

DOI: 10.13208/j.electrochem.160565

Artical ID:1006-3471(2016)06-0596-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 596-601

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Pt(100)/离子液体 OMIPF₆ 界面结构的 STM 研究

彭 瑾,李棉刚,谢立强,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: 本文运用电化学扫描隧道显微术研究了离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100) 表面结构在电化学双层区随电极电位的变化。OMI⁺ 阳离子在 Pt(100) 表面形成有序吸附结构,并且在约 1.2 V 宽的电位区间内稳定地存在 Pt(100) 表面。在电位负于 -0.6 V 时,有序吸附结构会发生向无序吸附结构的转变。在电位正于 +0.6 V 时,较强的静电排斥力才能克服 OMIPF₆ 与 Pt(100) 表面之间的化学作用,从而导致 OMI⁺ 阳离子的脱附。研究表明,OMI⁺ 阳离子具有的较长烷基侧链与 Pt 金属产生的较强化学相互作用是影响该 Pt(100)/OMIPF₆ 界面结构的重要因素。

关键词: 电化学界面;离子液体;Pt(100);有序吸附

中图分类号: O646

文献标识码: A

离子液体是一类由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的离子熔盐体系,其熔点接近室温(通常低于 100 °C)。由于具有电化学窗口宽、蒸汽压低、导电率高、以及良好的热稳定性和化学稳定性等优点,离子液体被广泛应用于电化学研究^[1-3]。“电极/电解液”界面结构一直是电化学学科的重要研究内容,然而与水溶液相比,离子液体是复杂体系,其高离子强度的特征、有机阳离子与电极表面的作用及其在界面与阴离子的相互作用等对“电极/离子液体”界面结构和性质有显著影响^[4],已不能使用水溶液中的 GCS 模型描述“电极/离子液体”界面。

虽然已有一些利用理论和实验方法针对“电极/离子液体”界面结构进行研究的报道^[5-9],但是目前对该界面的认识仍然不全面。例如,基于 Pt 金属电极的研究十分有限,尤其是使用结构明确的 Pt 单晶电极^[10-14]。这是由于 Pt 表面具有很强的活性并且易于吸附电解质中的各种组分,因此 Pt 单晶电极/离子液体界面结构研究具有挑战性。2011 年,Feliu 课题组发表了第一篇关于 Pt 单晶电极与离子液体界面性质的电化学研究工作,探索了咪唑类离子液体中 Pt 电极表面的氢电化学氧化反应^[15]。

随后又进行了 Pt 单晶表面的氢氧化还原反应研究^[16-17]、表面聚合物的电化学合成和表征^[18-19]。

扫描探针显微镜(包括扫描隧道显微镜和原子力显微镜)具有高空间分辨率,是研究“电极/离子液体”界面结构的有力工具,前期的各项研究揭示了离子液体与金属电极界面形成的层状结构^[7, 20-21],以及离子液体在金属电极表面的吸附行为^[5, 22-29]。这些结果表明了离子液体中离子与离子之间的相互作用和离子与电极之间的相互作用是决定界面结构的关键因素。

本文运用电化学扫描隧道显微术(Scanning Tunneling Microscopy, STM)研究了咪唑类离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100) 单晶电极表面结构在电化学双层区随电极电位的变化,揭示了阳离子的烷基侧链长度及阳离子与 Pt 电极之间的化学相互作用对该界面结构的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

离子液体 OMIPF₆(1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate, 1-甲基-3-辛基咪唑六氟磷酸盐)购买于德国 IoLiTec 公司,纯度 99%,结构如

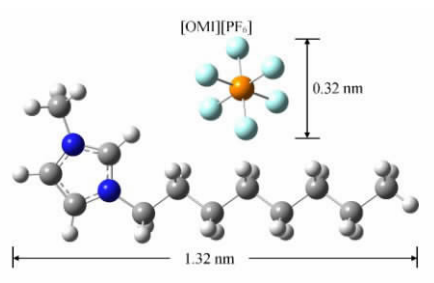
图 1 离子液体 OMIPF₆ 结构示意图Fig. 1 Schematic illustration of chemical structure for OMIPF₆.

