

# Przykłady otrzymywania nanocząstek z wykorzystaniem mikrofalowej solwotermalnej syntezy MSS

MGR INŻ. JACEK WOJNAROWICZ<sup>1</sup>, DR INŻ. TADEUSZ CHUDOBA<sup>1</sup>,  
DR INŻ. DARIUSZ SMOLEŃ<sup>1</sup>, PROF. DR HAB. WITOLD ŁOJKOWSKI<sup>2</sup>,  
DR INŻ. ANDRZEJ MAJCHER<sup>3</sup>, PROF. DR INŻ. ADAM MAZURKIEWICZ<sup>3</sup>

1. INSTYTUT WYSOKICH CIŚNIEŃ PAN, WARSZAWA

2. BIAŁOSTOCKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY, WYDZIAŁ ZARZĄDZANIA, BIAŁYSTOK

3. INSTYTUT TECHNOLOGII EKSPLOATACJI – PIB, RADOM

**Właściwości materiałów rozdrobnionych, w postaci nanocząstek (NC), silnie zależą od ich rozmiaru. Cecha ta uwidoczni się przy rozmiarach cząstek mniejszych od pewnej wartości krytycznej, zależnej od tego jaka właściwość nas interesuje (np. wytrzymałość mechaniczna, działanie antybakteryjne, katalityczne, oddziaływanie ze światłem), i wynoszącej zwykle poniżej 100 nm (Roco, Mirkin, Hersam, 2013). Obecnie istnieje dobrze rozwinięty rynek NC, w szczególności rynek tlenków metali (Future Markets Inc., 2014).**

Spośród wielu metod otrzymywania NC najbardziej rozpowszechnione są techniki z wykorzystaniem wytrącania-kalcynacji lub metoda zol-żel. Umożliwiają one niskokosztową produkcję nanocząstek stopowych lub stechiometrycznych. Najczęściej jednak prowadzą do uzyskiwania materiałów częściowo spieczonych lub silnie zaglomerowanych, podczas gdy podstawowym wymaganiem dla NC, szczególnie w odniesieniu do nanocząstek tlenków, jest ich pełna krystalizacja, wąski rozkład wielkości cząstek oraz jak najniższa aglomeracja.

Jeżeli temperatura obróbki jest zbyt niska, część materiału pozostaje w formie amorficznej wodorotlenku. Charakter warstwy powierzchniowej niekompletnie wykrystalizowanych nanocząstek, skutkuje obniżeniem gęstości proszku i pogorszeniem właściwości, takich jak np. właściwości optyczne (Opalińska i in., 2014). Następująca po syntezie dalsza obróbka termiczna może poprawić stopień krystalizacji, dając w efekcie gęstość zbliżoną do maksymalnej, możliwą do osiągnięcia dla danej fazy krystalicznej, najczęściej powodując równocześnie niekorzystny rozrost lub aglomerację ziarna. Przykładowo temperatura kalcynacji dla granatu itrowo-glinowego,  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), wynosi ponad 1000°C (Chudoba i in., 2008), dla  $ZrO_2$  – ok. 500°C, dla ZnO – ok. 200°C.

Wiele tlenków metali można otrzymać konkurencyjną metodą, w jednoetapowym procesie solwotermalnym przeprowadzonym w temperaturze znacznie niższej niż kalcynacja (Xinlong, Michael, Komarneni, Brownson, Zi-Feng, 2014; Cabanas i in., 2007; Horikoshi, Serperone, 2013). W procesach syntezy solwo- lub hydrotermalnej można uzyskiwać niezagregowane nanocząstki przy zredukowanej o ok. 50% temperaturze (mierzonej w °C) w stosunku do procesu kalcynacji, jak np. dla  $ZrO_2$  (Opalińska, 2006) lub  $TiO_2$  (Leonelli, Łojkowski, 2008). Potrzebnej podwyższonej temperaturze cieczy odpowiada równowagowe wysokie ciśnienie tak jak to

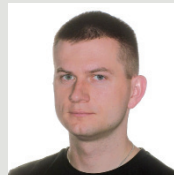
## SŁOWA KLUCZOWE

nanocząstki, synteza hydrotermalna, synteza solwotermalna, reaktor mikrofalowy

## KEYWORDS

nanoparticles, hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis, microwave reactor

## Jacek Wojnarowicz



Doktorant w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN. Absolwent Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Zajmuje się charakteryzacją nanomateriałów metodami

DLS, NTA, LDE, SMLS. Rozwija i bada metodę mikrofalowej syntezy solwotermalnej. Zajmuje się syntezą nano ZnO o kontrolowanej wielkości cząstek. Zajmował się badaniami rozpuszczalności i stabilności nano ZnO w środowisku wodnym oraz zagadnieniem transformacji środowiskowej nano ZnO w przyrodzie.

