

Jarosław Markowski  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

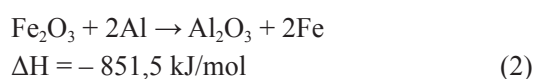
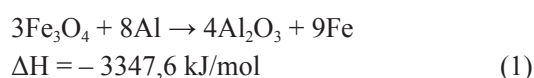
## Dyspersja tlenków żelaza – aktualny stan wiedzy

Tlenki żelaza są bardzo szeroko rozpowszechnione w przyrodzie; najpopularniejszymi z nich są: tlenek żelaza(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), występujący jako główny składnik pospolitej rdzy, oraz ruda żelaza – hematyt. W skorupie ziemskiej występują również dwa inne tlenki żelaza: wustyt – czyli tlenek żelaza na drugim stopniu utlenienia ( $\text{FeO}$ ) oraz magnetyt – mieszanina tlenków żelaza na drugim i trzecim stopniu utlenienia ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  – tlenek żelazawo-żelazowy).

Historia wykorzystywania przez ludzi tlenków żelaza jest równie długa, jak ludzkiej cywilizacji. Już ludzie pierwotni wykorzystywali je jako barwniki, którymi ozdabiali skały i ściany zamieszkiwanych przez siebie jaskiń: kolor żółty dawał monohydrat tlenku żelaza(III), czyli znana i wykorzystywana do dziś ochra żółta ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); natomiast czerwień – czyli ochrę czerwoną uzyskiwano po wyprażeniu żółtego pigmentu {bezwodny tlenek żelaza(III) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ } [1]. Te dwa kolory i ich odcienie pośrednie, wraz z czernią ze spalonego drewna, były przez długi czas jedynymi kolorami dostępnymi ówczesnym artystom.

O wiele krótszą historię mają tlenki żelaza w metalurgii – około 1500 roku p.n.e. rozpoczęła się Era Żelaza, a pierwsze żeliwo uzyskano tysiąc lat wcześniej, około 2500 roku p.n.e. [20].

Pod koniec XIX wieku niemiecki chemik Hans Goldschmidt wynalazł termit, czyli mieszaninę pyłu aluminiowego ze sproszkowanym tlenkiem żelaza, który zrewolucjonizował kolejnictwo. Pierwotnym zastosowaniem termitu było otrzymywanie czystych chemicznie metali bez użycia węgla, ale dzięki wydzielaniu się ogromnej ilości energii, a co za tym idzie wysokiej temperatury towarzyszącej reakcji aluminotermii (schemat 1 i 2), która zachodzi w mieszaninie termitowej – obecnie głównym zastosowaniem termitu jest łączenie szyn tramwajowych i kolejowych.



Temperatura reakcji dochodząca do  $3000^\circ\text{C}$  i czyste żelazo (będące jej produktem) wypełniające połączenie spawanych elementów stalowych umożliwiło zwiększenie szybkości pociągów poruszających się po tak łączonych torach [11].

W chemii przez długie lata tlenki żelaza odgrywały rolę drugoplanową; rozwijano metody otrzymywania i różnorodność odcieni barwników, aż do czasu, gdy zaczęto wykorzystywać ich właściwości katalityczne. Tlenki żelaza są wykorzystywane jako katalizatory w wielu przemysłowych procesach chemicznych, m.in. obok tlenków kobaltu są katalizatorami w syntezie Fischera-Tropscha [18] (metodzie otrzymywania ciekłych paliw węglowodorowych z węgla, z którą ponownie – po kilku dziesięcioleciach od jej pierwszego zastosowania w skali przemysłowej – pokładane są wielkie nadzieje, w związku z kurczącymi się zasobami ropy naftowej na Ziemi).

