



„Zielona” nanosynteza

M. Foreiter ^a, B. Ziębowicz ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Chemiczny
Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Funkcjonalnych
e-mail: magdalena.foreiter@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów
Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
e-mail: bogusław.ziebowicz@polsl.pl

Streszczenie: Potrzeba zminimalizowania wpływu na środowisko substancji chemicznych syntezowanych na dużą skalę, bądź produktów ubocznych czy też odpadowych, których źródłem są wspomniane syntezy, dała początek idei „zielonej” chemii. W dobie intensywnego rozwoju nanonauk zaistniał podobny problem z produktami ubocznymi nanosyntezy, stąd naukowcy postanowili zaangażować się w rozwój „zielonej” produkcji nanomateriałów. Ma ona na celu nie tylko wykorzystanie łagodnych dla środowiska odczynników, ale również zastosowanie alternatywnych źródeł energii. Artykuł przeglądowo omawia dotychczasowe osiągnięcia w dziedzinie „zielonej” nanotechnologii.

Abstract: The necessity of minimizing an influence of chemical substances on environment, which are synthesized on large scale, or some by-products and wastes, which are produced with those syntheses, gave the beginning of “green” chemistry idea. In days of intensive progress of nanoscience there appear a similar problem with by-products after nanosynthesis, so scientists have made a decision about engaging into develop of “green” nanomaterials production. The aim of that idea is not only an usage of benign for environment reagents, but also an application of alternative energy sources. The article, in a review way, discusses about latest achievements in field of “green” nanotechnology.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanosynteza, zielona chemia

1. WSTĘP

Nanotechnologia, będąca wciąż w fazie intensywnego rozwoju, polega na opracowywaniu technik pozwalających syntezować i charakteryzować nowe materiały, które posiadają co najmniej jeden wymiar w nanoskali. Przykładami są nanocząstki, nanowarstwy oraz nanorurki. Naukowcy, zajmujący się tą dziedziną nauki, skupiają się głównie

na identyfikacji nowych własności nanomateriałów, aby określić ich przyszłe możliwe zastosowania. W rezultacie, badania nad niepożądanymi własnościami tych materiałów (np. niebezpieczeństwo dla środowiska czy zdrowia) bądź efektami i niebezpieczeństwami związanymi z ich produkcją są wykonywane pośrednio. Nanomateriały, których krąg zastosowań wciąż się rozszerza, wymagają skupienia się na ich projektowaniu, produkcji i zastosowaniach w sposób minimalizujący niebezpieczeństwo stosowania i tworzenia odpadów, gdyż będzie to jeden z głównych czynników pozwalających na przejście z syntezy laboratoryjnej do syntezy produktów nanotechnologii na dużą skalę [1].

Określenia „zielona chemia” po raz pierwszy użył Paul Anastas w 1991 roku definiując ją jako: „Szukanie, projektowanie i wdrażanie chemicznych produktów i procesów umożliwiających redukcję lub eliminację używania i wytwarzania niebezpiecznych substancji”. Potrzeba zaangażowania tej idei wypłynęła z faktu, iż przemysł chemiczny, mimo produkcji istotnych surowców i produktów ważnych z punktu widzenia współczesnej gospodarki, jest źródłem ogromnych ilości odpadów i zanieczyszczeń oraz zużywa znaczne ilości energii. Działania zmierzające ku zmniejszeniu wpływów produkcji chemicznej na środowisko rozpoczęły się w Stanach Zjednoczonych i do dziś ogarnęły cały świat [2]. Współcześnie wiele prac badawczych skupia się na opracowywaniu alternatywnych procedur dla znanych syntez, które pozwoliłyby na ograniczenie emisji szkodliwych odpadów do środowiska.

Fakt, iż z powodzeniem zastosowano „zieloną chemię” w syntezie wysoce wyspecjalizowanych produktów (np. farmaceutyków) sprawił, że rozpoczęto badania nad zastosowaniem tej przyjaznej środowisku idei w produkcji równie specyficznych nanomateriałów. Zaangażowanie „zielonej chemii” w nanonauce może przynieść sporo korzyści ze strony rozwoju produkcji nanomateriałów na skalę przemysłową. Postęp w tworzeniu wysoce precyzyjnych, niskoodpadowych metod produkcji będzie decydujące w komercjalizacji tych materiałów [1].

Artykuł ten przedstawia dotychczasowe osiągnięcia w nanosyntezie spełniającej idee „zielonej chemii”, stąd określenie „zielona nanosynteza”. Skupiono się głównie na wykorzystaniu alternatywnych rozpuszczalników służących do tworzenia nanocząstek stosowanych w wielu dziedzinach przemysłu. Drugą kwestią omawianą w tej pracy są alternatywne źródła energii wykorzystywane w nanosyntezie.

