

2018-10-28

## An Investigation on the Structure of Au(111)/Imidazolium-Based Ionic Liquid Interface: Effect of Alkyl Side Chain Length

Li CHEN

Shuai LIU

Mian-gang LI

Jian-jia Su

Jia-wei YAN

*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,;*  
jwyan@xmu.edu.cn

Bing-wei MAO

*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,;*  
bwmao@xmu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Li CHEN, Shuai LIU, Mian-gang LI, Jian-jia Su, Jia-wei YAN, Bing-wei MAO. An Investigation on the Structure of Au(111)/Imidazolium-Based Ionic Liquid Interface: Effect of Alkyl Side Chain Length[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(5): 511-516.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180148

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss5/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180148

Artical ID:1006-3471(2018)05-0511-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(5): 511-516

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Au(111)/咪唑基离子液体界面结构研究： 阳离子侧链长度的影响

陈莉, 刘帅, 李棉刚, 苏建加, 颜佳伟\*, 毛秉伟\*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文结合电化学方法与原子力显微镜力曲线技术, 研究了两种烷基侧链长度不同的离子液体 BMITFSA 和 OMITFSA 在 Au(111)电极表面附近的层状结构的数目和耐受力对电位的依赖性, 探究了烷基侧链长度变化对界面层状结构的影响. 研究表明, 不同烷基侧链长度的离子液体体系力-电位曲线形状基本相似. 在零电荷电位 (the potential of zero charge, PZC)附近时, 力值最小, 因为此时电极表面荷电量较小, 层状结构不稳定; 电位偏离 PZC 的过程中, 第一层层状结构力值呈现先增大后减小的趋势. 受到烷基侧链所处的不同位置影响, 在 PZC 电位以负, 短侧链离子液体的层状结构稳定性较好, 而 PZC 电位以正, 长侧链离子液体的稳定性较好.

**关键词:** 离子液体; 电化学界面; 原子力显微术; 力曲线

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

室温离子液体是一类完全由阴、阳离子组成的物质, 且在室温或室温附近呈现液态. 与传统电解质溶液相比, 离子液体具有电化学窗口宽、蒸汽压低以及电导率良好等优势, 目前已在电化学等诸多领域有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>. 离子液体具有迥异于水溶液体系的特点, “电极/离子液体”界面结构与“电极/水溶液”界面结构截然不同. 实验<sup>[1-3]</sup>和理论<sup>[4-6]</sup>研究结果皆表明, “电极/离子液体”界面存在多层层状结构, 并且离子液体中阴、阳离子排布方式和电荷分布非常复杂<sup>[3, 7]</sup>.

基于原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM) 的力曲线技术可以通过测量针尖和样品之间的相互作用力与距离的关系, 即 AFM 力曲线, 对“电极/离子液体”界面结构进行研究. AFM 力曲线技术可以探测垂直于电极表面的纵向方向上层状结构的信息, 包括层状结构数目、厚度和稳定性, 结合电化学控制可以研究层状结构随电位的依赖性.

Atkin 等人于 2007 年首先在离子液体中开展了 AFM 力曲线研究, 利用 AFM 力曲线技术在云母/离子液体界面探测到了离子液体形成的多层溶剂层结构<sup>[8]</sup>. 进一步对多种体系的研究表明<sup>[9-13]</sup>, 随着电位负移, 层状结构的数目和破坏层状结构所

需的力均不断增加, 并且界面的结构和组成可以通过离子液体结构和电极电势进行调节. 作者课题组系统地研究了“Au(111)/BMIPF<sub>6</sub>”体系中界面结构随电位的依赖性, 提出界面层状结构由带电内层和中性外层组成<sup>[14]</sup>; 随后, 在针尖表面修饰末端带不同电荷的分子, 探测“Au(111)/OMIPF<sub>6</sub>”界面的精细层状结构, 推断了阴、阳离子及烷基侧链在电极表面的排布细节<sup>[15]</sup>, 并且进一步对温度、水含量等因素对离子液体界面结构的影响进行了研究<sup>[16-17]</sup>.

