类胆碱离子液体中多级结构 Bi_2S_3 的形貌调控合成

韩丽君, 李红花, 张锁江*

离子液体清洁过程北京市重点实验室, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 多相复杂系统国家重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: sjzhang@ipe.ac.cn

收稿日期: 2016-05-19; 接受日期: 2016-07-19; 网络版发表日期: 2016-11-17

国家自然科学基金(编号: 21276261)和中国科学院国际合作局对外合作重点项目(编号: GJHZ201306)资助

摘要 本文通过简单温和的溶液合成方法, 在类胆碱离子液体体系中制备了纳米线簇、绒球状、海胆状和纳米花状等不同形貌可控的 Bi_2S_3 纳米材料. 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电子透射电镜(TEM)对样品的形貌与结构进行了分析表征. 实验结果表明, IL/ H_2O /PEG-200 的比例在调控不同形貌的 Bi_2S_3 形成过程中起到了决定性的作用. 同时也研究了离子液体阳离子烷基侧链的长度和反应时间对样品形貌形成过程的影响. 基于晶体分裂和溶解-重结晶过程对不同形貌 Bi_2S_3 样品的形成机理进行了分析讨论.

关键词 离子液体, 多级结构 Bi_2S_3 , 形貌调控, 形成机理

1 引言

单分散纳米晶作为构建基元自组装成复杂的三维多级结构的纳米材料具有优异的光、电及催化等性能, 使其在应用上具有许多潜在优势^[1-5]. 因此, 制备形貌和尺寸可控、性能优越的纳米材料成为现代物理和化学学科重要的研究方向.

经过近几年的发展, Bi_2S_3 纳米材料由于具有良好的光电性能广泛用于光催化^[6,7]、电催化^[8,9]、锂离子电池^[10]、气敏传感器^[11]等方面. 众所周知, 半导体材料性能的高低与材料的形貌、晶粒尺寸和微观结构有极为密切的关系. 因此, 研究者采用不同的方法合成了不同形貌的 Bi_2S_3 纳米材料, 包括纳米线^[12,13]、纳米棒^[14,15]、纳米花^[16-18]、纳米管^[19,20]等. 在这些方法中最常见的是水热和溶剂热方法. 例如, 乙二醇作

溶剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为结构导向剂得到了纳米花状 Bi_2S_3 ^[7]. Jin 等^[8]在水和四氢呋喃的混合溶剂中通过添加巯基乙酸, 大规模制备了类似吊兰的具有多级结构的 Bi_2S_3 纳米花. 而在乙二醇和四氢呋喃的混合溶剂中添加酒石酸钠得到了由大量超薄的纳米棒组成的中空球^[9]. 尽管已有的研究制备了不同形貌的 Bi_2S_3 纳米晶体^[21,22], 但是采用简单温和、绿色的合成方法构建具有新颖结构和特殊功能的 Bi_2S_3 纳米材料是我们面临的科学挑战.

离子液体(IL)是近年来在绿色化学框架下发展起来的新型介质和软功能材料, 以其优异的理化特性吸引了研究者的兴趣. 例如, 离子液体作为“设计者溶剂”具有优良的溶解能力、高的热稳定性、低的蒸气压等特点^[23-25]. 因此, 离子液体在合成纳米材料过程中具有如下优势: (1) 它们的特殊相行为和独特

引用格式: 韩丽君, 李红花, 张锁江. 类胆碱离子液体中多级结构 Bi_2S_3 的形貌调控合成. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1330-1336

Han L, Li H, Zhang S. Morphology-controlled synthesis of hierarchical Bi_2S_3 in choline-based ionic liquid. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1330-1336, doi: 10.1360/N032016-00110

的物理化学性质可导致有机-无机化合物间复杂的溶剂化作用, 这些作用为具有新型结构和功能的纳米晶体的形成提供新的生长路线; (2) 离子液体在液相中具有高度有序的结构, 能与反应粒子形成氢键和静电作用, 作为软模板可诱导粒子形成自发的、界限清楚的、扩展有序的纳米材料; (3) 选用合适的溶剂, 离子液体很容易从反应体系中分离, 而不影响产品的形貌^[25~28]. 因此, 近年来离子液体被广泛应用于纳米材料的制备, 为无机纳米材料的合成开创了一条新的途径^[28~31].