图 1 所示。

电化学循环伏安法测试使用 CHI631A 电化学测试系统(上海辰华仪器),电化学 STM 表征在 Nanoscope E STM(Veeco, Santa Barbara, CA)上进行。

1.2 电极制备与测试

Pt(100)单晶购买于德国 MaTecK 公司。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。电化学 STM 工作模式为恒电流模式,测量中使用的钨(W)针尖在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中施加 15 V 电压刻蚀制备得到。参比电极和对电极分别为 Ag 丝和 Pt 丝。离子液体 OMIPF₆ 在高纯氮气气氛的手套箱中加热(80 °C)并同时抽真空 24 h 处理。

2 结果与讨论

2.1 电化学表征

Pt(100)电极在离子液体 OMIPF₆ 中的循环伏安曲线如图 2A 所示,该离子液体的阳极和阴极分解电位分别为 2.0 V 和 -1.8 V,电化学窗口约为 3.8 V。这与 Au(100)在 OMIPF₆ 中电化学窗口宽度相等,但 OMIPF₆ 在 Au(100)电极上的阳极和阴极分

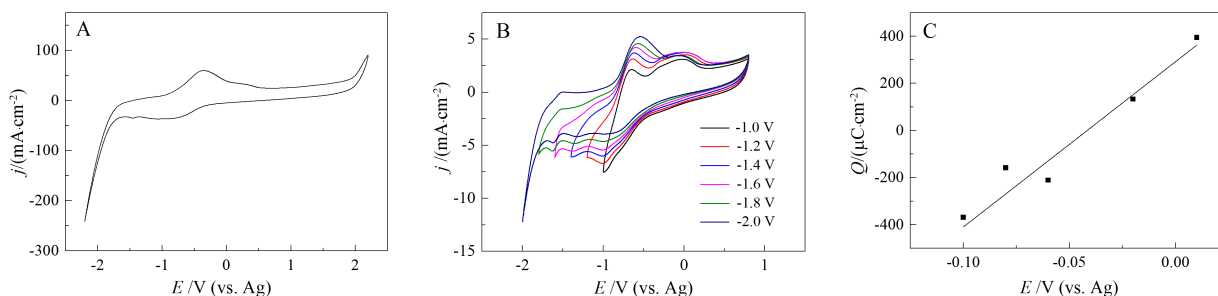
解电位分别为 1.3 V 和 -2.5 V^[8]。另外,图 2A 在 -1.0 V 附近出现了一对氧化还原峰,其氧化峰在 0.1 V 附近还伴随着一个肩峰,而还原峰较宽,应该是有两个峰叠加而成。在图 2B 中,控制电位扫描上限为 0.8 V,逐渐降低扫描下限。电位下限依次减小时,氧化峰电流随电位下限减小而增大,说明该氧化峰与还原峰相关联,与离子液体在电极上的氧化或还原分解产物无关。在后续的 ECSTM 实验中,在此电位区间观察到阳离子吸附从有序吸附结构到无序吸附结构的转变。

作者进一步利用浸入法测量了该电化学界面的零电荷电位(Potential of Zero Charge, PZC)^[30]。其测量过程如下:将经过氢焰退火,氮气保护下冷却的 Pt(100)电极,在控电位的状态下浸入到离子液体中,应用计时电流法在体系施加一定电位阶跃后记录电流与时间的函数关系,并以此计算在 300 s 时积累的电量。测量不同电位 E 下的电量 Q,并且拟合得到 Q-E 曲线, Q 为零处的电位即是 PZC。如图 2C 所示,测得 PZC 电位为 -0.04 V。

2.2 ECSTM 研究

电位控制在零电荷电位附近加入离子液体,可观察到离子液体在 Pt(100)表面形成有序吸附结构,如图 3 所示。从图 3A 看出,表面被有序的条状吸附物种覆盖。将电位负移至 -0.1 V 时,如图 3B 所示,整个表面被有序吸附条状结构物种覆盖。电位进一步负移,吸附物仍然稳定存在 Pt(100)表面,如图 3C 和 3D 所示。表面的条状结构存在两种取向互为 90 度的条状吸附结构,这与 Pt(100)表面原子的四方排列相吻合。从 200 nm 扫描范围来看吸附物表现为高度有序的条状排列。

作者进一步缩小扫描范围以获取更高分辨率的 STM 图像。图 4A 和 4B 为 OMIPF₆ 中 Pt(100)表面的小范围图像。可以看到,条状吸附物呈现有规

图 2 (A, B) Pt(100)电极在离子液体 OMIPF₆ 中的循环伏安曲线。扫描速率: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。(C) Q-E 曲线Fig. 2 (A, B) Cyclic votammograms of Pt(100) electrode in OMIPF₆. Scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (C) Q-E curve for Pt (100) in OMIPF₆.

