

引用格式:方金云. 基于 AFM/STM 技术的离子液体表/界面性质及结构研究之进展[J]. 轻 工学报,2016,31(1):75-88. **中图分类号:**0647.11 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2096-1553.2016.1.013

文章编号:2096-1553(2016)01-0075-14

基于 AFM/STM 技术的离子液体表/界面性质 及结构研究之进展

Research progress of the surface/interfacial properties and structures of ionic liquids based on AFM/STM techniques

方金云

FANG Jin-yun

中国科学院理化技术研究所,北京 100190 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

摘要:AFM/STM 技术对于离子液体表/界面性质与结构的研究非常重要.目前, 使用 AFM/STM 技术直接观察离子液体薄膜、离子液体混合物、负载离子液体的 结构及性质以及原位观察反应过程离子液体结构及性质变化等研究不断涌现, 尤其在原位观察离子液体表/界面性质与结构变化方面,AFM/STM 技术得到了 很好的应用.未来应主要加强离子液体不同阴阳离子结构、性质对离子液体与 气体、离子液体与固体界面影响的研究,进而形成系统化的理论,为离子液体吸 收气体及催化反应的应用提供理论支持,并进一步构建模型,指导离子液体的 设计.

关键词:AFM;STM;离 子液体;表/界面性 质;表/界面结构

Key words:

AFM; STM; ionic liquid; surface/interfacial property; surface/interfacial structure

作者简介:方金云(1965—),女,河南省林州市人,中国科学院理化技术研究所高级工程师,主要研究方向为化学分析、仪器分析用于化学、材料等方面.

收稿日期:2015-05-20

• 76 •

Abstract: AFM/STM techniques are very important in the surface/interfacial properties and structures of ILs. At present, the research of using AFM/STM techniques to directly observe the structures and properties of ILs membrane, ILs mixtures, load IIs, and the structures and properties of IIs in the reaction process by in situ observation was made. Especially in the changes of surface/interfacial properties and structures of ILs by in situ observation, AFM/STM techniques got very good application. In the future, the research on ILs with different anion and cation structures, the effects of properties for ILs and gases, ILs and solid interface should be mainly strengthened, and then a system of chemical theory is to be formed which provides theory support for the application of ILs absorbing gas and catalytic reaction, and further the model is to be built to guide the design of ILs.

0 引言

近年来,具有低熔点的室温离子液体(ILs) 引起了业界广泛的关注. 与其他固体或液体材 料相比,离子液体的液态性质和离子存在形式 使其展现出独特的理化性质及特有的功能,是 一类很有前途的新型介质或"软"功能材料[1]. 不同结构阴、阳离子的结合导致 ILs 物化性质 复杂多变,为此,研究人员针对 ILs 的物化性质 (黏度、密度、热容、极性等)、协同效应等方面 展开了深入的研究^[2-3]. 基于 ILs 这些特有的 性质,ILs 在有机催化、绿色化学、化工分离、色 谱分析和电化学等领域的应用也愈加广 泛^[4-8]. 随着对 ILs 研究的不断深入及离子液 体应用的日益广泛,ILs 表面或与它相(液、固) 界面的性质,如表面张力、润湿性和热、质传递 特征等,被认为是介观尺度下界面区域上物质 的吸附和传递、分散与混合过程的重要因素,对 过程效率有显著影响.因此,ILs的表/界面性质 与特征是 ILs 在多相复杂体系应用中的关键问 题之一.离子液体在结构上具有带电荷、不对 称、离子尺寸较大、多官能团等特点,这也是其 表/界面性质与结构有不同于常规溶剂液体或 液体体系特性和规律的原因.

当前纳米科学技术正在飞速发展,为了满 足对纳米材料在纳米尺度下进行观测、研究的 特殊需求,分析仪器的精度越来越高.原子力显 微镜(AFM)可以对各种材料和样品进行纳米 区域物理性质及形貌的探测,对微观结构的表 征具有高分辨率和非破坏性的特点. 扫描隧道 显微镜(STM)具有比 AFM 更高的分辨率,可以 观察和定位单个原子,并且可以用于晶体结构 分析,尤其适合对一些物理、化学现象进行原位 观察. 借助 AFM/STM 技术对离子液体进行研 究,可以从微、介观尺度对离子液体的表/界面 结构进行表征,为离子液体表/界面性质的理论 研究提供直观的科学依据. 目前,有关离子液体 表/界面性质和结构的研究已较多,基于 X 射 线光电子能谱(XPS)方面的综述性文章已见诸 文献^[9],但基于 AFM/STM 等直观分析技术的 综述性文章尚未见报道. 鉴于此,本文以国内外 近期相关研究工作为基础,对基于 AFM/STM 技术直接观察离子液体表/界面性质及结构的 研究进展进行综述,并指出其未来的发展方向.

