

基于原位液相飞行时间二次离子质谱的溶剂化结构研究进展

梁一钊, 汪福意, 张燕燕*

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 溶剂化结构是决定溶液体系中离子传输行为及界面反应特性的核心因素, 但其分子尺度结构长期难以被直接实验表征。传统谱学方法虽可提供一定信息, 但受限于系统平均效应, 难以真实反映液相体系中复杂多样的溶剂化结构。原位液相飞行时间二次离子质谱通过构建高真空兼容的液体检测界面, 实现了对真实化学环境下液体体系中离子及其溶剂化团簇的直接探测, 并表现出相对温和的电离特性, 从而为弱相互作用结构的保留与解析提供了新途径。本文系统介绍了原位液相飞行时间二次离子质谱技术的发展历程与关键技术进展, 包括液体微流控装置等方面的演化, 阐述其在溶剂化结构研究中的独特优势与研究进展, 并对技术发展面临的挑战进行了讨论。

关键词: 质谱分析; 原位液相飞行时间二次离子质谱; 溶剂化结构; 高真空兼容液体池

中图分类号: O657.63; O645.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-10

Advances in Solvation Structure Analysis with *In Situ* Liquid Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry

LIANG Yi-fan, WANG Fu-yi, ZHANG Yan-yan*

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Solvation structure is a key factor governing ion transport, interfacial reactions in solution systems; however, its molecular-scale features have long been difficult to directly probe experimentally. Conventional spectroscopic techniques can provide useful information, but are limited by ensemble-averaging effects, making it challenging to accurately reflect complex solvation structures in liquid systems. *In situ* liquid time-of-flight secondary ion mass spectrometry (*in situ* liquid ToF-SIMS) enables direct detection of ions and their solvation clusters in liquids under native original chemical environment by constructing a vacuum-compatible detecting liquid interface. This technique exhibits relatively soft ionization characteristics, offering a new approach for preserving and probing weak intermolecular interactions. In this work, we systematically review the development and key technological advances of *in situ* liquid ToF-SIMS, including the evolution of microfluidic liquid devices. Its unique advantages and recent progress in the study of solvation structures are highlighted. Finally, current challenges and future perspectives of the technique are discussed.

Key words: mass spectrometry; *in situ* liquid ToF-SIMS; solvation structure; vacuum-compatible liquid cell

绝大多数生化过程均发生于溶液环境中。传统观点来看, 溶剂常被视为连续且均一的介质。然而, 越来越多的研究表明, 溶液在分子尺度上本质上是高度非均一且具有结构性的体系^[1, 2]。具体而言, 溶质并非以孤立形式存在, 而是通过静电作用、氢键及配位作用等, 与周围溶剂分子形成具有一定取向与层级结构的溶剂化壳层^[3, 4]。溶剂化结构在多种关键体系中起决定性作用。例如, 在电化学储能体系中, 离子在电解液中的溶剂化结构直接影响其迁移行为及界面反应动力学, 尤其是在电极/电解液界面处, 离子脱溶剂化过程往往构成电荷转移的主要能垒^[5]。在生物体系中, 离子通道的选择性同样来源于离子溶剂化壳层与通道环境之间的匹配与重构过程^[6, 7]。此外, 在催化与溶液反应体系中, 溶

收稿日期: 2026-06-30; 修回日期: 2026-08-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22474145)

* 通讯作者: 张燕燕, 博士, 副研究员, 研究方向: 原位液相二次离子质谱分析, Email: zhangyy0816@iccas.ac.cn

网络首发日期: XXXX-XX-XX

剂化结构通过稳定反应中间体或调控过渡态能量,从而改变反应路径与产物分布^[8]。对溶剂化结构的研究有助于从分子尺度理解溶液体系中化学物种的存在形式及其相互作用机制,从而为解析反应动力学过程及界面行为提供关键依据。

针对溶剂化结构的表征,当前已发展出多种实验手段。传统谱学方法^[9-15]如核磁共振(NMR)、拉曼及红外光谱(FTIR)等,由于不涉及电离过程,能够提供分子局域化学环境及相互作用的本征信息。然而,这类技术通常反映的是不同化学环境的系统平均信号,难以直接解析具体的溶剂化构型,且在复杂体系中对低浓度物种的检测灵敏度和对精细结构的分辨能力均存在一定局限。电喷雾电离质谱^[16-18](ESI-MS)可通过检测溶剂化团簇为分子间相互作用提供直接证据,但其通常需要将样品稀释至较低浓度以实现稳定电离,这一过程可能扰动体系的本征溶剂化结构;同时,电离过程中伴随的溶剂蒸发与雾滴库伦碎裂效应,也可能导致观测结果偏离真实液相环境^[19]。相比之下,原位液相飞行时间二次离子质谱^[19-21](*in situ* liquid ToF-SIMS, 后面简称原位液相 ToF-SIMS)能够在无需任何样品前处理的条件下直接探测真实化学环境中电解液内的离子/分子及其团簇信息,并通过相对较软的离子化过程保留溶剂化结构特征,从而为复杂溶液体系中溶剂化结构的直接表征提供了独特手段。

本文围绕原位液相 ToF-SIMS 技术展开系统论述,从技术发展、适用条件与性能特征等方面进行总结,并重点回顾其在溶剂化结构探测中的代表性研究进展,包括电解液、光电薄膜前驱液以及离子通道中团簇离子的原位检测。在此基础上,结合当前技术特点与实际应用需求,对其未来发展趋势进行分析与展望。