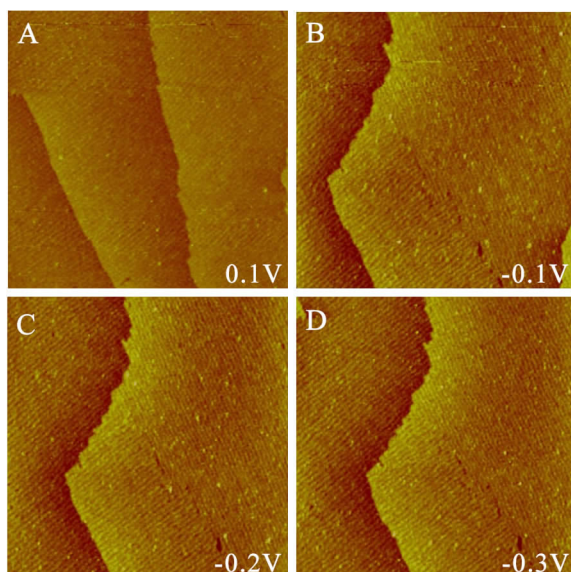


图 3 离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100) 表面的 ECSTM 图像.

扫描范围: $200 \times 200 \text{ nm}^2$

Fig. 3 ECSTM images of Pt (100) surface in OMIPF₆. Scan size: $200 \times 200 \text{ nm}^2$

律的排列,但是会存在一定的弯曲,这可能是为了减小应力.通过做剖面图分析(如图 4C 所示),带状吸附的周期为 3.2 nm ,吸附物宽度为 $2.0 \pm 0.2 \text{ nm}$.基于上述分析,作者认为是 OMI^+ 吸附在 Pt(100) 表面,形成了条状有序结构,并且搭建了 OMI^+ 在 Pt(100) 表面的吸附结构模型,如图 4D 所示.在这个模型中,带状结构中的两排 OMI^+ 沿着 Pt(100) 表面的两个 $\sqrt{2}$ 方向排列,咪唑环位于基底 Pt 原子的顶位,烷基链在咪唑环之间呈倾斜交错排列.需要指出,仅根据 STM 图像并不能确定咪唑环在基底上的具体位置,需要结合其它研究方法或理论计算^[9].此外,我们利用 ECSTM 研究了另一种离子液体 BMIPF₆ 在 Pt(100) 电极双层区的吸附行为,没有观察到类似 OMIPF₆ 所形成的有序吸附结构,而是类似于蠕虫状的吸附结构存在于表面.而两种离子液体只有阳离子侧链长度的差别,OMIPF₆ 与 BMIPF₆ 相比具有较长的烷基侧链,因此,其阳离子能与 Pt 表面产生更强的作用力,并且烷基侧链之间的相互作用也会增强,从而有利于在 Pt(100) 表面形成有序吸附.

进一步负移电位至 -0.6 V , 仍然能观察到该有序吸附结构,如图 5 所示.但是在 -0.6 V 停留一段时间后,有序吸附结构逐渐消失,转化为无序吸附结构.从图 5B 可以看出, -0.6 V 时表面仍有部分有

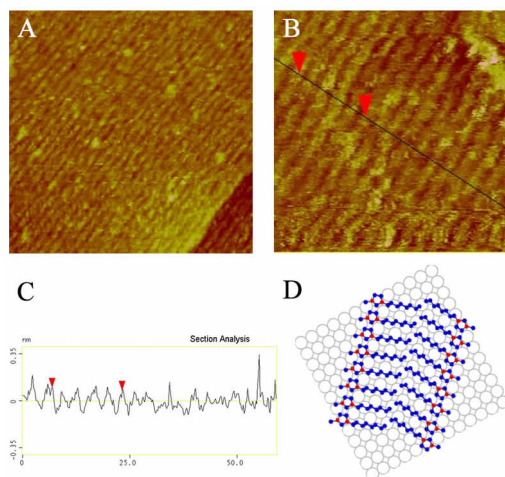


图 4 离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100) 表面的 (A, B) ECSTM 图像; (C) 剖面图; (D) 模型图. 电位: -0.3 V ; 扫描范围: (A) $100 \times 100 \text{ nm}^2$; (B) $50 \times 50 \text{ nm}^2$