W dzisiejszych czasach tlenki żelaza znalazły swoje miejsce zarówno w nanotechnologii, jak i przemyśle elektronicznym, w którym są niezastąpionym materiałem magnetycznym. Dobrze rozwinięty jest przemysł nanodatków do paliw; na szeroką skalę prowadzone są również badania nad wykorzystaniem nanocząsteczek tlenków żelaza i ich właściwości magnetycznych w medycynie [9]. Z drugiej strony, wiele osób stosuje biżuterię z magnetytu w celu uregulowania przepływu krwi, gdyż wierzą w to, że jego właściwości magnetyczne mają dobroczynny wpływ na cząsteczki hemoglobiny – zawierające przecież atomy żelaza [22].

Sposób otrzymywania tlenków żelaza jest ściśle związany z metodą dalszego ich wykorzystania. Do otrzymania

nia nanocząsteczkowego tlenku żelaza(III), który będzie wykorzystywany jako pigment, trzeba stosować metody pozwalające na kontrolowanie wielkości otrzymywanych cząsteczek. Jedną z takich metod, opisaną przez Q.-L.Xiea i in., mającą szerokie zastosowanie, jest hydroliza uwodnionego chlorku żelaza(III) ( $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) z wykorzystaniem mocznika, jako związku powodującego wytrącanie cząsteczek tlenku żelaza. Metoda polega na rozpuszczeniu chlorku, podgrzaniu powstałego roztworu i strąceniu tlenków przez wkroplenie roztworu mocznika. Wielkość otrzymanych cząstek i ich polidispersyjność można kontrolować przez zmianę szybkości mieszania oraz szybkość wkraplania mocznika. Dodatkowo, aby rozkład wielkości otrzymanych cząstek był jak najmniejszy, stosuje się membrany z fluorku poliwinylidenu (PVDF) [24].

Odmianą metodę wykorzystuje się przy otrzymywaniu tlenków żelaza służących jako materiał magnetyczny w urządzeniach elektronicznych; dzięki swoim wszechstronnym właściwościom magnetycznym, wysokiej temperaturze Curie oraz odporności mechanicznej i chemicznej – są one powszechnie wykorzystywane w urządzeniach mikrofalowych jako głowice do odczytywania taśm magnetycznych, czy też jako materiał do produkcji anten [5].

Jednym ze związków posiadających takie właściwości jest związek o wzorze sumarycznym  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . Metodę jego otrzymywania przedstawili w swoim opracowaniu K.H. Wua i in. [23]. Wykorzystali oni reakcję azotanów niklu, cynku i żelaza w etanolu, z tetraetoksyilanem (TEOS) i kwasem cytrynowym oraz hydrazyną lub glicyną. Proces polega na rozpuszczeniu azotanów w etanolu, wprowadzeniu wodnego roztworu TEOS i kwasu cytrynowego (hydrazyny lub glicyny) oraz wygrzewaniu pod zmniejszonym ciśnieniem do momentu, gdy następuje samozapłon. W efekcie tego procesu otrzymywany jest proszek o właściwościach magnetycznych, który łatwo można nanosić na elementy urządzeń elektronicznych.

Również K. Park i in. [16] wykorzystali i zaprezentowali metodę samozapłonu do otrzymania związku o wzorze sumarycznym  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , który znalazł zastosowanie jako katoda w ogniach paliwowych. Także tutaj następuje reakcja azotanów prazeodymu, strontu, kobaltu i żelaza z glicyną, i przeprowadzenie produktu takiej reakcji w stan stały poprzez samozapłon. Z otrzymanego proszku, poprzez jego zmieszanie z tuszem (składającym się z celulozy i  $\alpha$ -terpinolu), otrzymano związek, który mógł być łatwo наносzony na powierzchnię stanowiącą elektrodę dodatnią w ogniwie paliwowym.

Wielkim problemem – nierozwiązanym przez długie lata – był odmienny sposób zachowania się cząsteczek

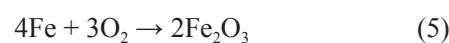
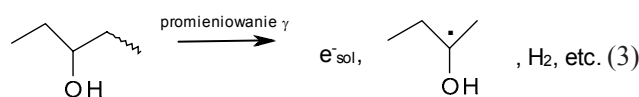
tlenków żelaza w polu magnetycznym w zależności od ich wielkości. Cząsteczki o średnicy kilku nanometrów mają właściwości superparamagnetyczne, natomiast cząsteczki o średnicy rzędu mikrometrów są ferromagnetykami [4].