1 基于 AFM/STM 技术研究离子液体 表/界面性质及结构

1.1 离子液体薄膜的研究

离子液体的典型应用是作为反应、萃取溶 剂和作为燃料电池的电解质.随着研究的不断 深入和应用的不断扩展,离子液体凭借非挥发 性或超低蒸气压、一般不可燃、化学和热力学稳 定性高、熔点低、液相范围宽、与有机聚合物可 控的相容性,以及制备过程简单、种类多、选择 与可设计性强等诸多优点,已成为润滑剂界 "新宠",尤其是在真空、高温环境下表现出来 的优良的稳定性,更能满足高效润滑剂的需求, 正逐渐成为新一代润滑剂或润滑剂添加剂.润 滑材料的性能由润滑材料的成分、分子结构及 其与摩擦表面的相互作用来决定,因此使用 ILs 作为润滑剂或添加剂就必须对 ILs 的结构和机 械性能进行深入研究,依据摩擦化学的原理合 理设计离子液体型润滑材料,这涉及薄膜的表 面形貌、薄膜厚度、纳米摩擦性能(粘滞力等)、 润湿性等.

C.F.YE 等^[10]率先发现离子液体具有优良 的抗磨和减摩性能,其润滑性能远超传统润滑 剂,并提出将离子液体用作性能优异的润滑剂. 由于传统有机润滑剂的通用性并不理想,而 ILs 作为润滑剂可通用于钢/钢、钢/铝、钢/铜、钢/ 单晶硅、钢/二氧化硅、钢/陶瓷、陶瓷/二氧化硅 及陶瓷/陶瓷等不同接触面,且均表现出优良的 摩擦学性能,因此对 ILs 作为润滑剂的研究已 全面展开^[11]. 在对润滑材料进行评估时,通常 采用球盘式或针盘式摩擦磨损试验机,得到宏 观的试验数据. 然而微/纳米级的粘附和摩擦性 能与宏观上所体现出的粘附和摩擦性能相差甚 远,微/纳米级摩擦学性能的优化对于将 ILs 拓 展到微/纳机电系统(MEMS/NEMS)等高端应 用非常重要. AFM 正是通讨检测待测样品表面 和一个微型力敏感元件之间极微弱的原子间相 互作用力来研究物质表面结构及性质的,可满 足测量微/纳米尺度上物质之间的粘附力和摩 擦力. B. BHUSHAN 等^[11-12] 首次用 AFM 成功 地在微/纳米尺度上对 Si(100)表面 BMIM-Oct-SO₄和 BMIM-PF₆离子液体的粘附性能(直接 测量)、摩擦和磨损性能(通过表面电势和扩散 电阻的测量进行评估)进行研究,分析了 ILs 为 何具有优异的润滑性能.他们基于 AFM 技术在 不同测量模式下分别获得 ILs 膜厚、膜表面电 势和扩散电阻,进而对薄膜润滑机理进行研究. 其测试原理示意图见图 1.图中 a)为 MultiMode 系列 AFM 工作原理,左图是轻敲模式,用于测 试表面高度,右图是抬起模式,用于测试表面电 势;图 b)为 Dimension 系列 AFM 工作原理,使 用接触模式可用于测试表面高度,电阻通过施 加的 DC 偏压测量.

另一方面,他们根据 AFM 测得薄膜的表面 高度、粘附力、摩擦力等数据,将这两种离子液 体与全氟聚醚 Z-TETRAOL 润滑剂的性能进行 对比,指出:BMIM-OctSO₄ 和 BMIM-PF₆ 离子液 体内部的静电键促进了 ILs 在硅基底上的附 着,成膜均一,润滑性好,比传统润滑剂的性能 更优异,可直接或作为添加剂用于润滑剂.

然而,离子液体的润滑性能与其本身结构 密切相关.文献[13-14]借助 AFM 技术,分别 研究了 ILs 中不同阴、阳离子对 ILs 超薄薄膜的 形貌、粘附力(见图 2)及微/纳摩擦性质的影 响.他们通过 AFM 的接触模式表征镀在硅基底 上 ILs 薄膜的纳米摩擦行为,通过监测悬臂的



图1 基于 AFM 技术的 ILs 测试原理示意图^[11-12]

Fig. 1 The test principle schematic of ILs based on AFM technique^[11-12]

横向扭转,测得输出电压,可直接用作相对摩擦 力计算的依据.

他们研究发现,以 BF₄⁻为阴离子,阳离子 分别为1-丁基-3-甲基咪唑(L-B104)、己基 三正丁基膦(I-P)、N-丁基吡啶(I-N)的 ILs 润 滑剂性能研究中,阳离子为L-B104的耐磨性最 好. 他们认为,纳米尺度上的摩擦力取决于润滑 剂的弹性和表面自由能,而在微米尺度上,ILs 润滑剂的刚性环状结构和柔性链结构均起重要 作用. 在用同样方法研究阴离子对 ILs 润滑剂 摩擦性能影响时发现,以L-B104 为共同阳离 子,分别以 PF₆⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻为阴离子 的几种 ILs, 都能均一、平整地覆盖在硅片上(见 图 3),其中以[Bmim] PF。的耐磨性最好,说明 ILs 润滑剂的减阻、抗粘滞、耐磨损性能与离子 液体的阴离子结构密切相关,在纳米尺度上 ILs 的摩擦性能与其表面自由能密切相关,而在减 阻和耐用性上则主要取决于其阴离子[14].

