

# 离子液体表/界面性质与结构\*

闫 燕 杨启炜 邢华斌\*\* 苏宝根 任其龙

(浙江大学生物质化工教育部重点实验室 化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

**摘 要** 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。离子液体的表/界面性质与结构是含离子液体多相体系的重要科学问题,可在介观尺度下显著影响多相体系反应和分离过程的效率。近年来,离子液体表/界面性质和结构的研究得到了广泛的关注。本文综述了离子液体及其与水、有机溶剂组成的混合物的表/界面张力及结构研究进展,介绍了现有的研究方法、研究对象与研究成果,归纳了离子液体及其混合物表/界面张力及结构的变化规律,分析了表/界面结构与表/界面张力之间的关系,探讨了离子液体表/界面研究存在的问题和未来的发展方向。

**关键词** 离子液体 表/界面性质 表/界面结构 分子模拟 非线性光谱

**中图分类号:** O647. 11; O645. 4; TQ201 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2012)05-0659-15

## Surface/Interfacial Properties and Structures of Ionic Liquids

Yan Yan Yang Qiwei Xing Huabin\*\* Su Baogen Ren Qilong

(Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract** Heterogeneous systems containing ionic liquids (ILs) with gases and solvents extend the applications of ILs in absorption, extraction and heterogeneous catalysis. In recent years, the surface/interfacial properties and surface/interfacial structures of ionic liquids have been widely studied, because they are important due to their remarkable effects on heterogeneous reactions and separation efficiency. In this article, the surface/interfacial tension, as well as the surface/interfacial structures of ILs and their mixtures with water and organic solvents are summarized. The research methods, objectives and results are introduced. The relationship between surface/interfacial tension and surface/interfacial structures is elucidated. Finally, the existing problems and development prospects of the studies on surface/interfacial properties and surface/interfacial structures of ILs are discussed.

**Key words** ionic liquids; surface/interfacial properties; surface/interfacial structures; molecular dynamic simulation; non-linear spectroscopy

### Contents

- 1 Introduction
- 2 Surface tension of ionic liquids and their mixtures
  - 2.1 Surface tension of ionic liquids
  - 2.2 Surface tension of ionic liquid mixtures

- 3 Liquid/liquid interfacial tension of ionic liquids
- 4 Surface/interfacial structures of ionic liquids
  - 4.1 Direct recoil spectroscopy
  - 4.2 Neutron and X-ray reflectivity
  - 4.3 Ultra-high vacuum systems
  - 4.4 Non-linear spectroscopy

收稿: 2011 年 9 月, 收修改稿: 2011 年 12 月

\* 国家自然科学基金项目 (No. 20936005, 21006082) 和国家高技术发展计划 (863) 项目 (No. 2012AA040211) 资助

\*\* Corresponding author e-mail: xinghb@zju.edu.cn

## 4.5 Molecular dynamic simulation

## 5 Conclusion and outlook

## 1 引言

离子液体又称室温熔融盐,是指在室温条件下呈液态的离子化合物,一般由体积较大的有机阳离子和体积较小的无机或有机阴离子组成。由于其具有几乎不挥发、热稳定性高、液程范围宽、溶解性能良好、结构性质可调等特点<sup>[1, 2]</sup>,离子液体日益在反应<sup>[3-6]</sup>、分离<sup>[7-10]</sup>、材料制备<sup>[11, 12]</sup>等领域获得广泛应用。离子液体与气体、不互溶分子溶剂等物质组成的多相体系在离子液体的应用中具有重要地位,为气体吸收<sup>[13-15]</sup>、液-液萃取<sup>[16]</sup>、两相反应<sup>[17-19]</sup>等技术的发展提供了新的平台。各种物质在界面区域的吸附和传递、两相的分散与混合是上述多相过程在介观尺度下的重要环节,对过程效率有显著影响。因此,离子液体的表/界面性质与结构是离子液体及多相体系设计中的应用中的关键科学问题之一。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,因而其表/界面性质与结构必然具有一些不同于常规体系的特性和规律,需要大量的针对性研究予以揭示。离子液体表/界面性质与结构科学规律的探索不仅可促进吸收、萃取、催化等化工技术的发展,也有助于实现离子液体技术这一新兴学科从微观与宏观尺度向介观尺度延伸。目前,有关离子液体表/界面性质和结构的报道已较多,但综述性的文章相对缺乏,不利于科研工作者对该领域的快速了解与整体把握。为此,本文以目前国内

外的相关工作为基础,系统介绍了离子液体及其混合物的表/界面张力及其结构研究进展,包括研究方法、研究对象、研究成果等多方面,并以此为基础探讨了离子液体表/界面研究存在的问题和未来的发展方向。需要指出的是,虽然离子液体的表/界面研究涉及气-液界面(即表面)、液-液界面、固-液界面三大类型,但由于离子液体固-液界面的研究集中于电化学领域,而对离子液体气-液和液-液界面的研究更具有普遍意义,因此本文着重对离子液体气-液界面和液-液界面张力及结构的研究进行介绍。

## 2 离子液体及其混合物的表面张力

## 2.1 离子液体的表面张力

表面张力(气-液界面张力)作为液体表面的一项重要理化性质,主要取决于表面分子的相互作用。离子液体是由阴、阳离子组成的复杂化合物,内部存在范德华力、库仑力、氢键等多种相互作用,这些作用均会影响离子液体的表面张力大小。研究离子液体的表面张力对于深入理解阴、阳离子的相互作用,探索离子液体的表面结构具有重要意义。目前已有大量关于离子液体表面张力的研究工作的报道<sup>[20]</sup>,表1整理了文献报道的不同离子液体在不同温度范围内的表面张力研究现状。研究表明,离子液体的表面张力值在 $21\text{--}60\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ <sup>[21-23]</sup>,低于水的表面张力值( $72.14\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),少量离子液体除外,绝大部分的离子液体表面张力高于甲醇( $22.07\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )、丙酮( $23.46\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )等传统有机溶剂的表面张力。

表 1 文献报道的离子液体表面张力的研究体系

Table 1 Surface tension studies for ionic liquids (ILs) in literatures

ionic liquid	method	temperature (T/K)	water content (w/w%)	ref	ionic liquid	method	temperature (T/K)	water content (w/w%)	ref
[emim][BF <sub>4</sub> ]	Wilhelmy plate	288.06—355.99	0.0164	54	[emim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	283.15—363.15	0.0600	65
[emim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	288.05—355.91	0.0164	54	[C <sub>2</sub> OHmim][BF <sub>4</sub> ]	pendant drop	298—453	0.0800	25
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	pendant drop	298—453	0.0384	25	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	293.65—360.95	0.0100	26
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	293.15—341.35	0.0485	24	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Wilhelmy plate	298.15—323.15	0.0200	66
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	284.26—351.45	0.1446	56	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	336	n/a	28
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Wilhelmy plate	284.17—351.24	0.1446	56	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	capillary rise	298—393	n/a	27
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	Wilhelmy plate	268.58—356.17	0.0051	54	[hmim][BF <sub>4</sub> ]	capillary rise	298—393	n/a	27
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	268.58—356.18	0.0051	54	[hmim][BF <sub>4</sub> ]	spinning drop	298.15—338.15	0.0324	67
[omim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	298.45—361.85	0.0790	26	[omim][BF <sub>4</sub> ]	capillary rise	298—393	n/a	27
[omim][BF <sub>4</sub> ]	Du Noüy ring	288.15—343.15	0.0371	24	[omim][BF <sub>4</sub> ]	pendant drop	298—453	0.0344	25
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Du Noüy ring	293.15—343.15	0.0601	24	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Du Noüy ring	298.15—335.61	0.1920	23
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	capillary rise	298—393	n/a	27	[bmmim][PF <sub>6</sub> ]	Du Noüy ring	303.15—353.15	0.0087	24
[hmim][PF <sub>6</sub> ]	Du Noüy ring	293.15—353.15	0.0021	24	[hmim][PF <sub>6</sub> ]	spinning drop	298.15—338.15	0.0456	67
[hmim][PF <sub>6</sub> ]	capillary rise	298—363	n/a	27	[omim][PF <sub>6</sub> ]	Du Noüy ring	293.15—343.15	0.0018	24
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	Wilhelmy plate	283.16—351.54	0.0574	56	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Noüy ring	298.70—331.02	0.1090	23

