych miejsc adsorpcji tlenu, a co się z tym wiąże możliwość

utworzenia większej ilości powierzchniowych aktywnych form tlenu. Wysoce aktywne formy tlenu szybciej i łatwiej wchodzi w reakcje z sadzą prowadząc do utworzenia powierzchniowych kompleksów CO, które prowadzą ostatecznie do powstania CO₂ [24].

4. MATERIAŁY ZAWIERAJĄCE TLENKI I HYDROKSYTLENKI ŻELAZA

Tlenki żelaza, oprócz zastosowania jako katalizatory w procesie utleniania sadzy, są stosowane w wielu dziedzinach przemysłu i techniki. Najdawniej były wykorzystywane jako barwniki, a ludzie pierwotni ozdabiali nimi ściany jaskiń, w których zamieszkiwali. Dwa najpopularniejsze barwniki to ochra żółta (Fe₂O₃·H₂O) i ochra czerwona (bezwodny tlenek żelaza(III)). Kolory te przez długi okres czasu były jedynymi kolorami, jakimi dysponowali ówcześni artyści. Przykładem wykorzystania tych barwników jest prehistoryczny rysunek konia w jaskini Lascaux, przy tworzeniu którego wykorzystane zostały żółta i czerwona ochra [25]. W miarę postępu cywilizacyjnego związku żelaza zaczęto wykorzystywać w metalurgii. Pierwsze żeliwo uzyskano około 2500 roku p.n.e., natomiast Era Żelaza rozpoczęła się dopiero około 1500 roku p.n.e. [26]. Pod koniec XIX wieku niemiecki chemik Hans Goldschmidt z mieszaniny sproszkowanego tlenku żelaza i pyłu aluminiowego utworzył termit, który do dnia dzisiejszego wykorzystywany jest do spawania szyn tramwajowych i kolejowych [27].



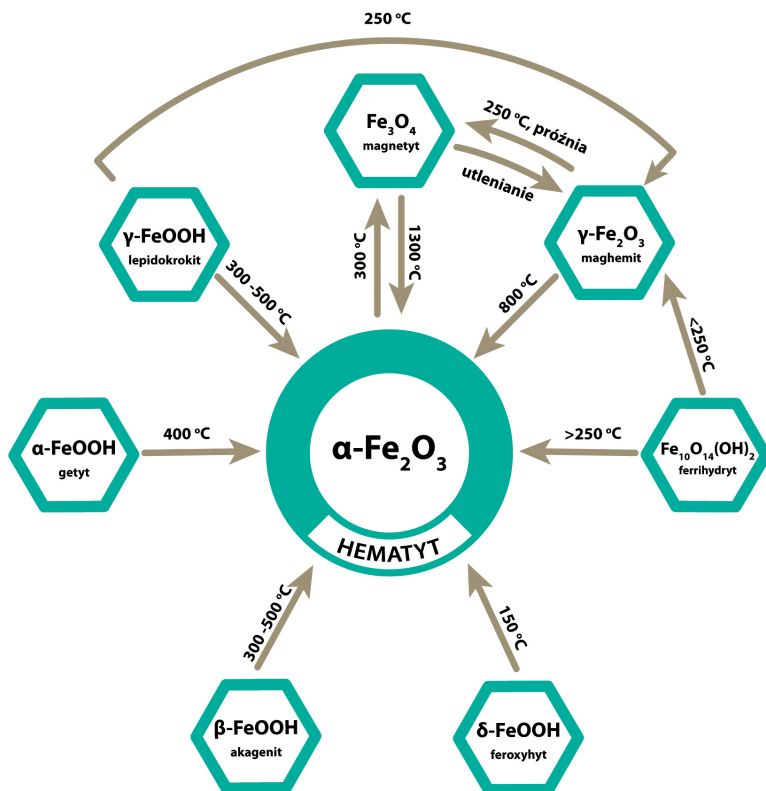
Rysunek 3. Prehistoryczny rysunek konia w jaskini Lascaux. Źródło: http://www.mageist.net/Images/lascaux_horse.jpg

Figure 3. Prehistoric drawing of a horse from the Lascaux cave. Source: http://www.mageist.net/Images/lascaux_horse.jpg

Z czasem zaczęto również wykorzystywać właściwości katalityczne tlenków żelaza stosując je jako katalizatory w syntezie Fischera Tropscha. Następnie znalazły zastosowanie jako adsorbenty metali ciężkich, materiały kontrastujące w obrazo-

waniu magnetycznego rezonansu jądrowego NMR lub dodatki do paliw typu FBC [28, 29]. Dzięki rozwiniętej powierzchni właściwej oraz właściwościom sorpcyjnym tlenki żelaza znalazły zastosowanie jako adsorbenty metali ciężkich.