目前, 有一些报道利用离子液体合成 Bi_2S_3 纳米材料. 例如, Zhu 等^[32]使用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$)通过微波辅助合成了 Bi_2S_3 纳米棒. Yu 等^[33]在 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 中制备了由纳米线组成的 Bi_2S_3 纳米花. 在 1-十六烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$)中得到结晶状 Bi_2S_3 纳米花和纳米棒^[34]. Zheng 等^[35]在含硫的功能化离子液体($[\text{mimSBu}]\text{Cl}$)辅助的水热方法中合成了不同形貌的 Bi_2S_3 纳米材料.

离子液体合成 Bi_2S_3 材料的研究处于初级阶段, 用于合成 Bi_2S_3 纳米材料的离子液体主要是咪唑盐类离子液体. 而咪唑盐类离子液体对生物体具有一定程度的毒性, 将其大规模应用时, 不可避免地会导致离子液体流失在水和生态环境中, 从而造成环境污染^[36]. 因此, 采用环境友好、对生物体无毒、可生物降解的离子液体体系制备高性能的 Bi_2S_3 , 充分利用离子液体的优势需要进行更深入的探索. 类胆碱离子液体是一类生物相容性好、可生物降解的离子液体, 广泛应用于很多领域^[37].

本文选择类胆碱离子液体用于制备 Bi_2S_3 纳米材料. 通过简单温和的离子液体溶液调控合成技术, 在不同的溶液体系 IL/ H_2O /PEG-200 中合成具有不同形貌的 Bi_2S_3 纳米晶体(图 1). 同时研究离子液体阳离子烷基链长和反应时间等反应条件对样品形貌形成过程的影响规律, 讨论晶体的生长机理对样品形貌、尺寸的调控机制.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

乙二醇胺($\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, 分析纯), 溴代正丁烷($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, 分析纯), 溴代正己烷($n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, 分析

图 1 在不同的离子液体体系中得到的 Bi_2S_3

纯), 溴代正辛烷($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, 分析纯), 溴代正癸烷($n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, 分析纯), 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 分析纯), 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 硫脲(NH_2CSNH_2 , Tu, 分析纯), 聚乙二醇(PEG-200, 分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司(中国). 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTf_2N , $\geq 99\%$), 浙江九洲药业股份有限公司(中国).

上述试剂均无需进一步纯化, 实验用水由高锰酸钾存在下去离子水二次蒸馏得到.

样品的 X 射线粉末衍射(XRD)由铜靶($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) (Bruker, 德国) D8 多晶 X 射线衍射仪测试. JSM-6301F 型扫描电子显微镜(SEM) (JEOL, 日本) 和 2100 型电子透射电镜(TEM) (JEOL, 日本)观察晶体的形貌和微观结构.

2.2 离子液体的合成

N -烷基二乙醇胺双三氟甲基磺酰亚胺离子液体($[\text{C}_n\text{DEA}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $n=4,6,8,10$)的制备和纯化参照相关文献^[37~39], 结构如图 2 所示.

2.3 不同形貌 Bi_2S_3 纳米晶的合成

离子液体体系中合成 Bi_2S_3 纳米晶的反应步骤如下: 将 5.0 g IL ($[\text{C}_n\text{DEA}][\text{NTf}_2]$), 0.72 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.40 g Tu 和 1.0 g H_2O (或 PEG-200) 依次加入 50 mL

图 2 类胆碱离子液体的结构

聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜内, 搅拌 1 h, 然后放入电热鼓风干燥箱中 180°C 加热反应 24 h. 自然降至室温, 出釜后的产品用去离子水和乙醇多次淋洗过滤、干燥得到 Bi_2S_3 纳米样品.