Metodę pozwalającą uporać się z powyższym problemem zaprezentowali w swojej pracy S. Chaianansutcharit i in. [3]. W temperaturze od 500 do 900°C przeprowadzili oni kalcynację acetyloacetonianu żelaza(III) ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ ), rozpuszczonego w różnych rozpuszczalnikach organicznych – takich jak 1,4-butanodiol czy toluen. W tym przypadku wielkość otrzymywanych cząstek jest kontrolowana przez szybkość ogrzewania oraz temperaturę, w której prowadzona jest kalcynacja.

Inną metodę otrzymywania krystalicznego tlenku żelaza zaproponowali I. Raya i in. [17]. Zamiast wysokiej temperatury wykorzystali oni ultradźwięki, a właściwie efekt kawitacji – występujący w cieczach poddanych działaniu ultradźwięków. Polega on na tworzeniu się bąbli gazu, a następnie ich zapadaniu, któremu towarzyszy miejscowy wzrost temperatury (nawet do 5000°C) i ciśnienia (do 1800 kPa). W swoim eksperymencie I. Raya i in. poddali sonifikacji roztwór azotanu żelaza(III)  $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}\}$ , a następnie – za pomocą hydrazyny – wytrącili z niego powstały tlenek. Cały proces prowadzony był w temperaturze 70°C (tradycyjne metody wyrażania i kalcynacji wymagają temperatur od 400 do około 1000°C) i trwał 5 godzin. Po wysuszeniu otrzymano nanokrystalły tlenku żelaza(III), o średnicy cząstek 12 nm.

Również J. Du i H. Liu w swoim eksperymencie posłużyli się metodą niewymagającą wysokiej temperatury [6]. W przeprowadzonym doświadczeniu poddali oni (w temperaturze pokojowej) napromieniowaniu promieniami  $\gamma$  roztwór ferrocenu w 2-propanolu i etylenodiaminie. W wyniku tego otrzymali czarny proszek (metaliczne żelazo), który po wysuszeniu i przemyciu bezwodnym alkoholem, na powietrzu zmienił kolor na brązowy – utlenił się do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Mechanizm reakcji został przedstawiony na poniższym schemacie:



Do metod wysokotemperaturowych, umożliwiających kontrolowanie wielkości otrzymywanych cząstek, należy również proces termicznego rozkładu ferrocenu. Ferrocen jest rozpuszczany w glikolu polietylenowym i podgrzewany do temperatury 450°C, czego efektem jest otrzymanie

nanokryształów tlenku żelaza(III); jak wykazały badania prowadzone przez B. Honga, C. Qianwanga i S. Tao [10], obecność glikolu umożliwia otrzymanie kryształów tlenku żelaza(III) o mniejszej średnicy i z większą wydajnością niż w czasie prażenia samego ferrocenu.

Inaczej otrzymuje się tlenki żelaza wykorzystywane w medycynie, gdzie potrzebna jest wysoka czystość substancji, a szczególnie brak zanieczyszczeń jonami innych metali.

W medycynie wykorzystywane są superparamagnetyczne właściwości tlenków żelaza. Często związki takie są stosowane jako kontrast w trakcie obrazowania rezonansu magnetycznego (MRI – *Magnetic Resonance Imaging*). Ponieważ dużym problemem dla stosowanych standardowo związków kontrastujących było pokonanie bariery: krew-mózg, poszukiwano nowych substancji mogących tego dokonać. Jedną z nich jest tlenek żelazowo-żelazawy. Otrzymuje się go w procesie (opisanym przez D.K. Kim i in. [12]) wytrącania cząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i tworzenia dyspersji w eterze polietoksyetylenooleilowym.