[jacek.wojnarowicz@tlen.pl](mailto:jacek.wojnarowicz@tlen.pl)

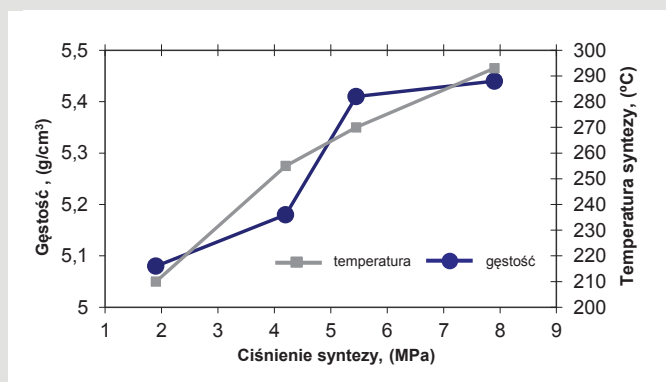
## STRESZCZENIE

Proces mikrofalowej syntezy solwotermalnej (Microwave Solvothermal Synthesis, MSS) jest przykładem zastosowania wspomagającego reakcje chemiczne promieniowania mikrofalowego. Grzanie mikrofalowe umożliwia precyzyjne programowanie czasu syntezy. Dzięki temu możliwe jest uzyskiwanie cząstek charakteryzujących się wąskim rozkładem wielkości oraz wysokim stopniem krystaliczności (tzn. niskim udziałem faz amorficznych). Dodatkową zaletą procesu jest znacznie niższa temperatura w porównaniu z technologiami: plazmowymi, zol żel, syntezy z fazy gazowej. W artykule przedstawiono nowe reaktory do realizacji procesów MSS. Podano przykłady syntez hydroksyapatytu, tlenku cynku i tlenku cynku. Wykazano możliwość sterowania właściwościami uzyskiwanych materiałów. Reaktory typu MSS-1 i MSS-2 stwarzają możliwość przemysłowej produkcji nanocząstek.

## SUMMARY

### Examples of the Nanoparticles Produced by Microwave Solvothermal Synthesis (MSS) Route

Microwave solvothermal synthesis (MSS) is an example of microwave assisted wet chemical synthesis process. Microwave heating enables a precise control of the reaction time, fast heating and reducing the thermal gradients. This results in a better crystallinity of the nanoparticles comparing to the precipitation process, and a narrow size distribution. An additional advantage is a reduced synthesis temperature, since no calcination is need. In the paper we presented two new reactors used for the MSS process. We have shown their applications in the synthesis of nano-hydroxyapatite, ZnO and  $ZrO_2$ , as well as the enhanced control of their properties possible due to the use of microwaves. The MSS-1 and MSS-2 reactors enable industrial scale production of nanoparticles.



Rys. 1. Wpływ ciśnienia na gęstość nanocząstek cyrkonu, otrzymanych w procesie syntezy hydrotermalnej (Opalińska i in., 2006). Przy ciśnieniu ok. 5,5 MPa, odpowiadającym temperaturze 270°C, następuje prawie całkowita dehydratacja i krystalizacja cząstek, a warstwa shydratyzowana pozostaje jedynie na powierzchni (Opalińska i in., 2014).

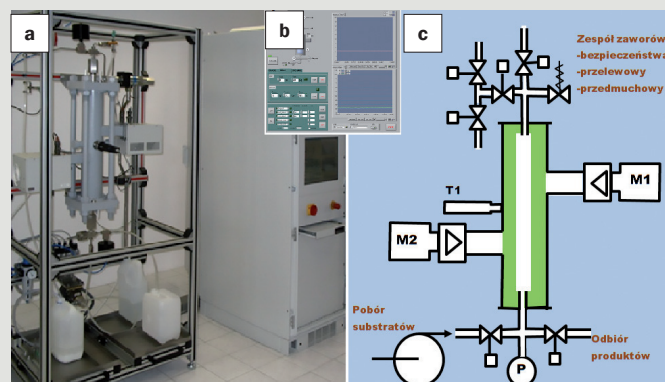
przedstawia rysunek 1, ilustrujący wpływ temperatury i ciśnienia na stopień krystalizacji nanocząstek  $ZrO_2$  (Opalińska, 2006).

