

DOI: 10.13208/j.electrochem.130892

Artical ID:1006-3471(2014)04-0295-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 295-301

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Au(111)-离子液体界面层状结构与温度关联的原位AFM力曲线研究

张 笑, 钟贇鑫, 颜佳伟\*, 毛秉伟\*

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

**摘要:** 本文针对BMIPF<sub>6</sub>和OMIPF<sub>6</sub>两种离子液体,在电极表面远离零电荷电位且以负电荷表面电位下,运用AFM力曲线详细地研究了其与Au(111)单晶电极界面所形成的层状结构与温度的关联.在15~40 °C的温度范围内,温度越低其离子液体层状结构越稳定.温度对OMIPF<sub>6</sub>离子液体层状结构的稳定性和数目的影响较BMIPF<sub>6</sub>缓和;温度变化5 °C,OMIPF<sub>6</sub>靠近表面第一层层状结构的力值变化仅为1~2 nN,而BMIPF<sub>6</sub>第一层层状结构的力值变化为3~5 nN;较低温下,BMIPF<sub>6</sub>中层状结构的数目有所增加,而OMIPF<sub>6</sub>的层状数目始终保持两层,且随温度的变化并不敏感.这可归因于两种离子液体的阳离子尺寸以及与电极表面的作用方式和强度不同;同时,OMIPF<sub>6</sub>较粘稠,其热运动受温度的影响不甚敏感.

**关键词:** 电化学界面; 离子液体; Au(111); 双电层; 层状结构; AFM力曲线; 温度影响

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

离子液体由有机阳离子和无机或有机多原子阴离子构成<sup>[1-4]</sup>,因其有宽的电化学窗口、好的热稳定性以及良好的导电性而作为溶剂,目前已广泛应用于电化学及其它诸多领域<sup>[4-8]</sup>.然而,离子液体是一种复杂的介质,存在着不同性质的相互作用<sup>[9-12]</sup>.与水溶液体系相比,其典型特征为离子液体溶剂的排列各向异性,在表面附近可形成类固体状的层状结构<sup>[13-19]</sup>.在离子液体电化学界面,该层状结构与电极电位如何关联,其稳定性随离子液体结构和温度如何变化,这些均需探测离子液体界面纵向结构的细节.

层状结构可承受一定程度的外力,而在原子平整的单晶附近,层状结构的有序性更为突出.运用原子力显微镜<sup>[20]</sup>(Atomic Force Microscopy, AFM)力曲线<sup>[15, 17, 21]</sup>和表面力仪器(Surface Force Apparatus, SFA)<sup>[16, 22]</sup>的摆荡力可直接探测表面附近层状结构的存在和可能取向构型,低挥发性的离子液体可在不十分苛刻的条件下实现测量.其中,AFM探针的小尺寸和非单晶性使其自身表面附近不存在离子液体的有序层状结构,因此AFM力曲线可真实地反映被研究固-液界面的性质而不受针尖行为所歪曲.详细分析AFM力曲线的细节可以获得

离子液体层状结构的数目、厚度和承受的力及其与电位的关系,有望获得关于电极-离子界面双电层结构图像.

前期工作曾以Au(111)单晶-BMIPF<sub>6</sub>离子液体电极界面为例,从方法学的角度演示了AFM力曲线对电极-离子液体界面行为的研究优势,并从高质量AFM力曲线及其电位依赖性,分析了力曲线细节及其与电位的关联,初步揭示电极-离子液体界面双电层结构<sup>[17]</sup>.

本文运用AFM力曲线系统研究了BMIPF<sub>6</sub>和OMIPF<sub>6</sub>两种不同侧链长度烷基咪唑阳离子在Au(111)单晶电极表面附近层状结构的数目、厚度和稳定性及其对温度的依赖性. Atkin小组也曾初步探究了烷基或乙醇取代的季铵盐离子液体在云母表面附近的层状结构与温度影响<sup>[23]</sup>,但由于使用的是云母基底,无法考察在荷电表面附近离子液体层状结构的温度依赖性.本文所研究的两种离子液体结构如图1所示,OMI<sup>+</sup>阳离子较BMI<sup>+</sup>具有更长的烷基以及更强的烷基侧链间分子间作用力,预计其层状结构可能更稳定.为此,我们在远离体系零电荷电位(PZC)的负电荷表面电位下,通过AFM力曲线测量其层状结构随温度的变化,以期揭示两种离子液体

层状结构的稳定性及其影响因素.