1 原位液相飞行时间二次离子质谱技术发展

1.1 二次离子质谱

二次离子质谱(secondary ion mass spectrometry, SIMS)的概念最早可追溯至二十世纪初^[22]。1931年, K. S. Woodcock^[23]在以 Li^+ 离子轰击 NaF 和 CaF_2 的实验中观测到负离子的产生,该工作被认为是最早的SIMS实验记录之一。1949年, R. F. K. Herzog与F. P. Viehbock^[24]提出了SIMS仪器的基本构想。此后,多种类型的SIMS仪器相继发展,例如配备磁扇形质量分析器的SIMS仪器^[25, 26](R. E. Honig, 1958)以及二次离子显微镜^[27](R. Castaing与G. Slodzian, 1962)。1968年,基于G. Slodzian设计的磁扇形分析器构建的IMS-300问世^[28],成为CAMECA推出的首款商业化SIMS仪器,并对动态SIMS(dynamic SIMS)仪器的结构设计产生了深远影响。1969年, A. Benninghoven^[29]将SIMS应用拓展至表面分析领域,并提出了静态SIMS(static SIMS)的概念。20世纪70年代,配备四极杆质量分析器的商业化SIMS仪器相继出现^[30-32]。飞行时间(time-of-flight, ToF)质量分析器则源于W. P. Poschenrieder等人的早期研究^[33]。随着高质量分辨率($>10,000$)获取能力的发展,以及脉冲间电子注入实现电荷中和和双束溅射深度剖析等技术的引入,ToF-SIMS在性能上得到了显著提升,这在IONTOF与Physical Electronics的仪器设计中得到了充分体现。1977年, Cs^+ 一次离子源的应用显著提高了负二次离子产额^[34]。随后,液态金属离子源^[35](liquid metal ion source, LMIS)的引入提供了高亮度、近点状的一次离子束,实现了高横向分辨率成像。从 Bi_3^+ 源、 SF_5^+ 源^[36]、 C_{60}^+ 源^[37]到 Ar_n^+ 源^[38]及 $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 源^[39],一次离子束逐渐向团簇化发展,从而有效提升了有机材料分析中的分子离子信号。

根据一次离子剂量及其对样品扰动程度的不同,SIMS通常可分为静态SIMS和动态SIMS两类^[40, 41]。静态SIMS主要用于分析固体最外层未被显著扰动的元素与分子组成。在入射离子剂量不超过 $1 \times 10^{12} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,仅对表层原子或分子产生微扰,该剂量通常被定义为静态极限(static limit)。相比之下,动态SIMS采用更高电流密度的一次离子束,在分析过程中持续去除多层材料,从而实现表面及其下方组分的检测。该方法尤其适用于元素的深度分布分析,并在一定条件下可用于分子物种的深度剖析。

SIMS的分析基础源于离子诱导的溅射过程^[42],如图1A所示。当一次离子入射至样品表面时,其电荷迅速中和并进入固体内部,入射能量通过一系列碰撞级联(collision cascade)逐步耗散,直至离子停止运动。在该过程中,靠近表面的原子或分子在获得足够能量后被溅射出表面。溅射粒子具有一定的能量分布,其中一部分发生离子化,形成正或负二次离子,这也是SIMS检测的主要对象。此外,

还会产生二次电子和光子等信号，但其对二次离子产额的影响通常可以忽略。大多数溅射粒子来源于表面单分子层。单次碰撞级联过程的时间尺度约为 $10^{-13} - 10^{-11}$ s，其空间尺度通常在 < 10 nm 范围内，这一尺度从物理机制上限制了 SIMS 的横向分辨能力^[41]。SIMS 检测获得的数据涉及多个维度的信息，包括质谱维度（强度 $I \times$ 质荷比 m/z ）以及空间维度（长 $x \times$ 宽 y ，有些情况下还包含深度 z ）。空间维度和质谱维度的信息相互关联，构建出了一个高光谱（hyperspectral）数据集，其中可以从质谱维度获得空间分布的信息，也可以从总离子成像结果中选取 ROI 以获得质谱信息，如图 1B 所示。

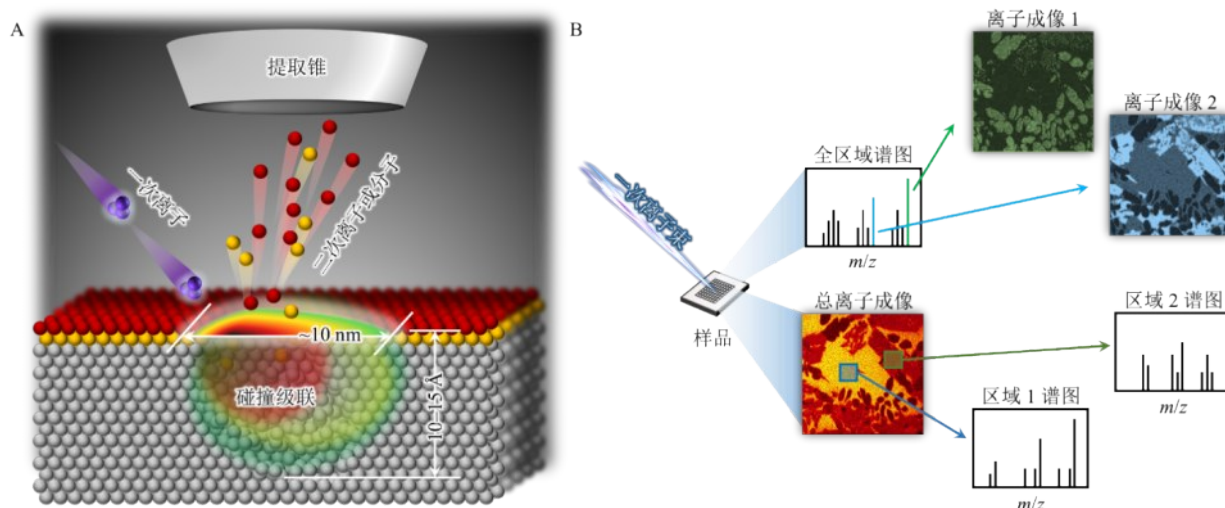


图 1 SIMS 离子溅射过程示意图 (A)；SIMS 质谱成像分析示意图 (B)

Fig. 1 Schematic diagram of the SIMS ion sputtering process (A), and SIMS mass spectrometry imaging analysis (B)

SIMS 作为一种典型的表面分析技术，超高真空 (ultra-high vacuum, UHV) 是保证其测量可靠性的关键。气体分子与表面的碰撞时间间隔随气压显著变化：在常压 (1 atm) 下约为纳秒量级 (~ 2 ns)，而在 10^{-6} Torr 条件下为秒级；只有在超高真空 ($\sim 10^{-9}$ Torr) 下，时间尺度才能延长至千秒量级 ($\sim 10^3$ s)^[43]。因此，在典型实验时间（数十分钟）内，只有 UHV 环境才能有效抑制气相分子对表面的持续污染，从而保证表面成分在测量过程中的稳定性与分析结果的可重复性，尤其对于高活性或易吸附样品更为重要。