2. IDEA ZIELONEJ CHEMII

Z początkiem lat 90-tych XX wieku powstała idea „zielonej chemii”, która korzystając z osiągnięć współczesnej chemii skupia się na projektowaniu na poziomie molekularnym produktów i procesów bezpiecznych dla człowieka i nie zagrażających środowisku naturalnemu, uwypuklając w ten sposób humanitarne oblicze nauk chemicznych. „Zielona chemia” jest elementem zrównoważonego rozwoju, który stał się bodźcem i inspiracją do sformułowania w 1991 roku przez Anastas`a i Warner`a 12 zasad „zielonej chemii” (rys. 1). W podanej wcześniej definicji tej idei użyte sformułowanie „niebezpieczne substancje” ma szerokie znaczenie według autorów. Występuje tu odniesienie zarówno do własności fizycznych (np. palność, zagrożenie eksplozją), toksykologicznych (np. mutagenność, rakotwórczość) oraz znaczenia globalnego (np. wpływ na zanikanie ozonu, zmiany klimatu, zanieczyszczenia energetyczne, zasoby czystej wody, surowców) [3].

1. **Zapobieganie** – lepiej jest zapobiegać wytwarzaniu odpadów niż prowadzić utylizację po ich wytworzeniu.
2. **Oszczędność** – należy dążyć do zwiększenia wydajności procesu przy jak najmniejszym zużyciu substratów.
3. **Ograniczenie użycia substancji niebezpiecznych** – w projektowaniu produktu oraz procesu jego wytwarzania należy dążyć do wyeliminowania związków toksycznych czy szkodliwie oddziałujących na otoczenie.
4. **Projektowanie produktów** – istotne jest uwzględnienie wszelkiego niekorzystnego wpływu produktu na środowisko.
5. **Używanie bezpiecznych reagentów** – eliminowanie rozpuszczalników i odczynników mogących stanowić źródło zagrożenia.
6. **Efektywne wykorzystanie energii** – szukanie łagodniejszych warunków prowadzenia reakcji (niższa temperatura, ciśnienie).
7. **Wykorzystanie surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych.**
8. **Ograniczenie procesów derywatacji** – stosowanie grup blokujących, ochronnych może stanowić źródło dodatkowych odpadów.
9. **Wykorzystanie katalizatorów** – użycie katalizatorów zwiększa wydajność reakcji, pozwala prowadzić proces w łagodniejszych warunkach.
10. **Możliwość degradacji** – produkty chemiczne po okresie ich używania nie powinny stanowić zagrożenia dla środowiska.
11. **Kontrola procesu w czasie rzeczywistym** – umożliwia na bieżąco analizę przebiegu reakcji co pozwala zapobiegać awariom wskutek nieprawidłowego kierunku procesu.
12. **Właściwy poziom bezpieczeństwa** – projektując proces należy dążyć do zminimalizowania niebezpieczeństwa wypadków.

Rys. 1. Zasady leżące u podstaw „zielonej chemii” [4]

Zatem twórcy „zielonej chemii” widzą ją jako:

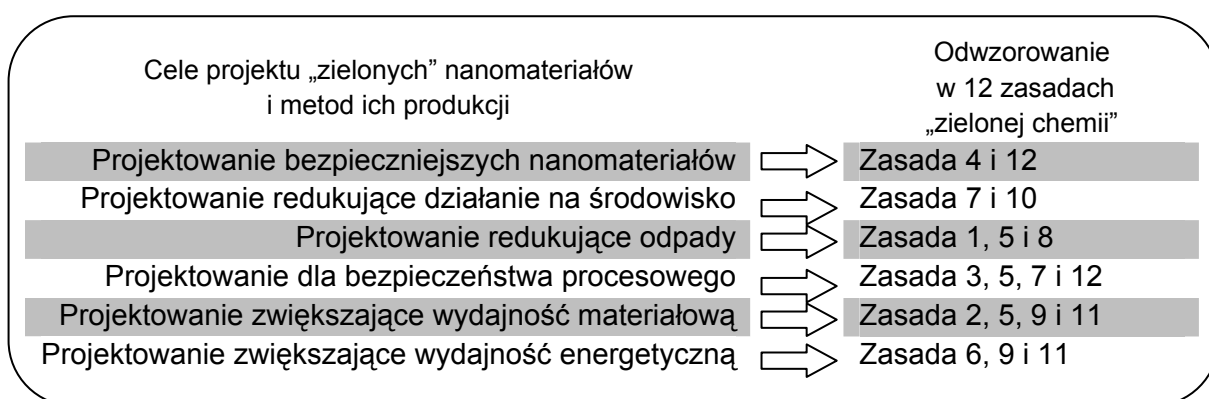
- opracowanie i wdrażanie do produkcji nowych metod oszczędnego przetwarzania surowców odnawialnych i wykorzystania ich w syntezach biomasy odpadowej,
- poszukiwanie nowych metod syntezy z zastosowaniem oryginalnych aktywnych i selektywnych katalizatorów oraz bezpiecznych reagentów,
- rozwijanie czystych i oszczędnych metod prowadzenia reakcji elektrochemicznych, fotochemicznych, sonochemicznych i wspomaganych mikrofalami,
- wykorzystanie w syntezie chemicznej nowych mediów reakcyjnych; cieczy jonowych, płynów pod- i nadkrytycznych i cieczy fluorowych,
- redukcja emisji szkodliwych dla środowiska odpadów gazowych, ciekłych i stałych,
- wykorzystanie w procesach chemicznych nowych źródeł energii,
- dostarczenie nowych bezpiecznych dla człowieka i środowiska produktów [3].