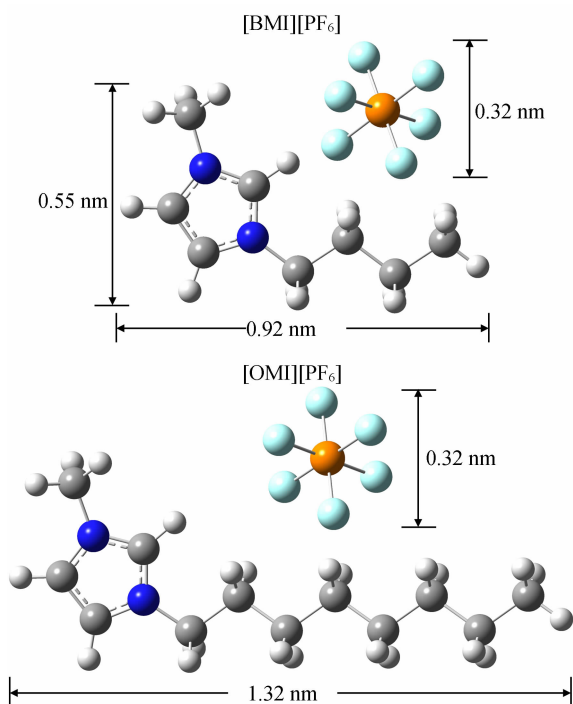


图1 BMIPF<sub>6</sub>和OMIPF<sub>6</sub>离子液体结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of structure formula for BMIPF<sub>6</sub> and OMIPF<sub>6</sub> ionic liquids

## 1 实验

由Au(111)单晶电极(德国MaTecK,电化学抛光,氢焰退火,氮气冷却),辅助、参比铂丝电极以及BMIPF<sub>6</sub>或OMIPF<sub>6</sub>离子液体(德国IoLiTec,纯度99%,80℃手套箱抽真空干燥处理)构成三电极体系.使用5500SPM AFM(美国安捷伦,EC-AFM模式)仪器和CSG11/Au针尖(俄罗斯NT-MDT,硅针尖镀金,弹性系数4.0 nN·nm<sup>-1</sup>) 在氮气保护下,分别在15、20、25、30、35和40℃温度下进行AFM力曲线的测量(均在8小时内完成). AFM力曲线记录在双电层内不同电位下针尖向表面逼近和回撤的力变化,每个电位的力曲线测量重复30次或以上,并统计分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 AFM力曲线测量离子液体层状结构的原理

正确理解AFM力曲线获取丰富的信息,可为分析离子液体层状结构界面和深入揭示电极-分子和分子间作用力提供重要依据.为此,我们简要介绍AFM力曲线测量离子液体层状结构的原理.

离子液体的层状结构具有一定的强度,可以承受来自于AFM探针在逼近表面过程中施加的压力.如图2 A所示,夹持有AFM探针的陶瓷管从远离层状结构的溶液深处a点向表面逼近至b点处,即AFM针尖恰好与离子液体最外层层状结构相接触,此时针尖和层状结构皆不受力.从a点至b点,AFM探针的悬臂不发生偏转,力曲线呈现为一平线(图2 B).当陶瓷管从b点向c点逼近,AFM探针和层状结构产生作用力与反作用力,假设层状结构是刚性的,在受到AFM针尖压迫过程中不发生形变,则AFM探针的悬臂将发生偏转,力曲线的力值不断增大,直至到达离子液体可承受的最大力值的对应临界点c.此时,探针刺破层状结构,悬臂的偏转受到一定程度的释放,力曲线上形成一锯齿.针尖又逼近下一层状结构的过程相同.因此,力曲线上每一个锯齿均代表着一个层状结构的破坏,锯齿的数目对应着层状数目.而锯齿转折处的力值则对应着层状结构的可承受的最大外压力值,该值代表了层状结构的稳定性.