3 结果与讨论

3.1 绒球状样品的形貌和结构

图 3 显示了在 IL/ H_2O 溶液中得到的绒球状 Bi_2S_3 样品的形貌和相结构. 图 3(a)给出了常规低倍 SEM 图, 从图中可以观察到样品是由大量单分散的微球组成. 图 3(b)高倍 SEM 图显示这些微球是大小为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 绒球. 图 3(c)显示这些绒球由大量纳米矛组成, 矛由中心向四周辐射. 从一些破裂的球可以看到纳米矛的宽度约有 $50\ \text{nm}$, 长度为 $2.5\ \mu\text{m}$. 样品的 XRD 图谱(图 3(d))显示所有的衍射峰都可以指标为正交相的 Bi_2S_3 (JCPDS NO. 06-2435, $Pnma\ 62$, 晶面间距常数 $a=11.115\ \text{\AA}$, $b=11.25\ \text{\AA}$, $c=3.97\ \text{\AA}$). 并且图谱中没有观察到其他杂峰的存在, 说明得到的产品纯度高. 衍射峰狭窄尖锐, 各衍射峰强度较高, 表明样品结晶较好, 晶体生长完整.

图 4 是绒球状 Bi_2S_3 纳米晶的 TEM 图. 图 4(a)低倍 TEM 图显示, 绒球状 Bi_2S_3 的直径为 $10\ \mu\text{m}$, 由纳米矛堆积而成. 其对应的高分辨透射电镜图(HR-TEM)显示纳米矛的直径大约为 $30\sim 50\ \text{nm}$ (图

图 3 绒球状 Bi_2S_3 样品的形貌和结构. (a~c) SEM 图; (d) XRD 图

图 4 绒球状 Bi_2S_3 样品的(a)低倍 TEM 图和(b)HR-TEM 图; (c) 图(b)标注的白色矩形的 HR-TEM 图和(d)SAED 图

4(b)). 从图 4(b)标注一个白色矩形区域获得的 HR-TEM 可以看到明显的晶格条纹, 表明颗粒结晶完好, 且 0.37 和 $0.55\ \text{nm}$ 的晶格间距分别对应正交相 Bi_2S_3 的(101)和(200)晶面之间的距离(图 4(c))^[19]. 选区电子衍射图(SAED)表明这些由纳米矛组成的绒球状结构是纯 Bi_2S_3 晶体相(图 4(d))^[18].

3.2 不同反应条件对样品形貌的影响

3.2.1 离子液体阳离子烷基链长的影响

含有不同阳离子的离子液体 $[\text{C}_n\text{DEA}][\text{NTf}_2]$ ($n=6,8,10$)替代 $[\text{C}_4\text{DEA}][\text{NTf}_2]$ 作为反应介质来研究阳离子烷基链长对样品形貌及形成过程的影响(其他反应条件与图 3 中样品的反应条件相同). 图 5 显示在 $[\text{C}_n\text{DEA}][\text{NTf}_2]$ ($n=6,8,10$)体系中得到样品的 SEM 图. 图 5(a)中的样品是在 $[\text{C}_6\text{DEA}][\text{NTf}_2]$ 体系中得到, 有绒球状的微球和部分稻束状 Bi_2S_3 两种形貌. 微球是由纳米矛组成, 直径为 $5\sim 7\ \mu\text{m}$, 稻束状 Bi_2S_3 由纳米矛紧密堆积而成. 当 $[\text{C}_8\text{DEA}][\text{NTf}_2]$ 用于反应体系时, 样品是由紧凑的纳米束组成的菜花状 Bi_2S_3 (图 5(b)). 随着烷基链长的增加, 当离子液体为 $[\text{C}_{10}\text{DEA}][\text{NTf}_2]$ 时, 得到的样品为微微压扁的微球, 直径大约为 $8\ \mu\text{m}$, 图 5(c)显示的是这些微球紧密堆积在一起. 上述研究显示在不同的离子液体体系中得到形貌不同的样品, 主要是由于阳离子烷基链长