1.2 原位液相二次离子质谱

传统二次离子质谱依赖超高真空环境，因而主要适用于固体表面分析，对于液体体系的原位研究长期受到限制。这一限制的根本原因在于：在高真空条件下，难以维持稳定的液相-真空界面。1981 年，Barber 等首次提出快原子轰击质谱 (fast atom bombardment, FAB) 技术^[44, 45]，该方法将待测液体样品与甘油、硫代甘油等低蒸汽压液体基质混合，利用基质在高真空条件下不易挥发的特性，使液体样品能够稳定存在于真空环境中，从而首次实现了液体样品的分析。然而，该方法依赖大量非挥发性基质，不仅改变了液体原有的溶剂化结构和化学环境，而且基质本身会产生大量背景离子及团簇峰，增加谱图解析难度。此外，该方法本质上属于液体离线分析技术，无法保持真实的液体组成及固-液界面状态，因此难以满足原位液相界面研究的需求。随着电喷雾电离质谱 (ESI-MS) 的快速发展，FAB 逐渐退出主流应用^[46, 47]。

为了突破传统 SIMS 对超高真空环境的依赖，2014 年，日本 Jiro Matsuo 团队发展了基于 MeV 重离子束的常压 SIMS (Ambient SIMS, 又称 Wet-SIMS) 技术^[48, 49]。由于 MeV 重离子在气体中具有较长的传播距离，该方法能够在 He 气环境下直接分析湿样品甚至液体样品，在一定程度上缓解了液体蒸发问题，但并未从根本上解决高蒸汽压液体在真空中的蒸发问题。此外，开放式分析环境中离子束/二次离子与背景气体的剧烈碰撞严重增加了 SIMS 谱图的化学噪声。因此，尽管 Ambient SIMS 在一定程度上解决了真空与液体不兼容的难题，但仍难以实现 SIMS 对液体样品的稳定和低扰动测量。

2011 年，Zhu 和 Yu 等^[50, 51]报道了一种基于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的真空兼容微流控液体装置，并在液体池上覆盖 SiN 薄膜，通过在 SiN 膜上利用一次离子束构建微米级孔径 ($1 \sim 2 \mu\text{m}$)，使液体

在表面张力作用下抑制其向真空系统的泄露。此外,小孔结构将蒸气散布限制在微米尺度内,从而保证了二次离子的有效传输,为原位液相ToF-SIMS的发展奠定了基础。技术发展初期主要采用聚二甲硅氧烷(PDMS)制备高真空兼容液体池。随着分析对象和应用场景的不断拓展,PDMS液体池逐渐暴露出诸多不足,包括制备过程中批次差异较大、表面平整度难以保证、难以重复使用,以及在强碱和有机相溶液中化学稳定性较差等问题,限制了原位液相ToF-SIMS的进一步发展和广泛应用。针对上述问题,Zhang等^[20, 52]开发了以聚醚醚酮(PEEK)为基底的新一代高真空兼容液体装置。相较于PDMS液体池,该装置具有更优异的化学稳定性、真空兼容性和机械加工精度,可实现重复使用,并显著提升了实验的稳定性与重现性。在此基础上,建立了具有良好普适性的原位液相ToF-SIMS分析方法,并成功拓展至强酸、强碱溶液及有机相电解液等多种复杂液体体系的原位分析^[52-57]。此外,Hua等将光照模块与基于PDMS液体池的原位液体ToF-SIMS系统联用,实现了光酸体系中质子迁移及水团簇结构变化的实时监测^[58]。进一步地,Zhang等构建了以真空兼容导热型Cu基底液体池为核心的变温原位液相ToF-SIMS(VT *in situ* liquid ToF-SIMS)平台,实现了液体样品在可控温度条件下(尤其是低温环境)的原位质谱分析,突破了现有液相SIMS难以追踪溶剂化结构随温度动态演变的技术瓶颈,将原位液相ToF-SIMS的应用拓展至低温电解液等变温体系研究^[59]。

从技术原理上看,原位液相ToF-SIMS是一种基于液体界面的原位质谱方法,其核心特征在于对液体“软表面”的直接探测,如图2所示。不同于传统SIMS对固体表面的高能轰击所引发的显著碎裂与累积损伤,后者通常被认为是一种“硬电离”过程,而原位液相ToF-SIMS在液体环境中表现出明显更为温和的电离行为。已有研究表明,原位液相ToF-SIMS能够在较低碎裂条件下直接检测到完整的溶剂化离子物种,表现出“出乎意料的软电离特性”,从而有利于保留离子-溶剂相互作用信息^[19]。Wang等^[21]通过实验数据与理论计算相结合的方法,利用密度泛函理论(DFT)估计得到原位液相ToF-SIMS在室温下的平均扰动能为 $40 - 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,要低于典型的化学键键能(数百 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。在电离过程中,检测到的离子主要来源于液体内部的原位解离,而非经历大规模溶剂蒸发或气相重构,这使得所得信息更接近真实溶剂化结构。同时,由于液体界面在装置内外压差的作用下具有动态更新能力,溅射区域可被周围液体持续补充,从而在一定程度上抑制传统固体SIMS中的累积损伤效应^[19, 20, 52, 60],并支持在较高离子剂量($\sim 10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$)条件下的稳定测量。该动态界面特征还使得探测信息不完全局限于最外层表面,从而减弱真空环境下表层溶剂蒸发的影响,在一定程度上实现对类体相溶剂化结构的表征。尽管目前该技术在窗口材料机械稳定性及极低温和高挥发性液体体系中的长期稳定运行方面仍面临一定挑战,但其在复杂液体体系中直接解析溶剂化结构^[19, 20, 61]及其动态行为^[57, 62]方面已展现出显著潜力。

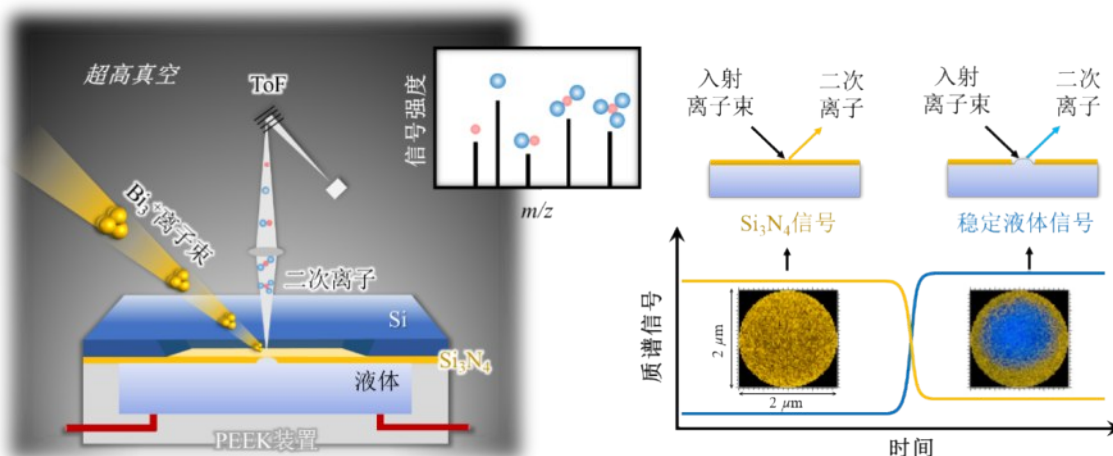


图2 原位液相ToF-SIMS技术图解

Fig. 2 Schematic illustration of the *in situ* liquid ToF-SIMS technique

相较于传统谱学技术(如Raman、FTIR和NMR)以及质谱技术(ESI-MS),原位液相ToF-SIMS在液体溶剂化结构表征方面具有本质性的优势,如图3所示。首先,ESI-MS通常需要将样品稀释至低