离子液体的润滑性能与薄膜层状结构及表

面组成也密切相关. A. ELBOURNE 等^[15]用 AFM 测得二氧化硅 – PAN (Propyl-ammonium nitrate) – 云母间的法向力曲线,数据分析表明 ILs 在二氧化硅表面和近表面吸附的离子层结 构决定着 PAN 的纳米摩擦性能,剪切力测试曲



Fig. 2 A typical force-distance plot and schematic illustration for adhesion force calculation in the study of $\mathrm{ILs}^{[13-14]}$



图 3 以 L-B104 为共同阳离子时不同阴离子的几种 IL2 的 2D AFM 图像^[14] Fig. 3 2D AFM images several different anion ILs with L-B104 as common cationic

线表明界面润滑性随着离子层数和横向结构的 改变而改变.

离子液体薄膜的润滑性还受温度的影响. 利用 AFM 技术对硅片表面 ILs 薄膜形貌的表征(见图4,其中 a)和 b)为 IL-OH 膜;c)和 d) 为 60 ℃下的 IL-OH 膜;e)和 f)为 120 ℃下的 IL-OH 膜;g)和 h)为丙酮冲洗过表面的 120 ℃ 下的 IL-OH 膜)和粘附力的测量(见图5)结果表 明:1,3 - 二羟乙基 - 咪唑六氟磷酸盐在羟基化 硅片表面的摩擦力随温度升高而上升,但始终 低于没有 ILs 的空白硅片表面的摩擦力,说明



图 4 不同 ILs 薄膜的 2D 及 3D AFM 图像^[16] Fig. 4 2D and 3D AFM images of film of IL-OH(a, b), film IL-OH-60(c, d), film IL-OH-120(e, f), film IL-OH-120-clean(g, h) with the same Z-scale (0~3 nm)^[16]





Fig. 5 Adhesion force curves of the different ILs films^[17]

温度明显影响 ILs 的摩擦性能^[16-17].

AFM 在双层超薄 ILs 薄膜的润滑性能研究 中也有应用,双层离子液体膜通过化学键键合 能改善润滑性能,通过丰富的氢键能提高持久 耐用性^[18].

亲/疏水性也是离子液体薄膜的一个重要 性质参数.杨武和张洁等[19-20]将1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物([AMIM]Cl),1-烯丙基 -3-丁基咪唑氯化物(「ABIM]Cl)及烯丙基 三苯基膦氯化物(ATPP-Cl)3种离子液体作为 单体在硅片表面制得对应聚合物薄膜. AFM 测 试表明:聚合离子液体表面致密、形貌规整有 序,依次为圆形凸体、圆球状包块和细小锥状突 出物,突起的形貌说明聚合离子液体成功地接 枝到了基底表面,聚合物接枝密度较高且分布 较为均匀,具有合适的粗糙度(见图6).基体表 面接枝上聚合薄膜后,静态水在3种离子液体 薄膜上的接触角分别为 53°,73°和 52.8°,表现 为亲水表面. 当用 NH₄PF₆ 分别将 3 种离子液 体中的 Cl⁻置换为 PF。⁻时,水接触角依次升至 106.4°,107.9°和100.2°,均从亲水表面转换到 疏水表面.





关于 ILs 在支撑体表面形成薄膜的机理研 究,借助于 AFM 原位观察技术也得以开展.F. H. RIETZLER 等^[21]使用电喷雾离子化沉积法 (ESID)首次在云母支撑的 Au(111) 晶膜表面 分别制得[C₈C₁Im][Tf₂N]和[C₈C₁Im]Cl的离 子液体超薄膜,避免了 PVD 法过程中 ILs 产生 热分解,研究发现: $[C_8C_1Im]$ [Tf₂N] 薄膜是通 过层层自组装方式形成的,而[C_sC₁Im]Cl形成 岛状生长模式,推测可能是由于 Cl⁻比 Tf₂N⁻有 更强的协调强度,Cl⁻更易成核形成岛状结构. S. BOVIO 等^[22]的研究也表明,与「C₈C₁Im] [Tf₂N]具有相同阴离子的[Bmim][Tf₂N]在Si (110)、云母及无定型二氧化硅表面形成的薄 膜均是层状结构.此外,AFM 测试结果还表明 在薄膜垂直方向上出现有序的固体表面,且高 度均一,与 Ballone 模拟计算获得的数值结果高度 一致^[22].