### Zalety technologii MSS

Główne problemy technologii NC to: kontrolowanie stechiometrii, składu chemicznego i fazowego, gradientów składu chemicznego w nanoskali, rozkładu wielkości ziaren, kształtu, oraz składu chemicznego i grubości warstwy powierzchniowej. Odpowiedniej jakości NC można uzyskać jedynie w precyzyjnie kontrolowanych procesach syntezy, tzn. w takich przypadkach, gdzie znana jest korelacja pomiędzy parametrami procesu a właściwościami uzyskiwanego produktu, a służący do syntezy reaktor chemiczny umożliwia pełną kontrolę warunków procesu i utrzymuje ich optymalne wartości. Ważną grupę takich reaktorów stanowią reaktory mikrofalowe, w których przeprowadzane są procesy syntezy solwotermalnej (Microwave Solvothermal Synthesis, MSS). Ich główną zaletą jest możliwość szybkiego nagrzewania wielu rodzajów cieczy z precyzyjną kontrolą czasu reakcji (Leonelli, Łojkowski, 2008). Mikrofalowa synteza hydrotermalna jest szczególnym przypadkiem, gdy środowiskiem reakcji jest woda. Warto zaznaczyć, że wysoka aktywność chemiczna wody w wysokich temperaturach, wyjątkowo duża pojemność cieplna oraz brak zagrożeń dla środowiska związanych z jej zastosowaniem uzasadniają szerokie stosowanie procesów hydrotermalnych. W niektórych jednak przypadkach środowisko wodne może sprzyjać szybkiej aglomeracji produktów reakcji, co jest związane z wysoką energią powierzchniową nanocząstek (Finnegan, Zhang, Banfield, 2007). Dobór odpowiedniego środowiska reakcji może być dość trudny, ponieważ o jego przydatności decydują zarówno stałe rozpuszczalności substratów i produktów, jak i właściwości elektryczne rozpuszczalnika (stała dielektryczna, przewodność, tangens kąta stratności dielektrycznej) (von Hippel, 1954).

Oprócz stopnia krystalizacji, o jakości nanocząstek decyduje także możliwość uzyskiwania określonej wielkości ziaren z wąskim rozkładem wielkości. Parametry takie mogą być uzyskane, jeżeli reagenty są nagrzewane równomiernie, z dużą szybkością, a natychmiast po zakończeniu procesu grzanie jest wstrzymywane, w celu uniknięcia efektu rozrostu ziaren (Leonelli, Łojkowski, 2008).

Konwencjonalne nagrzewanie nieuchronnie prowadzi do sytuacji, w której gorący element grzejny styka się z zimną cieczą, co powoduje występowanie niekorzystnego, wysokiego gradientu temperatury i zróżnicowanie warunków reakcji, powodujące zróżnicowanie produktów w różnych przestrzeniach reaktora. Przy powolnym nagrzewaniu zachodzi częste zjawisko niejednoczesnego krystalizowania produktów, a dodatkowo niewielka liczba zarodków krystalizacji prowadzi do otrzymania materiału grubokrystalicznego. Zatem jak



Rys. 2. Widok reaktora MSS-1: a) z panelem sterującym, b), c) schemat konstrukcji (M1 i M2 – głowice mikrofalowe, T1 – pirometr, P – manometr sterujący).

uzyskać szybkie i równomierne grzanie roztworu reagentów?

Umożliwia to zastosowanie promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofalowym (von Hippel, 1954), które wnika w całą objętość cieczy i w ten sposób zapewnia równomierne nagrzewanie reagentów. Uzyskiwane szybkości narostu temperatury w całej objętości reaktora mogą osiągać nawet 100°C/min. Dodatkowo, w procesach wykorzystujących mikrofały szybkością i czasem nagrzewania można precyzyjnie sterować.

Tematyka ta jest dokładnie opisana w publikacji Opalińskiej i in. (2006) oraz monografii Leonelli i Łojkowskiego (2008). W wielu przypadkach trudno jest porównywać wyniki syntez uzyskiwane przez różne grupy badawcze, gdyż przebieg procesu grzania zależy od konstrukcji reaktorów mikrofalowych, a w dziedzinie tej obserwuje się szybki nieustanny postęp.