浓度 ($< 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 以实现稳定电离^[63], 这一过程会显著扰动原有的溶剂化结构, 使其难以反映高浓度 ($> 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电解液中的真实化学环境; 而原位液相 ToF-SIMS 无需稀释即可直接对实际体系进行测量, 从而保留本征溶剂化信息^[20]。其次, 光谱方法本质上提供的是不同化学环境的集合平均信号, 往往难以将观测结果唯一归属于某一具体结构, 尤其在缺乏标准样品时只能作为定性依据^[64]; 相比之下, 原位液相 ToF-SIMS 能够直接检测离子及其团簇组成, 从而实现对复杂溶剂化结构 (如裸阴离子、接触离子对及多离子团簇) 的明确区分^[21]。同时, ESI 过程中剧烈的溶剂蒸发与库仑裂解会导致溶剂化壳层的大量剥离^[65], 而原位液相 ToF-SIMS 电离过程伴随极少的溶剂损失, 能够更真实地保留液相中的溶剂化状态。此外, 结合变温手段的原位液相 ToF-SIMS 还可在原位条件下追踪溶剂化结构的动态演化, 为理解温度诱导的结构重构及其对电化学行为的影响提供直接证据^[62]。

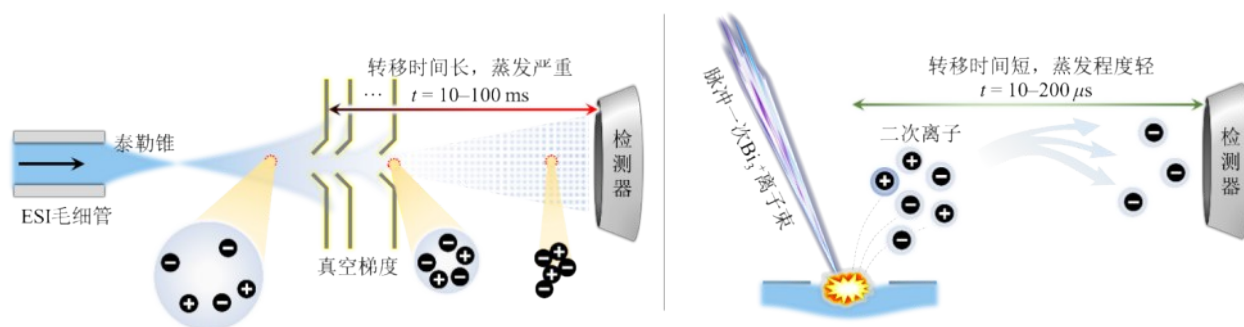


图3 传统ESI-MS与原位液相ToF-SIMS的离子化过程比较^[19]

Fig. 3 Comparison of ionization process of traditional ESI-MS and *in situ* liquid ToF-SIMS^[19]

2 原位液相二次离子在溶剂化结构探测中的应用研究

2.1 本体溶剂化结构

在电解质溶液中, 离子的溶剂化结构是决定体系微观行为与宏观性能的核心因素之一^[5, 66]。溶剂分子在离子周围形成的配位结构不仅直接影响离子的迁移机制与扩散动力学, 还通过调控离子对-团簇的形成与解离行为, 进一步影响电解质的电导率及传输数。以锂离子电池为代表, 当前电解质设计的核心问题本质上可以归结为对 Li^+ 离子溶剂化结构的调控: 包括溶剂优先配位、阴离子参与溶剂化, 以及高浓度电解质中结构重构等。这些认识不仅可以用于解释锂电体系中的离子输运与界面反应行为, 还可推广至钠、钾及多价离子电池等新兴储能体系, 为新型电解质体系的设计提供统一的结构基础^[5]。然而, 溶剂化结构的实验表征长期面临挑战。

针对上述存在的问题, 2018年Zhang等^[20]基于原位液相 ToF-SIMS 实现了商用锂离子电池电解液真实化学环境中复杂离子溶剂化结构的直接实验观测。通过对三种典型锂盐电解液体系 ($1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 、 1 M LiFSI/DME 、 4 M LiFSI/DME) 的分析, 以直接分子证据解析了 Li^+ 离子溶剂化壳层中溶剂分子的配位数, 以及 Li^+ 对不同溶剂分子的优先配位行为。该工作突破了传统表征手段依赖间接推断的局限, 实现了对电解质中溶剂化结构的“直接可视化”, 标志着原位液相 ToF-SIMS 在溶剂化结构研究中的应用起点。次年, Zhang等^[19]在前期工作的基础上系统比较了原位液相 ToF-SIMS 与 ESI 在溶剂化结构探测中的差异。研究表明, ESI 过程中由于溶剂蒸发和离子重排, 难以保留原始溶液中的溶剂化壳层结构, 通常仅能观测到盐团簇等重构产物; 相比之下, 原位液相 ToF-SIMS 能够直接检测到一系列溶剂化离子 ($\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $\text{X}=\text{F}^-/\text{Cl}^-/\text{Br}^-/\text{I}^-$), 并获取了离子尺寸、电荷密度等影响的配位数分布规律。该工作提出, 在特定实验条件下原位液相 ToF-SIMS 表现出“出乎意料的温和电离特性”, 从方法学角度确立了其在保持弱相互作用结构方面的独特优势。2021年, Wang等^[21]应用原位液相 ToF-SIMS 研究了碱金属离子与铝酸根 (AlO_4^-) 之间的相互作用及其竞争配位行为。通过对不同离子环境下团簇分布的分析, 揭示了离子对形成、配位交换及其对溶液结构稳定性的影响机制。结合密度泛函理论 (DFT) 计算, 作者进一步比较了不同离子对的相对键合能, 发现 $\text{Na}^+-\text{AlO}_4^-$ 离子对具有比 $\text{K}^+-\text{AlO}_4^-$ 更高的稳定性, 其相对键合能与原位液相 ToF-SIMS 检测到的团簇信号强度具有良好对应关系, 从而从热力学角度解释了离子竞争配位及溶液结构演化机制。多价离子体系仍有待进一步拓展。