Olbrzymią rolę w dziedzinie katalizy odgrywają tlenki żelaza. Są one stosowane w licznych wielkotonazowych procesach chemicznych, a wykorzystanie tlenków żelaza jako katalizatorów szacuje się na tysiące ton rocznie.

Katalizatory charakteryzujące się wysoką selektywnością i zawierające tlenki żelaza wykorzystywane są w reakcji konwersji gazu wodnego (WGSR – *Water Gas Shift Reaction*), której produktem jest wodór:

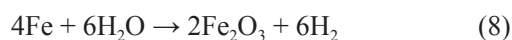
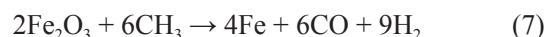


Czysty wodór jest uznawany za potencjalne paliwo przyszłości, mogące być wykorzystywane w pojazdach napędzanych ogniwami paliwowymi PEM (*Proton Exchange Membrane fuel cell*). Jednak w znacznym stopniu są one podatne na zatrucie tlenkiem węgla, będącego składnikiem gazu wodnego, dlatego też wciąż poszukuje się coraz bardziej wydajnych katalizatorów tego procesu, aby jego efektem był wodór jak najwyższej czystości [13].

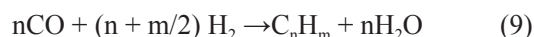
Inną metodą zapobiegającą zatruciu katalizatorów platynowych stosowanych w ogniwach paliwowych jest łączenie ich z katalizatorami utleniania tlenku węgla – do nieszkodliwego dla platyny dwutlenku węgla. Metodę taką przedstawili Q. Fu i in. [8]. Polega ona na tworzeniu na powierzchni platynowego katalizatora „wysp” tlenków żelaza, które utleniają CO do CO<sub>2</sub> – zabezpieczając powierzchnię przed zatruciem.

Katalizator tego samego typu jak w procesie WGSR wykorzystuje się zarówno w procesie otrzymywania gazu syntezowego, jak i alkoholi z niego powstających. Mecha-

nizm otrzymywania gazu syntezowego poprzez reforming metanu zaprezentowano na schematach 7÷8 za [2]:



X. Zhang i in. wykazali [26], że sam tlenek żelaza katalizuje reakcje głównie w kierunku syntezy Fischera-Tropscha:



dlatego w procesie otrzymywania alkoholi stosowany jest dodatkowo tlenek glinu(III) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Reakcje otrzymywania alkoholi z gazu syntezowego przedstawiono na schematach 10÷12:



W tabelicy 1 przedstawiono selektywność reakcji konwersji gazu syntezowego w zależności od zastosowanego katalizatora. Na uwagę zasługuje znaczne zwiększenie ilości powstających produktów utlenienia przy zastosowaniu tlenku glinu, jako nośnika tlenku żelaza(III).

Tablica 1. Produkty konwersji gazu syntezowego w zależności od zastosowanego katalizatora i rozpuszczalnika

Katalizator	Rozpuszczalnik	Stosunek produktów utlenionych do węglowodorów [% (m/m)]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG-400	-*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG-400	6/94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG-400	95/5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ciekłe węglowodory parafinowe	31/69

\* Reakcja nie zachodzi w przypadku użycia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dystrybucję alkoholi i węglowodorów otrzymanych w wspomnianym procesie konwersji, na mieszaninie tlenków glinu i żelaza(III), pokazano w tabelicy 2.

Tablica 2. Rozkład produktów konwersji gazu syntezowego, uzyskanych na mieszaninie tlenków żelaza(III) i glinu

Produkt*	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
Alkohole	55,7	24,6	8,10	11,6
Węglowodory	42,1	19,7	13,5	14,7

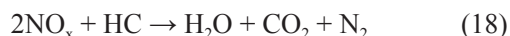
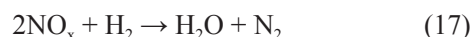
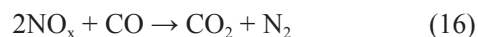
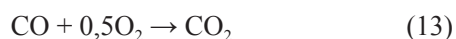
\* W procentach masowych

Tlenki żelaza wykorzystywane są również jako katalizatory redukcji tlenków azotu  $\text{NO}_x$  z gazów wylotowych, powstających w czasie spalania paliw węglowodorowych.