离子液体薄膜的厚度直接影响薄膜的结构.X.GONG等^[23]利用 AFM 跟踪表征不同厚度(0.39~1.01 nm)的 DMPIIm/Si离子液体薄膜结构,当薄膜很薄(<0.62 nm)时,形成一种阴离子在顶部的层状光滑薄膜,随着厚度增至0.70~0.86 nm,发生反润湿现象,形成液滴状形貌,进一步增厚形成海绵状结构.造成这一变化的原因可能在于:随着厚度增加,离子液体阴阳离子间的凝聚力逐步代替基底的吸引力.这

说明随着膜厚度增加,为了降低自身表面自由 能而达到相对稳定的状态,薄膜倾向于形成液 滴状或海绵状结构,而不再是层状结构.

2.2 离子液体混合溶液及混合物研究

在离子液体实际使用过程中,通常会与有 机溶剂、添加剂或水混合,或者使两种或两种以 上彼此间具有协同作用的离子液体混合,用于 化工萃取分离等.因而研究离子液体混合物的 性质也非常重要,特别是混合物的密度、黏度、 电导率、表面张力和界面现象、团聚等行为在化 工应用中具有非常重要的意义.

在离子液体的阴阳离子上引入官能团,即 形成离子功能化的 ILs. ILs 功能团会影响 ILs 在水溶液中的理化性质. R. KAMBOJ 等^[24]分别 将 [C₁₂ AMim] [Cl], [C₁₂ AMorph] [Cl], [C₁₂APip][Cl]及[C₁₂APyrr][Cl]这4种离子 液体阳离子烷基链进行氨基化,氨基化的离子 液体疏水性降低,热稳定性也降低,水溶液临界 胶束浓度可降低3~4倍,表现出良好的表面活 性,通过 AFM 观测到了较多胶团的存在(见 图7),直观印证了动态光散射(DLS)的测试结果.

ILs 内部的聚集最终会影响其粗糙度,并直接决定接触角.G.H.TAKAOKA等^[25-26]借助场发射的方法,使用[BMIM]PF₆离子液体作为正、负离子束,得到了[BMIM]PF₆离子液体在硅片表面的簇离子(见图8).簇离子相对分子

量高达 5 000 左右, AFM 测得离子液体表面粗 糙度 R_a 随引出电压的升高而增大, 引出电压为 6 kV 时 R_a = 0.53 nm, 高于玻璃基底的 0.4 nm. 这可能是由于电压升高, 得到的团簇离子增大, 加强了表面的粗糙程度. 基底上溅射得到的阴、 阳簇离子膜的接触角分别为 50°和 40°, 与离子 液体溶剂的接触角基本相等.

中性无机微粒通常表现出较弱的表面吸附 和分子间相互作用,而在离子液体这种强离子 环境下,中性无机微粒则会产生一些新的结构 和现象.Y.C.FU等^[27]为了充实这类研究,引入 STM 技术原位观察到在[BMIM]BF₄ 氛围中, SbCl₃(BiCl₃)与 Au 电极表面间局部电荷转移, 使分子 – 界面产生交互作用,为分子吸附提供 了驱动力.通过 STM 对膜层表面施加不同电 压,SbCl₃(BiCl₃)会在 Au 电极表面形成不同的 超分子聚集形态(见图 9—图 11,其溶液均为 0.01 mol/L SbCl₃的 BMIBF₄ 溶液).

2.3 负载离子液体研究

离子液体与气体、溶剂等物质组成的多相体系为吸收、萃取、两相催化等技术的发展提供 了新的平台.由于环境各向异性引发力的不平



图 7 298.15 K 下 4 种离子液体的 AFM 的高度剖面图与 3D AFM 图像^[24] Fig. 7 AFM height profile of 4 kinds ILs as well as corresponding 3D AFM images of these 4 kinds of ILs at 298.15 K^[24]



图 8 [BMIM] PF₆ 离子液体在 Si 片表面的簇离子的 AFM 图像^[25-26]

Fig. 8 AFM images of the cluster ions of [BMIM] PF₆ ILs on the surface of the silicon^[25-26]



- 图 9 在 Au(111)表面形成有序的 超分子结构的 SbCl₃^[27]
- Fig. 9 Ordered array of supramolecular structures of $SbCl_3$ on $Au(111)^{[27]}$



- 图 10 在 Au(111)表面 SbCl₃ 胚晶形成 及溶解快照^[27]
- Fig. 10 Snapshots of the formation and dissociation of SbCl₃ cluster embryos on Au(111)^[27]

衡,直接导致离子液体近表面区域的化学组成 及表面的分子排布与离子液体本体的较大不 同,这使得在分子水平上研究离子液体表面/界 面性质尤为重要,成为含离子液体多相体系的 重要科学问题.科研工作者对离子液体在锂电 池、超级电容器、电化学传感器等方面的应用进 行了大量研究.在这些电化学体系的研究中均 会涉及离子液体/金属的界面现象,如界面双电 层的结构及性质等.