另外,还可以从力曲线上获得层状结构厚度的重要参数.力曲线图横坐标是陶瓷管在z方向上移动距离的相对读数,并不直接对应于离子液体层状厚度.若假设层状结构属刚性,则层状厚度 $H$ 可根据公式 $H = (D_d - D_c) + (F_c - F_d)/k$ 计算,式中包括二部分:层状结构被刺破过程中陶瓷管实际行走的距离( $D_d - D_c$ ),以及层状结构被破坏时释放的AFM探针偏转的距离 $(F_c - F_d)/k$ ,其中 $(F_c - F_d)$ 即转折处高、低力值之差, $k$ 为AFM探针悬臂的弹性系数.

由于层状结构的力值和厚度存在着一定涨落,故需获取大量的力曲线,并统计分析.从获得的层状结构的数目、力值和厚度,可研究其电位和温度等相互关系.

### 2.2 Au(111)-BMIPF<sub>6</sub>界面层状结构与温度的关系

采用浸入法测量可获得Au(111)/BMIPF<sub>6</sub>体系的零电荷电位(PZC = -0.1 V)<sup>[17]</sup>.图3给出Au(111)/BMIPF<sub>6</sub>体系在远离零电荷的荷负电位区(-1.0 V, 25℃)的AFM力曲线.力曲线右侧左右箭头分别表示逼近曲线和回拉曲线.当陶瓷管逼近表面的过程(从右至左),力曲线呈现4个锯齿波(g-h, e-f, c-d, a-b),对应着由外至内的4个层状结构.由外向里层状结构可承受的力逐渐增大,最靠近表面的层状结构最后受到破坏(对应于a-b转折),其承受力

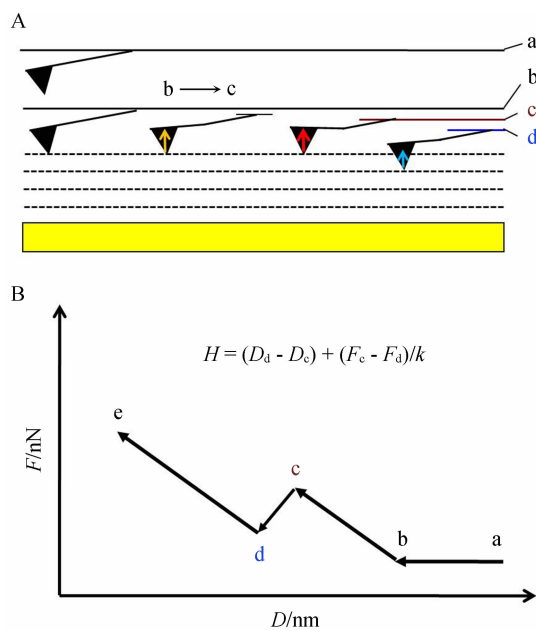


图2 AFM力曲线测量离子液体在固体表面附近的层状结构原理示意图

A. 压电陶瓷管在垂直于电极表面不同距离对应的AFM探针悬臂弯曲情况 (从b点向表面逼近的各状态在不同的水平方向上示意); B. 压电陶瓷管逼近表面过程AFM探针悬臂受力变化(即力曲线)

Fig. 2 Schematic illustration of principle of AFM force curve measurement to probe layered structure of ionic liquids near solid surface. A. AFM force curves of piezoelectric ceramics tube at different distances perpendicular to the electrode surfaces (a sketch showing different situations at different horizontal directions approached from Point b); B. AFM force curves measured during the piezoelectric ceramics tube approaching the surface

最大(12 nN左右). 而最外二层所能承受的力基本不随距离而变, 仅为1~2 nN. 每层所对应的厚度见 Fig. 3插入表. 可以看到, 由里向外, 第一层的厚度约0.46 nm, 其它层的厚度均约0.55 nm, 与BMIPF<sub>6</sub>离子液体分子尺寸相当. 详细研究层状结构数目与受力电位的依赖关系, 结合零电荷电位的测量, 可确定该电位下, 靠近表面的二层为带电层状结构, 而外面二层为不带电层状结构, 较确切地揭示了电极-离子液体界面纵向结构<sup>[17]</sup>.