Dzięki odpowiednim warunkom syntezy bądź też zastosowaniu odpowiedniej temperatury można przejść z poszczególnych związków żelaza w ich stabilniejsze formy. Przemiana praktycznie każdego ze związków żelaza w obecności tlenu prowadzi ostatecznie do hematytu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [30], który jest jednocześnie najpopularniejszym ze związków żelaza. Przemiany poszczególnych związków żelaza w hematyt przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Przejścia fazowe tlenków i hydroksytlenków żelaza
Figure 4. Phase transitions of iron oxides and hydroxides

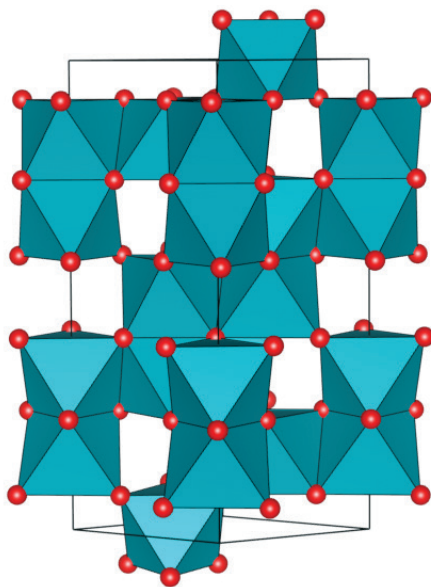
4.1. HEMATYT $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nazwa tego związku pochodzi od greckiego słowa *haema* znaczącego krew, z uwagi na jego barwę po sproszkowaniu. Pierwsze wzmianki o hematycie sięgają już 315 r. p.n.e., gdzie opisany został w dziełach greckiego filozofa Theophrastusa. Następnie w XVI w. badany był przez Williama Colchestera – ojca magnetyzmu,

jednak to *Działoszyńskiemu* przypisuje się dokładne zbadanie jego właściwości magnetycznych, klasyfikując go do grupy antyferromagnetyków. Hematyt swoje właściwości antyferromagnetyczne wykazuje poniżej temperatury Neela, tj. 675°C [31].

Od starożytności hematyt wykorzystywany jest jako ruda żelaza. Ponad to znalazł również zastosowanie jako czerwony pigment do produkcji farb, a w czasach współczesnych, ze względu na swoje właściwości katalityczne jako katalizator do utleniania CO [32], SO₂, amoniaku [33] oraz propylenu [34]. Z uwagi na wspomniane wcześniej właściwości magnetyczne wykorzystywany jest również w produkcji dysków magnetycznych czy taśm [35].

Hematyt zbudowany jest z warstw oktaedrów FeO₆ połączonych ze sobą czołowo i krawędziami, co przedstawione zostało na Rysunku 5. Oktaedry obsadzone są w 2/3 przez jony żelaza(III), reszta natomiast to wakancje.



Rysunek 5. Struktura krystaliczna hematytu
Figure 5. The crystal structure of hematite

Hematyt można otrzymać w reakcji rozkładu soli żelaza(III) np. azotanu lub siarczanu żelaza(III), w wyniku prażenia wodorotlenku żelaza(III), dehydratacji hydroksytlenków żelaza czy też ogrzewania ferrihydrytu w temp. ponad 250°C [36].