G. B. PAN 等^[28]采用 STM 在真空条件下观 察了当电极电势为 - 0.2 V(Pt 为参比电极) 时, [Bmim] [PF₆]/Au(111)界面上 PF₆ 阴离子 吸附层发生的 2D 相结构转变,即由平整梯田 结构逐渐变成了云条纹状图案(见图 12).而 且,随着电极电势变得更负,观测到的吸附层结 构也会逐渐改变,在-0.45 V 时出现√3×√3 相(见图 13),有平整的梯田结构,但云条纹图 案一直会共存在其中.这些吸附层结构的形成 可能与 PF₆ 阴离子在水溶液和离子液体中溶解 能力不同有关.



图 11 SbCl₃ 晶簇在 Au(111)表面的 解体及自组装^[27]

Fig. 11 Escape and recapture of $SbCl_3$ clusters from the assembly on Au(111)^[27]





a)典型的大范围STM图像 b)高分辨STM图像 图 12 PF₆在Au(111)表面的特性^[28] Fig. 12 Patterns of PF₆ on Au(111)^[28]

R. ATKIN 等^[29]用 AFM 的 Si₃N₄ 探针逐步 接近 ILs,接触到 ILs 时会有力地响应,由此发现 穿过或刺破不同离子液体层面所需力的大小不同 (见图 14,其中,蓝色和红色分别表示 AFM 针尖逼 近、远离离子液体[EMIm]TFSA 和[BMP]TFSA 中 Au(111)表面). 对于穿过离子液体[EMIm]TFSA 在 Au(111)表面附着层的层数增加所需力依次 增大,从 0.5 nN 到 1.3 nN 再到最内层 5.5 nN 后,力响应值逐渐恒定,表明已到达 Au 晶面, 当探针撤回时,力的响应值与之对应,并测到最 外层(第4 层)的存在.由内向外穿破力的减小 表明当层面远离基底时,层面的有序性下降,直 到接近 ILs 本体混乱程度.同时发现,延长阳离 子链长会增加其憎溶作用,探针需要更大的力 刺破对应的层面.

此外, R. ATKIN 等^[29]还用 STM 原位观察 了 ILs/Au 电极的界面形貌. 在开路电势时, STM 的形貌能与 AFM 的形貌对应. 对于 [BMP]TFSA离子液体, 当 STM 的电势差增强 时(-0.4~-1.0 V)金电极表面不像水溶液 电化学体系那样呈现平整的阶梯结构, 而是形 成强烈的蠕虫状图案(见图 15 和图 16). 随着 电势更负, 蠕虫状结构逐渐消失, 直到 - 2.2 V 时,由于界面上金结构重组,出现梯田结构.而 [EMIm]TFSA 离子液体则没有经历如此强烈 的结构重组,始终没有出现蠕虫状结构.由 AFM 的结果可知,两种离子液体产生上述差异 的原因在于其阳离子[BMP]⁺比[EMIm]⁺具有 更强的相互作用力.

除此之外,该研究组还使用相同的 AFM/STM 方法研究了离子液体[Py1,4]FAP 与 Au(111) 界面的性质,观察到了类似的层状变化现象 (见图 17)^[30].

J. J. SEGURA 等^[31]采取 AFM 轻敲模式研 究了吸附在云母表面质子型 EAN(乙胺硝酸 盐)(见图 18,其中,a)为 AFM 针尖逼近沉浸在 EAN 离子液体中的云母表面的力曲线图;b)为 图像 d)中箭头部分的高度剖面图;c)为 EAN



a) 典型的大范围STM图像 b) 高分辨STM图像 b) 高分辨STM图像 の 12 DF 直 子 た A::(111) ま み ト

图 13 PF₆ 离子在 Au(111) 表面上 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 相结构^[28]

Fig. 13 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ structure of PF₆ on Au(111)^[28]



Fig. 14 Force versus distance profile for an AFM tip approaching (blue) and retracting from (red) Au(111) surface in [EMIm] TFSA and [BMP] TFSA when Si_3N_4 probe contacts $ILs^{[29]}$



图 15 不同电压条件下,纯离子液体[BMP]TFSA 在 Au(111)表面的 STM 图像(其中 b)图中的 插图为高度剖面图)^[29]

Fig. 15 STM images in pure [BMP] TFSA on a Au(111) surface at different potentials (The inset of the STM image in part b shows a height profile)^[29]



在 Au(111)表面的 STM 图像^[29] Fig. 16 STM images in pure[EMIm]TFSA on a Au(111) surface at different potentials^[29]



250 nm × 250 nm a)-0.2 V 250 nm × 250 nm b)-0.7 V



 $120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ c)-1.2 V

图 17 在不同电极电位条件下, [Py1,4] FAP 离子 液体在 Au(111) 表面的原位 STM 图像^[30]

Fig. 17 In situ STM images of the Au(111) surface in[Py1,4]FAP at different electrode potentials^[30]

最深层吸附在云母上的软接触 AFM 图像;d)为 AFM 针尖从最深层移动到接近表层时的软接 触 AFM 图像)和非质子型[Emim]TFSI(见 图 19)两种离子液体的表面结构.观测结果表 明:质子型 EAN 离子液体易形成海绵状结构的纳 米相,且局部有蠕虫状结构;而对于[Emim]TFSI 离子液体,阳离子在云母表面呈孤立排状分布. 作者认为,质子型 EAN 离子液体在固体表面形 成蠕虫状结构,主要是因为其含有最小的自组 装聚集体.