在-1.0 V电位、15~40 °C范围测试层状结构与温度的关系, 如图4所示. 其中, 图4C示出25 °C AFM的力曲线. 前期曾报道<sup>[17]</sup>, 与-0.8 V相比, -1.0 V下其表面荷电密度进一步提高, 造成层状结构缺陷增

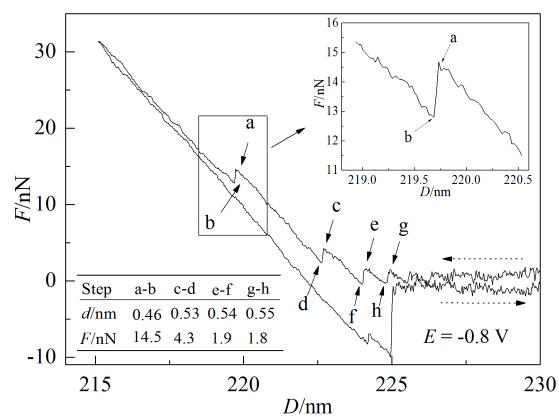


图3 Au(111)-BMIPF<sub>6</sub>界面-0.8 V的AFM力曲线  
Fig. 3 AFM force curve measured at Au(111)-BMIPF<sub>6</sub> interface at -0.8 V

多, 而其最大可承受的力值有所下降, 图4C第一层的极限力值降至9.3 nN左右, 第二层的极限力值也明显降低, 但力曲线的台阶数目没有变化, 依旧有两层带电内层, 以及两层不带电外层. 考虑到降低温度可提高层状结构的稳定性, 对应的力值应有所增加, 因此先将体系的温度降低至15 °C, 得到了图4A力曲线. 可以明显地看到, 第一层和第二层的极限力值分别增加至16.3和6.6 nN左右, 温度降低, 离子液体形成的层状结构更加稳定, 而离子液体厚度并无发生明显变.

随之, 体系温度升至20 °C, 其力曲线如图4B所示. 第一层的极限力值降至10.0 nN左右, 第二层的极限力值也明显降低(2.9 nN左右), 温度升高, 其离子液体形成的层状结构更不稳定, 而离子液体的厚度并无明显地改变. 体系温度再升至30 °C, 其力曲线如图4D所示, 力曲线的台阶数目没有改变, 第一层的极限力值降低至8.7 nN左右.

体系温度升至35 °C(图4E), 力曲线的台阶数目即减为三层, 两层为带电内层, 一层为不带电的外层. 其第一层的极限力值大幅度降低至6.0 nN左右, 内外层的不稳定性均进一步增强.

体系温度升至40 °C, 其力曲线如图4F所示, 此时力曲线上呈现了大量的噪音, 但从图中隐约可观察到其层状结构只剩下两层左右, 内层所能承受的力已接近外层. 必须要强调, 其噪音可能来自离子液体的热运动加剧引起层状结构稳定性变差, 以及仪器热噪声的增加致使AFM力检测噪音背景增强.