续表 1

ionic liquid	method	temperature (T/K)	water content (w/w%)	ref	ionic liquid	method	temperature (T/K)	water content (w/w%)	ref
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	313.0—532.2	<0.0070	47	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	278.75—328.15	<0.0200	68
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0042	30	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	283.20—351.67	0.0574	56
[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	312.9—473.0	<0.0070	47	[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0033	30
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0121	24	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	312.6—473.0	<0.0070	47
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	Wilhelmy plate	284.15—351.56	0.0377	56	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0044	30
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	284.19—348.05	0.0377	56	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	278.75—328.15	<0.0215	68
[C <sub>5</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	312.7—512.9	<0.0070	47	[C <sub>5</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0020	30
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	Wilhelmy plate	283.17—351.11	0.0045	56	[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0043	30
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	297.22—346.42	0.1050	23	[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	spinning drop	298.15—338.15	0.0268	67
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	313.0—473.4	<0.0070	47	[C <sub>7</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—353.15	0.0030	30
[omim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	313.0—512.6	<0.0070	47	[omim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0021	30
[C <sub>10</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	313.2—513.8	<0.0070	47	[C <sub>10</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	293.15—343.15	0.0050	30
[C <sub>12</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	333.3—532.6	<0.0070	47	[C <sub>14</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	312.8—512.9	<0.0070	47
[P(14)666][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	298.2—349.8	0.0526	23	[N(4)111][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	298.35—340.58	0.1080	23
[N(4)113][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	299.10—324.90	0.2200	23	[N(4)111][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	278.75—328.15	<0.0016	68
[N(6)113][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	300.10—322.60	0.2480	23	[N(10)113][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	300.00—328.10	n/a	23
[N(6)111][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	300.35—333.35	0.0909	23	[N(10)111][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	300.96—347.26	0.0630	23
[N(6)222][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	299.54—347.11	0.1080	23	[N(1)888][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	299.46—336.79	0.1220	23
[bmPyrr][Tf <sub>2</sub> N]	Du Nötty ring	283.15—363.15	0.0030	65	[N(1)888][Tf <sub>2</sub> N]	pendant drop	278.75—328.15	<0.0015	68
[C <sub>2</sub> Py][Tf <sub>2</sub> N]	forced-bubble	288.15—338.15	0.0503	62	[C <sub>5</sub> Py][Tf <sub>2</sub> N]	forced-bubble	283.15—338.15	0.0683	62
[C <sub>4</sub> Py][Tf <sub>2</sub> N]	forced-bubble	298.15—338.15	0.0905	62	[emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Wilhelmy plate	268.29—356.09	0.0105	54
[emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Du Nötty ring	268.36—356.28	0.0105	54	[emim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Du Nötty ring	296.28—353.56	0.9060	23
[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	Wilhelmy plate	293.40—355.89	0.0028	54	[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	Du Nötty ring	293.45—356.00	0.0028	54
[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	Wilhelmy plate	292.18—352.45	0.0028	54	[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	Du Nötty ring	292.24—352.70	0.0028	54
[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Du Nötty ring	283.15—363.15	0.0200	65	[hmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Wilhelmy plate	293.98—355.44	0.0098	54
[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Du Nötty ring	293.20—343.20	0.0181	24	[hmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Du Nötty ring	294.03—355.44	0.0098	54
[mmim][MeSO <sub>4</sub> ]	pendant drop	288.15—313.15	<0.0300	69	[bmim][MeSO <sub>4</sub> ]	Du Nötty ring	294.55—354.35	0.0740	26
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	pendant drop	298—453	0.0287	25	[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	Wilhelmy plate	292.91—332.09	<0.0100	70
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	pendant drop	278.75—328.15	<0.0018	68	[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	pendant drop	288.15—313.15	<0.0300	71
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	forced-bubble	278.15—323.15	n/a	63	[emPy][EtSO <sub>4</sub> ]	pendant drop	298—453	0.0690	25
[bmim][OcSO <sub>4</sub> ]	pendant drop	278.75—328.15	<0.0018	68	[bmim][DCA]	Du Nötty ring	293.15—344.15	0.0680	26
[bmPy][DCA]	Du Nötty ring	293.25—350.45	0.0730	26	[bmPyrr][DCA]	Du Nötty ring	293.05—353.45	0.0570	26
[P(14)666][DCA]	Du Nötty ring	295.06—348.47	0.4230	23	[bmPy][BF <sub>4</sub> ]	Du Nötty ring	291.15—350.75	0.0560	26
[bmim][SCN]	Du Nötty ring	295.85—350.85	0.0260	26	[bmPyrr][TFA]	Du Nötty ring	292.05—357.55	0.0650	26
[bmim][SCN]	Du Nötty ring	298.15—328.15	<0.0230	72	[bmPy][SCN]	Du Nötty ring	302.85—342.15	0.0610	26
[P(14)666][Cl]	Du Nötty ring	297.99—347.68	0.5840	23	[bmPyrr][SCN]	Du Nötty ring	303.35—344.15	0.0390	26
[bmim][Cl]	capillary rise	298—393	n/a	27	[omim][Cl]	capillary rise	298—393	n/a	27
[hmim][Cl]	capillary rise	298—393	n/a	27	[bmim][I]	Wilhelmy plate	298.15—323.15	0.0220	66
[bmim][I]	capillary rise	298—393	n/a	27	[hmim][I]	capillary rise	298—393	n/a	27
[C <sub>3</sub> mim][Glu]	forced-bubble	298.15—338.15	0.0841	21	[emim][PF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	forced-bubble	283.15—338.15	<0.0100	29
[bmim][AlCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	278.2—343.2	n/a	34	[emim][InCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	293.15—343.15	n/a	37
[C <sub>5</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	273.15—343.15	n/a	39	[bmim][InCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	278.15—343.15	n/a	36
[C <sub>5</sub> mim][InCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	273.15—343.15	n/a	39	[emim][FeCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	293.15—343.15	n/a	35
[hmim][InCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	283.15—338.15	n/a	31	[bmim][FeCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	283.15—343.15	n/a	38
[bmim][GaCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	268.15—338.15	n/a	32	[hmim][GaCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	283.15—338.15	n/a	40
[emim][GaCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	288.15—343.15	n/a	33	[emim][L-lactate]	Wilhelmy plate	283.15—333.15	<0.0300	73
[C <sub>5</sub> mim][GaCl <sub>4</sub> ]	forced-bubble	273.15—343.15	n/a	39					

<sup>a,b</sup>from different companies, purities are 0.990, 0.995 respectively

离子液体的表面张力受温度及阴、阳离子结构的影响。大量的研究报道表明,离子液体的表面张力随温度的升高而线性降低。通过线性拟合两者的关系式可得到离子液体的表面熵、表面能<sup>[21, 24-40]</sup>,发现离子液体的表面熵低于传统有机溶剂的表面熵,表明离子液体有序性较高。和频振动光谱(sum frequency generation, SFG)<sup>[41, 42]</sup>和分子动力学模拟(molecular dynamic simulation, MD)<sup>[43, 44]</sup>研究也证实了这一现象。

阳离子种类的不同及结构的差异均会导致离子液体表面张力的不同。Kilaru 等<sup>[23]</sup>研究了咪唑、季磷盐、季铵盐类离子液体的表面张力,发现绝大部分咪唑类离子液体的表面张力在 30—50 mN·m<sup>-1</sup>,季磷盐类离子液体的表面张力在 32—35 mN·m<sup>-1</sup>,季铵盐类离子液体(除三辛基甲基胺双(三氟甲基磺酰)亚胺[N(1)888][Tf<sub>2</sub>N]之外)的表面张力在 35—38 mN·m<sup>-1</sup>。Sanchez<sup>[26]</sup>及 Kolbeck 等<sup>[45]</sup>的研究发现,咪唑类离子液体的表面张力小于对应的吡咯类离子液体。阳离子侧链长度的改变会对离子液体的表面张力产生显著影响。从图 1 中可以看出,阳离子侧链碳数  $n \leq 8$  时,阳离子侧链长度的增加会降低离子液体的表面张力;当  $8 \leq n \leq 12$  时,增加阳离子的侧链长度,离子液体的表面张力值基本保持不变<sup>[45-47]</sup>。根据 Langmuir 的理论,处于表面最外层的基团对表面张力贡献较大<sup>[48]</sup>。因此, Kolbeck 等<sup>[45]</sup>认为,上述现象的可能原因在于随着侧链长度的增加,侧链对表面张力的贡献逐渐增大。考虑到烷基侧链之间的色散相互作用要弱于阳离子带电端基之间的静电相互作用,侧链贡献度的增大就将导致表面张力降低。Law 等<sup>[49]</sup>在研究不同侧链长度的[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>和[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>型离子液体的表面张力时提出了类似的机理。借助直接反冲光谱(direct recoil spectroscopy, DRS)分析结果, Law 等<sup>[49]</sup>认为当侧链较短时,阳离子垂直位于表面而且侧链部分并不显著,而当侧链延长时,阳离子的取向发生变化,咪唑环上的甲基侧链逐渐移动至表面。由于烷烃之间的相互作用弱于咪唑之间的作用,因此该过程中表面张力逐渐下降。此外,阳离子侧链的延长会使离子的电荷更加分散,导致离子间的氢键相互作用减弱,这也可能成为表面张力降低的主要原因之一<sup>[24]</sup>。Tariq 等<sup>[47]</sup>研究发现,1-十四烷基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺[C<sub>14</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]的表面张力明显低于1-十二烷基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺[C<sub>12</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]的表面张力,这可能是碳链的增

长导致离子液体由各向同性的液体转变为具有液晶中间相的缘故<sup>[50]</sup>。咪唑阳离子中 C2 位的 H 原子显酸性,具有较强的与阴离子发生氢键相互作用的能力。研究表明, C2 位的 H 原子被取代后,离子液体的表面张力会有所降低<sup>[22, 51]</sup>,如 293.15 K 下,1-丁基-2,3-二甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺[bmmim][Tf<sub>2</sub>N]的表面张力值比1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺[bmim][Tf<sub>2</sub>N]的表面张力值降低了 12.11 mN·m<sup>-1</sup>。在咪唑环上烷基侧链的末端分别引入乙氧基<sup>[45]</sup>、氰基<sup>[51]</sup>和羟基<sup>[22, 25]</sup>后,由于上述极性基团可与邻近咪唑环上的氢键供体原子或阴离子形成分子内或分子间氢键(此处的分子指离子对),离子液体的表面张力会有所升高。

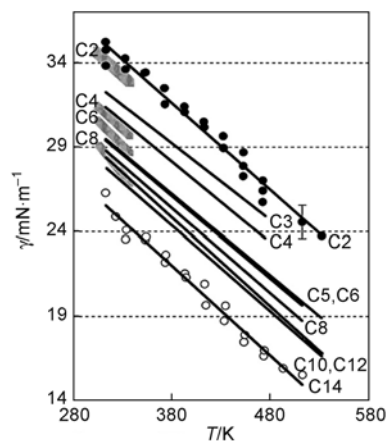


图 1 [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]在不同温度下的表面张力值(灰色直线为文献 52 数据)<sup>[47]</sup>

Fig. 1 Surface tension data of [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] at different temperatures<sup>[47]</sup> (the grey segments respond to data reported in literature 52)

阴离子由于其形状、大小、碱性等性质的不同而影响离子液体的表面张力。Kolbeck 等<sup>[45]</sup>研究发现,当阳离子为[omim]<sup>+</sup>(1-辛基-3-甲基咪唑阳离子)时,卤素离子液体表面张力变化规律为[I]<sup>-</sup>>[Br]<sup>-</sup>>[Cl]<sup>-</sup>,导致此种变化的原因由两方面组成:一是因为随着阴离子体积的增大,阴离子的范德华力作用增大;另一方面, XPS 研究表明,随着阴离子体积的增大,表面有序性降低,从而有更多的带电基团出现在表面,库仑力作用增强,导致表面张力升高。不同于卤素离子液体的变化规律, Freire 等<sup>[24, 45]</sup>研究发现,非卤素类阴离子体积增大可导致氢键强度及库仑力的减弱,使表面张力降低,不同阴离子的表面张力变化趋势为:[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>>[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>>[Pf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>[双(五氟乙基磺