本工作结合电化学方法与 AFM 力曲线技术, 研究了两种烷基侧链长度不同的离子液体 BMITFSA 和 OMITFSA 在 Au(111)电极表面附近的层状结构的数目和耐受力随电位的依赖性, 探究阳离子侧链长度变化对界面层状结构的影响. 界面结构与界面电势分布密切相关, 因此, 理解不同侧链长度的同类离子液体的界面结构是进一步研究该特殊界面处电极过程动力学规律的基础.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

离子液体 BMITFSA (1-methyl-3-butylimidazo-

lium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺)和 OMITFSA (1-methyl-3-octylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)amide, 1-甲基-3-辛基咪唑双三氟甲磺酰亚胺)购自德国 IoLiTec 公司,纯度 99%. 构成以上两种离子的阴阳离子结构如图 1 所示. 电化学测试使用 Autolab128 电化学工作站 (瑞士万通), AFM 力曲线测量在 SPM5500 原子力显微镜(美国安捷伦公司)上进行.

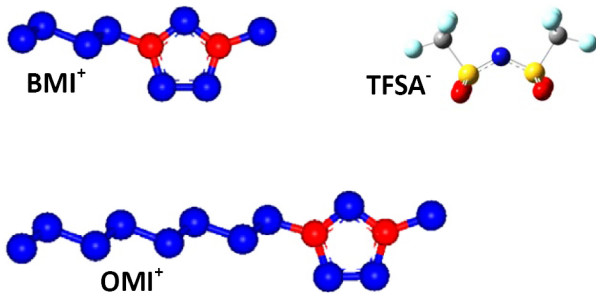


图 1 BMI<sup>+</sup>、OMI<sup>+</sup>、TFSA<sup>-</sup> 结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of chemical structures for BMI<sup>+</sup>, OMI<sup>+</sup> and TFSA<sup>-</sup>

## 1.2 实验方法

Au(111)单晶电极使用前经电化学抛光和氢焰退火,高纯氮气保护下冷却.离子液体 BMITFSA 和 OMITFSA 在高纯氩气氛的手套箱中加热(80

°C),并同时抽真空处理.

## 2 结果与讨论

为比较阳离子烷基侧链长度的改变对离子液体界面结构的影响,作者选择 BMITFSA 和 OMITFSA 离子液体进行研究,其差别仅在于烷基侧链长度不同,长度分别为 4 个碳和 8 个碳.

图 2 为在手套箱中测得的“Au(111)/BMITFSA”和“Au(111)/OMITFSA”体系循环伏安曲线.由循环伏安曲线可知,“Au(111)/BMITFSA”体系的电化学窗口约为 4.1 V,阳极上限电位为 2.0 V,对应于阴离子 TFSA<sup>-</sup>的氧化;阴极下限电位在 -2.1 V,对应于阳离子 BMI<sup>+</sup>的还原分解,还原分解后的离子液体 BMITFSA 会由无色变为黄色.而“Au(111)/OMITFSA”体系的电化学窗口为 4.3 V,比 BMITFSA 电化学窗口略宽.

为进一步获取离子液体电化学窗口中不同电位区间电极表面荷电状态的信息,作者利用 Kolb 课题组提出的浸入法<sup>[18]</sup>测量了该电化学界面的 PZC 位置,其主要过程如下:将经过退火处理的干净 Au(111)电极在控电位的状态下浸入离子液体中,通过改变每次控制的电位,即可测量得到不同电极电位下的充电电量,即  $Q-E$  曲线. $Q-E$  曲线中充电电流为零时相应表面剩余电荷为零,对应的电极电位即可估算为 PZC.图 2 中插图为利用浸入法测得的“Au(111)/BMITFSA”和“Au(111)/OMITFSA”体系的  $Q-E$  曲线,通过线性拟合计算得到两者的 PZC 电位分别为 -0.48 V(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)和 -0.15 V(vs.