Tlenki azotu są jednymi z najgroźniejszych substancji zanieczyszczających atmosferę, przyczyniającymi się w głównej mierze do powstawania smogu. Spośród sześciu związków tego typu istotne znaczenie mają dwa: tlenek azotu(II) i tlenek azotu(IV). Źródłem ich emisji są wysokotemperaturowe procesy spalania z dostępem powietrza.

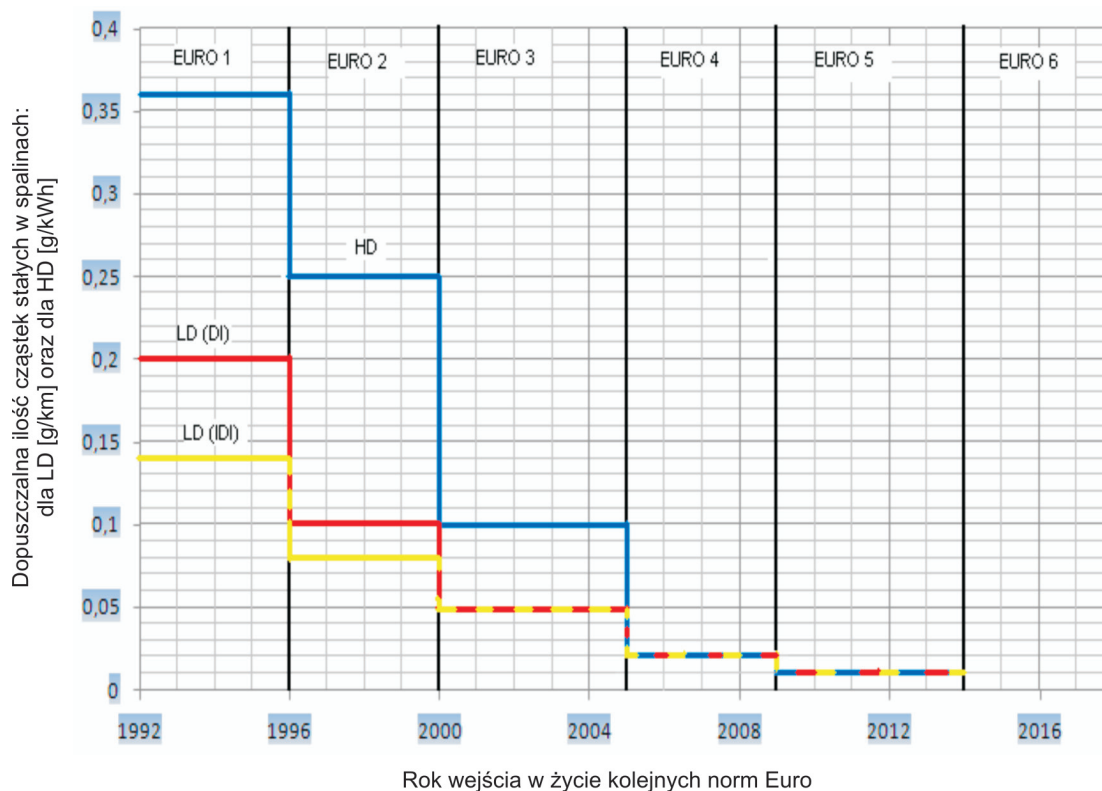
Ponieważ nawet krótka ekspozycja na stężenie  $\text{NO}_2$  powyżej  $94 \text{ mg/m}^3$  (przy NDS wynoszącym  $5 \text{ mg/m}^3$ ) może spowodować obrzęk płuc i zgon (a nawet jeśli osoba narażona na taką ekspozycję przeżyje, może rozwinąć się u niej rozedma płuc), zatem niezwykle ważne jest opracowanie skutecznej metody neutralizacji tlenków azotu.