Przedstawione zalety procesu MSS zwane są mikrofalowym efektem termicznym (Jacob, Chia, Boey, 1995; Loupy, 2002), ponieważ skutkują one możliwością zadawania przebiegu temperatury niemożliwą do uzyskania innymi metodami grzania.

Poniżej zaprezentowano przykłady reaktorów mikrofalowych używanych do syntez nanocząstek oraz przykłady produktów otrzymanych w procesach MSS.

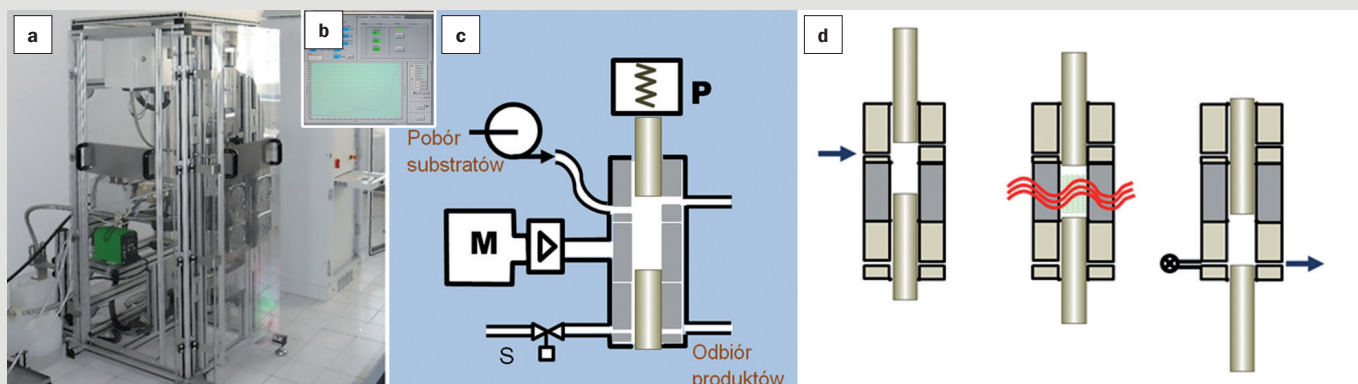
### Nowe reaktory do mikrofalowej solwotermalnej syntezy nanocząstek rozwijane w IWC PAN i ITE-PIB

Reaktor MSS-1 jest reaktorem typu „stop-flow” z automatycznym sterowaniem przebiegu procesu, teflonową komorą procesową o objętości 250 ml, maksymalnym ciśnieniem pracy do 6 MPa i temperaturą do 270°C (rys. 2) ([www.labnano.pl/reaktory](http://www.labnano.pl/reaktory)). Konstrukcyjnie jest przystosowany również do pracy w trybie przepływowym. Część armatury wykonano ze stali S316.

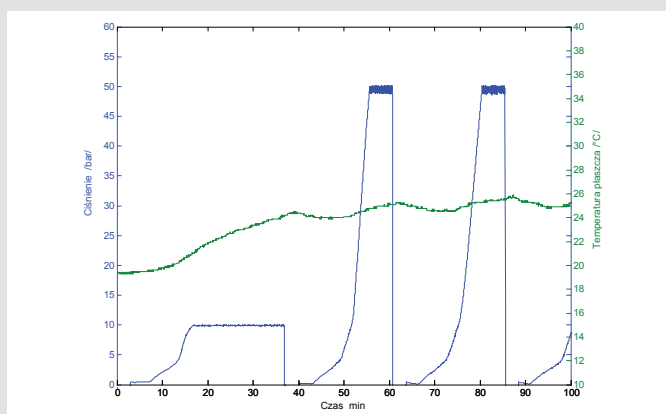
Komorą procesową reaktora ma postać rury o średnicy 3 cm wykonanej z teflonu. Energia mikrofalowa emitowana z dwóch magnetronów o mocy 1 kW każdy, doprowadzana jest dwoma falowodami zabezpieczonymi cyrkulatorami, zapobiegającymi uszkodzeniu magnetronów przez promieniowanie odbite. Temperatura komory mierzona jest pirometrem Raytek Thermalert TX. Zastosowanie dwóch magnetronów zapewnia równomierny rozkład pola elektromagnetycznego na długości reaktora. Reaktor może pracować także z jednym magnetronem, uzyskując wtedy dodatkowe efekty gradientu temperatury w komorze.

Zaawansowany system sterowania reaktorem zapewnia precyzyjną regulację temperatury ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) i ciśnienia ( $\pm 0,05\text{MPa}$ ) oraz pomiar odbitej mocy mikrofalowej.