酰)亚胺阴离子]。Zhou 等<sup>[52]</sup> 研究了一系列 [emim] (1-乙基-3-甲基咪唑) [RBF<sub>3</sub>] (R = n-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m = 1—5, CH<sub>2</sub>CH) 在 298.15K 下的表面张力, 发现表面张力随着阴离子中烷基侧链长度的增加而降低, 这与阳离子侧链长度变化的趋势一致<sup>[24, 45—47, 53]</sup>。增强阴离子的氢键强度有望增大离子液体的表面张力, 如 298.15K 下氨基酸功能化离子液体 1-丙基-3-甲基咪唑谷氨酸盐 [C<sub>3</sub>mim][Glu] 的表面张力值为 60.8 mNm<sup>-1</sup><sup>[21]</sup>, 是目前为止测得的最大离子液体表面张力值。这很可能是由于谷氨酸阴离子中的氨基和羧基具有较强的氢键碱性, 与阳离子发生了较强的氢键相互作用所致。

虽然已有大量关于离子液体表面张力的研究报道, 但报道中离子液体的表面张力数值却因测量仪器和测量方法的不同以及样品纯度<sup>[54]</sup>、样品含水量<sup>[24, 55, 56]</sup>、空气相对湿度<sup>[57]</sup>等因素的影响, 存在较大差异。图 2 为不同文献测定的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 [bmim][BF<sub>4</sub>] 的表面张力数据, 可发现不同文献给出的数值存在较大差异, 其中, 采用毛细管上升法测定的表面张力数值<sup>[27]</sup>明显比其他方法得到的表面张力值偏低。Yang 等<sup>[55]</sup> 测定了 1-戊基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 [C<sub>5</sub>mim][BF<sub>4</sub>] 的表面张力, 发现随着水含量的增加, 离子液体的表面张力呈线性增加。现有关于离子液体的表面张力研究主要集中在常规离子液体的研究上, 对于功能化离子液体的研究数据较为匮乏; 另外, 由于实验原料、实验方法的不同, 导致离子液体的表面张力数据出现较大差异, 有必要建立一个离子液体数据库, 完善表面张力数据。

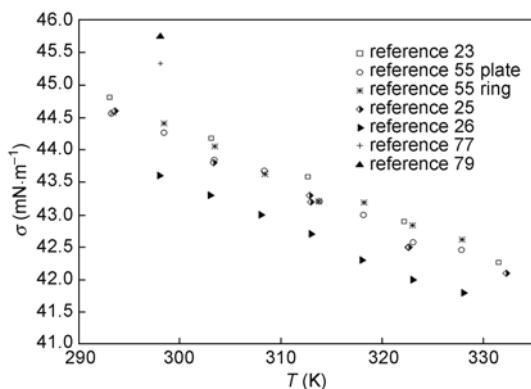


图 2 不同文献测定的 [bmim][BF<sub>4</sub>] 的表面张力值

Fig. 2 Surface tension data of [bmim][BF<sub>4</sub>] reported in literatures

现有离子液体表面张力研究中, 不仅只关注离子液体表面张力数据的测定, 表面张力与密度、黏度等其他物化性质的关联及预测也引起了研究者的广泛兴趣。由于咪唑侧链的亚甲基有近乎相同的化学环境, 可通过等张比容计算不同烷基侧链长度的离子液体的表面张力<sup>[21, 29, 31, 40, 58, 59]</sup>。Gardas 等<sup>[59]</sup> 分别通过等张比容和分子体积预测了离子液体的表面张力, 发现用第一种方法计算得到的离子液体在不同温度范围内的表面张力值与实验值的平均相对偏差仅为 5.75%, 然而由于等张比容未考虑库仑力的作用, 该方法不能从根本上解释表面张力的本质, 相对偏差变化趋势也无规律可循; 后一种方法预测咪唑类离子液体在 298.15K 下的表面张力值与实验值的平均相对偏差为 4.50%, 但这种方法忽略了温度对表面张力的影响, 不能预测较宽温度范围内的表面张力。Ghatee 等<sup>[60]</sup> 用黏度对离子液体的表面张力进行了拟合, 发现拟合值与实验值的平均偏差为 0.098%, 但是该方法必须同时已知离子液体的黏度和表面张力数据, 使得该方法的应用有所局限。

已报道的表面张力预测方法在使用上都有一定的限制条件, 开发适用范围更广、准确度更高的预测方法是今后的研究方向。在获得表面张力数据的基础上, 研究者利用表面张力数据可计算出其他物性数据。大量的研究者将表面张力数据与密度数据相结合, 可以估算出离子液体的临界温度 ( $T_c$ )<sup>[24, 30, 47, 53, 56, 61]</sup>、声速<sup>[62]</sup>、等张比容<sup>[21, 29, 31, 40, 58, 59]</sup>、摩尔蒸发焓<sup>[21, 24, 26, 29—31, 40]</sup>、溶解度参数<sup>[46]</sup>、热膨胀系数<sup>[21, 29, 31—40, 63, 64]</sup>等数据。

## 2.2 含离子液体混合物的表面张力研究现状

研究者不仅关注离子液体纯净物的表面张力, 含离子液体混合物的表面张力也引起了广泛的关注<sup>[20]</sup>。离子液体具有较强的溶解能力, 在其制备和使用过程中常常容易束缚水、甲醇等极性较强的分子。同时, 为了实现增溶、降黏等目的, 在离子液体的实际使用中有时会人为加入水、甲醇、二甲基甲酰胺等能与离子液体互溶的溶剂作为稀释剂或共溶剂。这些小分子物质的存在改变了体系的组成和结构, 从而使其表面张力与离子液体纯净物存在差异。目前研究的主要对象为离子液体的水溶液及离子液体与有机溶剂(醇/苯)的混合物的表面张力, 具体研究对象见表 2。同离子液体纯净物的表面张力一致, 混合物的表面张力随着温度的升高而线性降低<sup>[72]</sup>。

表2 文献报道的离子液体-分子溶剂混合物的表面张力的研究体系

Table 2 Surface tension studies for ionic liquid-molecular solvent mixtures in literatures

mixtures	mole fraction ( $\chi_{IL}$ )	method	temperature (T/K)	ref	mixtures	mole fraction ( $\chi_{IL}$ )	method	temperature (T/K)	ref
[bmim][PF <sub>6</sub> ] + water	0.85—1.00	Du Noüy ring	303.15	24	[C <sub>5</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] + water	0.91—0.96	forced-bubble	278.15—338.15	55
[omim][PF <sub>6</sub> ] + water	0.93—1.00	Du Noüy ring	303.15	24	[bmim][TF <sub>2</sub> N] + 1-propanol	0—1.00	pendant drop	298	68
[emim][BF <sub>4</sub> ] + water	0—1.00	Drop-volume	298.15	79	[bmim][TF <sub>2</sub> N] + 1-butanol	0—1.00	pendant drop	298	68
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0—1.00	Wilhelmy plate	298.15	76	[emim][L-lactate] + water	0—1.00	Wilhelmy plate	298.15	73
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0.01—0.50	Wilhelmy plate	298.15	77	[mmim][MeSO <sub>4</sub> ] + 1-butanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[hmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0.30—1.00	drop-volume	298.15	79	[mmim][MeSO <sub>4</sub> ] + ethanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0—1.00	drop-volume	298.15	79	[mmim][MeSO <sub>4</sub> ] + methanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0—1.00	capillary rise	298.15	80	[bmim][O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] + methanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0—1.00	pendant drop	298.15	81	[bmim][O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] + 1-butanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + water	0—1.00	pendant drop	298.15	74	[bmim][MeSO <sub>4</sub> ] + methanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[bmim][Br] + water	0—1.00	pendant drop	298.15	74	[bmim][MeSO <sub>4</sub> ] + ethanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[emim][Br] + water	0—1.00	pendant drop	298.15	74	[bmim][MeSO <sub>4</sub> ] + 1-butanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15	87
[bmim][Cl] + water	0—1.00	pendant drop	298.15	74	[bmim][SCN] + 1-butanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15—328.15	72
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + ethanol	0—1.00	drop-volume	298.15	79	[bmim][SCN] + 1-butanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15—328.15	72
[hmim][BF <sub>4</sub> ] + ethanol	0—1.00	drop-volume	298.15	79	[bmim][SCN] + 1-pentanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15—328.15	72
[omim][BF <sub>4</sub> ] + ethanol	0—1.00	drop-volume	298.15	79	[bmim][SCN] + 1-hexanol	0—1.00	Du Noüy ring	298.15—328.15	72
[emim][BF <sub>4</sub> ] + ethanol	0—1.00	drop-volume	298.15	79	[bmim][PF <sub>6</sub> ] + benzene	0.34—1.00	Du Noüy ring	298.15	88
[bmim][BF <sub>4</sub> ] + benzene	0.43—1.00	Du Noüy ring	298.15	88					

Russo 等<sup>[75]</sup>对影响[bmim][BF<sub>4</sub>]、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[bmim][Cl]水溶液表面张力的典型杂质进行了系统的研究,研究发现:溶液的 pH 值、无机盐、1-甲基咪唑对于离子液体水溶液的表面张力几乎无影响;乙醇、丙酮则轻微降低离子液体水溶液的表面张力;少量润滑油的加入可以显著降低[bmim][Cl]水溶液的表面张力,而对[bmim][BF<sub>4</sub>]水溶液表面张力无影响。向[bmim][Cl]、[bmim][BF<sub>4</sub>]水溶液分别加入质量分数为 0.009、0.045 的非离子型表面活性剂,两者的表面张力分别在  $\chi_{IL}$  为 0.1、0.016 处出现一个最低值;向[bmim][Cl]水溶液加入质量分数为 0.015 的非离

子型表面活性剂,最低值移向  $\chi_{IL}$  为 0.05 处,这可以为文献报道中离子液体水溶液的表面张力存在一个最低值提供解释<sup>[24, 76—78]</sup>。

研究不同离子液体水溶液表面张力,发现离子液体水溶液表面张力变化趋势分为两种类型,见图 3。第一种趋势,如[bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>[74, 76, 77, 79—81]</sup>、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[bmim][PF<sub>6</sub>]<sup>[78]</sup>、1-乙基-3-甲基咪唑乳酸盐[emim][L-lactate]<sup>[73]</sup>、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸甲酯[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>[78]</sup>等离子液体水溶液体系所示,在水中加入少量的离子液体(离子液体的摩尔分数 < 0.01),水溶液的表面张力即迅速降低接近相应的离子液体纯净物的表面张