Y.Z.SU 等^[32-33]利用原位 STM 手段研究 了咪唑翁盐阳离子烷基链长对 ILs/Au(100)界 面上双电层的结构影响.咪唑盐离子如胶束状/ 微团状一样吸附在 Au 电极表面,微团的大小 随阳离子链长增长而增大,且其分布均有双列 平行排布的特征.对于在 Au 电极表面的OMI⁺



- 图 18 吸附在云母表面质子型 EAN 离子液体的表面结构^[31]
- Fig. 18 The structure of EAN ionic liquid adsorbed on the surface of mica surface^[31]

阳离子吸附层在持续的负电势作用下,可形成 有序-紊乱结构之间的相互转换,这可能是由 阳离子更长的侧链及与Au(100)基底更强的相 互作用引起的.研究表明:双电层中致密区域的 研究采用 STM 分析时会受限,但借助 AFM 测 试的研究还在进行中.

F. BUCHNER 等^[34]将 STM 测试和理论计 算相结合,观察到在[BMP][TFSA]/Ag(111) 界面上,阴、阳离子严格按照1:1的比例吸附 在 Ag 表面(与理论计算一致).在不同的温度 条件下,可以形成不同吸附层,如在室温下是易 变的2D 液相,在100 K 下,又可以生成2D 固



图 19 使用极软悬臂测试的 EMIm TFSI 离子 液体过渡区表面的振幅图和相图^[31]

Fig. 19 Imaging of an outer EMIm TFSI transition zone layer using a particularly soft cantilever^[31]

相(见图 20,其中 a)图是在亚单原子层有 4 个 Ag 阶梯,在大的 Ag 阶梯上出现有序的 2D 晶体 相,在小的 Ag 阶梯(宽度约为 10 nm)出现无序 的 2D 玻璃相.图 b)是在单层上,大的 Ag 阶梯 上有有序的 2D 晶体相,而小的 Ag 阶梯上有无 序的 2D 玻璃相).由图 20 可以看出,在 100 K 时,出现 4 层梯田结构,分别为 2D 晶体相、2D 液体相、2D 液体相和玻璃相的混合相,以及 2D 玻璃相.

2.4 原位过程监测

在 AFM 测试过程中都用到悬臂,它常被用 来检测原子之间力量的变化.当针尖与样品之 间产生相互作用后,由于样品表面的形貌会使 悬臂发生形变,通过感应检测形变量的大小可 以得到样品表面的信息.K. KAISEI 等^[35]则拓 展了悬臂的作用,他们利用 AFM 的悬臂进行纳 米 喷 墨 打 印 (见图 21),将离子液体 [BMIM] BF₄点到4 nm 厚的 Pt 薄膜上,Pt 薄膜 是通过磁控溅射在 Al₂O₃(0001)表面得到的.

通过改变脉冲时间,可以得到不同聚集形态的 ILs 液滴(见图 22),用 AFM 观察离子液体 液滴形貌时发现,脉冲时间在 0.2~1.0 s之间 时,脉冲时间越长,液滴越宽;脉冲时间在 0.2~0.5 s之间时,液滴的厚度均在 2.5 nm 左



图 20 在~100 K 温度下,离子液体 [BMP][TFSA]在 Ag(111)表面的恒流 STM 图像^[34] Fig. 20 Constant-current STM images of [BMP][TFSA] on Ag(111) recorded at ~100 K^[34]



- 图 21 利用 AFM 悬臂进行纳米尺寸 喷墨打印方法原理图^[35]
- Fig. 21 Schematic of nanoscale inkjet printing method by AFM cantilever^[35]

右,但是当脉冲时间延长至1.0 s时,液滴的厚度可达4.0 nm.由于液滴间距离很近,液滴很容易连接成膜,这种纳米喷墨打印技术可以应用于在设定区域内制备所需厚度的离子液体薄膜,使得在纳米尺度上研究离子液体结构性质成为可能.