3. ZIELONA NANOTECHNOLOGIA

„Zielona nanotechnologia” to zastosowanie zasad „zielonej chemii” w projektowaniu nanoproductów, rozwoju metod produkcji nanomateriałów oraz w ich zastosowaniu. Prowadzi to do szukania metod syntezy/produkcji, które eliminują potrzebę użycia szkodliwych reagentów oraz charakteryzują się zwiększoną efektywnością, czego skutkiem jest pożądana ilość czystego materiału otrzymana w ekonomicznie wykonalny sposób. Ostatecznie szuka się zastosowań nanotechnologii, które zwiększają korzyści społeczne przy minimalizacji wpływu na ekosystem [1].

Nanocząstki i inne nanomateriały posiadające własności uzależnione od ich rozmiaru znalazły szerokie zastosowanie poczynając od produktów leczniczych do wysokiej klasy kompozytów. Co więcej, wzrasta liczba zastosowań nanotechnologii rozwijanej z myślą o środowisku naturalnym, włączając nowe katalizatory, termoelektryczne materiały chłodzące bez dodatkowych czynników chłodzących, lekkie materiały nanokompozytowe do konstrukcji pojazdów i inne. Zatem aby wprowadzać w życie nowe nanotechnologie, które są mało szkodliwe dla ludzkiego zdrowia bądź środowiska, oraz aby rozwijać technologie potrzebne do poprawy lub ochrony środowiska, konieczne jest projektowanie i używanie „zielonych” nanomateriałów, a także rozwój „zielonych” metod nanoprodukcji [1].

Jak pokazuje schemat na rys. 2 prawie wszystkie zasady „zielonej chemii” mogą być zaangażowane w projektowaniu produktów o nanometrycznych rozmiarach, rozwoju nanosyntetycznych metod, a także zastosowaniach nanomateriałów.



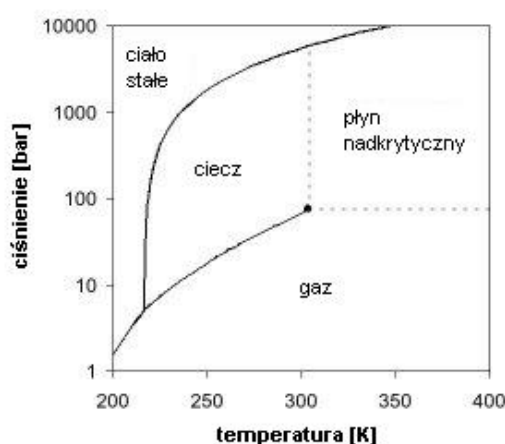
Rys. 2. Zastosowanie 12 zasad „zielonej chemii” w nanotechnologii [1]

4. ALTERNATYWNE ROZPUSZCZALNIKI W NANOSYNTIEZIE

Wybór materiałów wyjściowych w nanosyntezie może nie podlegać negocjacji, szczególnie gdy chcemy otrzymać materiał o szczególnych właściwościach np. powierzchniowych, który posiada konkretne zastosowanie. Natomiast warunki reakcyjne mogą być odpowiednio sterowane i prowadzić do otrzymania tego samego produktu w bardziej efektywny i łagodny sposób. Zmiany w medium reakcyjnym mogą polegać na prostych modyfikacjach, od zmiany rozpuszczalnika po zmniejszenie temperatury czy też ciśnienia. W rozdziale tym przybliżono kwestię alternatywnych rozpuszczalników, które ze względu na swoją specyficzność są omawiane w kwestiach „zielonej chemii”.