Jedną z takich metod jest proces NSCR (*Non-Selective Catalytic Reduction*) – nie selektywna redukcja katalityczna  $\text{NO}_x$ , przedstawiona w pracach [7 i 21]. Proces taki przebiega w kilku etapach i został przedstawiony na schematach 13÷18.



Także w przemyśle paliwowym związki zawierające tlenki żelaza znajdują coraz szersze zastosowanie; wykorzystywane są jako katalizatory utleniania sadzy (FBC – *Fuel Born Catalyst*) w filtrach cząstek stałych (DPF – *Diesel Particulate Filter*), montowanych w samochodach z silnikami z zapłonem samoczynnym. Filtry mają za zadanie zmniejszenie ilości cząstek stałych w spalinach, które jest wymuszane na producentach takich pojazdów przez wprowadzanie coraz to bardziej rygorystycznych norm emisji spalin w samochodach sprzedawanych na terenie Unii Europejskiej. Począwszy od roku 1993, kiedy to zaczęła obowiązywać norma Euro I, do dzisiaj, gdy obowiązuje norma Euro V, dopuszczalna ilość cząstek stałych w spalinach zmniejszyła się z 0,36 do 0,01 g/km, a norma Euro VI, która ma obowiązywać od 2014 roku, prawdopodobnie dodatkowo – oprócz masowej zawartości cząstek stałych w spalinach – wprowadzi normę określającą ich dystrybucję.

Ze względu na to, że filtry znajdujące się w układzie wydechowym silnika zatrzymują cząstki stałe i z czasem ulegają one tzw. zablokowaniu – co wiąże się z dużym wzrostem oporów przepływu gazów wylotowych w ukła-



Rys. 1. Rok wejścia w życie poszczególnych norm Euro i dopuszczalna emisja cząstek stałych w silnikach z zapłonem samoczynnym typu HD oraz LD (rodzaj zasilania: IDI oraz DI)

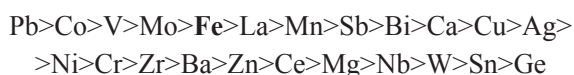


dzie filtra i zaburzeniami w pracy silnika – konieczne jest wprowadzenie metod ich efektywnej regeneracji.

Ponieważ stosowanie aktywnie regenerowanych filtrów DPF pociąga za sobą wzrost kosztów produkcji i komplikacji, a co za tym idzie – potencjalnej usterkowości samochodów, dąży się do stosowania filtrów regenerowanych pasywnie.

Celem wprowadzenia do paliwa związków żelaza jest obniżenie temperatury, w której następowaloby wypalenie osadzającej się sadzy – do wielkości osiągananej w trakcie normalnej pracy silnika.

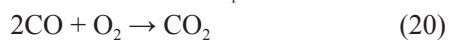
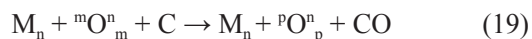
Jednym z najefektywniejszych katalizatorów w procesie utleniania sadzy jest  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . W czasie badań nad aktywnością katalityczną tlenków metali, J.P.A. Neeft, M. Makkee i J.A. Moulijn wyznaczyli szereg ich aktywności. W szeregu tym (rysunek 2) tlenek żelaza(III) został umieszczony na piątym miejscu [15].