上述表明, 温度越低, BMIPF<sub>6</sub>离子液体的层状

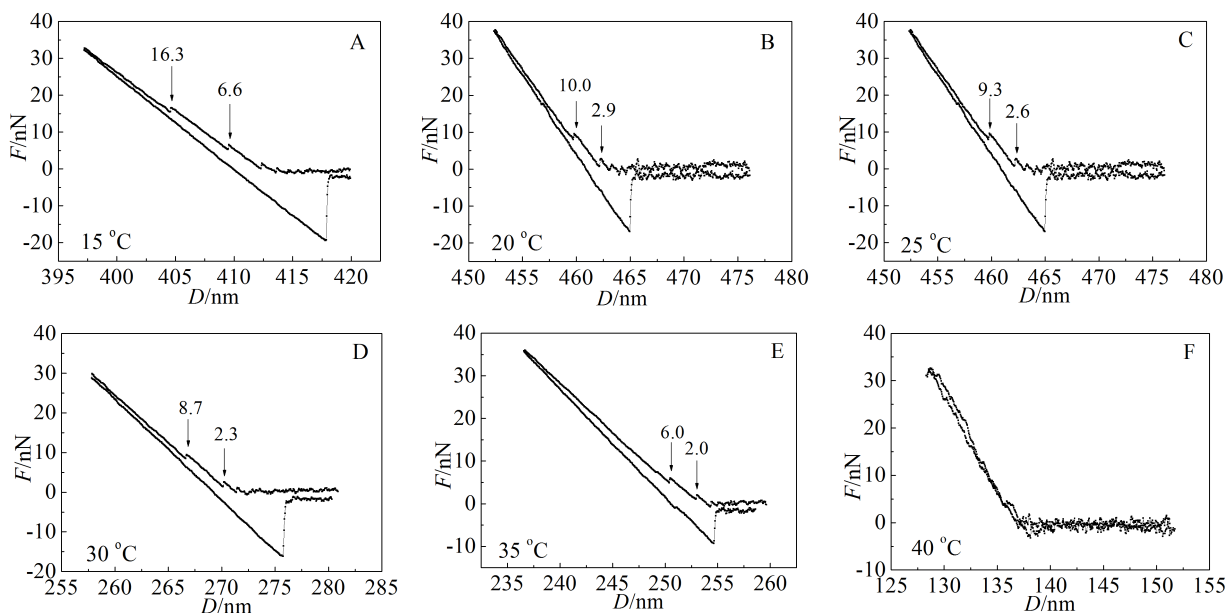


图4 Au(111)-BMIPF<sub>6</sub>界面在-1.0 V的温度-AFM力曲线

Fig. 4 Temperature-dependent AFM force curves of Au(111)-BMIPF<sub>6</sub> interface at -1.0 V

结构数目越多,稳定性增加。

### 2.3 Au(111)-OMIPF<sub>6</sub>界面层状结构与温度的关系

Au(111)/OMIPF<sub>6</sub>体系的零电荷电位位于-0.8 V左右. 在远离零电荷电位更负的-1.0 ~ -1.6 V电位区间,其力曲线只观察到2个突变,第一层的力约10 nN,而第二层则为2 nN左右. 在-1.4 V AFM力曲线(图5),从上方逼近曲线与下方回拉曲线可以看出,针尖逼近过程至少有2个锯齿状的力突变(用o-p和m-n标示), 分别代表离子液体由外向里的两层状结构在外力不断增加的作用下先后遭受破坏的瞬间. 这两层结构分为内层结构(m-n)和外层结构(o-p),内层结构稳定性较强,承受的力约15.3 nN. 而外层极限力值基本不随着电位而变, 仅1~2 nN左右,说明OMIPF<sub>6</sub>的第一层为荷电层,而第二层为中性层. 两层所对应的厚度见图5插图,由里向外,第一层的厚度约1.38 nm,其它层的厚度大概均为1.32 nm左右.

图6示出 -1.6 V不同温度下OMIPF<sub>6</sub>层状结构稳定性的力曲线图. 15 °C时, 第一层所能承受的最大力为13.4 nN(图6A);温度升至20 °C其力曲线的台阶数目没有变化, 而第一层的极限力值降至11.8 nN, 第二层的极限力值基本保持不变(图6B);25 °C,其力曲线的台阶数目没有变化, 而第一层的极限力值降至10.0 nN,第二层的极限力值仍不变(图6C).