2.2 溶剂化结构与老化化学反应

在复杂液相体系中,反应性物种的生成与转化路径通常与其溶剂化结构密切相关。不同于简单均相反应中可通过稳定物种推断机制的情形,在电解液老化、前驱液演化等体系中,反应过程往往涉及多步连续转化及短寿命中间体,其形成与稳定性高度依赖局部溶剂化环境^[67-71]。因此,从本质上看,反应路径可以视为溶剂化结构在时间维度上的演化过程。然而,由于缺乏能够在液相条件下直接探测中间体及其溶剂化状态的实验手段,相关机制长期依赖间接推断,难以获得分子层面的直接证据^[70, 72, 73]。原位液相 ToF-SIMS 为解析上述问题提供了关键技术支持。该方法能够直接探测溶液中的分子离子、配位复合物及其溶剂化团簇,从而实现对反应过程中关键物种及其演化行为的原位捕捉。通过对特征离子及其关联团簇的识别与动态变化分析,可以揭示反应过程中局部化学环境及相互作用结构的演化。

2023 年, Zhang 等^[54, 55]利用原位液相 ToF-SIMS 系统研究了光电薄膜前驱液的老化化学过程,首次从分子层级揭示了溶液随时间演化的反应路径。研究表明,在储存过程中,甲胺(MA^+)在 I^- 作用下发生去质子化生成中性甲胺分子,并进一步与甲脒(FA^+)发生缩合反应生成副产物 MFA^+ ,导致前驱液组成发生显著改变。该工作通过原位液相 ToF-SIMS 直接观测到 MA^+ 、 FA^+ 信号的衰减以及 MFA^+ 信号的生成,明确了老化过程的关键反应路径。此外,该工作还揭示了 Lewis 碱添加剂(如三乙基磷酸酯,简称 TP)通过与离子形成弱相互作用(如 $\text{TP}\cdots\text{MA}^+$ 和 $\text{TP}\cdots\text{FA}^+$)来稳定溶液结构,从而抑制老化反应。该研究表明,原位液相 ToF-SIMS 不仅能够表征静态溶剂化结构,还可实时捕捉溶液中的化学反应过程,为理解光电薄膜前驱液稳定性提供了直接证据。在锂离子电池电解液体系中,2025 年由 Zhang 等^[56]进一步利用该技术揭示了高温储存条件下电解液水解反应及其界面化学演化机制。研究发现, LiPF_6 电解液中阴离子聚集体(如 $[\text{PF}_6 + \text{LiPF}_6]^-$)是水解反应的关键起始结构,微量水分优先攻击该类溶剂化/聚集结构,引发一系列分解反应,生成 HPO_2F_2 、 HF 及 LiF 等产物。这些产物进一步参与固态电解质界面(SEI)的形成,导致无机富集型界面的生成;相比之下, LiFSI 电解液由于缺乏类似水解路径,形成以有机组分为主的界面结构。该研究表明,电解液反应路径与其初始溶剂化及聚集结构密切相关,并直接影响界面化学性质与电极稳定性。

2.3 溶剂化结构与限域离子传输

在纳米限域离子通道(如亚纳米孔道及仿生离子通道)中,离子的传输行为与其溶剂化结构之间存在高度耦合关系。不同于体相溶液中相对稳定的溶剂化壳层,离子在穿越亚纳米尺度孔道时,往往需要经历不同程度的脱溶剂化(dehydration)与再溶剂化过程,这一过程直接决定了离子跨通道传输的能垒及选择性^[74-76]。经典理论通常认为,离子选择性来源于尺寸筛分(steric effect)与电荷排斥(Donnan 效应),但近年来研究表明,溶剂化结构的动态重构及其能量代价才是决定离子选择性的关键因素之一^[75]。然而,由于缺乏能够原位捕捉溶剂化壳层变化的实验手段,相关机制长期依赖理论模拟或间接推断。

原位液相 ToF-SIMS 的发展为这一问题提供了突破性解决方案。基于原位液相 ToF-SIMS 分析液体相离子溶剂化结构^[19, 20]以及动态固液界面^[52, 77]的前期基础, Lu 等^[78]将聚酰胺纳滤膜固定到 SiN 薄膜窗口下方,基于负压驱动液体跨膜传输,实现了膜亚纳米孔道内离子水合结构的原位 ToF-SIMS 表征,发现 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等离子在进入亚纳米孔道时并非发生一步完全脱溶剂化,仅需部分脱除外层水分子即可进入孔道。Chen 等^[74]进一步构建了基于 ZIF-8 亚纳米孔道的离子传输体系,结合原位液相 ToF-SIMS 实现了离子在受限通道中溶剂化结构变化的直接观测。研究表明,在孔径($\sim 0.34 \text{ nm}$)小于水合离子尺寸的情况下,碱金属离子在进入孔道前必须发生部分脱溶剂化,其水合数分布明显向低配位数偏移。例如, Na^+ 在传输后以低水合数物种占主导,而 K^+ 、 Rb^+ 等弱水合离子则表现出单水合物比例显著下降的特征。该工作揭示了脱溶剂化主要发生在孔道入口处,并构成跨膜传输的主要能垒,而孔内扩散过程的贡献相对较小,从而在实验上验证了入口控制机制。进一步的研究^[75]将体系拓展至阴离子体系,通过对 F^- 、 Cl^- 及 Br^- 在聚酰胺纳滤膜亚纳米通道中的水合行为进行对比分析,揭示了脱溶剂化与离子-孔道相互作用之间的协同机制。结果表明,对于强水合阴离子(如 F^- 、 Cl^-),其在进入受限孔道时需要部分脱溶剂化,从而暴露出更高的有效电荷密度,显著增强与带电孔壁之间的静电相