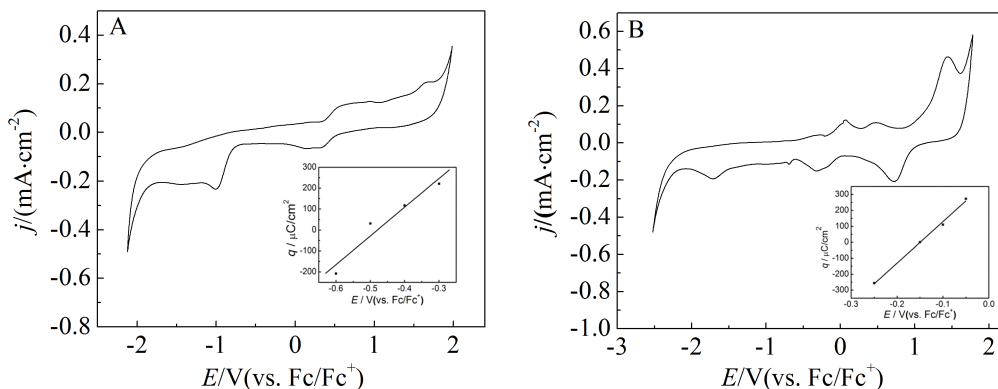


图 2 Au(111)在 BMITFSA (A)和 OMITFSA (B)中的循环伏安图,电化学窗口分别为 4.1 V 和 4.3 V. 扫速:0.1 V·s<sup>-1</sup>. 插图: Au(111)在 BMITFSA (A)和 OMITFSA (B)中的  $Q-E$  曲线. PZC 值在 BMITFSA 和 OMITFSA 中分别为 -0.48 V 和 -0.15 V.

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au(111) in BMITFSA (A) and OMITFSA (B) showing electrochemical windows of 4.1 V and 4.3 V, respectively. Scan rate: 0.1 V·s<sup>-1</sup>. Insets:  $Q-E$  curves of Au(111) in BMITFSA (A) and OMITFSA (B). The PZC values were determined to be -0.48 V for BMITFSA and -0.15 V for OMITFSA, respectively

Fc/Fc<sup>+</sup>). 测量得到的 PZC 电位可为 AFM 力曲线研究选择合适的电位提供依据.

AFM 力曲线技术可测量得到电极/离子液体界面层状结构的信息, 因此, 作者采用 AFM 力曲线探测了相应体系中界面层状结构随电极电位的变化, 电位选择在双层区, 并跨越 PZC 的电位区间. BMITFSA 离子液体中, AFM 力曲线随电极电位变化的典型数据见图 3. -0.45 V 在 PZC 附近, 此电位下可观察到 2 个层状结构. AFM 探针施加力为 0.52 nN 时, 最靠近 Au 电极的最内层被刺穿; -0.75 V 在 PZC 以负, 此电位下可观察到 3 个层状结构, 最靠近 Au 电极的最内层对 AFM 探针的耐受力为 1.24 nN; -0.25 V 在 PZC 以正, 此电位下可观察到 3 个层状结构, 最靠近 Au 电极的最内层对 AFM 探针的耐受力为 1.10 nN. 以上 “Au(111)/BMITFSA” 体系的层状结构数目和第一层力值的数据总结在图 3 中. 可见, 在 PZC 附近第一层力值最小, 层状结构数目最少. 随着电位正移或负移, 电位偏离 PZC, 层状结构数目会增加, 同时力值也

会增大, 该变化趋势与电极表面荷电量变化相关.

作者采用同样方法研究 “Au(111)/OMITFSA” 体系在 PZC 电位以负、PZC 电位附近以及 PZC 电位以正的电位下电极表面离子液体层状结构, 见图 4. -0.15 V 在 PZC 附近, 此电位下可观察到 1 个层状结构, AFM 探针施加力为 0.62 nN 时, 最靠近 Au 电极的最内层被刺穿; -0.55 V 在 PZC 以负, 此电位下可观察到 3 个层状结构, 最靠近 Au 电极的最内层对 AFM 探针的耐受力为 0.99 nN; 0.15 V 在 PZC 以正, 此电位下可观察到 3 个层状结构, 最靠近 Au 电极的最内层对 AFM 探针的耐受力为 1.46 nN. 以上 “Au(111)/OMITFSA” 体系的层状结构数目和第一层力值的数据总结在图 4 中. 可见, 层状结构数目和力值随电位的变化趋势与 “Au(111)/BMITFSA” 体系一致.

为比较离子液体侧链长度变化对层状结构的影响, 作者把两种离子液体第一层层状结构力值随电位变化 ( $F-E$ ) 曲线放在一起, 在可获得层状结构力曲线的电位区间比较力值随电位的变化规律.