Bezpośrednio po zakończonym procesie syntezy produkty są wdmuchiwane z wnętrza reaktora, co prowadzi do ich błyskawicznego



Rys. 3. Widok reaktora MSS-2: a) z panelem sterowniczym, b) c) schemat budowy (M – magnetron, S – zawór przedmuchowy, P – przetwornik pomiaru ciśnienia sterujący procesem), d) schemat kolejnych faz pracy reaktora: napełnianie, nagrzewanie mikrofalami, opróżnianie



Rys. 4. Przykładowy przebieg ciśnienia i średniej temperatury płaszcza komory rejestrowane podczas eksploatacji MSS-2; reakcja w środowisku wodnym, 350 ml

studzenia oraz rozbijania aglomeratów.

Reaktor MSS-2 (rys. 3) ([www.labnano.pl:reaktory](http://www.labnano.pl:reaktory); Majcher, Wiejak, Przybylski, Chudoba, Wojnarowicz, 2013) jest reaktorem wsadowym. Maksymalna temperatura reakcji wynosi 270 °C, a autogenicznie generowane ciśnienie w procesach hydrotermalnych do 6 MPa. Przy zastosowaniu odpowiedniej pompy dozującej, zewnętrznego zbiornika sprężonego gazu lub przy użyciu niektórych rozpuszczalników organicznych istnieje możliwość pracy przy ciśnieniu do 10 MPa. Pojemność komory procesowej to 410 ml.

W reaktorze zastosowano niespotykaną w innych rozwiązaniach konstrukcję komory procesowej (rys. 3c). Jest ona zamknięta z obu stron ruchomymi nurnikami, które w poszczególnych fazach procesu pozycjonują wsad na poziomie: otworów załadunkowych, falowodu doprowadzającego mikrofałę i otworów rozładunku komory.

Wszystkie elementy mające kontakt z substratami i produktem wykonane są z materiałów odpornych chemicznie – PTFE (przewody połączeniowe, głowica pompy dozującej, środkowa część komory procesowej, uszczelnienia posuwisto-zwrotne) oraz ceramiki  $Al_2O_3$  (nurniki, część górna i dolna komory procesowej). Reaktor jest chłodzony wymuszonym przepływem powietrza. Również w tym modelu stosuje się opróżnianie komory reaktora natychmiast po zakończeniu nagrzewania, co prowadzi do gwałtownego zamrożenia reakcji. Przykładowe wykresy zmian temperatury w realizowanych procesach (rys. 4) świadczą o bardzo szybkim nagrzewaniu zawartości reaktora.

Urządzenie radykalnie przyspiesza przeprowadzanie procesu i umożliwia otrzymywanie ok. 200 g NC dziennie, co przy dużej aktywności nanocząstek jest produkcją w skali przemysłowej.

Przy użyciu opisanych urządzeń dokonano powiększenia skali procesów opracowanych uprzednio przy wykorzystaniu laboratoryjnej wersji reaktora MSS o pojemności pojemnika 100 ml ([www.ertec.pl/pl/oferta/mineralizatory](http://www.ertec.pl/pl/oferta/mineralizatory)), którego parametry dopuszczalnych ciśnień i temperatury pokrywają się z możliwościami MSS-1 oraz MSS-2. Przeniesienie doświadczeń na eksploatację większych, zautomatyzowanych reaktorów nie napotkało zasadniczych problemów. Należy jednak pamiętać, że o ile reaktor laboratoryjny może produkować próbki w objętościach 10-80 ml, to napełnienie reaktorów automatycznych nie powinno być niższe niż 60% (czyli MSS-1 minimum 140 ml, a MSS-2 minimum 250 ml) i nie większe niż 80% (czyli odpowiednio 180 i 340 ml).