力值,之后再加入离子液体,表面张力值基本不变,这说明离子液体具有表面活性剂的作用;第二种趋势,如 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 [bmim][Br]、[bmim][Cl]、1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 [emim][Br] 的水溶液的表面张力随着离子液体浓度的增加近似线性地下降<sup>[74]</sup>。研究发现,离子液体水溶液的表面活性行为主要由阴离子的类型决定,这可能是由于在水溶液中水分子主要与阴离子形成氢键的原因<sup>[82]</sup>。咪唑阳离子烷基侧链延长可促使离子液体具有表面活性剂的行为,如 1-辛基-3-甲基咪唑氯盐 [omim][Cl]<sup>[77]</sup>、1-辛基-3-甲基咪唑溴盐 [omim][Br]<sup>[77]</sup>、1-壬基-3-甲基咪唑氯盐 [C<sub>10</sub>mim][Cl]<sup>[78]</sup>、1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐 [C<sub>12</sub>mim][Cl]<sup>[78]</sup> 水溶液的表面张力变化趋势与 [bmim][BF<sub>4</sub>] 水溶液的变化趋势一致<sup>[74, 76, 77, 79-81]</sup>。Modaressi 等<sup>[78]</sup>还考察了 pH 对 [C<sub>12</sub>mim]Cl 的聚集性的影响。当 pH = 2 时, [C<sub>12</sub>mim]Cl 聚集的拐点从 10 mmol·dm<sup>-3</sup> 移到 20 mmol·dm<sup>-3</sup>, 这可能是由于改变了离子间和带电聚集体之间的相互作用的缘故。和频振动光谱 (SFG) 研究<sup>[83]</sup> 及分子模拟<sup>[44, 84, 85]</sup> 表明,当阳离子为 [bmim]<sup>+</sup> 时,阳离子侧链浓度较低,链-链之间相互作用较弱;而随着烷基侧链的增长,链-链之间的相互作用随之增强,相互作用形成非极性区域,从而使离子液体具有表面活性的行为。Varela 等<sup>[86]</sup>提出了一种新的近似晶格理论,对离子液体水溶液的表面张力进行了关联,该理论假设阴离子作为单组分等离子体均匀分布在水溶液的表面,构成中性背景,阳离子和水分子作为吸附质被吸附在表面。研究发现,由于阳离子烷基侧链及咪唑环的疏水性,只有阳离子在表面层吸附,水分子停留在主体相。该模型对离子液体浓度较低的水溶液表面张力拟合效果较好,而当离子液体浓度较高时,拟合效果较差。

离子液体与有机溶剂混合物的表面张力研究主要集中在离子液体与醇的混合物的表面张力研究上。研究发现,无论增加咪唑阳离子的侧链长度<sup>[79, 87]</sup>、阴离子结构中的烷基侧链长度<sup>[87]</sup>以及脂肪醇的碳链长度<sup>[72, 87]</sup>,均可导致混合物的表面张力降低,这与离子液体纯净物的变化趋势一致。此外,离子液体的烷基侧链长度及醇的碳链长度影响离子液体混合物的表面张力变化趋势。离子液体烷基侧链较短时,在其与极性溶剂形成的混合物中存在的主要作用力为离子液体与极性溶剂如乙醇形成的氢键和离子液体内部阴阳离子之间的库仑力作用,其

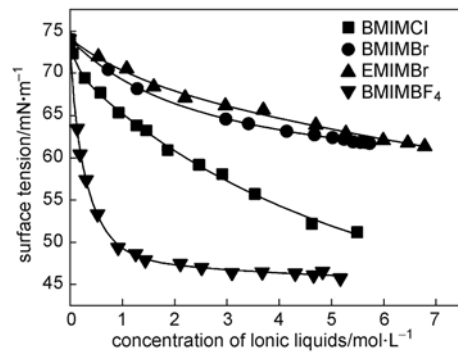


图3 离子液体水溶液的表面张力随离子液体浓度变化的趋势<sup>[74]</sup>

Fig. 3 Concentration dependence of surface tension for aqueous solution of ionic liquids<sup>[74]</sup>

中,氢键作用利于线性结构的形成。Domanska 等<sup>[72, 87]</sup>分别研究了不同离子液体与醇的二元混合物的表面张力,如图4中所示,离子液体如 [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] 与乙醇/1-丁醇二元混合物的表面张力变化趋势存在拐点。在 [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]-醇混合物中,脂肪醇碳链的增长一方面有利于离子液体-醇混合共聚集体的形成,另一方面却又导致自聚集作用及氢键作用能力的减弱。因此,混合聚集体的形成将受到能量性因素与结构性因素的双重影响,脂肪醇碳链的延长可能有利于促进离子液体-醇混合聚集体的稳定,从而导致拐点移向离子液体摩尔分数更大的位置。甲醇可与离子液体形成较强的氢键,而且分子体积较小,因此在全浓度范围内皆有能与离子液体形成聚集体,从而导致其与所有离子液体形成的二元体系中均没有出现拐点。Santos 等<sup>[88]</sup>研究了苯对 [bmim][PF<sub>6</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>] 表面张力的影响,发现随着苯摩尔分数的增加,混合物的表面张力随之降低;利用 Gibbs 方程计算苯在离子液体的过剩吸附量,发现苯在整个浓度范围内显正吸附,表明苯分子富集在离子液体的表面,SFG 研究也证实了苯优先吸附在离子液体表面上。然而,由于该文献在计算中利用的是苯的浓度数据而非活度数据,故只能定性地说明苯的正吸附现象,不能定量计算苯的过剩吸附量。

现有的离子液体混合物的表面张力研究主要集中于常规离子液体与质子型溶剂的研究方面,对于功能化离子液体及非质子型溶剂,如二甲基甲酰胺、乙腈等的研究较为缺乏。另外,离子液体-分子溶剂相互作用,如库仑力,与表面张力变化规律之间的关系尚未完全阐明,还需要进行更多的实验及模拟研究。

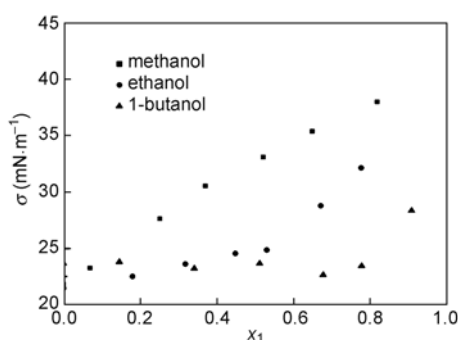


图 4 离子液体[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>](1) + 醇(2)二元体系在 298.15K 下的表面张力随离子液体摩尔分数的变化趋势<sup>[87]</sup>

Fig. 4 Surface tension for the {[bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>](1) + an alcohol (2)} binary systems as a function of IL mole fraction<sup>[87]</sup>

### 3 离子液体液/液界面张力

液/液界面张力是液/液界面的一项重要性质,其大小影响液滴的聚结和两相分散,从而影响两相传质。与离子液体的表面张力研究相比,已有的离子液体液/液界面张力研究较少,主要集中在常规离子液体和烷烃的界面张力方面。总体而言,离子液体液/液界面张力远小于离子液体的表面张力,且随温度的升高而逐渐降低。

离子液体液/液界面张力主要受离子液体的阴离子种类、阳离子侧链长度和另一相溶剂性质的影响。Gardas 等<sup>[89]</sup>研究了一系列离子液体与烷烃的界面张力,研究表明,不同种类阴离子离子液体与烷烃的界面张力规律如下: [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> > [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> > [CF<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> > [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>。离子液体的阳离子侧链长度对界面张力的影响规律与溶剂种类有关。当溶剂为烷烃时,阳离子侧链长度的增加会导致界面张力下降,这与 Zhang 等<sup>[90]</sup>的实验结果一致;而当另一相为水时,阳离子侧链长度增加则会导致界面张力值增加。阳离子侧链长度变化所导致的离子液体疏水性及亲脂性的变化是导致上述规律的原因。Zhu 等<sup>[91, 92]</sup>研究了不同溶剂对界面张力的影响,发现溶剂的不饱和度、碳链长度和官能团的不同均能导致界面张力的变化。增加溶剂的不饱和度可以降低界面张力值,如烯烃体系的界面张力低于烷烃体系,而芳香族溶剂体系又低于烯烃体系;溶剂碳链长度的增加可提高液/液界面张力值,例如 298K 下 [bmim][PF<sub>6</sub>]/乙醇、[bmim][PF<sub>6</sub>]/己醇体系的液/液界面张力值分别为 1.222mN·m<sup>-1</sup><sup>[92]</sup> 和

5.556mN·m<sup>-1</sup><sup>[91]</sup>。此外,有研究发现,界面张力随着两相密度差的缩小而降低<sup>[93]</sup>。

Rodríguez 等<sup>[16]</sup>在考察 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺[emim][Tf<sub>2</sub>N]作为一种潜在新型萃取剂对庚烷和噻吩混合物的萃取分离性能时,研究了萃取体系的界面张力。研究发现,界面张力随着体系中噻吩摩尔分数的增加呈下降趋势,因此在实际萃取过程中,为了促进两相分层,应降低体系中噻吩的摩尔分数。

离子液体具有较宽的电化学窗口及同时作为溶剂和电解液的能力,可作为电解液应用于双电层电容器。研究离子液体与电极形成的两相界面的张力对于研究双电层的结构有重要作用<sup>[94-96]</sup>。Ohsaka 等<sup>[94]</sup>研究了[hmim][BF<sub>4</sub>],[omim][BF<sub>4</sub>]与汞电极的界面张力随电极电势变化的情况,发现阳离子的烷基侧链指向汞电极表面,而阳离子带电基团和阴离子远离电极表面,这主要是由于汞表面的疏水性较强。空间取向变化的结构性限制因素及空间不均匀性阻止了特定电势范围内带电基团与汞表面的接触,并导致电毛细曲线中界面张力最大值区域较宽。向离子液体[omim][BF<sub>4</sub>]中加入二甲基亚砷可破坏离子液体的液晶结构,从而促进阴离子接触电极表面。