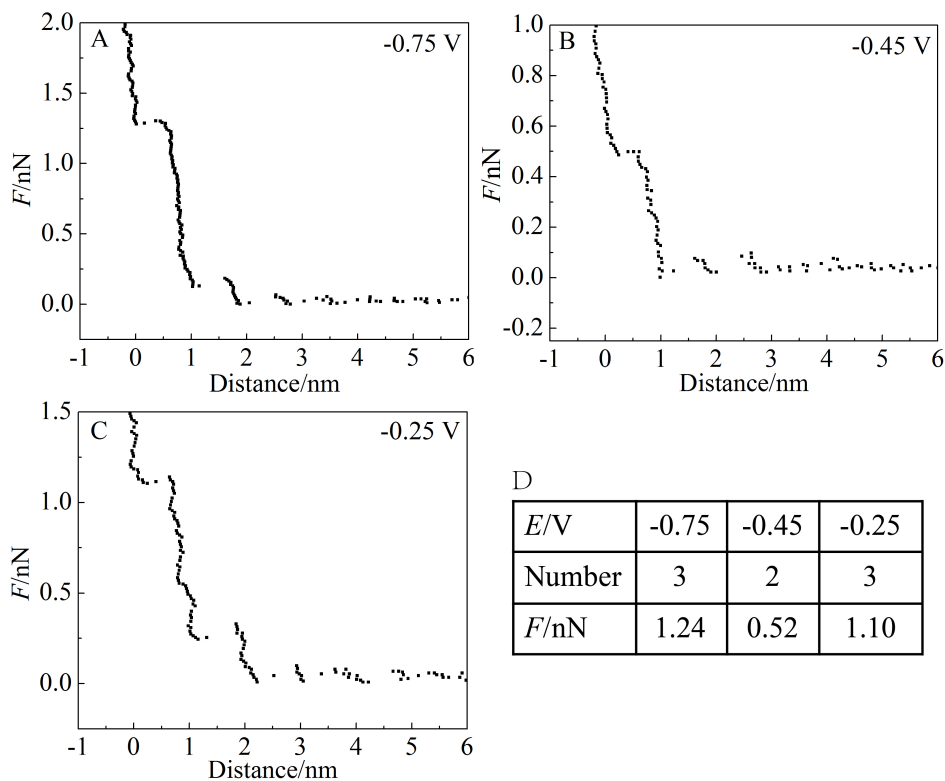


图 3 Au(111)/ BMITFSA 界面的典型电位依赖的 AFM 力-距离曲线(A-C)以及 BMITFSA 中不同电位下层状结构的数目和第一层层状结构的力值(D)

Fig. 3 Typical potential-dependent AFM Force-Distance curves at interfaces between Au(111) and BMITFSA (A-C), as well as the number of the layering structure and the force of the first layering structure in BMITFSA at different potentials (D).