Przykłady procesów solwotermalnej syntezy nanocząstek

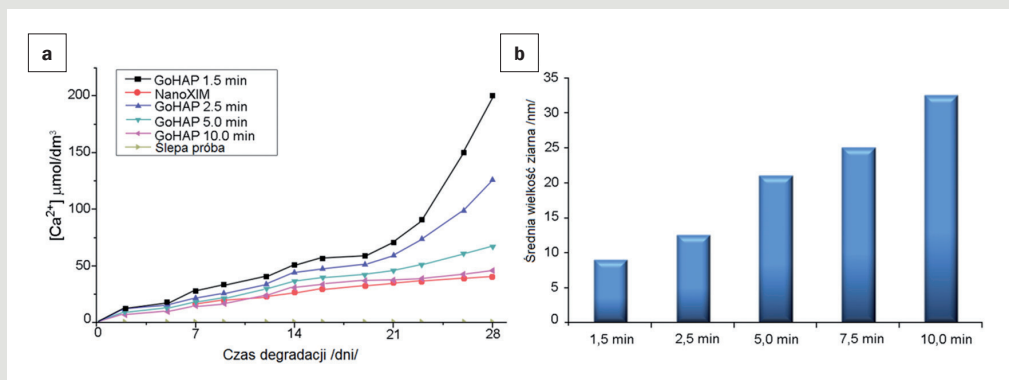
#### Synteza nanohydroksyapatytu

Nanocząstki hydroksyapatytu (HAp) znajdują szerokie zastosowanie w medycynie regeneracyjnej, np. dla wspomagania odrastania kości lub do poprawy adhezji implantów do kości. Zastosowanie HAp jako budulca rusztowania do odrastania kości wymaga, aby był on biodegradowalny i tym samym umożliwiał stopniowe zastępowanie sztucznej tkanki wytworzonej z NC, naturalną kością.

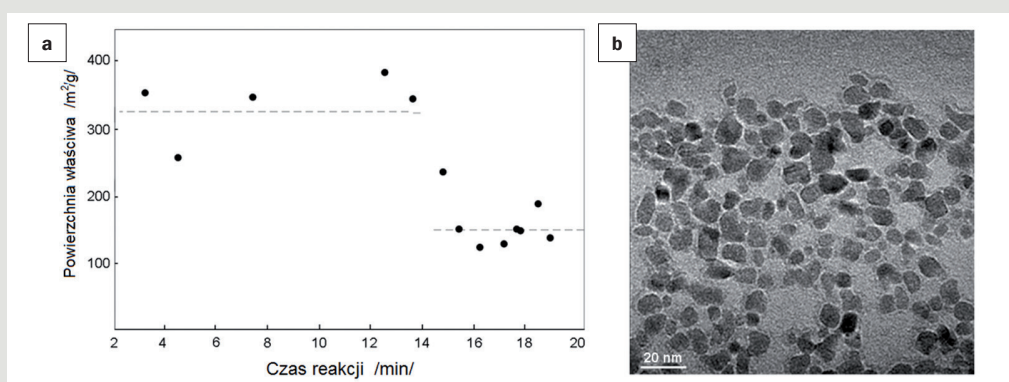
W przeprowadzanych w Laboratorium Nanostruktur procesach, prekursor otrzymany w reakcji wodorotlenku wapniowego  $Ca(OH)_2$  i kwasu fosforowego  $H_3PO_4$  był ogrzewany do osiągnięcia temperatury 110 °C (Smoleń i in., 2013; Smoleń i in., 2012). Stwierdzono istnienie zależności pomiędzy wielkością ziaren i czasem reakcji zawierającym się w przedziale od 90 do 600 s, na właściwości uzyskiwanych NC (rys. 5b). Przeprowadzone badania rozpuszczalności otrzymanych nanocząstek HAp (rys. 5a), wykazały zależność od czasu syntezy (zatem też od wielkości cząstek). Dzięki sterowaniu czasem procesu syntezy, z dokładnością do kilku sekund, można produkować HAp o dokładnie zaplanowanej wielkości ziarna, co daje możliwość programowania szybkości resorpcji w organizmie wszczepów z niego wykonanych. Produkowany HAp stanowi ofertę handlową Laboratorium Nanostruktur IWC PAN (<http://labnano.pl/uslugi#syntezy:hydroksyapatyt>).

#### Synteza nanotlenku cynku

Syntezy ZnO zostały przeprowadzone z octanu cynku rozpuszczonego w glikolu etylowym (Wojnarowicz i in. 2014). Opracowana w wyniku metoda produkcji nanometrycznego tlenku cynku jest ciekawym przykładem procesu solwotermalnego, który charakteryzuje się bardzo szybkim jednoetapowym rozkładem rozpuszczalnego substratu (do 10 min), względnie wysoką temperaturą (ok. 210 °C) i niskim ciśnieniem (do 5 bar). Dzięki dokładnej kontroli zawartości wody programuje się średnią wielkość ziarna ZnO w przedziale 20-120 nm z rozrzutem nieprzekraczającym  $\pm 5$  nm (tab. 1). Materiał o niskim stopniu aglomeracji (wielkość aglomeratów 100-200 nm), stanowi ofertę handlową Laboratorium Nanostruktur IWC PAN (<http://labnano.pl/uslugi#syntezy:ZnO>)