图 5 在不同的离子液体中得到的样品. (a) $[\text{C}_6\text{DEA}][\text{NTf}_2]$; (b) $[\text{C}_8\text{DEA}][\text{NTf}_2]$; (c) $[\text{C}_{10}\text{DEA}][\text{NTf}_2]$

不同导致的. 随着阳离子烷基链长的增加, 离子液体的黏度和疏水性也随之增加, 这些会严重影响反应物的溶解和自由扩散, 以及 Bi_2S_3 纳米粒子在离子液体和水两相界面的生成速率^[40]; 最终出现不同形貌的样品. 因此, 体系中离子液体阳离子烷基链长的改变会影响样品的形貌和大小.

3.2.2 溶剂的影响

图 6 研究了不同溶剂体系对 Bi_2S_3 纳米材料形貌的影响. 改变 $\text{IL}/\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}-200$ 的比例, 其他反应条件同图 3 中样品的反应条件一样保持不变. 图 6(a)显示了在纯离子液体中得到的样品为 Bi_2S_3 纳米线堆积而成的纳米线簇. 在离子液体中加入少量 PEG-200, 得到直径大约为 $1\sim4\ \mu\text{m}$ 的海胆状 Bi_2S_3 纳米微球(图 6(b)). 这些海胆状 Bi_2S_3 纳米微球要比绒球状微球小. 在混合离子液体、水和 PEG-200 的溶液体系中得到了纳米花状 Bi_2S_3 , 图 6(c)显示这些纳米花由直径为 $100\ \text{nm}$ 的纳米棒组成.

图 7 显示了海胆状和纳米花状 Bi_2S_3 的 TEM 图. 大小为 $4\ \mu\text{m}$ 海胆状的 Bi_2S_3 微球是由直径为 $30\ \text{nm}$ 的纳米线堆积而成(图 7(a),(b)). 从图 7(b)中的白色矩形部分得到的 HR-TEM 图显示相邻两晶格间的距离为 $0.37\ \text{nm}$ (图 7(c)), 对应正交相 Bi_2S_3 的(101)晶面间的距离. 图 7(d)~(f)显示了相应纳米花状 Bi_2S_3 微球的 TEM 图. 纳米花状 Bi_2S_3 微球的直径约 $8\ \mu\text{m}$, 是由直

图 6 在不同的 $\text{IL}/\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}-200$ 比例中得到样品的 SEM 图. (a) IL; (b) $\text{IL}+\text{PEG}-200$; (c) $\text{IL}+\text{H}_2\text{O}+\text{PEG}-200$

图 7 海胆状和纳米花状 Bi_2S_3 的 TEM 图. (a~c) 海胆状; (d~f) 纳米花状

径约为 $100\ \text{nm}$ 的纳米棒堆积而成(图 7(e)). 图 7(f)中的 HR-TEM 图显示相邻两晶格间的距离也为 $0.37\ \text{nm}$,

对应正交相 Bi_2S_3 的(101)晶面间的距离。

3.2.3 反应时间的影响

为了理解不同形貌的 Bi_2S_3 纳米材料从晶核到多级结构的演化过程, 我们研究了不同反应时间对纳米晶成核和生长过程的影响。图 8 显示了在不同反应时间得到的绒球状和纳米花状样品的 SEM 图。在最初的反应时间(1 h), 大量稻束状和少量不完整的球状样品出现(图 8(a))。随着反应时间延长到 5 h, 由稻束状结构堆积形成规整的微球, 少量的绒球状样品也出现(图 8(b))。继续延长反应时间到 10 h, 大量完美的绒球状样品形成(图 8(c))。另外, 图 8(d)~(f)显示了纳米花状样品随时间(1~10 h)的形成过程。纳米花状样品的生长过程与上述绒球状样品的类似。在反应的初始阶段(1 h), 由纳米棒组成的微球就形成了。随着时间的延长到 10 h, 由规则的纳米棒组成的大量纳米花状样品形成。