4.1. Płyny nadkrytyczne

Płyn nadkrytyczny (SCF – *supercritical fluid*) to substancja będąca w temperaturze i pod ciśnieniem poniżej swojego punktu krytycznego (rys. 3). Punkt krytyczny substancji to z kolei takie warunki ciśnienia i temperatury, w których zanika granica pomiędzy fazami (np. gaz-ciecz lub ciecz-ciecz). W przypadku układu gaz-ciecz, stan nadkrytyczny danej substancji niesie za sobą szczególne własności, które plasują się pomiędzy stanem gazowym a ciekłym, np. płyny nadkrytyczne mogą dyfundować przez ciało stałe jak gazy oraz jednocześnie rozpuszczać różne materiały jak ciecz (rys. 4). Co więcej, im bliżej punktu krytycznego, niewielkie zmiany temperatury czy też ciśnienia skutkują ogromnymi zmianami w gęstości tych płynów, stąd substancje te są niejako łatwo sterowalne jeśli chodzi o ich własności [5]. W związku z tym SCFs znalazły zastosowanie jako alternatywne rozpuszczalniki w syntezie chemicznej. Najbardziej popularnymi płynami w stanie nadkrytycznym są woda oraz dwutlenek węgla.



Rys. 3. Jak pokazuje powyższy diagram fazowy CO₂ jest płynem nadkrytycznym poniżej swego punktu krytycznego w temperaturze 311.1 K przy ciśnieniu 73.8 barów [5]

Stan	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [μP·s]	Dyfuzyjność [mm ² /s]
Gazowy	1	10	1-10
Nadkrytyczny	100-1000	50-100	0.01-0.1
Ciekły	1000	500-1000	0.001

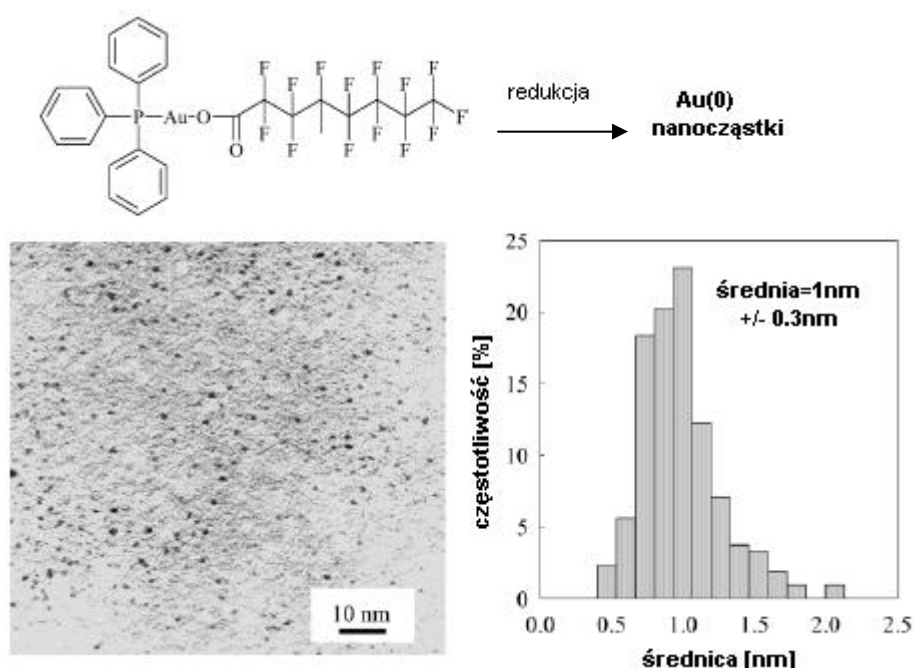
Rys. 4. Porównanie własności gazów, cieczy oraz płynów w stanie nadkrytycznym [6]

SCFs znalazły miejsce w idei „zielonej chemii” ze względu na wodę i CO₂ w stanie nadkrytycznym, gdyż są to wtedy rozpuszczalniki niepalne, nietoksyczne i stosunkowo łatwo dostępne [1].

Płyny nadkrytyczne znalazły zatem zastosowanie jako media w syntezie m.in. nanocząstek metalicznych. Nanocząstki metaliczne są obecnie intensywnie badane ze względu na ich szczególne własności i potencjalne zastosowania w optyce, elektronice, jako sensory bądź też katalizatory. Ciekawe własności nanocząstek wiążą się z absorpcją światła w zakresie widzialnym, a długość fali pochłanianego światła zależy od kształtu, wielkości i stopnia

rozproszenia tych elementów [7]. W przypadku CO₂ w stanie nadkrytycznym (SC-CO₂) warto podkreślić, iż jest to medium raczej niepolarne, stąd prekursorzy metaliczne nanoelementów, zwykle fluorowane, powinny posiadać częściową rozpuszczalność w tych mediach [1].