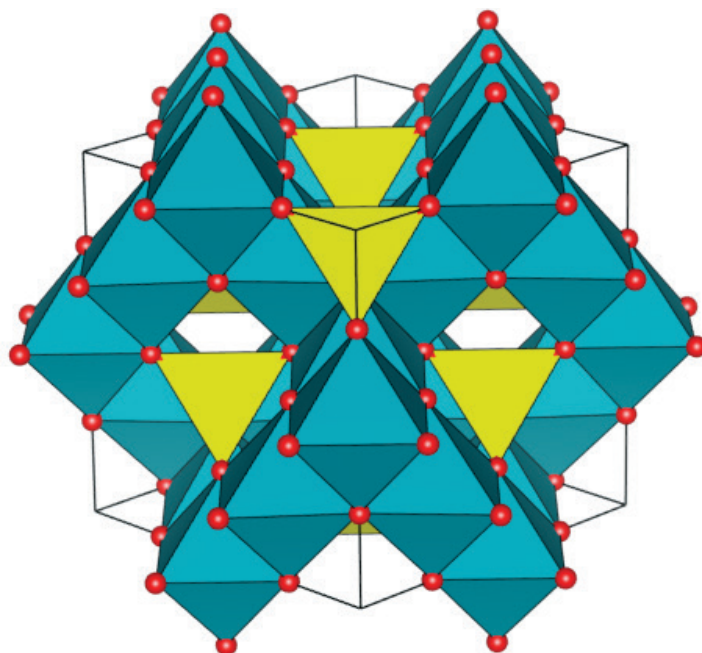
4.2. MAGNETYT Fe₃O₄

Magnetyt Fe₃O₄, zapisywany również jako FeO·Fe₂O₃ jest przedstawicielem ferrytów o mieszanej zawartości żelaza na II i III stopniu utlenienia. Występuje jako

minerał w skorupie ziemskiej i posiada naturalne własności magnetyczne. Magnetyt występuje w skałach magmowych, a lava wulkanu El Laco w Chile składa się praktycznie z czystego magnetytu i hematytu. Złoża magnetytu występują również w skałach głębinowych [41].

Kryształy magnetytu mają symetrię regularną, powyżej temperatury przejścia zwanego przejściem Verwey'a w temperaturze $T_v \sim 120\text{K}$ [42] magnetyt krystalizuje w strukturze odwróconego spinelu (grupa przestrzenna $Fd-3m$). W komórce elementarnej spinelu odwróconego znajdują się 32 jony O^{2-} pomiędzy którymi występują dwa rodzaje luk: tetraedryczne oraz oktaedryczne (Rys. 6). W strukturze tej 8 kationów żelaza Fe^{3+} zajmuje miejsca tetraedryczne, a 16 kationów zajmuje połowę miejsc w otoczeniu oktaedrycznym, których połowa jest zajęta przez jony żelaza Fe^{2+} a połowa przez jony Fe^{3+} . Wzdłuż kierunku (001) magnetyt posiada strukturę warstwową, a na komórkę elementarną składają się dwa rodzaje warstw tworząc w sumie ich 8. Jedne z nich zawierają tylko kationy żelaza w położeniach tetraedrycznych, drugie natomiast zawierają oktaedryczne jony żelaza oraz jony tlenu [43, 44]. Pomiedzy kationami żelaza w pozycjach oktaedrycznych powyżej T_v następuje przeskok elektronu tzw. hopping elektronowy. Dzięki ciągłej wymianie elektronów między jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} w lukach oktaedrycznych magnetyt wykazuje wysokie przewodnictwo elektronowe. Brak kompensacji momentów magnetycznych, wynikający z ich niejednakowej liczby, czy też odmiennych własności jonów podsieci, powoduje, że magnetyt zaliczany jest do ferrimagnetyków. Momenty magnetyczne Fe^{3+} występujące w dwóch różnych, uporządkowanych podsieciach magnetytu kompensują się, w związku z czym, to jony Fe^{2+} występujące w lukach oktaedrycznych decydują o wypadkowym momencie magnetycznym magnetytu Fe_3O_4 [45].

Magnetyt posiada szerokie zastosowanie m.in. jako katalizator do syntezy amoniaku, czujnik gazu, materiał elektrodowy, magnetyczny nośnik danych czy też materiał absorbujący mikrofałe ze względu na swoje właściwości dielektryczne i magnetyczne [46]. Właściwości magnetyczne magnetytu zanikają w temperaturze 580°C . Zjawisko to ma bardzo duże zastosowanie praktyczne i wykorzystywane jest do prognozowania wybuchów wulkanów. Zbliżający się wylew lawy jest sygnalizowany zmniejszeniem natężenia pola magnetycznego. Kryształy magnetytu są czarne, mają postać ośmiościanów i ich kombinacji. Magnetyt to najbogatsza ruda żelaza i zaraz obok hematytu stanowi główny surowiec do otrzymywania żelaza [41].



Rysunek 6. Struktura krystaliczna magnetytu
Figure 6. The crystal structure of magnetite

4.3. MAGHEMIT Γ - Fe_2O_3

Maghemit wykazujący podobieństwo do hematytu jest jednak mniej od niego stabilnym tlenkiem żelaza. Struktura maghemitu jest bardzo podobna do magnetytu (struktura spinelu) jednak w maghemicie występuje lepsze uporządkowanie wakancji niż w hematycie. W maghemicie jedna z sześciu możliwych pozycji oktaedrycznych pozostaje trwale nieobsadzona jonem metalu. Powoduje to obniżenie symetrii z regularnej $Fd\text{-}3m$ do tetraedrycznej $P4_3 2_1 2$ [37, 38]. Maghemit ze względu na swoje silne właściwości magnetyczne znalazł zastosowanie w magnetycznych nośnikach pamięci oraz w przemyśle medycznym dzięki swojej stabilności chemicznej i kompatybilności biologicznej.