图 9 给出了绒球状和纳米花状样品相应的粉末 XRD 随反应时间的变化。粉末 XRD 分析表明两种形貌的样品从反应的初始阶段, 即 1 h 时就已经形成了

图 8 Bi_2S_3 样品的 SEM 图随反应时间的变化。绒球状: (a) 1 h; (b) 5 h; (c) 10 h。纳米花状: (d) 1 h; (e) 5 h; (f) 10 h

图 9 样品的粉末 XRD 随反应时间的变化。(a) 绒球状; (b) 纳米花状(网络版彩图)

正交相的 Bi_2S_3 , 而且没有其他杂相出现。随着时间的延长, 晶相没有发生变化。表明在此体系下, Bi_2S_3 纳米晶的成核是一个快速完成的过程, Bi_2S_3 相很容易形成且得到的样品纯度高、结晶度高。

3.3 不同形貌的 Bi_2S_3 纳米结构的形成机理

基于上述实验, 图 10 给出了绒球状 Bi_2S_3 纳米球可能的形成机理。反应前 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到离子液体中搅拌溶解, 向疏水的离子液体中滴加少量水形成分散的液滴。随着硫脲(Tu)的加入, 溶液由无色变成黄色, 说明在室温生成了 $[\text{Bi}^{3+}\text{-Tu}]$ 复合物^[10]。随着反应温度的增加 S^{2-} 被释放出来, 在水和离子液体的界面形成沿 c 轴生长的 Bi_2S_3 纳米核。随着反应时间的延长, 晶体分裂过程形成稻束状 Bi_2S_3 ^[10,41,42]。随着晶体的生长, 为了降低表面能, 稻束状 Bi_2S_3 不断分裂形成紧密堆积的球晶状样品。当反应时间超过

图 10 绒球状 Bi_2S_3 可能的形成机理(网络版彩图)

5 h, 经过溶解-重结晶过程, 表面粗糙的球晶变成由纳米矛组成的绒球状样品。

由于 Bi_2S_3 是一种高度各向异性的半导体材料, 具有平行于优先生长方向(c 轴)的层状结构^[10,34,43]. 因此, Bi_2S_3 有沿着 $[001]$ 方向生长的趋势而易形成纳米棒、纳米线、纳米带等一维结构. 在纯离子液体中, 由于离子液体黏度大, 影响了前驱体的溶解和扩散, 易形成亚稳态的超饱和溶液, 基于定向生长机理, 一维纳米线晶体优先形成. 随着反应的进行, 纳米线逐渐增多堆积成大量纳米簇状 Bi_2S_3 . 随着痕量的水或 PEG-200 加入离子液体中, 反应溶液体系的物化性质, 如溶解性、黏度、疏水性等发生改变^[44,45]. 溶液极性的改变, 有利于前驱体的溶剂化, 溶液表面张力增加

可减慢成核速率. 溶液体系黏度的减小有利于加速初级粒子的扩散速度. 这些变化将导致不同的溶解和重结晶过程的发生. 因此, 在混合溶剂中形成了不同于纯离子液体中的三维多级结构的 Bi_2S_3 样品.