Fig. 4 (A, B) ECSTM images of Pt(100) surface in OMIPF₆; (C) cross-section analysis of (B); (D) Schematic illustration of OMI^+ adsorption analysis on Pt (100) surface. Scan size: (D) $100 \times 100 \text{ nm}^2$; (B) $50 \times 50 \text{ nm}^2$

序吸附结构存在,但是不再整齐排列,而是从垂直状开始慢慢卷曲,结构变得松散,排列开始趋向疏松. -0.8 V 时虽然还有小部分有序吸附存在,但是

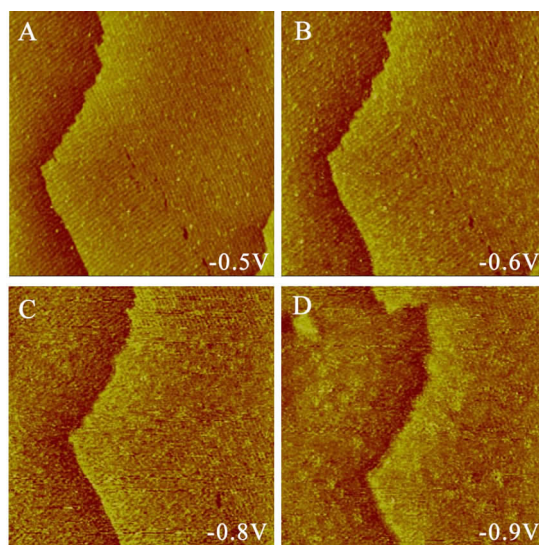


图 5 离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100) 表面的 ECSTM 图像 (有序吸附结构向无序吸附结构转化). 扫描范围: $200 \times 200 \text{ nm}^2$

Fig. 5 ECSTM images of Pt(100) surface in OMIPF₆ (Transformation from ordered structure to disordered structure). Scan size: $200 \times 200 \text{ nm}^2$

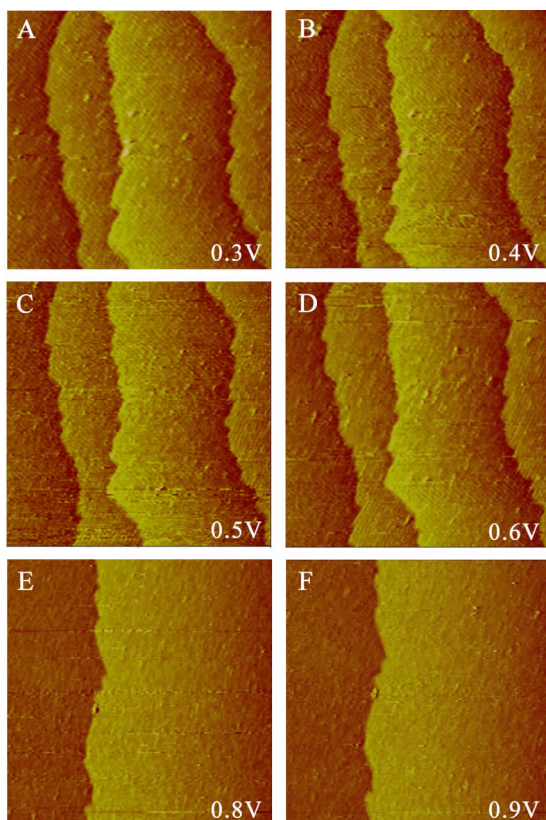


图6 离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100)表面的 ECSTM 图像。
扫描范围:200 × 200 nm²。

Fig. 6 ECSTM images of Pt(100) surface in OMIPF₆. Scan size: 200 × 200 nm²

不再完全以垂直状态,其它区域已经变得扭曲和交错,出现无序吸附,直至最后整体区域都变为杂乱无章的无序吸附结构。整个过程中并未出现与 Au(100)表面类似的蠕虫状刻蚀现象。以上实验结果表明,Pt 具有的较高金属键强度能避免 OMI⁺ 阳离子对电极表面的刻蚀。