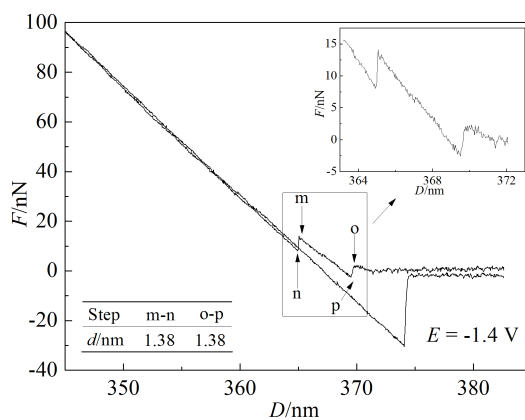


图5 Au(111)-OMIPF<sub>6</sub>界面在-0.8 V的AFM力曲线

Fig. 5 AFM force curve measured at Au(111)-OMIPF<sub>6</sub> interface at -0.8 V

30 °C,其力曲线的台阶数目无变化,第一和第二层的极限力值都有下降(图6D). 最后,体系温度升至35 °C,其力曲线的台阶数目仍无变化,内层带电,外层不带电,其极限力值分别降至10和8.3 nN(图6E).

总之,OMIPF<sub>6</sub>层状结构的数目和稳定性随温度的变化规律与BMIPF<sub>6</sub>相似,即温度低,其层状结构的数目并不发生变化,而层状的稳定性更高.

### 2.4 两种离子液体层状结构与温度关系的比较

为了解释层状结构随温度的稳定性变化趋势,每点温度取25条力曲线,将第一层状结构所能



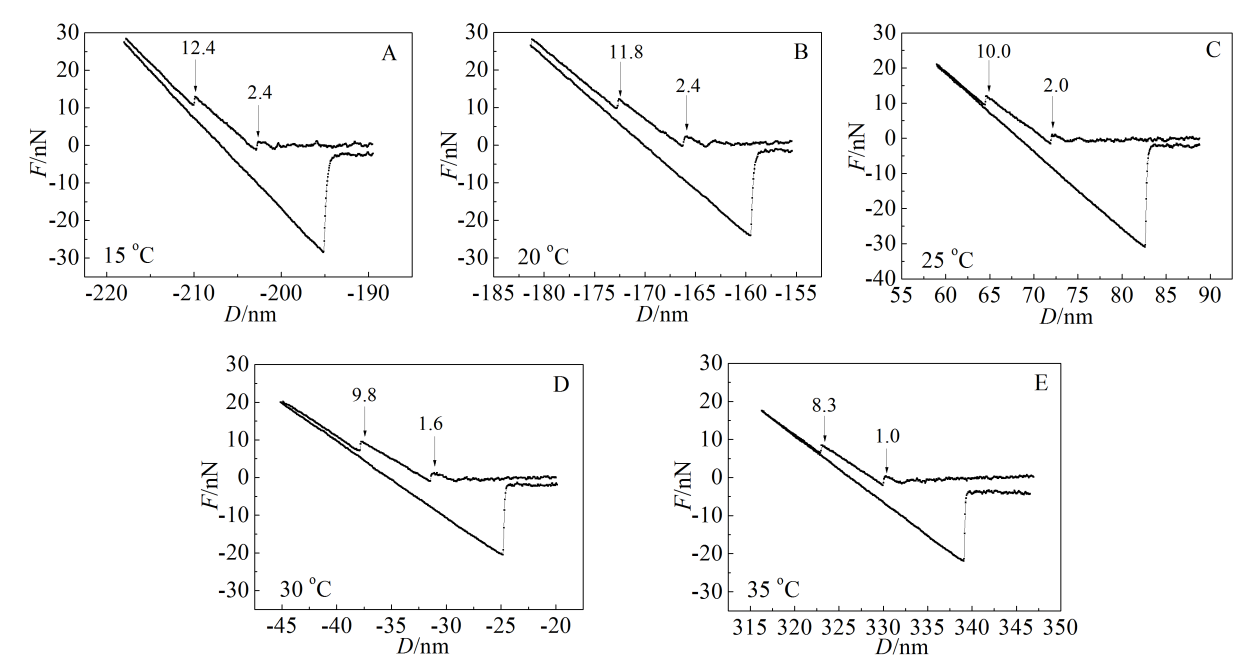


图6 Au(111)-OMIPF<sub>6</sub>界面在-1.0 V下温度-AFM力曲线

Fig. 6 Temperature-dependent AFM force curves of Au(111)-OMIPF<sub>6</sub> interface at -1.0 V