Nanocząstki maghemitu wykazują w temperaturze pokojowej właściwości superparamagnetyczne i zostają silnie namagnesowane po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Dzięki temu możliwe jest dokładne sterowanie ruchem nanocząstek poprzez zewnętrzne pole, a co z tym idzie wykorzystanie ich do precyzyjnego dostarczania leków w konkretne miejsca organizmu [39]. Nanocząstki maghemitu wykorzystywane są w urządzeniach magnetoptycznych, jako kontrast w metodzie obrazowania rezonansu magnetycznego oraz jako katalizatory utlenia-

nia glukozy w ogniwach paliwowych. W ostatnich czasach maghemit wykorzystywany jest również do zastosowań środowiskowych jako fotokatalizator [40].

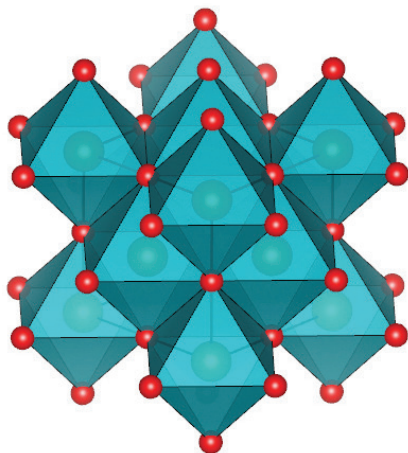
Maghemit można otrzymać w wyniku ogrzewania lepidokrokitu lub magnetytu, poprzez utlenianie roztworu $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w temperaturze pokojowej bądź też ogrzewając ferrihydryt w obecności substancji organicznych [36].

4.4. WUSTYT FeO

Wustyt FeO jest niestechiometrycznym tlenkiem charakteryzującym się niedoborem żelaza, przez co możemy go zapisać jako Fe_{1-x}O , gdzie x należy do przedziału 0,05–0,15. Tlenek ten stanowi trwałą fazę tylko powyżej 570°C . Kiedy temperatura spada poniżej 200°C przechodzi w stan metastabilny i ulega dysproporcjonowaniu na metaliczne żelazo i magnetyt Fe_3O_4 [47].



Wustyt można otrzymać np. w wyniku wysokotemperaturowego rozkładu szczawianu żelaza(II) w atmosferze beztlenowej lub też poprzez ogrzewanie mieszaniny granulowanego hematytu i żelaza w temperaturze 837°C w szczelnie zamkniętej rurce krzemionkowej przez 24 h, a następnie hartowanie w ciekłym azocie N_2 . Wustyt otrzymany tymi metodami ma postać czarnego proszku [48]. Jeśli tlenek żelaza(II) otrzymamy pod ciśnieniem atmosferycznym, wówczas ma niedomiar Fe i tworzy wcześniej wspomniany Fe_{1-x}O .



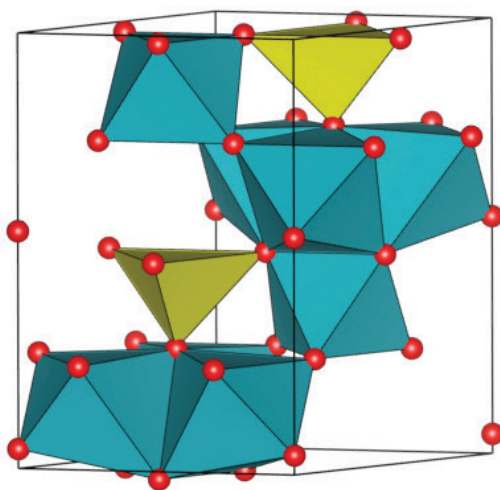
Rysunek 7. Struktura krystaliczna wustytu
Figure 7. The crystal structure of wustytu