4 结论

综上所述, 通过控制反应条件实现了对 Bi_2S_3 纳米晶形貌和尺寸的有效调控, 在类胆碱离子液体体系中制备了高质量、不同形貌的三维多级结构的 Bi_2S_3 , 包括在 $\text{IL}+\text{H}_2\text{O}$ 体系中得到绒球状样品, 在 $\text{IL}+\text{PEG-200}$ 体系中得到海胆状样品, 而在 $\text{IL}+\text{H}_2\text{O}+\text{PEG-200}$ 体系中得到纳米花状样品. XRD 图谱显示得到的样品纯度高、结晶度好. SEM 和 TEM 图显示绒球状、海胆状和纳米花状多级结构的 Bi_2S_3 分别由纳米矛、纳米线、纳米棒组成. 基于对纳米晶的成核和生长过程分析, 证明 Bi_2S_3 多级结构的形成经过了晶体分裂和溶解-重结晶过程.

参考文献

- Wang JY, Yang NL, Tang HJ, Dong ZH, Jin Q, Yang M, Kisailus D, Zhao HJ, Tang ZY, Wang D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6417–6420
- Yu J, Chen SM, Hao WJ, Zhang SJ. *ACS Nano*, 2016, 10: 2500–2508
- Liu H, Zhang HT, Shen P, Chen FX, Zhang SJ. *Langmuir*, 2016, 32: 254–264
- Hao WJ, Chen SM, Cai YJ, Zhang L, Li ZX, Zhang SJ. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13801–13804
- Han LJ, Liu RJ, Li CS, Li HH, Li CX, Zhang GG, Yao J N. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17079–17085
- Chen JS, Qin SY, Song GX, Xiang TY, Xin F, Yin XH. *Dalton Trans*, 2013, 42: 15133–15138
- Guo F, Ni YH, Ma Y, Xiang NN, Liu C. *New J Chem*, 2014, 38: 5324–5330
- Jin RC, Xu YB, Li GH, Liu JS, Chen G. *Int J Hydrogen Energ*, 2013, 38: 9137–9144
- Jin RC, Li GH, Xu YB, Liu JS, Chen G. *Int J Hydrogen Energ*, 2014, 39: 356–365
- Ma JM, Yang JQ, Jiao LF, Wang TH, Lian JB, Duan XC, Zheng WJ. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10100–10109
- Li HH, Yang J, Zhang JY, Zhou M. *RSC Adv*, 2012, 2: 6258–6261
- Whittaker-Brooks L, Gao J, Hailey AK, Thomas CR, Yao N, Loo YL. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 2686–2692
- Warule SS, Chaudhari NS, Kale BB, Pandiraj S, Khare RT, More MA. *CrystEngComm*, 2013, 15: 890–896
- Liao HC, Wu MC, Jao MH, Chuang CM, Chen YF, Su WF. *CrystEngComm*, 2012, 14: 3645–3652
- Luo X, Wang GS, Guo HY, Zhang XJ, Cao WQ, Wei Y, Guo L, Cao MS. *ChemPlusChem*, 2014, 79: 1089–1095
- Nambiar S, Osei EK, Yeow JTW. *Sci Rep*, 2015, doi: 10.1038/srep09440
- Song CX, Wang DB, Yang T, Hu ZS. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3087–3092
- Warule SS, Kashid RV, Shinde DR, Chaudhari NS, Kale BB, More MA. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 889–901
- Hu EL, Gao XH, Etogo A, Xie YL, Zhong YJ, Hu Y. *J Alloy Compd*, 2014, 611: 335–340
- Tahir AA, Ehsan MA, Mazhar M, Wijayantha KGU, Zeller M, Hunter AD. *Chem Mater*, 2010, 22: 5084–5092
- Yan YH, Zhou ZX, Li WQ, Zhu YJ, Cheng Y, Zhao FY, Zhou JG. *RSC Adv*, 2014, 4: 38558–38567
- Ma LS, Zhao QQ, Zhang Q, Ding M, Huang JZ, Liu XJ, Liu Y, Wu X, Xu XJ. *RSC Adv*, 2014, 4: 41636–41641