互作用, 导致更高的传输能垒与更低的渗透性; 而弱水合离子 (如 Br^-) 则可以在较大程度上保持完整水合结构, 从而表现出更低的传输阻力。该研究从脱溶剂化增强相互作用的角度揭示了离子选择性不仅取决于尺寸效应, 还来源于溶剂化结构调控下的界面相互作用差异。进一步地, Lu 等^[76] 利用原位液相 ToF-SIMS 结合分子动力学模拟, 研究了溶液浓度、pH 及共存离子对阴离子水合结构的影响。结果表明, 溶液条件通过改变离子-水及水-水氢键网络之间的竞争关系, 调控水合壳层的大小与稳定性。例如, 在高盐浓度或共离子竞争条件下, Cl^- 的水合数增加, 导致其水合尺寸增大, 从而增强尺寸排斥效应并提高截留率; 而在高 pH 条件下, 由于 OH^- 参与竞争水合, 离子水合数降低, 传输阻力减小。该工作表明, 溶剂化结构不仅是离子固有属性的体现, 还作为可调控参数参与传输行为设计。

2.4 温度场作用下的溶剂化结构

温度作为调控液相体系结构与动力学行为的关键参数, 对溶剂化结构及其相关化学过程具有显著影响^[79]。在不同温度条件下, 离子-溶剂相互作用、氢键网络及配位结构均可能发生重构, 从而引发反应路径、相稳定性及传输性质的系统性变化^[80-82]。然而, 由于传统表征手段 (如中子散射^[83]、X 射线散射^[84] 等) 主要提供离子局域配位环境或中长程结构信息, 难以在变温条件下对液相体系进行分子团簇层面的直接探测, 温度对溶剂化结构的具体调控机制长期处于“黑箱”状态^[82]。原位液相 ToF-SIMS, 特别是结合可变温控制装置的发展, 使得在不同温度条件下直接探测溶剂化结构及其演化成为可能。通过对不同温度下溶剂化团簇离子分布的比较分析, 可以揭示温度驱动的局部结构重构及其对宏观性质的影响。

在高温条件下, 溶剂化结构的稳定性往往下降, 并可能诱导反应路径的改变。在全钒液流电池强酸电解液体系中, Mu 等^[57] 结合原位液相 ToF-SIMS 与分子动力学模拟, 系统研究了五价钒物种的溶剂化结构及其温度响应行为。研究表明, V(V) 物种在溶液中可由 $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 向 $\text{VO}(\text{OH})_3$ 转化, 其中第二步去质子化过程为速率决定步骤。该转化过程与溶剂化结构密切相关, 并在高温条件下加速发生, 从而导致体系稳定性下降并诱发沉淀生成。通过引入阴离子配位及调控质子浓度, 可有效稳定关键溶剂化结构, 抑制上述转化过程, 实现电解液在较宽温度范围内的稳定运行。该研究表明, 高温下的性能衰减本质上源于溶剂化结构驱动的反应路径变化。

相比之下, 在低温甚至超冷条件下, 溶剂化结构则呈现出不同的演化特征。2025 年, Liu 等^[62] 开发了变温原位液相 ToF-SIMS 方法与装置, 对水系锂电池电解液在零下低温的微观结构进行了原位探测。研究发现, 在 -20°C 条件下, Li^+ 的主要溶剂化结构由 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 和 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ 向低配位的 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$ 转变, 表明低温条件下溶剂化壳层发生脱水合。此外, 结合文献中的 MD 模拟结果^[85], 发现了与体系的黏度降低密切相关 LiCl 水溶液中存在的团簇复合物 $\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})_3$ 。与此同时, 在低温 LiCl 电解液中四面体水团簇数量的显著提升, 推测是冰晶成核的前驱结构。该工作揭示了低温条件下溶剂化结构、水分子氢键网络的协同重构机制与电解液低温宏观性能的直接关联。在此基础上, Zhang 等进一步利用变温原位液相 ToF-SIMS 技术, 对弱溶剂化电解液在低温条件下的溶剂化结构演变进行了分子水平解析。研究发现, 在双氟草酸硼酸锂 (LiDFOB) / 氟代碳酸乙烯酯 (FEC) - 碳酸二乙酯 (DEC) - 碳酸甲乙酯 (EMC) 体系中, 低温诱导锂离子优先溶剂化顺序由室温下的 $\text{EMC} > \text{DEC} > \text{FEC}$ 反转为 $\text{FEC} > \text{DEC} > \text{EMC}$, 首次获得了低温条件下 Li^+ -溶剂离子-偶极相互作用发生反转的直接分子证据。进一步结合理论计算表明, 该结构演变源于 DFOB^- 阴离子与 FEC 分子之间的电子离域效应。该效应使 Li^+ - FEC 间的离子-偶极作用与 Li^+ - DFOB^- 间的静电作用形成动态平衡, 从而构建低温弱溶剂化结构。该结构在低温下发挥双重功能, 不仅抑制低温阴阳离子聚集以避免盐析, 又促进界面 Li^+ 快速脱溶剂, 由此建立了溶剂化结构、SEI 形成机制与电池低温性能之间的构效关系^[59]。

3 总结与展望

本文系统梳理了二次离子质谱技术以及原位液相 ToF-SIMS 技术的发展历史、技术原理与特点, 强调该技术在溶剂化结构探测领域中的分析潜能。与传统光谱和散射方法相比, 原位液相 ToF-SIMS 能够直接获取液相环境中离子及其溶剂化团簇的组成信息, 实现对复杂液相体系及固液界面过程的动态表征。近年来, 该技术已逐步应用于电池电解液、限域离子传输及界面反应等领域, 为理解微观溶剂化

行为提供了新的研究平台。然而,当前该技术仍面临诸多难题。一方面,由于离子束溅射不完全,获得的液相部分探测信号中不可避免的包含未被剥蚀的SiN膜成分,这对于只有整数质量分辨率的原位液相ToF-SIMS结果会造成一定干扰。选取ROI可以在一定程度上减轻干扰,但是仍不令人满意,迫切需要一种实验技术改进或数据处理手段进行降噪处理;另一方面,计算机技术以及人工智能的井喷式发展为揭示原位液相ToF-SIMS的溅射机制提供了机会。近年来,机器学习方法开始用于辅助SIMS数据解析。例如,随机森林算法已被用于ToF-SIMS谱图中特征峰自动提取及材料分类^[86],有效降低了复杂高维谱图解析的人工依赖;此外,深度学习模型已被用于质谱成像数据中的空间模式识别和离子图像聚类^[87],为复杂SIMS成像数据的自动解析提供了新的计算工具。结合多物理场仿真、分子动力学模拟等计算方式,有望对原位液相ToF-SIMS中的一些现象进行揭示。此外,多物理场耦合下的原位液相ToF-SIMS分析方面仍存在空缺,并且该领域可以预见地会存在大量尚待发现的特殊现象。

参考文献:

- [1] Laage D, Hynes J. *Science*, **2006**, 311 (5762), 832–835.
- [2] Servis M, Martinez-Baez E, Clark A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22 (18), 9850–9874.
- [3] Xu K. *Chem. Rev.*, **2014**, 114 (23), 11503–11618.
- [4] Rojas-Valencia N, Gómez S, Guerra D, Restrepo A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22 (23), 13049–13061.
- [5] Xu K. *Electrolytes, Interfaces and Interphases. The Royal Society of Chemistry*, **2023**: 400–434.
- [6] Degreve L, Vecchi S M, Quintale C. *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics*, **1996**, 1274 (3), 149–156.
- [7] Chen Y N, Liu Y Z, Sun Q. *Molecules*, **2024**, 29 (4) .
- [8] Mahadevi A S, Sastry G N. *Chem. Rev.*, **2016**, 116 (5), 2775–2825.
- [9] Ma L, Pollard T P, Zhang Y, Schroeder M A, Ren X M, Han K S, Ding M S, Cresce A V, Atwater T B, Mars J; et al. *One Earth*, **2022**, 5 (4), 413–421.
- [10] Zhang Q H, Liu P, Zhu Z J, Li X R, Zhang J Q, Cao F H. *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, 880.
- [11] Stahl N G, Zuccaccia C, Jensen T R, Marks T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (18), 5256–5257.
- [12] Koutmou K S, Casiano-Negroni A, Getz M M, Pazicni S, Andrews A J, Penner-Hahn J E, Al-Hashimi H M, Fireke C A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2010**, 107 (6), 2479–2484.
- [13] Reddy M, Ballesteros-Garrido R, Lacour J, Caldarelli S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52 (11), 3255–3258.
- [14] Rudolph W W, Irmer G. *Dalton Trans.*, **2017**, 46 (13), 4235–4244.
- [15] Moskovits M, Michaelian K H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102 (7), 2209–2215.
- [16] Cao L S, Li D, Pollard T, Deng T, Zhang B, Yang C Y, Chen L, Vatamanu J, Hu E Y, Hourwitz M J; et al. *Nat. Nanotech.*, **2021**, 16 (8), 902–910.
- [17] Indelicato S, Bongiorno D, Ceraulo L. *Front. Chem.*, **2021**, 8.
- [18] von Cresce A, Xu K. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2011**, 14 (10), A154–A156.
- [19] Zhang Y Y, Zeng W J, Huang L Q, Liu W, Jia E D, Zhao Y, Wang F Y, Zhu Z H. *Anal. Chem.*, **2019**, 91 (11), 7039–7046.
- [20] Zhang Y Y, Su M, Yu X F, Zhou Y F, Wang J G, Cao R G, Xu W, Wang C M, Baer D R, Borodin O; et al. *Anal. Chem.*, **2018**, 90 (5), 3341–3348.
- [21] Wang Y N, Song D, Zhou Y D, Cheng C X, Zhang Y Y, Pearce C, Wang Z M, Clark S B, Zhu J W, Rosso K M; et al. *Anal. Chem.*, **2021**, 93 (2), 1068–1075.
- [22] Thomson J J. *Philos. Mag.*, **1910**, 20 (115–20), 752–767.
- [23] Woodcock K S. *Phys. Rev.*, **1931**, 38 (9), 1696–1703.
- [24] Herzog R F K, Viehbock F P. *Phys. Rev.*, **1949**, 76 (6), 855–856.
- [25] Honig R E. *J. Appl. Phys.*, **1958**, 29 (3), 549–555.
- [26] Honig R E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, 143, 1–10.
- [27] Slodzian G. *Journal De Microscopie Et De Spectroscopie Electroniques*, **1978**, 3 (5), 447–449.
- [28] de Chambost E. *A History of Cameca (1954–2009). Advances in Imaging and Electron Physics. Hawkes, P. W. Ed.; Advances in Imaging and Electron Physics, Vol. 167. 2011: 1–119.*
- [29] Benninghoven A. *Physica Status Solidi*, **1969**, 34 (2), K169–171.
- [30] Maul J, Wittmaack K, Schulz F. *Phys. Lett. A*, **1972**, A 41 (2), 177–178.
- [31] Liebl H. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1974**, 15 (1), 116–119.
- [32] Magee C W, Harrington W L, Honig R E. *Rev. Sci. Instrum.*, **1978**, 49 (4), 477–485.
- [33] Poschenrieder W P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1972**, 9 (4), 357–373.
- [34] Storms H A, Brown K F, Stein J D. *Anal. Chem.*, **1977**, 49 (13), 2023–2030.
- [35] Krohn V E, Ringo G R. *Appl. Phys. Lett.*, **1975**, 27 (9), 479–481.
- [36] Gillen G, Roberson S. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12 (19), 1303–1312.