Kryształ uzyskuje swoją elektryczną obojętność poprzez usunięcie jednego jonu Fe^{2+} i utlenienie 2 innych jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} [48]. Jony Fe^{2+} preferują zajmowanie

miejsc oktaedrycznych, natomiast jak wskazują badania przeprowadzone metodą rozpraszania neutronów i rozpraszania promieni X jony Fe^{3+} preferują zajmowanie miejsc w koordynacji tetraedrycznej. Strukturę krystaliczną wustytu przedstawiono na Rysunku 7. Wustyt otrzymany w temperaturze ok. 1030°C zmienia swój skład w granicach $\text{Fe}_{0,946}\text{O}$ - $\text{Fe}_{0,815}\text{O}$. W niższych temperaturach granice te są węższe i w temperaturze 570°C mamy $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$, a w temperaturach jeszcze niższych mamy do czynienia z dysproporcjonowaniem na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 [48]. We wszystkich tych preparatach struktura sieci przestrzennej typu NaCl nadal pozostaje zachowana. Wustyt ujawnia swoje właściwości antyferromagnetyczne poniżej temperatury Neel'a ($T_N = 200\text{K}$), [47].

4.5. FERRIHYDRYT

Ferrihydryt jest powszechny w przyrodzie i szeroko wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu m.in. przemyśle metalurgicznym [49]. Ze względu na swoją wyjątkowo dużą powierzchnię właściwą ($100\text{--}700\text{ m}^2/\text{g}$) i reaktywność ferrihydryt odgrywa istotną rolę w eliminacji zanieczyszczeń ze środowiska. Dodatkowo jest wykorzystywany jako pochłaniacz metali ciężkich i niemetali w procesie oczyszczania ścieków [50].



Rysunek 8. Struktura krystaliczna ferrihydrytu

Figure 8. The crystal structure of ferrihydrite

Ferrihydryt występuje jako „ferrihydryt dwuliniowy” lub „ferrihydryt sześcioliniowy” ze względu na liczbę maksimum dyfrakcyjnych obserwowanych w dyfrakcji rentgenowskiej. Materiały te różnią się między sobą stopniem krystaliczności. „Ferrihydryt dwuliniowy” jest materiałem wykazującym bardzo małą krystaliczność, a „ferrihydryt sześcioliniowy” odznacza się zdecydowanie większym stopniem

krystaliczności. Małe rozmiary ziaren ferrihydrytu oraz jego mała krystaliczność powodują trudności w ustaleniu jego struktury krystalicznej. Jak słusznie zauważył Drits istnieje kilka zaproponowanych modeli strukturalnych dla ferrihydrytu, jednakże żaden z nich nie jest uniwersalny [51].

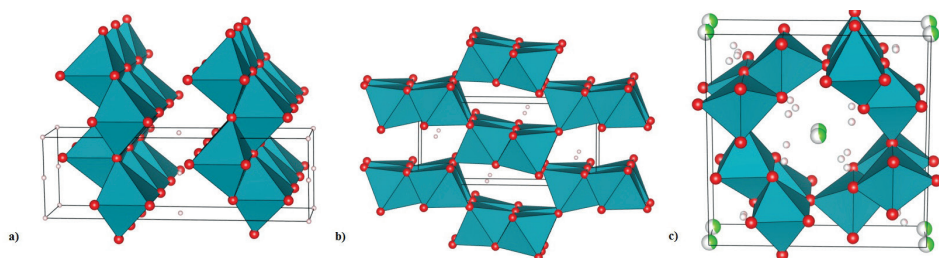
Ferrihydryt o rozmiarach ziaren 2 do 6 nm jest zaliczany do grupy przestrzennej $P6_3mc$. Dla tak zaproponowanej struktury, wzór ferrihydrytu jest przedstawiany jako $Fe_{10}O_{14}(OH)_2$. Ze względu na zmienną zawartość wody w ferrihydrylicie żaden wzór chemiczny nie został jednak jednoznacznie zaakceptowany. Różne dane literaturowe przedstawiają wzór ferrihydrytu w odmienny sposób m.in. $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$, $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$, $Fe_6(O_4H_3)_3$, $Fe_2O_3 \cdot 2FeOOH \cdot 2,6H_2O$. Zaproponowana przez Marck Michel'a struktura ferrihydrytu (Rys. 8) w swojej idealnej postaci składa się w 20% z tetraedrów FeO_4 i 80% z oktaedrów FeO_6 [52].

4.6. LEPIDOKROKIT, AKAGENIT, GETYT

Lepidokrokit γ - $FeOOH$ należy do grupy hydroksotlenków żelaza $FeO(OH)$ i jest izostrukturalny względem bohemitu (γ - $AlOOH$). Zbudowany jest z podwójnych warstw oktaedrów $FeO_3(OH)_3$, które połączone krawędziami tworzą zygzakowate warstwy połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi. Strukturę krystaliczną lepidokrokitu przedstawiono na Rysunku 9a.