图 22 在较短脉冲时间 ILs 液滴沉积时 表面 AFM 图像^[35]

Fig. 22 Topographic AFM images of the droplets deposited with shorter pulse durations^[35]

3 结论与展望

具有低熔点的室温离子液体是一种新型的 结构可调变的多功能液体材料,在有机催化、绿 色化学、化工分离、色谱分析和电化学等领域具 有广泛的应用,为构建绿色化学化工反应过程 提供了新途径.离子液体的表/界面性质与结构 是离子液体催化反应/分离体系的重要基础科 学问题,可在微/介观尺度下影响反应和分离过 程的效率.本文综述表明,AFM/STM 技术在离 子液体薄膜、离子液体混合物、负载离子液体结 构及性质方面都有很好的应用,尤其是在 AFM/STM 原位观察离子液体表/界面性质与结 构变化方面. 但是,目前 AFM/STM 技术在离子 液体方面的研究尚处于开始阶段,许多研究有 待深入开展,应主要加强离子液体不同阴阳离 子结构、性质对于离子液体与气体、离子液体与 固体界面的影响等研究,从而形成系统化的理 论,为离子液体吸收气体及催化反应的应用提

供理论支持,并进一步构建模型,指导离子液体 的设计.

参考文献:

- 顾彦龙,石峰,邓友全.室温离子液体:一类新型的软 介质和功能材料[J].科学通报,2004,49(6):515.
- [2] NANDA R, RAI G, KUMAR A. Interesting viscosity changes in the aqueous urea-ionic liquid system: effect of alkyl chain length attached to the cationic ring of an ionic liquid[J]. J Solution Chem, 2015, 44(3):742.
- [3] ZHANG X C, HUO F, LIU X M, et al. Influence of microstructure and interaction on viscosity of ionic liquids
 [J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(13):3505.
- [4] DUPONT J, DE SOUZA R F, SUAREZ P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis [J]. Chem Rev, 2002, 102(10):3667.
- [5] ZAKRZEWSKA M E, BOGEL-ŁUKASIK E, BOGEL-ŁUKASIK R. Ionic liquid-mediated formation of 5hydroxymethylfurfurals-A promising biomass-derived building block[J]. Chem Rev, 2011, 111(2):397.
- [6] ZHANG Q H, SHREEVE J M. Energetic Ionic liquids as explosives and propellant fuels: A new journey of ionic liquid chemistry[J]. Chem Rev, 2014, 114(20):10527.
- [7] PÂRVULESCU V I, HARDACRE C. Catalysis in ionic liquids[J]. Chem Rev, 2007, 107(6):2615.
- [8] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 [J]. Chem Rev, 2011, 111(5):3508.
- [9] LOVELOCK K R J, VILLAR-GARCIA I J, FLORIAN M, et al. Photoelectron spectroscopy of ionic liquid-based interfaces[J]. Chem Rev, 2010, 110(9):5158.
- [10] YE C F, LIU W M, CHEN Y X, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant [J]. Chem Commun, 2001(21):2244.
- [11] PALACIO M, BHUSHAN B. A review of Ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology[J]. Tribol Lett,2010, 40(2):247.
- [12] BHUSHAN B, PALACIO M, KINZIG B. AFM-based nanotribological and electrical characterization of ultrathin wear-resistant ionic liquid films [J]. J Colloid Interf Sci, 2008,317(1):275.

- [13] ZHAO W J, MO Y, PU J B, et al. Effect of cation on micro/nano-tribological properties of ultra-thin ionic liquid films[J]. Tribol Int, 2009, 42(6):828.
- [14] ZHAO W J, ZHU M, MO Y F, et al. Effect of anion on micro/nano-tribological properties of ultra-thin imidazolium ionic liquid films on silicon wafer [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2009, 332 (2/ 3):78.
- [15] ELBOURNE A, SWEENEY J, WEBBER G B, et al. Adsorbed and near-surface structure of ionic liquids determines nanoscale friction [J]. Chem Commun, 2013,49: 6797.
- [16] ZHAO W J, WANG Y, WANG L P, et al. Influence of heat treatment on the micro/nano-tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on silicon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 361 (1/3) :118.
- [17] ZHAO W J, HUANG D M, PU J B, et al. Effect of heat treatment on the nano-tribological properties of ionic liquid films [C] // Technical Sessions—Proceedings of CIST2008 & ITS-IFToMM2008, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008:505 - 506.
- PU J B, HUANG D M, WANG L P, et al. Tribology study of dual-layer ultrathin ionic liquid films with bonded phase: Influences of the self-assembled underlayer [J]. Colloids and Surfaces A:Physicochem Eng Aspects, 2010, 372(1/3), 155.
- [19]杨武,张洁,郭昊,等.表面自由基链转移反应制备 润湿性可控聚合离子液体薄膜[J].西北师范大学学 报(自然科学版),2010,46(5):50.
- [20] 张洁.几种润湿性可控聚合离子液体薄膜的制备与表征[D].兰州:西北师范大学,2011.
- [21] RIETZLER F H, PIERMAIER M, DEYKO A, et al. Electrospray ionization deposition of ultrathin ionic liquid films: [C₈C₁Im] Cl and [C₈C₁Im] [Tf₂N] on Au(111) [J]. Langmuir, 2014, 30(4):1063.
- [22] BOVIO S, PODESTà A, LENARDI C, et al. Evidence of extended solidlike layering in [Bmim] [NTf₂] ionic liquid thin films at room-temperature [J]. J Phys Chem B,2009, 113(19);6600.
- [23] GONG X, FRANKERT S, WANG Y J, et al. Thickness-

dependent molecular arrangement and topography of ultrathin ionic liquid films on a silica surface [J]. Chem Commun, 2013, 49(71):7803.