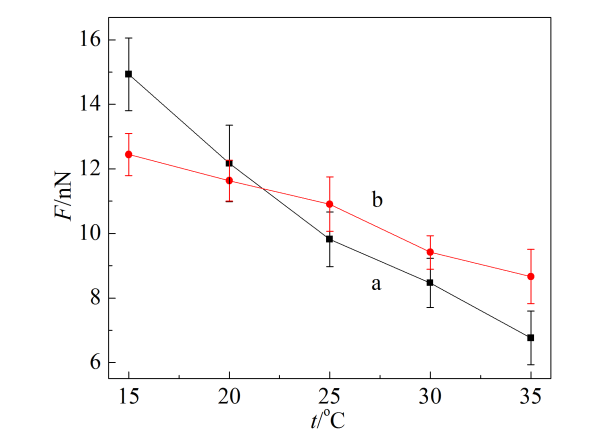


图7 Au(111)-BMIPF<sub>6</sub>(a)和Au(111)-OMIPF<sub>6</sub>(b)第一层状结构极限力值的温度依赖性

Fig. 7 Temperature-dependent rupture forces of the first layer on layered structures of Au(111)-BMIPF<sub>6</sub> (a) and Au(111)-OMIPF<sub>6</sub> (b)

承受力的统计平均值与温度作图，如图7所示。从图可清楚地看出层状结构的稳定性随着温度的升高而减弱，这可能是较高温度下离子的热运动加剧，致使层状间作用力稳定性下降。

BMIPF<sub>6</sub>和OMIPF<sub>6</sub>两种离子液体第一层状结构稳定性的温度依赖性有相似之处：温度越低其层状结构的稳定性增强，因离子的热运动剧烈程度较小，所形成的层状结构的稳定性越好。而两种离

子液体的层状结构随温度的变化也有明显的不同之处：首先,OMIPF<sub>6</sub>离子液体随着温度的变化,所形成的层状结构的稳定性变化较BMIPF<sub>6</sub>要温和：温度变化5 °C,OMIPF<sub>6</sub>内层层状结构的力值变化仅为1~2 nN,而BMIPF<sub>6</sub>为1~6 nN;再者,较高温度下,BMIPF<sub>6</sub>中层状结构的数目减少,而OMIPF<sub>6</sub>的层状数目始终保持在两层,随温度的变化并不敏感。产生此差异的原因可能有：OMI<sup>+</sup>离子尺寸是BMI<sup>+</sup>尺寸的两倍多(8个烷基链长度的OMI<sup>+</sup>离子中烷基链之间的相互作用力>4个烷基链长度的BMI<sup>+</sup>)，且两种离子液体与电极表面的作用方式和强度也可能存在着差异；OMIPF<sub>6</sub>粘度更大，温度变化对离子热运动的影响也更不敏感。

### 3 结 论

运用EC-AFM力曲线研究了Au(111)表面附近BMIPF<sub>6</sub>和OMIPF<sub>6</sub>两种离子液体的层状结构，在15 ~ 40 °C温度范围内,两种离子液体随温度上升均呈现其稳定性减小的趋势,OMIPF<sub>6</sub>烷基侧链长、粘度大对温度的影响较不敏感。若扩大仪器的温度范围，尤其低温区的层状结构对揭示和理解离子液体双电层层状结构的温度关联更有重要的实际意义。