Lepidokrokit w ostatnich latach znalazł zastosowanie jako materiał w procesach fotokatalitycznych do zastosowań środowiskowych. Zastosowanie takie obejmuje m.in. fotodegradację związków chelatujących, barwników organicznych jak i również fotolizę soli metali ciężkich [53].

Jednym ze sposobów otrzymania lepidokrokitu jest utlenianie $Fe(OH)_2$ w powietrzu w postaci zawiesiny przy pH około 7 lub jak też donoszą inne dane literaturowe poprzez utlenianie wodnych roztworów żelaza (Fe^{2+} i Fe^{3+}) przy pH ok. 7 lub lekko kwaśnym [36]. Zestawienie właściwości charakteryzujących lepidokrokit oraz innych hydroksytlenków żelaza przedstawiono w Tabeli 2.



Rysunek 9. Struktura krystaliczna a) lepidokrokitu; b) getyту; c) akagenitu
Figure 9. Crystal structures of a) lepidocrocite; b) goethite; c) akaganeite

Akagenit β -FeOOH podobnie jak lepidokrokit należy do grupy hydroksytlenków żelaza o wzorze ogólnym FeO(OH) i jest izostrukturalny względem holandytu. Ze względu na to, że zwykle posiada pewne ilości chloru (2–6%; Keller, 1970), jego wzór możemy zapisać jako β -FeOOH·Cl_n.

Jego nazwa pochodzi od kopalni Akaganè znajdującej się w Japonii. Akagenit jest dosyć rzadkim minerałem występującym w naturze. Ze względu na swoją interesującą budowę akagenit znalazł zastosowanie jako jonowymieniacz, w chromatografii, a także materiał w katalizie jako prekursor katalizatorów hydrokrakingowych, stąd jego zainteresowanie wzrosło znacznie w przeciągu kilkunastu lat.

Zbudowany jest z podwójnych warstw oktaedrów FeO₃(OH)₃, połączonych krawędziami, które tworzą kwadratowe kanały molekularne o średnicy wewnętrznej 30 Å i zewnętrznej 60 Å, ograniczone czterema podwójnymi rzędami oktaedrów. Kanały te są na tyle duże, aby pomieścić aniony typu F⁻ czy OH⁻, a także cząsteczki obojętne takie jak H₂O. Struktura kanałów w akagenicie jest stabilizowana obecnością anionów chlorkowych, które naturalnie występują w jego strukturze, a ewentualne przemycie wodą sprawia, że w niewielkich ilościach, ale nadal pozostają w jego strukturze [54].

Akagenit otrzymywany poprzez hydrolizę wodnych roztworów chlorku żelaza(III), w zakresie pH 3–5, może służyć również jako prekursor do otrzymywania hematytu, getytu, czy magnetytu. Uzyskanie akagenitu przy pH powyżej 5 staje się niemożliwe, ponieważ przy wyższych wartościach pH jony wodorotlenkowe konkurują z jonami chlorkowymi o miejsca w strukturze [36].

Tabela 2. Właściwości charakteryzujące hydroksytlenki żelaza
Table 2. Characterizing the properties of iron hydroxyoxides

Związek	Lepidokrokit	Getyt	Akagenit
Barwa	pomarańczowa	brązowożółta	żółtobrązowa
Właściwości magnetyczne	antyferromagnetyk	antyferromagnetyk	antyferromagnetyk
Układ krystalograficzny	rombowy	rombowy	jednoskośny
Gęstość [g/m ³]	4.09	4.26	3.56
Grupa przestrzenna	Cmc2 ₁	Pnma	I2/m

Getyt α -FeOOH to żółtobrązowy minerał, zaliczany do grupy hydroksytlenków żelaza. Obok hematytu to jeden z najbardziej stabilnych termodynamicznie tlenków żelaza, przez co również najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie. Występuje m.in. w skałach, glebach, jeziorach czy też osadach. Swoją nazwę zawdzięcza nazwisku niemieckiego poety Goethego.

Getyt zachowuje się jak materiał antyferromagnetyczny z temperaturą Neela ok. 400K. Posiada strukturę diasporu (α -AlOOH) i zbudowany jest z podwójnych warstw oktaedrów FeO₃(OH)₃ połączonych ze sobą krawędziami i tworzącymi tunele oktaedrów 2x1, przecięte mostkami wodorowymi.

Ogólnie getyt może być produktem utleniania, rozkładu, wietrzenia, hydrolizy pirytu, syderytu, magnetytu czy krzemianów zawierających żelazo.