Kakiuchi 等<sup>[97]</sup>研究了[omim][Pf<sub>2</sub>N]与[omim]Cl 或 Li[Pf<sub>2</sub>N]的水溶液之间的界面张力并以此为基础构建了电毛细曲线,发现随着[omim]Cl 或 Li[Pf<sub>2</sub>N]平均离子活度的增加,界面张力逐渐降低,而且组成该离子液体的阴离子与阳离子都可以成为电化学势的决定性离子。除此之外,Kakiuchi 等<sup>[98, 99]</sup>分别研究了四己基胺双(三氟甲基磺酰)亚胺[THA][Tf<sub>2</sub>N]、[N(1)888][Tf<sub>2</sub>N]与不同浓度的 LiCl 水溶液在 298.15K 下的界面张力,发现界面张力随电极电势的变化趋势图中(见图 5)均存在一个最大值,且随着 LiCl 浓度的升高,界面张力最大值的出现位置移向电势更低点。此外,LiCl 浓度升高,界面张力最大值随之增加。Kakiuchi 等<sup>[100, 101]</sup>进一步研究还发现,离子液体与 LiCl 水溶液之间的界面张力随界面电势变化的弛豫时间达到数秒,甚至几分钟,这不仅与离子液体中阴、阳离子传输速度慢有关,也与阴、阳离子随着界面电势变化在双电层中的重新排列有关。与[THA][Tf<sub>2</sub>N]、[N(1)888][Tf<sub>2</sub>N]相似,Fitchett 等<sup>[102]</sup>研究发现,[C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]和[C<sub>n</sub>mim][Pf<sub>2</sub>N](n = 6/8/10/12)可与水溶液形成可极化的相界面。为了进一步研究这两类

离子液体作为新型电解液的性能,在后续的工作中,Fitchett 等<sup>[103]</sup>研究了两类离子液体与 0.1 M LiCl 水溶液在不同电势下的界面张力,发现随着阳离子烷基侧链长度的增加,界面张力值下降,这可能是因为长链阳离子的表面活性较强,使得相界面处咪唑阳离子浓度增加的缘故。

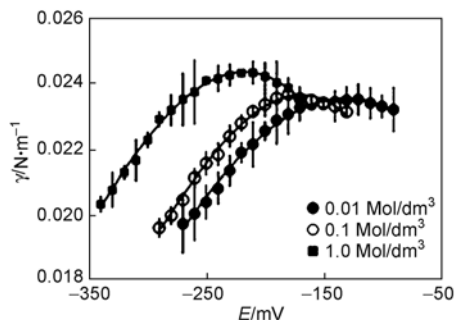


图5 298.15K下[THA][Tf<sub>2</sub>N]与不同浓度LiCl水溶液的界面张力随电势的变化趋势<sup>[98]</sup>

Fig. 5 Interfacial tension between [THA][Tf<sub>2</sub>N] and LiCl aqueous solutions as a function of potential<sup>[98]</sup>

Gardas 等<sup>[89]</sup>分别通过等张比容和互溶度模型对离子液体体系的界面张力进行了关联,研究发现,两种方法得到的计算值与实验值的平均相对误差均小于3%,拟合效果较好;但前一种方法中由于没有考虑库仑力的作用,并没有较强的理论背景支持这种拟合方法;而后一种方法只有在知道两相溶解度数据的情况下才能得到较好的拟合效果。除此之外,Zhang 等<sup>[90]</sup>利用 van Oss<sup>[104]</sup>提出的混合体系的界面张力公式将离子液体液/液界面张力与离子液体、烷烃的表面张力进行关联,其公式如下: $\gamma^{\text{II-alk}} = \gamma^{\text{II}} + \gamma^{\text{alk}} - 2\phi \sqrt{\gamma^{\text{II}}\gamma^{\text{alk}}}$ 其中, $\phi$ 为相互作用系数,与分子大小与分子间的相互作用力有关。对于非极性-非极性体系而言, $\phi$ 值接近于0;对于非极性-极性体系而言, $\phi$ 值小于1;而对于极性-极性体系而言, $\phi$ 值大于1。Zhang 等<sup>[90]</sup>对[C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/烷烃( $n=4/5/6/8$ )的离子液体液/液界面张力与离子液体、烷烃的表面张力进行关联,发现所有体系的 $\phi$ 值均小于1,属于非极性-极性体系。

现有的界面张力研究主要集中在咪唑类离子液体和烷烃及水的界面张力研究方面,未来的研究方向应该朝更多的离子液体类型特别是功能化离子液体两相体系的界面张力研究发展。

#### 4 离子液体表/界面结构的研究方法

离子液体及其混合物的表/界面张力在本质上

是由表/界面的离子/分子结构决定的,因此采用特定研究手段直接获得离子液体体系的表/界面结构信息具有重要意义。此外,表/界面的极性、疏水性、酸碱性等难于实验测量的物化性质也可借助表/界面结构的阐明而得到揭示。现有的离子液体表/界面结构研究手段包括各种实验检测手段和分子模拟两大类。其中,目前研究中应用到的检测手段包括:直接反冲光谱(DRS)、X射线反射技术(X-ray reflectivity)、中子反射技术(neutron reflectivity)、非线性光谱技术(non-linear spectroscopy)和超-高真空技术(ultra-high vacuum, UHV)等。其中,超-高真空技术包括X射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、时间飞行二级离子质谱(time-of-flight secondary ion mass spectroscopy, ToF-SIMS)、紫外光电电子能谱(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)、高分辨电子能量损失能谱(high-resolution energy electron loss spectroscopy, HREELS)和亚稳态轰击电子能谱(metastable impact electron spectroscopy, MIES)。由于离子液体的蒸气压几乎可以忽略,近年来越来越多的超-高真空技术应用于离子液体的表面结构研究中<sup>[105]</sup>。在离子液体的气/液表面结构研究中,上述几种技术均发现离子液体的表面由阴、阳离子两种组分组成,然而对于咪唑环及烷基侧链的取向,几种技术得到的研究结果却存在较大差异。此外,液-液界面结构的实验研究比表面结构的研究更为困难,目前主要集中在非线性光谱技术的研究中。

##### 4.1 直接反冲光谱

直接反冲光谱(DRS)将一束脉冲的惰性气体离子束投射到新鲜液体表面上,记录散射产生的离子及反冲离子通过光径的时间及反冲离子的能量,以此辨别表面原子的类型。此外,还可以通过改变实验参数例如入射角来推测样品表面的原子组成和分子取向。虽然DRS表面灵敏度很高,能够检测所有元素<sup>[106]</sup>,但DRS信号只对液体表面2—4Å厚度的原子有响应,因此只能反应表面最上层的原子组成<sup>[107]</sup>。

Gannon 等<sup>[108]</sup>首次将DRS技术应用于离子液体的表面结构研究上,研究对象为[bmim][PF<sub>6</sub>]。之后又丰富了离子液体的种类<sup>[107]</sup>,其中阳离子为[C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>( $n=4/8/12$ ),阴离子为[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[Br]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[Cl]<sup>-</sup>。由于DRS光谱中可以看到C、F、H的原子峰,表明阴、阳离子均出现在表面上。通过分析[C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>]( $n=4/8/12$ )和[C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>]( $n$

=4/8)的直接反冲峰,发现对于这两类离子液体而言,阳离子的咪唑环垂直于液体表面并且N原子在最上面。虽然[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]和[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]的咪唑环取向相似,但丁基侧链的位置却不尽相同,[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]的丁基侧链平行于表面,而[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]的丁基侧链则指向主体相,从而使N—CH<sub>3</sub>基团更靠近表面。若将[*C<sub>n</sub>mim*][*PF*<sub>6</sub>](*n* = 4/8/12)的侧链碳原子数由4增加到12,则侧链的取向与[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]相似。此外,研究发现阴离子[*PF*<sub>6</sub>]<sup>-</sup>靠近于C2位置。

#### 4.2 中子和X射线反射技术

不同于DRS,中子和X射线发射技术可确定离子液体表面层几个纳米厚度的浓度梯度。Bowers等<sup>[109]</sup>在利用中子反射技术研究[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]和1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[*omim*][*PF*<sub>6</sub>]的表面层结构时发现,两种离子液体的表面均存在聚集,形成一个至少有两层烷基链厚度的表面薄层,但不能明确确定薄层的厚度及带电基团的取向。Solutskin等<sup>[110]</sup>在利用X射线反射技术研究[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]和[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]的表面结构时发现,离子液体的表面层厚度为6—7Å,且表面层的电子密度比主体相的电子密度增大了18%,但电子密度沿表面层厚度无振荡行为。根据实验结果,提出了两种可能的表面结构模型,一种是丁基侧链平行于表面层,另一种是丁基侧链垂直于表面,其中后者与DRS得到的结果相似。

为了明确确定阳离子的侧链取向及表面层结构,Jeon等<sup>[111]</sup>将SFG和X射线反射技术结合,对[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]、[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]、[*bmim*][*I*]三种离子液体的表面结构进行研究,提出了两种模型,见图6。对于[*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]和[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>],表面最上层为丁基侧链伸向气相,第二层由咪唑环和阴离子组成;[*bmim*][*I*]的阳离子组成最上层,阴离子组成第二层。

#### 4.3 超-高真空技术

由于离子液体的蒸气压几乎可以忽略,可将超-高真空技术用于离子液体的表面结构研究中,其中X射线光电子能谱(XPS)的应用最为广泛<sup>[105]</sup>。作为一种表面化学分析技术,XPS可得到样品表面层的定性定量信息<sup>[112]</sup>。Maier等<sup>[113—115]</sup>利用XPS系统研究了离子液体的阴离子类型、阳离子烷基侧链的变化对表面结构的影响,发现阴离子为[*Tf*<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>时,随着烷基侧链的增长,[*C<sub>n</sub>mim*]<sup>+</sup>(*n* = 1—16)的烷基侧链更趋向于在表面层富集。进一步利用XPS