- [24] KAMBOJ R, BHARMORIA P, CHAUHAN V, et al. Effect of cationic head group on micellization behavior of new amide-functionalized surface active ionic liquids[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(47):26040.
- [25] TAKAOKA G H, TAKEUCHI M, RYUTO H, et al. Production and irradiation of ionic liquid cluster ions [J]. Nucl Instrum Meth B, 2013, 307:257.
- [26] TAKAOKA G H, HAMAGUCHI T, TAKEUCHI M, et al. Surface modification using ionic liquid ion beams[J]. Nucl Instrum Meth B,2014,341:32.
- [27] FU Y C, SU Y Z, WU D Y, et al. Supramolecular aggregation of inorganic molecules at Au(111) electrodes under a strong ionic atmosphere[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(41):14728.
- [28] PAN G B, FREYLAND W. 2D phase transition of PF₆ adlayers at the electrified ionic liquid/Au(111) interface [J]. Chem Phys Lett, 2006, 427:96.
- [29] ATKIN R, ABEDIN S Z E, HAYES R, et al. AFM and STM studies on the surface interaction of [BMP] TFSA and [EMIm] TFSA ionic liquids with Au (111) [J]. J Phys Chem C,2009,113(30):13266.
- [30] ATKIN R, BORISENKO N, DRüSCHLER M, et al. An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of

(上接第66页)

- [12] TANAKA K, OKAMOTO A, SAITO I. Public-key system using DNA as a one-way function for key distribution[J]. Biosystems, 2005, 81(1):25.
- [13] 崔光照,秦利敏,王延峰,等. 基于 DNA 技术的加密方 案[J]. 计算机工程与应用,2009,45(8):104.
- [14] SHIU H J,NG K L,FANG J F, et al. Data hiding methods based upon DNA sequences [J]. Information of science, 2010,180(11):2196.
- [15] GUO C, CHANG C C, WANG Z H. A new data hiding scheme based on DNA sequence[J]. International journal of innovative computing information & control, 2012, 8 (1):1.
- [16] GOFF G C L, BLUM L J, MARQUETTE C A. Shrinking hydrogel-DNA spots generates 3D microdots arrays [J]. Macromolecular bioscience, 2013, 13(2):227.

the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris (pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011 (13): 6849.

- [31] SEGURA J J, ELBOURNE A, WANLESS E J, et al. Adsorbed and near surface structure of ionic liquids at a solid interface [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15 (9): 3320.
- [32] SU Y Z, FU Y C, YAN J W, et al. Double layer of Au (100)/ionic liquid interface and its stability in imidazolium-based ionic liquids [J]. Angew Chem, 2009, 48 (28):5148.
- [33] SU Y Z, YAN J W, LI M G, et al. Electric double layer of Au (100)/imidazolium-based ionic liquids interface: effect of cationsize[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(1): 205.
- [34] BUCHNER F, FORSTER-TONIGOLD K, UHL B, et al. Toward the microscopic identification of anions and cations at the ionic liquid | Ag(111) interface: a combined experimental and theoretical investigation [J]. ACS Nano, 2013,7(9):7773.
- [35] KAISEI K, KOBAYASHI K, MATSUSHIGE K, et al. Fabrication of ionic liquid thin film by nano-inkjet printing method using atomic force microscope cantilever tip[J]. Ultramicroscopy, 2010, 110:733.
- [17] 张勋才,韩琴琴,王燕,等.一种基于 RNA 二级结构的 信息隐藏方案[J].郑州轻工业学院学报(自然科学 版),2014,29(1):1.
- [18] FANG XW, LAI XJ. DNA-chip-based information hiding scheme[J]. Communications in computer and information science, 2014, 472:123.
- [19] ATTWOOD T K, PARRY-SMITH D J. 生物信息学概论
 [M]. 罗静初译. 北京:北京大学出版社,2002:83.
- [20] 饶妮妮. 一种基于重组 DNA 技术的密码方案[J]. 电 子学报,2004,32(7):1216.
- [21] 陈惟昌,陈志华. 遗传密码和 DNA 序列的高维空间数 字编码[J]. 生物物理学报,2000,16(4):760.
- [22] AMOS M, PAUN G, ROZENBERG G, et al. Topics in the theory of DNA computing [J]. Theoretical computer science, 2002, 287(1):3.