Dotychczas w SC-CO₂ syntezowano między innymi nanocząstki srebra, platyny, palladu, irydu, czy też złota. Podkreśla się w tych syntezach zalety SC-CO₂, czyli przyjazny środowisku charakter medium, zdolność do łatwego uzyskania nanocząstek oraz możliwość syntezy tych nanoelementów w płynie i następne użycie tego układu w reakcji katalitycznej. Przykładem mogą być nanocząstki złota o średnicy $1,0 \pm 0,3$ nm syntezowane z fluorowanego organometalicznego prekursora – perfluorooktanianu tryfenylofosfinozłota (I), który był redukowany boranem dimetyloaminy (rys. 5). Produkt można było zdyspergować w etanolu, jednak z czasem zaobserwowano tendencje do agregacji nanocząstek złota [7].



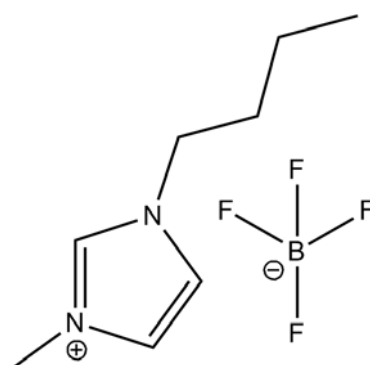
Rys. 5. Chemiczna struktura prekursora, obraz TEM i rozkład wielkości nanocząstek złota syntezowanych w SC-CO₂ [7]

Badania nad zastosowaniem płynów w stanie nadkrytycznym wciąż trwają, jednak to co do dnia dzisiejszego udało się zrobić można podsumować jako wielką nadzieję pokładaną w SCFs ze względu na rozwój bardziej przyjaznych ścieżek syntetycznych. W nanosyntezie podkreśla się również czystość otrzymywanych nanoelementów. Rozwój nowych układów np. płynów nadkrytycznych z surfaktantami sprawił, że wkrótce możliwym stanie się eliminacja fluorowanych prekursorów nanocząstek metalicznych, co da kolejny powód aby określać takie nanosyntezy mianem „zielonych” [1].

4.2. Ciecze jonowe

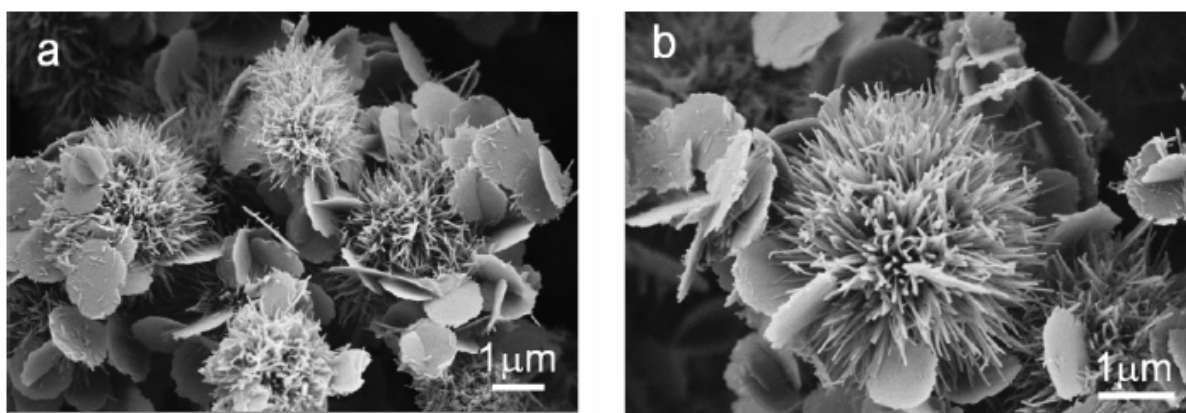
Obok płynów w stanie nadkrytycznym, drugim medium reakcyjnym spełniającym zasady „zielonej chemii” są ciecze jonowe (IL – *ionic liquids*). Te alternatywne rozpuszczalniki jak się okazało dobrze sprawdzają się jako stabilizatory w nanosyntezie. Ciecze jonowe

składają się wyłącznie z jonów, kationów i anionów, różniących się wielkością, co sprawia, że zostaje zakłócona krystalizacja tych soli organicznych, stąd w niskich temperaturach substancje te są ciekłe (rys. 6). Mówiąc o cieczach jonowych ma się na myśli głównie układy ciekłe w temperaturze pokojowej. Struktura jonowa ILs sprawia również, że posiadają one znikomą prężność par, są niepalne oraz są stabilne w szerokich zakresach ciśnienia i temperatury, stąd mają zastosowanie m.in. w procesach wymagających szczególnych warunków. Wpływ na charakter IL mają składowe jony, odpowiedni ich dobór silnie wpływa na własności (rozpuszczalność, krystalizacja), stąd określa się je jako projektowalne rozpuszczalniki [8].