- [37] Weibel D, Wong S, Lockyer N, Blenkinsopp P, Hill R, Vickerman J C. *Anal. Chem.*, **2003**, 75 (7), 1754–1764.
- [38] Suzuki M, Nojima M, Fujii M, Sekid T, Matsuo J. *Surf. Interface Anal.*, **2016**, 48 (6), 384–384.
- [39] Sheraz née Rabbani S, Barber A, Fletcher J S, Lockyer N P, Vickerman J C. *Anal. Chem.*, **2013**, 85 (12), 5654–5658.
- [40] Heide P. *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*. Wiley: Hoboken, NJ, **2014**: 44–143.
- [41] Stevie F A. *Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization*. Momentum Press: New York, **2016**: 19–34.
- [42] Lockyer N P, Aoyagi S, Fletcher J S, Gilmore I S, van der Heide P A W, Moore K L, Tyler B J, Weng L-T. *Nat. Rev. Method Prim.*, **2024**, 4 (1), 32.
- [43] Kim S H. *Surface and Interface Analysis: Principles and Applications*. Wiley: Hoboken, NJ, **2024**: 5.
- [44] Barber M, Bordoli R S, Sedgwick R D, Tyler A N. *Nature*, **1981**, 293 (5830), 270–275.
- [45] Barber M, Bordoli R S, Elliott G J, Sedgwick R D, Tyler A N. *Anal. Chem.*, **1982**, 54 (4), 645A–657A.
- [46] Ligon W V, Dorn S B. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1987**, 78, 99–113.
- [47] Fenn J B, Mann M, Meng C K, Wong S F, Whitehouse C M. *Science*, **1989**, 246 (4926), 64–71.
- [48] Seki T, Kusakari M, Fujii M, Aoki T, Matsuo J. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2016**, 371, 189–193.
- [49] Seki T, Fujii M, Kusakari M, Nakagawa S, Aoki T, Matsuo J. *Surf. Interface Anal.*, **2014**, 46 (12–13), 1133–1136.
- [50] Yang L, Yu X Y, Zhu Z H, Iedema M J, Cowin J P. *Lab on a Chip*, **2011**, 11 (15), 2481–2484.
- [51] Yang L, Yu X Y, Zhu Z H, Thevuthasan T, Cowin J P. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **2011**, 29 (6) .
- [52] Zhang Y Y, Wang J G, Yu X F, Baer D R, Zhao Y, Mao L Q, Wang F Y, Zhu Z H. *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4 (1), 215–221.
- [53] Zhou Y F, Su M, Yu X F, Zhang Y Y, Wang J G, Ren X D, Cao R G, Xu W, Baer D R, Du Y G; et al. *Nat. Nanotech.*, **2020**, 15 (3), 224–231.
- [54] Zhang Y Y, Xing Z, Fan B J, Ni Z G, Wang F Y, Hu X T, Chen Y W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62 (8) .
- [55] Xing Z, Meng X C, Li D X, Zhang Y Y, Fan B J, Huang Z Q, Wang F Y, Hu X T, Hu T, Chen Y W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62 (24) .
- [56] Zhang Y, Shen Z Z, Zhang Y Y, Niu M, Dong L W, Wang W P, Xu D X, Li G, Jiang L Y, Wang F Y; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64 (15) .
- [57] Mu C K, Li T Y, Zhan C B, Fu Q, Zhang Y X, Zhang L J, Wang F Y, Zhang Y Y, Li X F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64 (30) .
- [58] Liu Y-Y, Hua X, Zhang Z, Zhang J, Zhang S, Hu P, Long Y-T. *Front. Chem.*, **2020**, 8, 731.
- [59] Zhang Y, Liu Y, Liang J-Y, Niu M, Zhang Y, Chen X, Fu L, Lang S-Y, Xin S, Yang C; et al. *Sci. Bull.*, **2026**.
- [60] Yu X F, Yu J C, Zhou Y F, Zhang Y Y, Wang J G, Evans J E, Yu X Y, Wang X L, Zhu Z H. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2017**, 31 (23), 2035–2042.
- [61] Zhang S, Zhang Y Y, Wu C C, Yang H, Zhang Q Q, Wang F Y, Wang J Y, Gates I, Wang J B. *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22 (15) .
- [62] Liu Y X, Cui J, Xiang J F, Luo Q, Wang F Y, Zhang Y Y. *Anal. Chem.*, **2025**, 97 (34), 18653–18660.
- [63] Omari I, Randhawa P, Randhawa J, Yu J, McIndoe J S. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **2019**, 30 (9), 1750–1757.
- [64] Henderson W A, Seo D M, Han S D, Borodin O. *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, 167 (11) .
- [65] Liang S Y, Estayan M I C, Hsieh L W, Pan M C, Li K X, Chang H C, Peng W P. *Anal. Chem.*, **2024**, 96 (18), 7179–7186.
- [66] Zhang H, Qi Y B. *Sustain. Energy Fuel*, **2022**, 6 (4), 954–970.
- [67] Jung M, Ji S G, Kim G, Seok S I. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48 (7), 2011–2038.
- [68] Li B, Binks D, Cao G Z, Tian J J. *Small*, **2019**, 15 (47) .
- [69] Xing Z, Meng X C, Li D X, Hu T, Hu X T, Chen Y W. *Sci. Bull.*, **2022**, 67 (6), 561–564.
- [70] O’Kane M E, Smith J A, Kilbride R C, Spooner E L K, Duif C P, Catley T E, Washington A L, King S M, Parnell S R, Parnell A J. *Chem. Mater.*, **2022**, 34 (16), 7232–7241.
- [71] Amoroso D, Nasti G, Sutter-Fella C M, Villone M M, Maffettone P L, Abate A. *Matter*, **2024**, 7 (7), 2399–2430.
- [72] Zhang S W, Wang J J, Jiang J H, Ma F L, Wang Y F, Chen X M, Kwok R T K, Zhao Z, Lam J W Y, Tang B Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64 (22) .
- [73] Aiello F, Masi S. *Nanomaterials*, **2021**, 11 (8) .

- [74] Chen Z B, Hu C Z, Lu C H, Sun J Q, Zhang Y Y, Wang F Y, Qu J H. *Acs Nano*, **2023**, 17 (13), 12629–12640.
- [75] Lu C H, Hu C Z, Chen Z B, Wang P Y, Feng F, He G Z, Wang F Y, Zhang Y Y, Liu J Z, Zhang X W; et al. *Sci. Adv.*, **2023**, 9 (27) .
- [76] Lu C H, Chen Z B, Wu Y, Zhang Y Y, Wang F Y, Hu C Z, Qu J H. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58 (26), 11791–11801.
- [77] Zhang Y Y, Tang J L, Ni Z G, Zhao Y, Jia F F, Luo Q, Mao L Q, Zhu Z H, Wang F Y. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12 (22), 5279–5285.
- [78] Lu C H, Hu C Z, Ritt C L, Hua X, Sun J Q, Xia H L, Liu Y Y, Li D W, Ma B W, Elimelech M; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143 (35), 14242–14252.
- [79] Marcus Y. *Chem. Rev.*, **2009**, 109 (3), 1346–1370.
- [80] Brini E, Fennell C J, Fernandez-Serra M, Hribar-Lee B, Luksic M, Dill K A. *Chem. Rev.*, **2017**, 117 (19), 12385–12414.
- [81] Guàrdia E, Laria D, Martí J. J. *Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (12), 6332–6338.
- [82] Lai P B, Zhang Y Q, Huang B Y, Deng X D, Hua H M, Chen Q C, Zhao S Y, Dai J C, Zhang P, Zhao J B. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 67.
- [83] Bowron D T, Diaz Moreno S. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 277–278, 2–14.
- [84] Liu X, Fang L, Lyu X, Winans R E, Li T. *Chem. Mater.*, **2023**, 35 (23), 9821–9832.
- [85] Zhang M M, Gao Y T, Fu L Y, Bai Y M, Mukherjee S, Chen C L, Liu J, Bian H T, Fang Y. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, 14 (31), 6968–6976.
- [86] Zhao Y, Otto S-K, Brandt N, Selzer M, Nestler B. *Procedia Comput. Sci.*, **2020**, 176, 410–419.
- [87] Zhang W, Claesen M, Moerman T, Groseclose M R, Waelkens E, De Moor B, Verbeeck N. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2021**, 413 (10), 2803–2819.

(责任编辑:)