- 23 Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071–2083
- 24 Liu XM, Zhang XC, Zhou GH, Yao XQ, Zhang SJ. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1573–1579
- 25 Earle MJ, Seddon KR. *Pure Appl Chem*, 2000, 72: 1391–1398
- 26 Lian JB, Duan XC, Ma JM, Peng P, Kim T, Zheng WJ. *ACS Nano*, 2009: 3749–3761
- 27 Tang Z, Liang JL, Li XH, Li JF, Guo HL, Liu YQ, Liu CG. *J Solid State Chem*, 2013, 202: 305–314
- 28 Zhao Y, Guo LP, Sun X, Wang JJ. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1580–1586
- 29 Yao KS, Lu WW, Li XY, Wang JJ. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5140–5148
- 30 Yao KS, Lu WW, Li XY, Wang JJ, Yuan JL. *Chem Commun*, 2013, 49: 1398–1400
- 31 Cui PL, He HY, Chen D, Liu H, Zhang SJ, Yang J. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 15909–15916
- 32 Jiang Y, Zhu YJ. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 4361–4364
- 33 Jiang J, Yu SH, Yao WT, Ge H, Zhang GZ. *Chem Mater*, 2005, 17: 6094–6100
- 34 Wang QT, Wang XB, Lou WJ, Hao JC. *New J Chem*, 2010, 34: 1930–1935
- 35 Ma JM, Liu ZF, Lian JB, Duan XC, Kim T, Peng P, Liu XD, Chen Q, Yao G, Zheng WJ. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3072–3079
- 36 Zhao YS, Zhao JH, Huang Y, Zhou Q, Zhang XP, Zhang SJ. *J Hazard Mater*, 2015, 278: 320–329
- 37 Pernak J, Syguda A, Mirska I, Nawrot J, Pradzynska A, Griffin ST, Rogers R. *Chem Eur J*, 2007, 13: 6817–827
- 38 Fei T, Cai HW, Zhang YQ, Liu L, Zhang SJ. *J Energ Mater*, 2016, 34: 138–151
- 39 刘静. 类胆碱离子液体的合成及其萃取分离性能研究. 硕士学位论文. 新乡: 河南师范大学, 2013. 11–18
- 40 Lu WW, Yao KS, Wang JJ, Yuan JL. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 437: 35–41
- 41 Ma JM, Duan XC, Lian JB, Kim TI, Peng P, Liu XD, Liu ZF, Li HB, Zheng WJ. *Chem Eur J*, 2010, 16: 13210–13217
- 42 Chen GY, Dneg B, Cai GB, Zhang TK, Dong WF, Zhang WX, Xu AW. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 672–679
- 43 Malakooti R, Cademartiri L, Akcakir Y, Petrov S, Migliori A, Ozin GA. *Adv Mater*, 2006, 18: 2189–2194
- 44 Liu XM, Zhou GH, Huo F, Wang JJ, Zhang SJ. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 659–667
- 45 Huang Y, Zhang XP, Zhao YS, Zeng SJ, Dong HF, Zhang SJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 26918–26929

Morphology-controlled synthesis of hierarchical Bi₂S₃ in choline-based ionic liquid

Lijun Han, Honghua Li, Suojiang Zhang*

Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Key Laboratory of Green Process and Engineering of Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: sjzhang@ipe.ac.cn)

Abstract: The hierarchical Bi₂S₃ with various morphologies, including nanowire cluster, pompon-like, urchin-like and flower-like nanostructures have been synthesized through a simple solution method using a choline-based ionic liquid (IL). The morphologies and structures of the obtained samples were characterized by XRD, SEM and TEM. Experimental results indicated that the ratios of IL/H₂O/PEG-200 played crucial roles in determining the morphologies of Bi₂S₃ samples. The effects of alkyl chain length of the cation and reaction time on the morphology evolution of as-prepared samples were also investigated. Moreover, the possible formation mechanism of different Bi₂S₃ nanostructures was discussed based on the crystal splitting and dissolution-recrystallization process.

Keywords: ionic liquid, hierarchical Bi₂S₃, morphology-controlled, possible formation mechanism

doi: 10.1360/N032016-00110