### 参考文献 (References):

- [1] Wilkes J S. A short history of ionic liquids-From molten salts to neoteric solvents[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 73-80.
- [2] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 1992, (13):965-967.
- [3] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry-A review[J]. *ChemPhysChem*, 2004, 5(8): 1106-1120.
- [4] Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(26): 5567-5580.
- [5] Lewandowski A, Swiderska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(2): 601-609.
- [6] Liu H, Liu Y, Li J. Ionic liquids in surface electrochemistry [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(8): 1685-1697.
- [7] Su Y Z, Fu Y C, Wei Y M, et al. Electrode-ionic liquid interface: Electric double layer and metal electrodeposition [J]. *ChemPhysChem*, 2010,11(13): 2764-2778.
- [8] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Review*, 1999, 99(8): 2071-2083.
- [9] Weingärtner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(4): 654-670.
- [10] Kornyshev A A. Double-layer in ionic liquids: Paradigm change[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(20): 5545-5557.
- [11] Castner E W (Jr), Wishart J F. Spotlight on ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(12): 120901.
- [12] Castner E W (Jr), Margulis C J, Maroncelli M, et al. Ionic liquids: Structure and photochemical reactions[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2011, 62: 85-105.
- [13] Liu Y D, Zhang Y, Wu G Z, et al. Coexistence of liquid and solid phases of Bmim-PF<sub>6</sub> ionic liquid on mica surfaces at room temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(23): 7456-7457.
- [14] Mezger M, Schroder H, Reichert H, et al. Molecular layering of fluorinated ionic liquids at a charged sapphire (0001) surface[J]. *Science*, 2008, 322(5900):424-428.
- [15] Atkin R, Warr G G. Structure in confined room-temperature ionic liquids[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(13): 5162-5168.
- [16] Perkin S, Crowhurst L, Niedermeyer H, et al. Self-assembly in the electrical double layer of ionic liquids [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(23): 6572-6574.
- [17] 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.
- [18] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(28): 5148-5151.
- [19] Su Y Z, Yan J W, Li M G, et al. Electric Double Layer of Au(100)/imidazolium-based ionic liquids interface: Effect of cation size[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(1): 205-212.
- [20] Bhushan B, Marti O. Scanning probe microscopy-Principle of operation, instrumentation, and probes[M]//Bhushan B. *Nanotribology and nanomechanics*. Heidelberg: Springer, 2005:41-115.
- [21] 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.
- [22] Perkin S, Albrecht T, Klein J. Layering and shear properties of an ionic liquid,1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, confined to nano-films between mica surfaces[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2010, 12(6): 1243-1247.
- [23] Wakeham D, Hayes R, Warr G G, et al. Influence of temperature and molecular structure on ionic liquid solvation layers[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(17): 5961-5966.

## ***In-Situ* AFM Force Curve Investigations on Layered Structures of Au(111)-Ionic Liquid Interfaces and Temperature Dependence**

ZHANG Xiao, ZHONG Yun-xin, 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:** By utilizing in-situ AFM force curve measurements systematic investigations have been carried out on Au(111)-ionic liquid interface in BMIPF<sub>6</sub> and OMIPF<sub>6</sub> of imidazolium-based ionic liquids with different lengths of alkyl side chains. The temperature dependence of the number, thickness and stability of the layered structures of each system are studied by performing AFM force curve measurements at potentials far negative of the PZC. The layered structures at Au(111)/BMIPF<sub>6</sub> interface are composed of two charged interior layers and two neutral exterior layers at -1.0 V, while those at Au(111)/OMIPF<sub>6</sub> interface only one charged interior layer and one neutral exterior layer at -1.6 V. But there contains only one neutral exterior layer and one charged interior layer. Temperature influence on the layering behaviors of the two kinds of ionic liquid systems is investigated. It is shown that within the temperature range of 15 to 40 °C, the stability of the layered structures in both BMI<sup>+</sup> and OMI<sup>+</sup> systems increases as temperature decreases because of the reduced thermal perturbation. However, the temperature influence is greater for BMI<sup>+</sup> than for OMI<sup>+</sup> system. Variation of temperature by 5 °C, the rupture force of the first layer in OMIPF<sub>6</sub> changes only 1 ~ 2 nN at -1.6 V, while that in BMIPF<sub>6</sub> changes 1 ~ 6 nN at -1.0 V. In addition, at low temperatures, the number of the BMIPF<sub>6</sub> layered structures increase, while that of OMIPF<sub>6</sub> layer structure maintains the same. This difference may be associated with the different molecular sizes that lead to different intermolecular interactions and interactions between the molecule and electrode surface. Meanwhile, OMIPF<sub>6</sub> is more viscous than BMIPF<sub>6</sub> so that the former could be less sensitive to temperature perturbation.

**Key words:** interface electrochemistry; ionic liquids; Au(111); electric double layer structure; layering structure; AFM force curves; temperature dependence