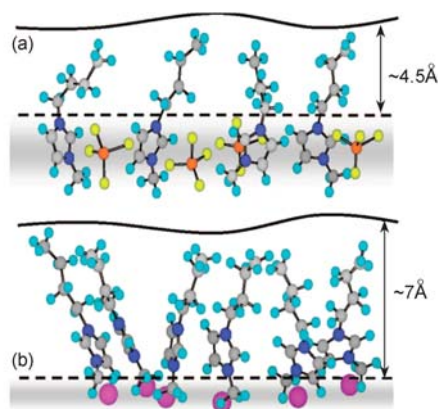


图6 气/液表面结构模型。(a) [*bmim*][*BF*<sub>4</sub>]和[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]的表面结构;(b) [*bmim*][*I*]的表面结构<sup>[111]</sup>

Fig. 6 Proposed models of air/ILs interface. (a) The surface structure of [i>bmim][i>BF<sub>4</sub>] and [i>bmim][i>PF<sub>6</sub>]; (b) The surface structure of [i>bmim][i>I]<sup>[111]</sup>

研究了[*emim*][*Tf*<sub>2</sub>N]和[*C*<sub>12</sub>*mim*][*Tf*<sub>2</sub>N]的混合物(摩尔比为9:1)的表面结构,在表面层并没发现[*C*<sub>12</sub>*mim*][*Tf*<sub>2</sub>N]的优先聚集现象,排除了与咪唑环相连的烷基侧链有明显的表面活性的可能性。当阳离子为[*omim*]<sup>+</sup>,阴离子分别为[*Cl*]<sup>-</sup>、[*Br*]<sup>-</sup>、[*I*]<sup>-</sup>、[*BF*<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[*PF*<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[*TfO*]<sup>-</sup>、[*Tf*<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[*Pf*<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[*FAP*]<sup>-</sup>时,阴离子体积的增大可降低阳离子烷基侧链在表面层的富集程度,例如[*omim*][*Cl*]的阳离子烷基侧链在表面的富集程度比[*omim*][*FAP*]更明显。这主要是因为小的阴离子可与阳离子的极性基团形成更强的相互作用,从而导致辛基侧链形成一个更密集、更有序的表面层。Kolbeck等<sup>[116]</sup>利用XPS研究功能化离子液体1-(2-甲氧基乙基)-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺[*m*(EG)*mim*][*Tf*<sub>2</sub>N]的表面结构,发现离子液体的表面与主体相一致,可能的原因是阳离子的乙氧基与咪唑环的氢原子形成氢键,导致离子液体的主体相晶格能的上升,降低了表面富集行为的可能性<sup>[114]</sup>。

研究者常结合两种以上的超-高真空技术应用用于离子液体的表面结构研究中<sup>[117—119]</sup>。Krischok等<sup>[118]</sup>结合XPS、MIES、UPS、HREELS 4种超-高真空技术研究了[*emim*][*Tf*<sub>2</sub>N]的表面结构随温度变化的趋势,发现在室温条件下,表面结构与主体相结构相似,这与中子反射技术观察到的表面富集行为有所不同;在100K时,表面分子取向发生变化,不同于主体相;而当温度高于350K时,样品开始

蒸发。

Lockett 等<sup>[120]</sup>研究了三种离子液体 [bmim][BF<sub>4</sub>]、[hmim][BF<sub>4</sub>]、[omim][BF<sub>4</sub>] 的 XPS 峰随出射角的变化趋势,发现阳离子烷基侧链的碳数与咪唑环碳数的比例在出射角为 40—84° 度时有很大的增长,表明阳离子的烷基侧链伸向气相, MIES 研究<sup>[119]</sup>及分子模拟<sup>[44]</sup>也证实了这一现象。此外, MIES 研究<sup>[119]</sup>发现, [emim][Tf<sub>2</sub>N] 阴离子中的一 CF<sub>3</sub> 基团伸向气相,这与 SFG 技术观察到的结果一致<sup>[121]</sup>。

虽然上述几种超-高真空技术的表面灵敏度较高,也可以检测几个纳米厚度的表面结构,但不能明确确定表面层的厚度。此外,也无法应用到液-液界面结构的研究中。

#### 4.4 非线性光谱技术

近年来,以和频振动光谱(SFG)和光学二次谐波(second harmonic generation, SHG)为主要代表的非线性光谱技术的发展为离子液体的表/界面结构研究提供了一种新的手段。非线性光谱技术具有灵敏度高、界面专一性强等特点<sup>[122, 123]</sup>,可有效剖析界面处几个分子厚度内的基团组成、取向等信息。此外,非线性光谱技术不仅适用于气/液表面的结构研究,也适用于液/液界面微观结构的研究。2003年, Baldelli 等<sup>[124]</sup>首次将 SFG 应用于离子液体表面结构的研究。Iwahashi 等<sup>[125]</sup>则将其应用到离子液体液/液界面结构的研究中。

和频振动光谱(SFG)是观测两束激光在经过样品的表/界面后产生的和频信号的一种光谱学测量技术。入射光包括两组,分别是具有固定波长的可见光和可以调节频率的红外线,两束光线同时到达样品表/界面,产生了一种频率等于两束入射光频率之和的光束。通过改变红外光的频率,检测界面分子在不同振动模式下的光谱峰位置以及对应振动峰强度的偏振依赖关系,可获得界面分子的结构、基团取向等信息。

SFG 研究发现,阳离子为 [bmim]<sup>+</sup> 时,阳离子的烷基侧链均伸向气相<sup>[41, 42, 88, 124, 126—129]</sup>,咪唑环<sup>[41, 88, 124, 126—128]</sup>平行于表面,且阴离子的类型对阳离子的取向没有影响<sup>[41, 129]</sup>,这与 XPS 研究得到的结果一致,而与 DRS 研究的结论不同<sup>[107, 108]</sup>。此外,当阳离子主体为吡咯时,吡咯环<sup>[42]</sup>也平行于表面。Santos 等<sup>[130]</sup>对阴、阳离子在表面的排列方式进行了研究,发现阴、阳离子相邻排列,同时阴离子 [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 更靠近与 N 直接相连的甲

基基团。Imori 等<sup>[83]</sup>研究了一系列离子液体 [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>](n = 4—11) 的 SFG 峰,发现侧链的增长可导致烷基链扭曲效应的减弱,意味着烷基链-链之间相互作用的加强。

离子液体中所含有的少量水对亲水性离子液体([bmim][BF<sub>4</sub>])和疏水性离子液体([bmim][Tf<sub>2</sub>N])表面的影响不同<sup>[124, 126]</sup>。研究发现,水分子的特征峰均没有出现在 SFG 峰中,表明表面无水分子的存在。然而,疏水性离子液体中咪唑阳离子的取向却因为水的加入而发生变化:当水分压 P = 20 Torr 时, [bmim][Tf<sub>2</sub>N] 的咪唑阳离子上的 C2—H 键指向主体相,而 C4—H、C5—H 键指向表面,且与表面法向方向呈 30—50° 角,这可能是因为水分子与咪唑阳离子上的 C2—H 发生相互作用的结果。对于亲水性离子液体 [bmim][BF<sub>4</sub>] 而言,水分子的加入不会影响咪唑阳离子的取向。导致这种现象出现的原因在于:对于亲水性离子液体 [bmim][BF<sub>4</sub>] 而言,水分子更倾向于停留在主体相<sup>[76, 131]</sup>。向离子液体中加入苯,发现苯对两类离子液体的表面影响与水的影响不同;当苯的摩尔分数大于 0.01 时,阳离子的丁基侧链取向受到影响,而对咪唑环基本无影响<sup>[88]</sup>。

Iwahashi 等<sup>[125]</sup>利用 SFG 研究了离子液体 [bmim][PF<sub>6</sub>]-脂肪醇两相体系的界面结构,研究发现,界面层几乎全部由烷基碳链组成,因此其疏水性比离子液体主体相和正丁醇主体相都要强。这一发现有望使上述体系在反应和分离过程中得到新的应用。

现有的非线性光谱技术主要集中在常规离子液体纯净物的表面结构研究,对功能化离子液体及离子液体-极性分子溶剂混合物的表面结构研究、离子液体-分子溶剂两相体系液-液界面结构的研究较少,有必要在今后获得更多关注。

#### 4.5 分子动力学模拟

分子动力学模拟作为日益重要的研究手段,不仅可以为各种检测手段得到的实验结果提供支持,有助于理解离子液体的表/界面结构,也可从理论计算的角度获得那些难于测量的界面结构的微观信息。

分子模拟研究离子液体的表面结构发现,阳离子的烷基侧链伸向真空相<sup>[43, 44, 85, 132—134]</sup>(现有模拟通常用真空来代替气相),这与实验研究得到的结果一致。Yan 等<sup>[43]</sup>对 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐 [emim][NO<sub>3</sub>] 的表面结构进行了模拟研究,发现离

子液体的表面层由两层组成,最上层的咪唑环平行于表面,这与 SFG 研究得到的结果一致;下层密度较上层大,咪唑阳离子垂直于表面, N—CH<sub>3</sub> 伸向液相,这与 DRS 研究的结论一致;两层中乙基侧链均伸向气相。对 [bmim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 的分子模拟也得到了类似的结论<sup>[132]</sup>。分子模拟的结果为不同实验方法得到的矛盾结果提供了解释。Lynden-Bell 等<sup>[44]</sup>对 [bmim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>、[bmim][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、[bmim][Cl] 表面结构的模拟却发现不同的结果:研究发现,三种离子液体的表面皆由阳离子组成单层结构而非双层结构,其中咪唑环部分堆积,利于更大程度的堆积,从而解释了离子液体表面层密度较主体相大的现象。此外,分子模拟研究发现,温度的变化和阴离子的类型对阳离子的取向影响很小,这与 SFG 研究得到的结果一致<sup>[41, 129]</sup>。Sarangi 等<sup>[133]</sup>研究了阳离子对称性对表面结构的影响,研究发现,相对于不对称的阳离子而言,对称阳离子侧链伸向气相的趋势变小,这主要是因为烷基侧链非极性的原因。Voth 等<sup>[84, 85]</sup>采用多尺度粗粒模型对离子液体的表面结构进行了模拟研究,也发现阳离子侧链伸向气相,而咪唑环垂直于液体表面。

Lynden-Bell 等<sup>[135]</sup>对 1,3-二甲基咪唑氯盐 [mmim][Cl] 水溶液的表面结构进行了模拟研究。结果表明,加入水后,界面层处阳离子的构型与纯离子液体的构型相似,但阳离子堆积的程度随水摩尔分数的增加而下降。此外,混合物中水的摩尔分数的增加可导致界面层处的水含量增加,表明水分子优先吸附在界面层。