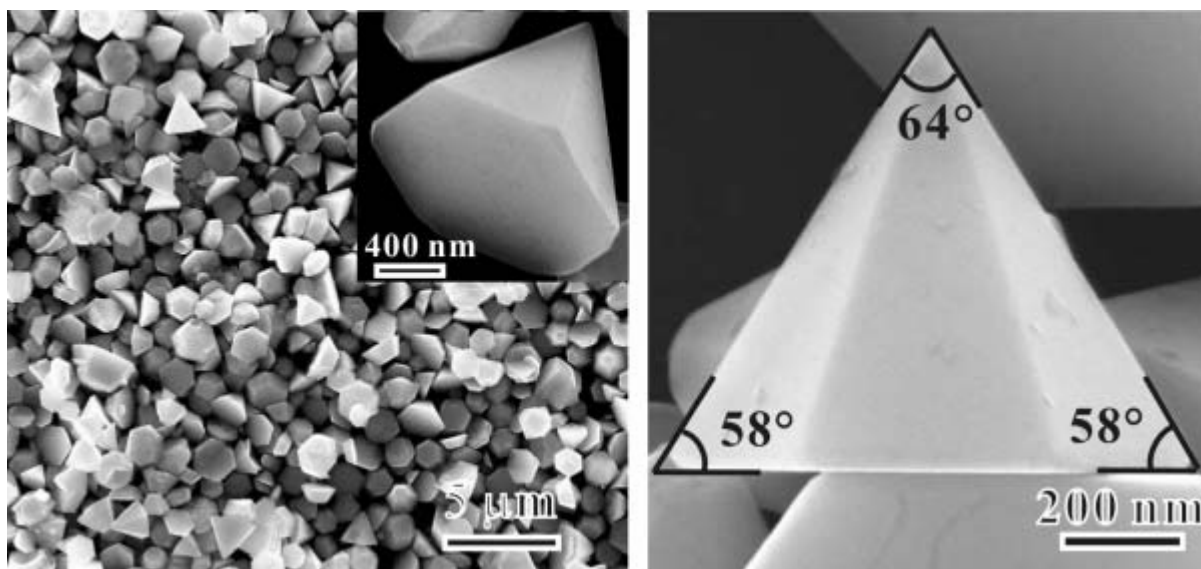
Rys. 6. Ciecz jonowa zastosowana w syntezie nanokwiatów Bi_2S_3 [8]

Jak dotąd ciecze jonowe były zastosowane w syntezie nanocząstek metalicznych złota i platyny. W ILs syntezowano również nanoprety tellurowe, krzemowe oraz układu Co-Pt [1]. Naukowcy podkreślają istotny wpływ budowy ILs na kształt i rozmiar nanostruktur. Ciekawostką w tej materii są nanostruktury Bi_2S_3 : nanoprety, nanodrutki, nanotaśmy a szczególnie nanokwiaty syntezowane w obecności cieczy jonowej (rys. 7). Układy określane jako chalcogenidki metaliczne o wzorze $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ (gdzie $\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ i $\text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) to półprzewodniki mające szerokie zastosowanie w elektronice, m.in. w produkcji kamer telewizyjnych z elementami fotoprzewodzącymi, urządzeniami termo- i optoelektronicznymi [9].



Rys. 7. Obraz SEM produktu otrzymanego w układzie cieczy jonowej – nanokwiaty Bi_2S_3 powstające w wyniku narastania nanodrutków podczas syntezy [9]

Półprzewodnikowe własności ma również tlenek cynku, który jak się okazało, w obecności cieczy jonowej tworzy heksagonalne mikro-piramidy przedstawione na rys. 8 [10].



Rys. 8. Obraz SEM morfologii mikro-piramid ZnO [10]