Dzięki swojej dużej powierzchni właściwej, powyżej 200 m²/g, getyt jest w stanie adsorbować duże ilości kationów metali ciężkich, anionów i oksyanionów, a także zanieczyszczeń organicznych (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), przez co znalazł zastosowanie w filtrach do oczyszczania gazów. Getyt jest uważany również za wzorzec żółcieni (żółcień żelazowa) i stosowany jest w produkcji farb, jako dodatek do cementu, spoiw oraz klejów, dzięki swojej wytrzymałości temperaturowej do 350°C. Powyżej tej temperatury getyt przechodzi stopniowo w hematyt [55, 56].

PODSUMOWANIE

Dbając o stabilność środowiska w którym żyjemy, jesteśmy zmuszeni usuwać czynniki zaburzające przebieg naturalnych procesów zanim ich oddziaływanie prze-modeluje warunki życia na ziemi. Obecnie starania o eliminację sadzy przebiegają w trzech obszarach: dużych instalacji przemysłowych (huty, elektrownie, zakłady chemiczne etc.), transportu oraz rozproszonych drobnych źródeł (np. gospodarstwa domowe). Dotychczas wprowadzone technologie dotyczą dwóch pierwszych obszarów. Obecnie wyzwaniem jest eliminacja sadzy, która powstaje w lokalnych kotłowniach opalanych olejem. Prace nad tym tematem prowadzone między innymi na Uniwersytecie Jagiellońskim i w Instytucie Nafty i Gazu dają nadzieję, że problem zostanie rozwiązany przez opracowanie dodatków do oleju opałowego zapewniających minimalizację emisji sadzy. Na obecnym etapie badań wiele wskazuje, że omówione powyżej tlenki żelaza mogą być elementem proponowanego rozwiązania. Na zakończenie pragnę podziękować Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za finansowanie projektu „Opracowanie wielofunkcyjnego pakietu dodatków zawierającego innowacyjny modyfikator procesu spalania typu FBC (ang. *Fuel Born Catalyst*) do lekkiego oleju opałowego”, w ramach którego pracowałam przygotowując ten artykuł.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] C. Bocheński, *Wieloskładnikowy model procesu tworzenia się sadzy w silniku z zapłonem samoczynnym*, Archiwum Motoryzacji, Warszawa, 2000.
- [2] J. Ocioszyński, *Elektrotechnika i elektronika pojazdów samochodowych*, WSiP, Lublin, 1996.
- [3] B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 2001, **43**, 489.
- [4] B. Kumfer, I. Kennedy, *The role of soot in the health effects of inhaled airborne Particles*. [online] Proceedings of an International Workshop held in Villa Orlandi, Karlsruhe University Press, [dostęp: 2014-09-20]. Dostępny w Internecie: http://www.researchgate.net/publication/239483855_Structural_effects_on_the_oxidation_of_soot_particles_by_O_2_Experimental_and_theoretical_study