Wipff 等<sup>[136, 137]</sup>对三种疏水性离子液体 [omim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>、[bmim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>、[bmim][Tf<sub>2</sub>N] 和水之间的界面结构进行了模拟,发现与常规疏水溶剂/水两相体系相比,离子液体/水两相体系的界面层的厚度明显更宽(前者小于 5 Å,后者大于 14 Å),形状更不规则;由于界面层中的阴、阳离子与水存在相互作用,界面处可能存在完全水合从而与离子液体体相失去联系的阴阳离子或离子对;烷基侧链的长度对离子液体的界面取向有很大影响,在 [omim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-水界面,烷基侧链皆指向 IL 体相,咪唑环指向水相;在 [bmim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-水及 [bmim][Tf<sub>2</sub>N]-水界面,则没有如此明确的规律,各种取向都有。

目前关于离子液体表/界面性质的模拟研究主要集中在离子液体纯净物的表面结构模拟方面,离子液体混合物的表面结构模拟也只见于其水溶液。此外,液-液界面结构的研究更为少见,仅限于

([bmim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>/[omim][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>/[bmim][Tf<sub>2</sub>N])<sub>2</sub>-水等少数几种结构组成简单的体系。

## 5 结论与展望

离子液体是一类新兴的性能独特的液体软材料,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。离子液体的表/界面性质与结构是含离子液体多相体系的重要科学问题,可在介观尺度下显著影响多相体系反应和分离过程的效率。现有离子液体表/界面张力与结构研究表明,离子液体的表/界面性质与结构具有电荷密度高、有序性较强、与本体性质及结构差异较大、受阴阳离子结构双重影响等特点,因此,离子液体的表/界面是一类不同于常规溶剂表/界面的新型表/界面。但与离子液体的其它研究相比,离子液体的表/界面研究还不成熟,若干重要的科学规律尚待揭示。该领域未来的研究方向包括:(1)深入研究功能化离子液体的表/界面性质与结构,揭示功能化基团的种类、性质和数量对表/界面性质与结构的影响规律;(2)系统研究离子液体-极性溶剂混合物的表/界面性质与结构,阐明极性共溶剂的存在对离子液体表/界面性质与结构的影响规律;(3)系统研究离子液体的液-液界面性质与结构,从界面吸附与传递的角度指导离子液体液-液两相体系的设计;(4)面向具体的气体分离过程,更多研究离子液体与除空气之外的其它气体如二氧化碳、二氧化硫、乙烯、乙炔等构成的气-液界面的性质与结构;(5)更多运用非线性光谱技术与分子动力学模拟技术等先进手段研究离子液体的表/界面结构,获得更为准确的表/界面结构信息。

## 参 考 文 献

- [1] Seddon K R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, 68: 351—356
- [2] Rogers R D, Seddon K R. *Science*, 2003, 302: 792—793
- [3] Roy S R, Jadhavar P S, Seth K, Sharma K K, Chakraborti A K. *Synthesis-Stuttgart*, 2011, (14): 2261—2267
- [4] Zhang D N, Li J T, Song Y L, Chen G F. *Lett. Org. Chem.*, 2011, 8(6): 385—390
- [5] Chen H, Liu D L, Chen L F, Qu R J. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 128(3): 331—335
- [6] Garima, Srivastava V P, Yadav L D S. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(36): 4622—4626
- [7] Han X, Armstrong D W. *Accounts Chem. Res.*, 2007, 40(11): 1079—1086
- [8] Wang P, Wenger B, Humphry-Baker R, Moser J E, Teuscher J,

- Kantlehner W, Mezger J, Stoyanov E V, Zakeeruddin S M, Gratzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(18): 6850—6856
- [9] Gutowski K E, Broker G A, Willauer H D, Huddleston J G, Swatloski R P, Holbrey J D, Rogers R D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(22): 6632—6633
- [10] Visser A E, Rogers R D. *J. Solid State Chem.*, 2003, 171(1/2): 109—113
- [11] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, Webb P B, Wormald P, Morris R E. *Nature*, 2004, 430(7003): 1012—1016
- [12] Zhou Y, Schattka J H, Antonietti M. *Nano Lett.*, 2004, 4(3): 477—481
- [13] Wu W Z, Han B X, Gao H X, Liu Z M, Jiang T, Huang J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(18): 2415—2417
- [14] Milota M, Mosher P, Li K C. *Forest Prod. J.*, 2007, 57(5): 73—77
- [15] Albo J, Luis P, Irabien A. *Desalin. Water Treat.*, 2011, 27(1/3): 54—59
- [16] Rodriguez H, Francisco M, Soto A, Arce A. *Fluid Phase Equilibr.*, 2010, 298(2): 240—245
- [17] Huang J, Jiang T, Gao H X, Han B X, Liu Z M, Wu W Z, Chang Y H, Zhao G Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(11): 1397—1399
- [18] Khan F A, Dash J, Satapathy R, Upadhyay S K. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(15): 3055—3058
- [19] Hagiwara H, Shimizu Y, Hoshi T, Suzuki T, Ando M, Ohkubo K, Yokoyama C. *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42(26): 4349—4351
- [20] Tariq M, Freire M G, Saramago B, Coutinho J A P, Lopes J N C, Rebelo L P N. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(2): 829—868
- [21] Guan W, Tong J, Chen S P, Liu Q S, Gao S L. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(9): 4075—4079
- [22] Carrera G V S M, Afonso C A M, Branco L C. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(2): 609—615
- [23] Kilaru P, Baker G A, Scovazzo P. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52(6): 2306—2314
- [24] Freire M G, Carvalho P J, Fernandes A M, Marrucho I M, Queimada A J, Coutinho J A P. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2007, 314(2): 621—630
- [25] Restolho J, Mata J L, Saramago B. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2009, 340(1): 82—86
- [26] Sanchez L G, Espel J R, Onink F, Meindersma G W, de Haan A B. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54(10): 2803—2812
- [27] Ghatee M H, Zolghadr A R. *Fluid Phase Equilibr.*, 2008, 263(2): 168—175
- [28] Law G, Watson P R. *Langmuir*, 2001, 17(20): 6138—6141
- [29] Liu Q S, Tong J, Tan Z C, Welz-Biermann U, Yang J Z. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(7): 2586—2589
- [30] Carvalho P J, Freire M G, Marrucho I M, Queimada A J, Coutinho J A P. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53(6): 1346—1350
- [31] Tong J, Liu Q S, Zhang P, Yang J Z. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52(4): 1497—1500
- [32] Xu W G, Lü X M, Zhang Q G, Gui J S, Yang J Z. *Chinese J. Chem.*, 2006, 24(3): 331—335
- [33] Yang J Z, Zhang Q G, Xue F. *J. Mol. Liq.*, 2006, 128(1/3): 81—84
- [34] 佟静(Tong J), 张庆国(Zhang Q G), 洪梅(Hong M), 杨家振(Yang J Z). *物理化学学报. (Acta Phys. Chim. Sin.)*, 2006, 22(1): 71—75
- [35] 张庆国(Zhang Q G), 关伟(Guan W), 佟静(Tong J), 金振兴(Jin Z X). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese Univ.)*, 2006, 27(5): 925—928
- [36] 杨家振(Yang J Z), 张庆国(Zhang Q G), 黄明(Huang M), 薛凤(Xue F), 臧树良(Zang S L). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese Univ.)*, 2005, 26(10): 1873—1876
- [37] Zang S L, Zhang Q G, Huang M, Wang B, Yang J Z. *Fluid Phase Equilibr.*, 2005, 230(1/2): 192—196
- [38] Zhang Q G, Yang J Z, Lu X M, Gui J S, Huang M. *Fluid Phase Equilibr.*, 2004, 226(1/2): 207—211
- [39] Tong J, Hong M, Guan W, Li J B, Yang J Z. *J. Chem. Thermodyn.*, 2006, 38(11): 1416—1421
- [40] Tong J, Liu Q, Guan W, Yang J. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(12): 3197—3200
- [41] Rivera-Rubero S, Baldelli S. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(10): 4756—4765
- [42] Aliaga C, Baker G A, Baldelli S. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(6): 1676—1684
- [43] Yan T, Li S, Jiang W, Gao X, Xiang B, Voth G A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(4): 1800—1806
- [44] Lynden-Bell R M, Del Popolo M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8(8): 949—954
- [45] Kolbeck C, Lehmann J, Lovelock K, Cremer T, Paape N, Wasserscheid P, Froba A P, Maier F, Steinruck H P. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(51): 17025—17036
- [46] Jin H, O'Hare B, Dong J, Arzhantsev S, Baker G A, Wishart J F, Benesi A J, Maroncelli M. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(1): 81—92
- [47] Tariq M, Serro A P, Mata J L, Saramago B, Esperanca J, Lopes J, Rebelo L. *Fluid Phase Equilibr.*, 2010, 294(1/2, Sp. Iss. SI): 131—138
- [48] Langmuir I. *Phenomena, Atoms, and Molecules*. 1st ed. New York: Philosophical Library, 1950
- [49] Law G, Watson P R. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 345(1/2): 1—4
- [50] Blesic M, Swadzba-Kwasny M, Holbrey J D, Lopes J N C, Seddon K R, Rebelo L P N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11(21): 4260—4268
- [51] Zhang Q, Li Z, Zhang J, Zhang S, Zhu L, Yang J, Zhang X, Deng Y. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(11): 2864—2872
- [52] Zhou Z, Matsumoto H, Tatsumi K. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6(7): 1324—1332
- [53] Rebelo L P N, Lopes J N C, Esperanca J M S S, Filipe E. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(13): 6040—6043
- [54] Souckova M, Klomfar J, Patek J. *Fluid Phase Equilibr.*, 2011,