Rys. 5. Ilustracja wpływu czasu reakcji na degradowalność nanocząstek HAP syntezowanych w reaktorze MSS (test degradowalności przeprowadzony zgodnie z normą ISO 10993-14): a) szybkość uwalniania jonów  $\text{Ca}^{2+}$  z próbek HAP produkowanych w Laboratorium Nanostruktur oznaczonych znakiem towarowym GoHAP z wyszczególnionym czasem syntezy [min] w porównaniu z innym dostępnym nano-HAP o nazwie NanoXIM, b) zależność wielkości ziarna od czasu syntezy.



Rys. 6. a) Zależność powierzchni właściwej od czasu syntezy solwotermalnej MSS (woda:etanol 50:50) nanocząstek  $\text{ZrO}_2$  przy ciśnieniu 4 MPa, b) obraz TEM produktu uzyskanego w czasie 15 min

Tabela 1. Właściwości nanoproszku ZnO produkowanego w Laboratorium Nanostruktur

Typ proszku	Średnia średnica ziarna obliczona na podstawie BET [nm]	Powierzchnia właściwa metodą BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Gęstość helowa [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
ZnO Typ 1	22±3	53±3	5,20±0,05
ZnO Typ 2	28±4	40±3	5,24±0,05
ZnO Typ 3	33±4	34±3	5,33±0,05
ZnO Typ 4	48±4	23±3	5,48±0,05
ZnO Typ 5	78±4	13±3	5,52±0,05
ZnO Typ 6	115±4	9±3	5,57±0,05

### Synteza nanotlenku cyrkonu

Syntezy nanocząstek  $\text{ZrO}_2$  metodą opisaną w publikacji Opalińskiej i in. (2006) były przeprowadzane w reaktorze MSS-1, z taką różnicą, że reakcja została zmodyfikowana poprzez użycie, jako rozpuszczalnika, 50% wodnego roztworu etanolu (Bieńkowski, Łojkowski, 2008).

Wykorzystano możliwość pomiaru poziomu mocy mikrofalowej fali odbitej od komory reakcyjnej. Dzięki dokładnej kontroli parametrów reakcji stwierdzono wzrost mocy odbitej, następujący po czasie reakcji 12 minut, przy ciśnieniu 4 MPa i temperaturze 220°C. Zjawisko to jest związane ze skokowym zmniejszeniem mocy aplikowanej przez reagenty spowodowanym obniżeniem przewodności roztworu. Świadczy to o szybkiej zmianie składu chemicznego roztworu, będącej sygnałem, że czas 12 minut, po którym sygnał fali odbitej ustala się na stałym, wyższym poziomie, jest wystarczający do zakończenia syntezy. Zastosowanie procesu MSS pozwala na kontrolę czasu reakcji z dokładnością do kilku sekund i zatrzymanie jej poprzez rozładunek reaktora.

Podobnie oceniono czas reakcji na podstawie zmiany wielkości powierzchni właściwej nanocząstek  $\text{ZrO}_2$  otrzymywanych w procesie MSS. Powierzchnia właściwa zmniejsza się od wartości 320  $\text{m}^2/\text{g}$  do 140  $\text{m}^2/\text{g}$  po 16 minutach czasu reakcji, wskazując na przekształcenie amorficznego prekursora w krystaliczne NC (rys. 6).

### Podsumowanie

Mikrofalowa solwotermalna synteza nanocząstek jest procesem, w którym zamknięte w szczelnym naczyniu ciśnieniowym reagenty są nagrzewane promieniowaniem mikrofalowym. Proces jest niezwykle efektywny w uzyskiwaniu nanocząstek o niewielkim rozrzucie wielkości ziarna i niskiej zawartości nieprzereagowanych substratów.

Główną zaletą procesu jest równomierne nagrzewanie reagentów z szybkim narastaniem temperatury. Powoduje to zmniejszenie rozrzutu wielkości ziarna. Dalsze zalety to możliwość kontroli, z dokładnością do 1 s, czasu reakcji. Wykazano, że kontrola taka pozwala na sterowanie właściwościami uzyskiwanych nanocząstek.