- [5] T.H. Painter, M.G. Flanner, G. Kaser, R.A. Van Curen, W. Abdalati, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, **110**, 15216.
- [6] S. Menon, J. Hansen, L. Nazarenko, Y. Luo, Science, 2002, **297**, 2250.
- [7] <http://news.astronet.pl/2526> [dostęp: 2014-08-22]
- [8] <http://www.zapulawy.pl/404-adblue%C2%AE/lang/pl-PL/default.aspx>. [dostęp: 2014-08-22]
- [9] Komisja Europejska. Biała Księga. Plan utworzenia jednolitego europejskiego obszaru transportu - dążenie do osiągnięcia konkurencyjnego i zasobooszczędnego systemu transportu; Innowacje na przyszłość: technologia i zachowanie, 2011, Bruksela.
- [10] D. Fino, Sci. Technol. Adv. Mater., 2007, **8**, 93.
- [11] P. Legutko, S. Stelmachowski, M. Trębala, Z. Sojka, A. Kotarba, Top. Catal., 2013, **56**, 489.
- [12] http://www.uj.edu.pl/documents/1587933/6580997/2010_uj_oferta121.pdf [dostęp: 2014-08-22]
- [13] D. Fino, N. Russo, E. Cauda, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today, 2006, **114**, 31.
- [14] P. Doggali, H. Kusaba, S. Rayalu, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, Top. Catal., 2013, **56**, 457.
- [15] J.P.A. Neef, M. Makkee, J.A. Moulijn, Chem. Eng. J., 1996, **64**, 295.
- [16] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, J. Catal., 1998, **179**, 258.
- [17] D. Reichert, H. Bockhorn, S. Kureti, Appl. Catal., B, 2008, **80**, 248.
- [18] Z. Zhang, D. Han, S. Wei, Y. Zhang, J. Catal., 2010, **16**, 276.
- [19] M. Wilk, *Badanie wpływu ozonu na proces spalania gazu*, praca doktorska, AGH, Kraków, 2007.
- [20] C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao, Combust. Sci. Technol., 2012, **184**, 1191.
- [21] K. Leistner, A. Nicolle, P. Da Costa, J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 4642.
- [22] C. Setzer, W. Schutz, F. Schuth, Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, **75**, 2629.
- [23] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, H. He, X. Wang, Energ. Environ. Sci., 2011, **4**, 2959.
- [24] A. Bueno-López, Appl. Catal., B, 2014, **146**, 1.
- [25] J.R. Barnett, S. Miller, E. Pearce, Opt. Laser Technol., 2006, **38**, 445.
- [26] D.M. Stefanescu, Mater. Sci. Eng., A, 2005, **413**, 322.
- [27] <http://history.evonik.com/sites/geschichte/en/chemicals/inventions/goldschmidt/thermit/Pages/default.aspx>. [dostęp: 2014-08-22]
- [28] A.K. Gupta, M. Gupta, Biomaterials, 2005, **26**, 3995.
- [29] H. Dąbkowska-Naskręt, *Natural and synthetic iron oxides as adsorbents of trace elements in soils*. [online], Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, [dostęp: 2014-08-22] Dostępny w Internecie: http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr41/nr41_71.pdf
- [30] N.S. Clarke, P.G. Hall, Langmuir, 1991, **7**, 672.
- [31] A. Rodriguez-Fernandez, J.A. Blanco, S.W. Lovesey, V. Scagnoli, U. Staub, H.C. Walker, D.K. Shukla, J. Stempfer, Phys. Rev. B., 2013, **88**, 437.
- [32] M.H. Khedr, K.S. Abdel Halim, M.I. Nasr, A.M. El-Mansy, Mat. Sci., Eng. A, 2006, **430**, 40.
- [33] T.P. Trainor, A.M. Chaka, P.J. Eng, J.G. Catalano, G.E. Brown, Surf. Sci., 2004, **573**, 204.
- [34] G. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, New York, 1973.
- [35] I.V. Golosovskiy, I. Mirebeau, F. Fauth, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, Solid State Commun., 2007, **141**, 178.
- [36] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, second ed., VCH, New York, 2003.
- [37] A.M. Jubb, H.C. Allen, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010, **10**, 2804.
- [38] http://www.emg.tu-bs.de/forschung/material/maghemite_d.html [dostęp: 2014-08-22]
- [39] P. Gould, Nanotoday, 2006, **1**, 34.
- [40] S. Zhao, H.Y. Wu, L. Song, O. Tegus, S. Asuha, J. Mater. Sci., 2009, **44**, 926.
- [41] <http://www.mt.com.pl/magnetyt>, [dostęp: 2014-08-22]
- [42] E.J.W. Verwey, Nature, 1939, **144**, 327.
- [43] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, C.W. Romeijn, J. Chem. Phys. 1947, **15**, 181.

-
- [44] F.C. Voogt, T. Fujii, P.J.M. Smulders, L. Niesen, M.A. James, T. Hibma, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 11193.
- [45] G.H. Ibach, M. Luth, *Fizyka ciała stałego*, WNT, Warszawa, 1996.
- [46] G.X. Tong, W.H. Wu, J.G. Guan, H.S. Qian, J.H. Yuan, W. Li, *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**, 4320.
- [47] F. Schrettlea, Ch. Kant, P. Lunkenheimer, F. Mayr, J. Deisenhofer, A. Loidl, *Eur. Phys. J. B*, 2012, **85**, 164.
- [48] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej, cz. 2*, PWN, Warszawa, 2005.
- [49] G.P. Huffmanet, *Energy Fuels*, 1993, **7**, 285.
- [50] A. Lewin, G.R. Moore, N.E. Le Brun, *Dalton Trans.*, 2005, 3597.
- [51] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2549.
- [52] F. Marc Michel, *Science*, 2007, **316**, 1726.
- [53] P. Borer, S.J. Hug, B. Sulzberger, S.M. Kraemer, R. Kretzschmar, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 10560.
- [54] P. Keller, *J. Alloys Compd.*, 1970, **113**, 29.
- [55] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1991.
- [56] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 września 2014