- 303(2): 184—190
- [55] Yang J, Tong J, Li J, Li J, Tong J. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2007, 313(1): 374—377
- [56] Klomfar J, Souckov M, Patek J. *J. Chem. Thermodyn.*, 2010, 42(3): 323—329
- [57] Torrecilla J S, Rafione T, Garcia J, Rodriguez F. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53(4): 923—928
- [58] Deetlefs M, Seddon K R, Shara M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8(5): 642—649
- [59] Gardas R L, Coutinho J A P. *Fluid Phase Equilibr.*, 2008, 265(1/2): 57—65
- [60] Ghatee M H, Zare M, Zolghadr A R, Moosavi F. *Fluid Phase Equilibr.*, 2010, 291(2): 188—194
- [61] Ghatee M H, Moosavi F, Zolghadr A R, Jahromi R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49(24): 12696—12701
- [62] Liu Q S, Yang M A, Yan P F, Liu X M, Tan Z C, Welz-Biermann U. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(11): 4928—4930
- [63] Yang J Z, Lu X M, Gui J S, Xu W G. *Green Chem.*, 2004, 6(11): 541—543
- [64] Martino W, de la Mora J F, Yoshida Y, Saito G, Wilkes J. *Green Chem.*, 2006, 8(4): 390—397
- [65] Shamsipur M, Beigi A, Teymouri M, Pourmortazavi S M, Irandoust M. *J. Mol. Liq.*, 2010, 157(1): 43—50
- [66] Kim K S, Demberenyamba D, Shin B K, Yeon S H, Choi S, Cha J H, Lee H, Lee C S, Shim J J. *Korean J. Chem. Eng.*, 2006, 23(1): 113—116
- [67] Muhammad A, Mutalib M I A, Wilfred C D, Murugesan T, Shafeeq A. *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, 40(9): 1433—1438
- [68] Wandschneider A, Lehmann J K, Heintz A. *J. Chem. Eng. Data.*, 2008, 53(2): 596—599
- [69] Pereira A B, Santamarta F, Tojo E, Rodríguez A, Tojo J. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51(3): 952—954
- [70] De Castro C A N, Langa E, Morais A L, Lopes M L M, Lourenco M J V, Santos F J V, Santos M S C S, Lopes J N C, Veiga H I M, Macatrao M, Esperanca J M S S, Marques C S, Rebelo L P N, Afonso C A M. *Fluid Phase Equilibr.*, 2010, 294(1/2): 157—179
- [71] Gomez E, Gonzalez B, Calvar N, Tojo E, Dominguez A. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51(6): 2096—2102
- [72] Domanska U, Krolikowska M. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 348(2): 661—667
- [73] Wang J Y, Jiang H C, Liu Y M, Hu Y Q. *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, 43(5): 800—804
- [74] Liu W W, Cheng L Y, Zhang Y M, Wang H P, Yu M F. *J. Mol. Liq.*, 2008, 140(1/3): 68—72
- [75] Russo J W, Hoffmann M M. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(12): 5900—5905
- [76] Sung J, Jeon Y, Kim D, Iwahashi T, Iimori T, Seki K, Ouchi Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 406: 495—500
- [77] Bowers J, Butts C P, Martin P J, Vergara-Gutierrez M C, Heenan R K. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2191—2198
- [78] Modaressi A, Sifaoui H, Mielcarz M, Domanska U, Rogalski M. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2007, 302(1/3): 181—185
- [79] Rilo E, Pico J, Garcia-Garabal S, Varela L M, Cabeza O. *Fluid Phase Equilibr.*, 2009, 285(1/2): 83—89
- [80] Ries L, Do Amaral F A, Matos K, Martini E, de Souza M O, de Souza R F. *Polyhedron*, 2008, 27(15): 3287—3293
- [81] Liu W W, Zhao T Y, Zhang Y M, Wang H P, Yu M F. *J. Solution Chem.*, 2006, 35(10): 1337—1346
- [82] Cammarata L, Kazarian S G, Salter P A, Welton T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(23): 5192—5200
- [83] Iimori T, Iwahashi T, Kanai K, Seki K, Sung J, Kim D, Hamaguchi H, Ouchi Y. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(18): 4860—4866
- [84] Jiang W, Wang Y, Yan T, Voth G A. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(4): 1132—1139
- [85] Wang Y, Voth G A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(35): 12192—12193
- [86] Varela L M, Carrete J, Turmine M, Rilo E, Cabeza O. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(37): 12500—12505
- [87] Domanska U, Pobudkowska A, Rogalski M. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 322(1): 342—350
- [88] Santos C S, Baidelli S. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(30): 11459—11467
- [89] Gardas R L, Ge R, Ab Manan N, Rooney D W, Hardacre C. *Fluid Phase Equilibr.*, 2010, 294(1/2): 139—147
- [90] Zhang X, Wang J, Hu Y. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(11): 4687—4690
- [91] Jiqin Z, Jian C, Chengyue L, Weiyang F. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52(3): 812—816
- [92] 朱吉钦(Zhu J Q), 于燕梅(Yu Y M), 陈健(Chen J), 费维扬(Fei W Y). *化工学报(J. Chem. Ind. Eng.)*. 2006, 57(8): 1835—1840
- [93] Wertz C, Tschersich A, Lehmann J K, Heintz A. *J. Mol. Liq.*, 2007, 131/132: 2—6
- [94] Alam M T, Islam M, Okajima T, Ohsaka T. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(7): 2601—2606
- [95] Alam M T, Islam M M, Okajima T, Ohsaka T. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(9): 2370—2374
- [96] Islam M M, Alam M T, Okajima T, Ohsaka T. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(44): 12849—12856
- [97] Kakiuchi T, Shigematsu F, Kasahara T, Nishi N, Yamamoto M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6(18): 4445—4449
- [98] Ishimatsu R, Shigematsu F, Hakuto T, Nishi N, Kakiuchi T. *Langmuir*, 2007, 23(2): 925—929
- [99] Yasui Y, Kitazumi Y, Nishi N, Kakiuchi T. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(10): 4463—4466
- [100] Yasui Y, Kitazumi Y, Mizunuma H, Nishi N, Kakiuchi T. *Electrochem. Commun.*, 2010, 12(11): 1479—1482
- [101] Yasui Y, Kitazumi Y, Nishi N, Kakiuchi T. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(34): 11141—11148
- [102] Fitchett B D, Rollins J B, Conboy J C. *J. Electrochem. Soc.*,

- 2005, 152(8): E251—E258
- [103] Fitchett B D, Rollins J B, Conboy J C. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12179—12186
- [104] Van Oss C J. *Interfacial forces in aqueous media*. 2nd ed. New York: Taylor & Francis, 2006
- [105] Steinrück H P, Libuda J, Wasserscheid P, Cremer T, Kolbeck C, Laurin M, Maier F, Sobota M, Schulz P S, Stark M. *Adv. Mater.*, 2011, 23(22/23): 2571—2587
- [106] Gannon T J, Tassotto M, Watson P R. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 300(1/2): 163—168
- [107] Law G, Watson P R, Carmichael A J, Seddon K R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(14): 2879—2885
- [108] Gannon T J, Law G, Watson P R, Carmichael A J, Seddon K R. *Langmuir*, 1999, 15(24): 8429—8434
- [109] Bowers J, Vergara-Gutierrez M C, Webster J R P. *Langmuir*, 2004, 20(2): 309—312
- [110] Solutskin E, Ocko B M, Taman L, Kuzmenko I, Gog T, Deutsch M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(21): 7796—7804
- [111] Jeon Y, Sung J, Bu W, Vaknin D, Ouchi Y, Kim D. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(49): 19649—19654
- [112] Lovelock K R J, Villar-Garcia I J, Maier F, Steinrück H, Licence P. *Chem. Rev.*, 2010, 110(9): 5158—5190
- [113] Maier F, Cremer T, Kolbeck C, Lovelock K R J, Paape N, Schulz P S, Wasserscheid P, Steinrück H P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(8): 1905—1915
- [114] Lovelock K R J, Kolbeck C, Cremer T, Paape N, Schulz P S, Wasserscheid P, Maier F, Steinrück H P. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(9): 2854—2864
- [115] Kolbeck C, Cremer T, Lovelock K R J, Paape N, Schulz P S, Wasserscheid P, Maier F, Steinrück H P. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(25): 8682—8688
- [116] Kolbeck C, Killian M, Maier F, Paape N, Wasserscheid P, Steinrück H. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9500—9507
- [117] Smith E F, Rutten F J M, Villar-Garcia I J, Briggs D, Licence P. *Langmuir*, 2006, 22(22): 9386—9392
- [118] Krischok S, Eremitchenko M, Himmerlich M, Lorenz P, Uhlig J, Neumann A, Ötting R, Beenken W J D, Höfft O, Bahr S, Kempter V, Schaefer J A. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(18): 4801—4806
- [119] Höfft O, Bahr S, Himmerlich M, Krischok S, Schaefer J A, Kempter V. *Langmuir*, 2006, 22(17): 7120—7123
- [120] Lockett V, Sedev R, Bassell C, Ralston J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10(9): 1330—1335
- [121] Iwahashi T, Miyamae T, Kanai K, Seki K, Kim D, Ouchi Y. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(38): 11936—11941
- [122] Perera J, Stevens G. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 395(4): 1019—1032
- [123] Leich M A, Richmond G L. *Faraday Discuss.*, 2005, 129: 1—21
- [124] Baldelli S. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(25): 6148—6152
- [125] Iwahashi T, Sakai Y, Kanai K, Kim D, Ouchi Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(40): 12943—12946
- [126] Rivera-Rubero S, Baldelli S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(38): 11788—11789
- [127] Martinez I S, Baldelli S. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(26): 11564—11575
- [128] Iimori T, Iwahashi T, Ishii H, Seki K, Ouchi Y, Ozawa R, Hamaguchi H, Kim D. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 389(4/6): 321—326
- [129] Aliaga C, Baldelli S. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(33): 9733—9740
- [130] Santos C S, Rivera-Rubero S, Dibrov S, Baldelli S. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(21): 7682—7691
- [131] Sung J, Jeon Y, Kim D, Iwahashi T, Seki K, Iimori T, Ouchi Y. *Colloid. Surface. A*, 2006, 284: 84—88
- [132] Bhargava B L, Balasubramanian S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(31): 10073—10078
- [133] Sarangi S S, Raju S G, Balasubramanian S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13(7): 2714—2722
- [134] Pensado A S, Malfreyt P, Padua A. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(44): 14708—14718
- [135] Lynden-Bell R M. *Mol. Phys.*, 2003, 101(16): 2625—2633
- [136] Chaumont A, Schurhammer R, Wipff G. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(40): 18964—18973
- [137] Sieffert N, Wipff G. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(26): 13076—13085