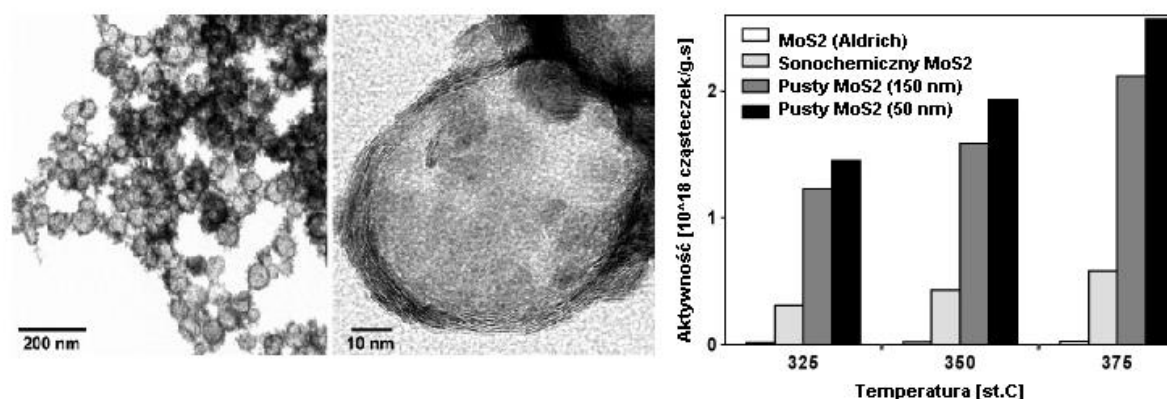
5. ALTERNATYWNE ŹRÓDŁA ENERGII W NANOSYNTYZIE

Reakcje chemiczne można wspomagać różnymi metodami. Przykładem wspomnianych mogą być mikrofały czy energia niesiona falą akustyczną. Często użycie tych narzędzi w syntezie chemicznej pozwala zredukować ilość szkodliwych dodatkowych odczynników, stąd wpisuje się je w idee „zielonej” chemii. Podobnie ma to miejsce w przypadku nanosyntezy, w której rozpoczęto badania nad wykorzystaniem m.in. mikrofał w celu otrzymania czystszych nanomateriałów.

5.1. Sonochemia

Synteza sonochemiczna dostarcza dodatkowe narzędzie, które może być użyte w kontroli rozmiaru i morfologii nanoprodktu. Chociaż metody sonochemiczne są wciąż intensywnie badane, to dotychczasowe wyniki badań pokazują, że sonochemia może być „zieloną” alternatywą w nanosyntezie. Efekty reakcji sonochemicznej wynikają z wpływu dźwięku (fali akustycznej) na powstawianie, rozszerzanie oraz szybką implozję pęcherzyków w układzie reakcyjnym.

Metaliczne nanocząstki powstają z rozkładu lotnych prekursorów w czasie zderzenia z powstającymi sonochemicznymi pęcherzykami. Nanocząstki powstające w ten sposób okazały się posiadać większą aktywność katalityczną niż te powstające innymi metodami. Przykładem mogą być puste w środku nanosfery MoS₂, które okazały się skuteczniejsze w hydroodsiarczaniu tiofenu niż dostępny na rynku MoS₂ (rys. 9). Ta podwyższona aktywność może wynikać ze zwiększenia powierzchni wewnętrznej pustych w środku nanosfer oraz z defektów krawędziowych zewnętrznej powierzchni tych nanoelementów [11].

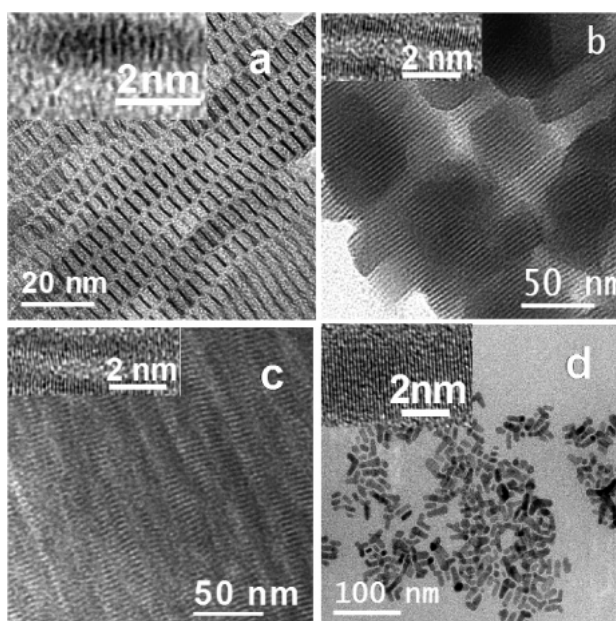


Rys. 9. Obraz TEM wydrążonych nanosfer MoS₂ zsyntezowanych sonochemicznie oraz porównanie aktywności katalitycznej w reakcji hydroodsiarczania tiofenu w obecności komercyjnego MoS₂, syntezowanych sonochemicznie nanocząstek MoS₂ oraz syntezowanych sonochemicznie nanosfer MoS₂ pustych w środku [11]

5.2. Mikrofalale

Synteza mikrofalowa to stosunkowo nowa technika poprawiająca przebieg reakcji chemicznych i może być kolejną ścieżką w „zielonej” nanosyntezie. Kilka zalet tej metody ogrzewania wpisuje ją w idee „zielonej” chemii. Krótsze czasy reakcji, zmniejszone zużycie energii i lepsze wydajności sprawiły, że rozpoczęto badania nad syntezą nanomateriałów z wykorzystaniem mikrofal.