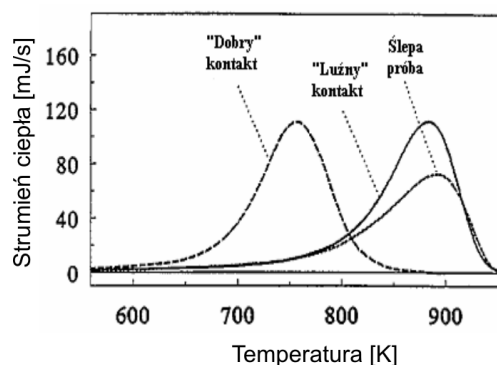
Rys. 2. Szereg aktywności katalitycznej tlenków metali, w procesie utleniania sadzy

Z badań Neefta i in. wynika również, że skuteczność katalityczna tlenków żelaza w dużym stopniu zależy od tego, w jaki sposób następuje kontakt katalizatora z utlenianą sadzą. Gdy katalizator ma z nią „dobry” kontakt, wówczas jego skuteczność jest bardzo wysoka, podczas gdy przy tzw. „luźnym” kontakcie jest on całkowicie nieskuteczny. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 3.

Mechanizm działania metali grup przejściowych wciąż nie został dokładnie poznany, ale uważa się, że metale te katalizują proces wypalania sadzy w filtrze w następujący sposób [25]:



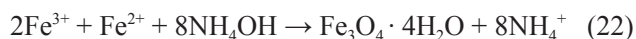
Ponieważ budowa i rozwiązania techniczne nowoczesnych silników stawiają bardzo wysokie wymagania



Rys. 3. Zależność skuteczności katalizatora w procesie utleniania sadzy, od rodzaju kontaktu z nią

stosowanym do nich paliwom, a dodatki FBC muszą być stabilne i dobrze rozpuszczalne w paliwie, zatem już na etapie otrzymywania takich związków stosuje się metody wiązania tlenków żelaza z organicznymi rozpuszczalnikami aromatycznymi lub alifatycznymi [19].

Jedną z metod (opisaną w patencie [14]) otrzymywania tego typu organorozpuszczalnych związków zawierających tlenki żelaza jest reakcja nieorganicznych soli żelaza z wodnym roztworem wodorotlenków, a następnie utlenienie otrzymanej mieszaniny tlenków i wodorotlenków żelaza nadtlenkiem wodoru oraz utworzenie dyspersji produktów w kwasie organicznym.



Jak wynika z przedstawionych przykładów, tlenki żelaza wciąż odgrywają – i najprawdopodobniej nadal będą odgrywać – znaczącą rolę w przemyśle chemicznym.

W związku z naciskami na rozwój czystych technologii, takich jak produkcja wodoru, a także wraz z rosnącymi cenami metali szlachetnych, katalizatory na bazie żelaza będą stosowane w coraz szerszym zakresie. To samo można powiedzieć o chemii dodatków FBC, czy zastosowaniach biomedycznych, w których tlenki żelaza są wykorzystywane coraz chętniej. Rozwój nanotechnologii przyniósł wiele nowych zastosowań dotychczas znanych surowców, zatem i przed tlenkami żelaza świat stoi otworem.

Artykuł nadesłano do Redakcji 15.11.2010 r. Przyjęto do druku 1.02.2011 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Barnett J.R., Miller S., Pearce E.: *Colour and art: A brief history of pigments*. Optics and Laser Technology, vol. 38, 445–453, 2006.
- [2] Chaa K.-S., Kim H.-S., Yoo B.-K., Lee Y.-S., Kang K.-S., Park C.-S., Kim Y.-H.: *Reaction characteristics of two-step methane reforming over a Cu-ferrite/Ce-ZrO<sub>2</sub> medium*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, 1801–1808, 2009.
- [3] Chaianansutcharit S., Mekasuwandumrong O., Praserttham P.: *Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in different*