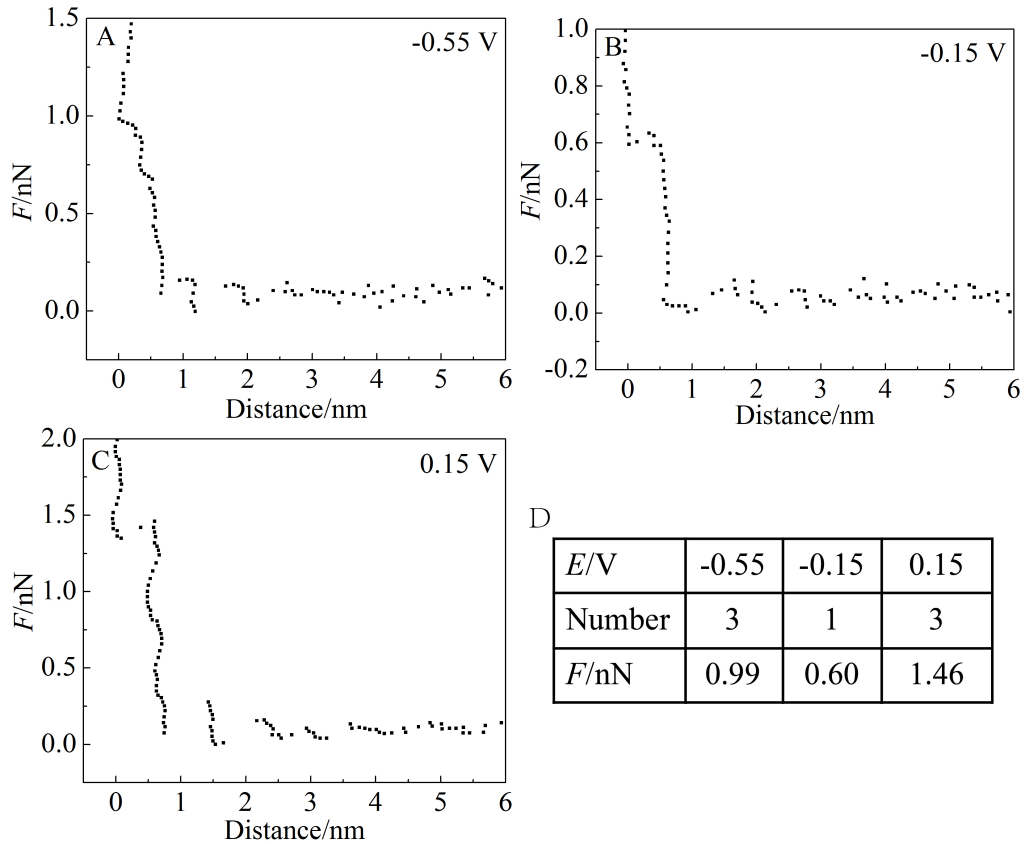


图 4 Au(111)/OMITFSA 界面的典型电位依赖的 AFM 力-距离曲线(A-C)以及 OMITFSA 中不同电位下层状结构的数目和第一层层状结构的力值(D)

Fig. 4 Typical potential-dependent AFM Force-Distance curves at interfaces between Au(111) and OMITFSA (A-C), as well as the number of the layering structure and the force of the first layering structure in OMITFSA at different potentials (D).

由于不同种类离子液体的 PZC 位置存在差异,所以在比较不同侧链长度的离子液体层状结构稳定性随电位依赖性变化规律时,将电位校准到相对于 PZC 电位,如图 5.

通过图 5 可以看出,不同侧链长度的离子液体体系  $F-E$  曲线形状基本相似.在 PZC 附近时,力值最小,因为此时电极表面荷电量较小,层状结构不稳定;在 PZC 电位以正的区间内,随着电位正移,第一层力值亦呈现先增大后减小的趋势;在 PZC 电位的以负区间内,随着电位负移,第一层力值均呈现先增大后减小的趋势.需要指出,由于在某些电位下获得的力曲线上检测不到层状结构,即层状结构不稳定,因此两种离子液体中获得力值数据的电位区域并不相同.电位从 PZC 处负移或正移时,电极表面核电荷量逐渐增大,从而导致层状结构排列趋于有序,表现为破坏该层状结构所需的力值变大;但是,当电位进一步远离 PZC 时,更多的离子进入层状结构,反而导致该层状结

构存在较多缺陷,从而降低了其稳定性,表现为力值减小.

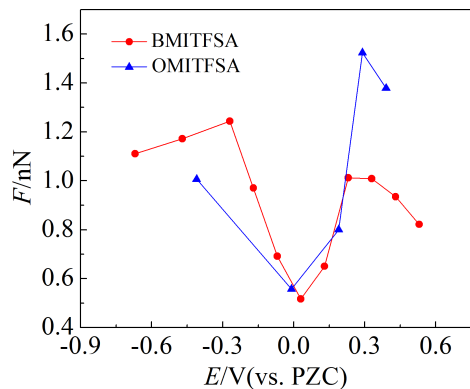


图 5 BMITFSA(红线)和 OMITFSA(蓝线)中第一层层状结构的耐受力随电位的变化

Fig. 5 Potential dependence of the rupture force at the first layering structure in BMITFSA (red line) and OMITFSA (blue line)



然而,在 PZC 电位以负和以正,两种侧链长度离子液体形成的层状结构稳定性趋势不同(图 5): 在 PZC 电位以负,短侧链离子液体 BMITFSA 第一层层状结构耐受力大于长侧链离子液体 OMITFSA 第一层层状结构耐受力,所以短侧链离子液体 BMITFSA 的稳定性好;而 PZC 电位以正,力值相对大小反转,长侧链离子液体 OMITFSA 的稳定性好.基于以上实验数据,作者构建了“Au(111)/BMITFSA”和“Au(111)/OMITFSA”界面第一层层状结构在 PZC 电位以负以及 PZC 电位以正结构模型,如图 6 所示.