Potwierdzono produkcję wysokiej jakości półprzewodnikowych nanodrutów i nanoprętów syntezowanych z siarczków lub selenków metalicznych w 3 minuty z użyciem promieniowania mikrofalowego (rys. 10) [12].



Rys. 8. Obrazy TEM (a) nanoprętów ZnS, (b) nanodrutów ZnS, (c) nanodrutów ZnSe i (d) nanoprętów CdSe [12]

Ogrzewanie mikrofalowe przebiega z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z momentem dipolowym cząsteczek w układzie reakcyjnym, stąd najlepszymi rozpuszczalnikami w syntezie mikrofalowej są wysoce polarne woda lub ciecze jonowe, o których była mowa wcześniej. A zatem w łagodnych i przyjaznych mediach. Nanocząstki Pt, Pd, Ir, Ag, Au, ZnS, ZnO, CdSe, Te, Bi₂S₃ i Sb₂S₃ były efektywnie syntezowane w cieczach jonowych wspomaganym mikrofalowym ogrzewaniem. W wielu tych nanosyntezach temperatura sięgała tylko 100°C a czas reakcji to zaledwie 10 minut. Połączenie mikrofal i cieczy jonowych dało początek skutecznym nanosyntezom spełniających idee „zielonej” chemii [1].

6. PODSUMOWANIE

W dziedzinie nanotechnologii wciąż odkrywamy nowe ścieżki badań, które niosą ze sobą wiele korzyści, choć czasem i niebezpieczeństw. Tych ostatnich warto unikać, w czym może pomóc „zielone” podejście do nanosyntezy, które za motto niejako przyjmuje słynne *primum non nocere*, czyli po pierwsze nie szkodzić, zarówno człowiekowi jak i środowisku, w którym żyje. Warto mieć świadomość, że to co nowe i na pierwszy rzut oka niezbędne w codziennym życiu może również nieść ze sobą niebezpieczeństwa związane np. z długofalowym toksycznym działaniem na naturę, stąd intensywne badania dotyczące bezpieczeństwa są konieczne. Można spojrzeć również na tę kwestię przez pryzmat „zielonej” chemii i chronić odbiorców już w początku powstawania nowych materiałów jakie przynosi nanotechnologia. Zatem produkcja nanomateriałów w sposób bardziej zrównoważony, z wykorzystaniem łagodniejszych reagentów i nowych metod wspomagających nanosyntezę w przyszłości ma szansę ulepszyć otaczający nas świat nie tylko przez nowe tworzywa, ale również dzięki redukcji negatywnego wpływu na środowisko.

LITERATURA

1. J.A. Dahl, B.L.S. Maddux, J.E. Hutchison, Toward Greener Nanosynthesis, *Chemical Reviews* 107/6 (2007) 2228-2269.
2. <http://rhodium.republika.pl/chemia/ZielonaChemia.htm>
3. <http://www.laboratoria.net/pl/modules.php?name=News&file=article&sid=3741>
4. P.T. Anastas, *Green Chemistry, Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
5. http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Supercritical_fluid
6. <http://sfe.vemt.bme.hu/angol/supercritical.html>
7. K. Esumi, S. Sarashina, T. Yoshimura, Synthesis of Gold Nanoparticles from an Organometallic Compound in Supercritical Carbon Dioxide, *Langmuir: the ACS journal of Surfaces and Colloids* 20/13 (2004) 5189-5191.
8. R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic liquids as green solvents: progress and prospects*, American Chemical Society, Washington, 2003.
9. J. Jiang, S.-H. Yu, W.-T. Yao, H. Ge, G.-Z. Zhang, Morphogenesis and Crystallization of Bi₂S₃ Nanostructures by an Ionic Liquid-Assisted Templating Route: Synthesis, Formation Mechanism, and Properties, *Chemistry of Materials* 17/24 (2005) 6094-6100.
10. X. Zhou, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, S.-H. Zhang, T. Xu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: a successful control of the

- exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid, *Chemical Communications* 44 (2005) 5572-5574.
11. N.A. Dhas, K.S. Suslick, Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society* 127/8 (2005) 2368-2369.
 12. A.B. Panda, G. Glaspell, M.S. El-Shall, Microwave Synthesis of Highly Aligned Ultra Narrow Semiconductor Rods and Wires, *Journal of the American Chemical Society* 128/9 (2006) 2790-2791.