- reaction media*. *Ceramics International*, vol. 33, 697–699, 2007.
- [4] Chatterjee J., Haik Y., Chen C.J.: *Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 257, 113–118, 2003.
- [5] da Silva J.B., Mohallem N.D.S.: *Preparation of composites of nickel ferrites dispersed in silica matrix*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 226–230, 1393–1396, 2001.
- [6] Du J., Liu H.: *Preparation of superparamagnetic  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  nanoparticles in nonaqueous medium by  $\gamma$ -irradiation*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, 263–266, 2006.
- [7] Fritz A., Pitchon V.: *The current state of research on automotive lean  $NO_x$  catalysis*. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 13, 1–25, 1997.
- [8] Fu Q., Li W.-X., Yao Y., Liu H., Su H.-Y., Ma D., Gu X.-K., Chen L., Wang Z., Zhang H., Wang B., Bao X.: *Interface-Confined Ferrous Centers for Catalytic Oxidation*. *Science*, vol. 328, 1141–1144, 2010.
- [9] Gupta A.K., Gupta M.: *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. *Biomaterials*, vol. 26, 3995–4021, 2005.
- [10] Hong B., Qianwang C., Tao S.: *Preparation of ferromagnetic  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  nanocrystallites by oxidative*. *Solid State Communications*, vol. 141, 573–576, 2007.
- [11] <http://history.evonik.com/sites/geschichte/en/chemicals/inventions/goldschmidt/thermit/Pages/default.aspx>.
- [12] Kim D.K., Zhang Y., Voit W., Rao K.V., Kehr J., Bjelke B., Muhammed M.: *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bio-medical applications*. *Scripta mater.*, vol. 44, 1713–1717, 2001.
- [13] Lee J.Y., Lee D.-W., Lee K.-Y., Wang Y.: *Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas shift reaction of fuel processor using LPG*. *Catalysis Today*, vol. 146, 260–26, 42009.
- [14] Łukasik Z., Stanik W., Drag P., Kurska R., Ziemiański L., Bernat M., Borowik K.: *Sposób wytwarzania kompleksowych organorozpuszczalnych soli żelaza trójwartościowego*. PL198569 Polska, 06 30, 2008.
- [15] Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A.: *Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot*. *The Chemical Engineering Journal*, vol. 64, 295–302, 1996.
- [16] Park K., Lee C., Bae J., Yoo Y.: *Fabrication of multi-layered solid oxide fuel cells using*. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 6861–6868, 2009.
- [17] Raya I., Chakraborty S., Chowdhury A., Majumdera S., Prakash A., Pyare R., Sena A.: *Room temperature synthesis of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  by sonochemical route and its response towards butane*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 130, 882–888, 2008.
- [18] Schulz H.: *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*. *Applied Catalysis A: General*, vol. 186, 3–12, 1999.
- [19] Song J., Wang J., Boehman A.L.: *The role of fuel-borne catalyst in diesel particulate*. *Combustion and Flame*, vol. 146, 73–84, 2006.
- [20] Stefanescu D.M.: *Solidification and modeling of iron – A short history of the defining moments*. *Materials Science and Engineering A* 413–414, 322–333, 2005.
- [21] Tran K.-Q., Kilpinen P., Kumar N.: *In-situ catalytic abatement of  $NO_x$  during fluidized bed combustion – A literature study*. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 78, 129–138, 2008.
- [22] Wanjek C.: *Bad medicine: misconceptions and misuses revealed, from distance healing to vitamin O*, John Wiley and Sons, Inc., 2003. ISBN 0-471-43499-X.
- [23] Wua K.H., Tinga T.H., Li M.C., Ho W.D.: *Sol-gel auto-combustion synthesis of  $SiO_2$ -doped NiZn ferrite*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 298, 25–32, 2006.
- [24] Xie Q.-L., Liua J., Xua X.-X., Hana G.-B., Xiaa H.-P., He X.-M.: *Size separation of  $Fe_2O_3$  nanoparticles via membrane processing*. *Separation and Purification Technology*, vol. 66, 148–152, 2009.
- [25] Żak G., Wojtasik M.: *Nanodispersje metaloorganiczne FBC (Fuel Borne Catalyst) jako efektywne katalizatory utleniania sadzy na filtrach gazów spalinowych*. *Nafta-Gaz*, vol. 10, 797–804, 2009.
- [26] Zhang X., Li Z., Guo Q., Zheng H., Xie K.: *Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over catalyst  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  in slurry reactor*. *Fuel Processing Technology*, 2009.



Mgr inż. Jarosław MARKOWSKI – ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, obecnie pracuje w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.