在 PZC 以负电位区间,受电极表面负电荷的吸引,阳离子首先吸附在电极表面,侧链处于外侧,然后是阴离子吸附层.这种分布排列方式类似于作者以前报道的 Au(111)/OMIPF<sub>6</sub> 体系的精细结构<sup>[5]</sup>.此时,阴离子与阳离子之间存在静电作用,烷基侧链之间存在分子间作用力. OMI<sup>+</sup> 烷基链长较长,不利于阴阳离子之间的静电力作用,导致烷基侧链排布结构紊乱,使层状结构稳定性下降.而在 PZC 以正电位区间,受表面正电荷吸引,阴离子首先吸附在电极表面,其次是阳离子,烷基侧链处于外侧.此时,烷基侧链之间存在分子间作用力并不会降低到阴阳离子之间的静电力作用,从而 OMI<sup>+</sup> 较长的烷基链长有利于产生较强的分子间作用力,表现出较大的耐受力.

### 3 结 论

本文结合电化学方法与 AFM 力曲线技术,比较了两种烷基侧链长度不同的离子液体 BMITFSA 和 OMITFSA 在 Au(111) 电极表面附近层状结构的数目和耐受力对电位的依赖性.研究表明,不同烷基侧链长度的离子液体体系力-电位曲线形状基本相似.在零电荷电位附近时,因为电极表面荷电量较小,所以力值最小,层状结构不稳定;在 PZC 电位以正的区间内,随着电位正移,第一层力值呈现先增大后减小的趋势;在 PZC 电位的以负区间内,随着电位负移,第一层力值亦呈现先增大后减小的趋势.电位从 PZC 处负移或正移时,电极表面核电荷量逐渐增大,从而导致层状结构排列趋于有序,表现为破坏该层状结构所需的力值变大;但是,当电位进一步远离 PZC 时,更多的离子进入层状结构,反而导致该层状结构存在较多缺陷,从而降低了其稳定性,表现为力值减小.然而,在 PZC 电位以负电位区间,短侧链离子液体 BMITFSA 第

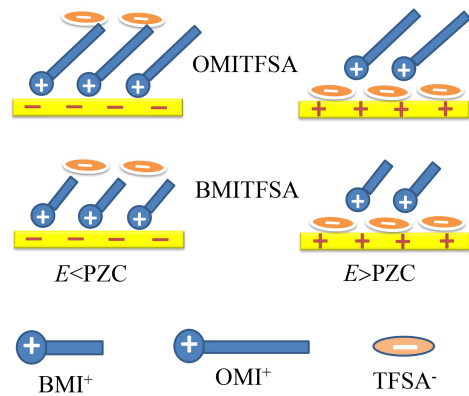


图 6 BMITFSA 和 OMITFSA 离子组分在 Au(111) 表面的可能分布

Fig. 6 Proposed arrangements in ionic entities of BMITFSA and OMITFSA on Au(111) surfaces

一层层状结构耐受力大于长侧链离子液体 OMITFSA 第一层层状结构耐受力;而 PZC 电位以正电位区间,长侧链离子液体 OMITFSA 的稳定性好.这是由于在 PZC 以负电位区间,受电极表面负电荷的吸引,阳离子首先吸附在电极表面,侧链处于外侧,然后是阴离子吸附层.此时, OMI<sup>+</sup> 烷基链长较长,不利于阴阳离子之间的静电力作用,导致层状结构稳定性下降.而在 PZC 以正电位区间,受表面正电荷吸引,阴离子首先吸附在电极表面,其次是阳离子,烷基侧链处于外侧.此时, OMI<sup>+</sup> 较长的烷基链长有利于产生较强的分子间作用力,表现出较大的耐受力.