Do uzyskiwania nanocząstek o wysokiej czystości oraz redukcji czasu trwania syntez niezbędny jest reaktor mikrofalowy wykonany z materiałów obojętnych chemicznie i odpornych na specyficzne warunki procesowe. Reaktor MSS-2 spełnia takie wymagania. Zapewnia możliwość prowadzenia syntez przy ciśnieniu do 6 MPa, temperaturze do 270°C, przy przemysłowej skali produkcji rzędu 200 gramów/dzień.

### LITERATURA

- Bieńkowski K., Łojkowski W. (2008), „Prace technologiczne”, Instytut Wysokich Ciśnień PAN, wyniki niepublikowane
- Cabanias A., Li J., Blood P., Chudoba T., Łojkowski W., Poliakoff M., Lester E. (2007), *Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water-ethanol mixtures*. J. Supercrit. Fluids, 40, s. 284-292
- Chudoba T., Lester E., Łojkowski W., Poliakoff M., Li J., Grzanka E., Presz A. (2008), *Synthesis of nano-sized yttrium-aluminum Garnet in a continuous-flow reactor in supercritical fluids*. Z. Naturforsch B, 63b, s. 756-764
- Finnegan M.P., Zhang H., Banfield J.F. (2007), *Phase Stability and Transformation in Titania Nanoparticles in Aqueous Solutions Dominated by Surface Energy*. J. Phys. Chem. C, 111 (5), s. 1962-1968
- Future Markets Inc. (2014), *The Global Market for Oxide Nanoparticles to 2020, Technology Report 75; Region: Global*, 2013
- Horikoshi A., Serperone N. (eds) (2013), *Microwaves in Nanoparticle Synthesis, Fundamentals and Applications*. Weinheim, Germany
- Jacob J., Chia L.H.L., Boey F.Y.C. (1995), *Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials*. J. Mater. Sci. 30, s. 5321-5327
- Leonelli C., Łojkowski W. (2008), *Main development directions in the application of microwave irradiation to the synthesis of nanopowders*. Chem. Today, 26(1), s. 26-29
- Loupy A. (2002), *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany
- Majcher A., Wiejak J., Przybylski J., Chudoba T., Wojnarowicz J. (2013), *A novel reactor for microwave hydrothermal scale-up nanopowder synthesis*. Int. J. Chem. React. Eng., 11(1), 1-8
- Opalińska A., Leonelli C., Łojkowski W., Pielaszek R., Grzanka E., Chudoba T., Matysiak H., Wejrzanowski T., Kurzydowski K. J. (2006), *Effect of pressure on synthesis of Pr-doped Zirconia powders produced by microwave-driven hydrothermal reaction*. J. Nanomater., 1-8
- Opalińska A., Malka I., Dzwolak W., Chudoba T., Grzanka E., Presz A., Łojkowski W. (2014), *Size depended density of zirconia nanoparticles*. J. Nanosci. Nanotechnol., in press
- Roco, M.C., Mirkin C.A., Hersam M.C. (2013), *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020: Retrospective and Outlook*. <http://www.nano.gov/node/948> (accessed on 24 October 2013)
- Smolen D., Chudoba T., Gierlotka S., Kedzierska A., Łojkowski W., Sobczak K., Swieszkowski W., Kurzydowski K. J. (2012), *Hydroxapatite, nanopowder synthesis with a programmed desorption rate*. J. Nanomater., 2012, 1-9
- Smolen D., Chudoba T., Malka I., Kedzierska A., Łojkowski W., Swieszkowski W., Kurzydowski K. J., Kolodziejczyk-Mierzynska M., Lewandowska-Szumiel M. (2013), *Highly biocompatible, nanocrystalline hydroxapatite synthesized in a solvothermal process driven by high energy density microwave radiation*. Int. J. Nanomed., 2013(8), s. 653-668
- Von Hippel A. (1954), *Dielectric Materials and their Applications*, MIT Press: MA, USA
- Wojnarowicz J., Kuśnieruk S., Opalińska A., Chudoba T., Smoleń D., Łojkowski W. (2014), *Microwave solvothermal synthesis of nano zinc oxide nanoparticles*, „Nanotechnologia i Zaawansowane Materiały dla Innowacyjnego Przemysłu”, Konferencja Nano PL 2014 Kielce, ISBN 83-89585-41-3
- Xinlong, Y.; Michael, E.; Komameni, S.; Brownson, J. R.; Zi-Feng, Y. (2014) *Microwave-hydrothermal/solvothermal synthesis of kesterite, an emerging photovoltaic material*. Ceramics International, 40B, s. 1985-1992