### 参考文献(References):

- [1] Endres F. Ionic liquids: Solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors[J]. *Chemphyschem*, 2002, 3 (2): 145-154.
- [2] Buzzeeo M C, Evans R G, Compton R G, et al. Nonhaloaluminate room temperature ionic liquids in electrochemistry—a review[J]. *ChemPhysChem*, 2004, 5(8): 1106-1120.
- [3] Kornyshev A A. Double-layer in ionic liquids: Paradigm change? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111 (20): 5545-5557.
- [4] Kornyshev A A, Qiao R. Three-dimensional double layers [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (32): 18285-18290.
- [5] Kubo K, Hirai N, Tanaka T, et al. *In situ* observation on Au(100) surface in molten EMImBF<sub>4</sub> by electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM)[J]. *Surface Science Letters*, 2003, 546(1): L785-L788.

- [6] Li H, Wood R J, Endres F, et al. Influence of alkyl chain length and anion species on ionic liquid structure at the graphite interface as a function of applied potential[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2014, 26(28): 284115.
- [7] Peng J(彭瑾), Li M G(李棉刚), Xie L Q(谢立强), et al. An STM study on the structure of Pt(100)/ionic liquid OMIPF<sub>6</sub> interface[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(6): 596-601.
- [8] And R A, Warr G G. Structure in confined room-temperature ionic liquids[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(13): 5162-5168.
- [9] Atkin R, El Abedin S Z, Hayes R, et al. AFM and STM studies on the surface interaction of BMPTFSA and EMImTFSA ionic liquids with Au(111)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13266-13272.
- [10] Yokota Y, Harada T, Fukui K I, et al. Direct observation of layered structures at ionic liquid/solid interfaces by using frequency-modulation atomic force microscopy [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(46): 8627-8629.
- [11] Hayes R, Borisenko N, Tam M K, et al. Double layer structure of ionic liquids at the Au(111) electrode interface: An atomic force microscopy investigation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6855-6863.
- [12] Endres F, Borisenko N, El Abedin S Z, et al. The interface ionic liquid(s)/electrode(s): *In situ* STM and AFM measurements[J]. *Faraday Discussions*, 2012, 154(20): 221-233.
- [13] Li H, Endres F, Atkin R, et al. Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the Au(111)-ionic liquid interface as a function of potential[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(35): 14624-14633.
- [14] Zhang X, Zhong Y X, Yan J W, et al. Probing double layer structures of Au(111)-BMIPF<sub>6</sub> ionic liquid interfaces from potential-dependent AFM force curves[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(4): 582-584.
- [15] Zhong Y X, Yan J W, Li M G, et al. Resolving fine structures of the electric double layer of electrochemical interfaces in ionic liquids with an AFM tip modification strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(42): 14682-14685.
- [16] Zhang X(张笑), Zhong Y X(钟贇鑫), Yan J W(颜佳伟), et al. *In-situ* AFM force curve investigations on layered structures of Au(111)-ionic liquid interfaces and temperature dependence[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2014, 20(4): 295-301.
- [17] Zhong Y, Yan J W, Li M G, et al. The Electric double layer in an ionic liquid incorporated with water molecules: Atomic force microscopy force curve study [J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(12): 2221-2226.
- [18] Gnahm M, Pajkossy T, Kolb D M, et al. The interface between Au(111) and an ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(21): 6212-6217.

## An Investigation on the Structure of Au(111)/Imidazolium-Based Ionic Liquid Interface: Effect of Alkyl Side Chain Length

CHEN Li, LIU Shuai, LI Mian-gang, SU Jian-jia, YAN Jia-wei\*, MAO Bing-wei\*

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

**Abstract:** In this work, we comparatively investigated the interfacial structures at Au(111) electrode surfaces in two ionic liquids (ILs) with different alkyl chain lengths by combining AFM force curve technique and electrochemical methods. The number and stability of the layering structures, and their potential-dependency were analyzed. The experimental results indicated that the tendencies of force-potential curves in the two ILs behave the same way. At potentials close to PZC, the ions arrange loosely, which lowers the stability of the layering structure. As the potential shifting away from PZC, more ions attach to electrode surface, which increases the stability of layering structure, while further increase of the ions will weaken the stability because of the lattice saturation of ions. However, the location of the alkyl chain at potentials negative to the PZC differs from that at potentials positive to the PZC, leading to an adverse effect on the stability at negatively charged surface and a synergistic effect on the stability at positively charged surface, respectively.

**Key words:** ionic liquids; electrochemical interface; atomic force microscopy; force curve