在另外的实验中,将电位控制在零电荷电位附近加入离子液体并观察到有序的条状结构后,我们将电位逐渐正移,以观察零电荷电位以正电位区间 Pt(100)表面的行为。如图 6(A~C)所示,虽然电极电位已正于 PZC,但是 OMI⁺ 有序吸附结构仍然稳定存在电极表面。电位继续正移至 0.6 V,如图 6D 所示,OMI⁺ 有序吸附结构仍然存在,但表面有其它吸附物出现,说明在此电位下该有序吸附结构呈不稳定状态。电位继续正移至 0.9 V 时,如图 6F 所示,有序吸附完全消失,最终表面呈现为散乱的无序吸附,可能为 PF₆⁻ 阴离子的吸附。

以上结果表明,OMI⁺ 阳离子有序吸附结构能

在很宽的电位范围内稳定存在 Pt(100)电极表面,直至电极电位正于 PZC 约 0.6 V 后,才逐渐由于静电排斥作用从电极表面脱附。说明 OMI⁺ 阳离子与 Pt 表面的化学相互作用起着很重要的作用,电极电位足够正所产生的较强静电排斥力才能克服该化学作用,从而导致 OMI⁺ 阳离子的脱附。

3 结论

运用 ECSTM 技术研究了离子液体 OMIPF₆ 中 Pt(100)表面结构在电化学双层区随电极电位的变化。由于 OMIPF₆ 具有较长的烷基侧链,与 Pt 单晶表面产生较强的相互作用,因此在 Pt(100)表面形成有序吸附结构,并且在约 1.2 V 宽的电位区间内稳定地存在 Pt(100)表面。在电位负于 -0.6 V 时,有序吸附结构会发生向无序吸附结构的转变。在电位正于 +0.6 V 时,较强的静电排斥力才能克服 OMIPF₆ 与 Pt(100)表面之间的化学作用,从而导致 OMI⁺ 阳离子的脱附。因此,OMIPF₆ 与 Pt(100)表面之间的化学作用是影响该界面结构的重要因素。

参考文献 (References):

- [1] Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future [J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 621-629.
- [2] Macfarlane D R, Forsyth M, Howlett P C, et al. Ionic liquids in electrochemical devices and processes: Managing interfacial electrochemistry[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(11): 1165-1173.
- [3] Hiroyuki O, Electrochemical aspects of ionic liquids[M]. Wiley-Interscience. 2015, 110-111.
- [4] Fedorov M V, Kornyshev A A. Ionic liquids at electrified interfaces[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(5): 2978-3036.
- [5] Li M G, Chen L, Zhong Y X, et al. The electrochemical interface of Ag(111) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid-A combined in-situ scanning probe microscopy and impedance study[J]. Electrochimica Acta, 2016, 197: 282-289.
- [6] Su Y Z, Fu Y C, Wei Y M, et al. The electrode/ionic liquid interface: electric double layer and metal electrodeposition [J]. ChemPhysChem, 2010, 11(13): 2764-2778.
- [7] Zhong Y X, Yan J W, Li M G, et al. Electric double layer in ionic liquid incorporated with water molecules: An AFM force curve study[J]. ChemElectrochem, 2016. DOI: 10.1002/celec.201600177.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Brummel O, Faisal F, Bauer T, et al. Ionic liquid-modified electrocatalysts: The interaction of C(1)C(2)Im OTf with Pt(111) and its influence on methanol oxidation studied by electrochemical IR spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 825-836.
- [11] Hanc-Scherer F A, Montiel M A, Montiel V, et al. Surface structured platinum electrodes for the electrochemical reduction of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(37): 23909-23916.
- [12] Wang W, Murray R W. Electrochemistry and contact angles of an ionic liquid sessile droplet on films of monolayer-protected au nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(3): 1213-1220.
- [13] Yang Y Y, Zhang L N, Osawa M, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopic study of a CO-covered Pt electrode in room-temperature ionic liquid[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(10): 1582-1586.
- [14] Xie X F(谢旭芬), Liang J H(梁景洪), Li J J(李纪军), et al. Underpotential deposition of germanium on Au(111) and Pt(111) surfaces in ionic liquids[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2014, 20(1): 12-16.
- [15] Navarro-Suarez A M, Hidalgo-Acosta J C, Fadini L, et al. Electrochemical oxidation of hydrogen on basal plane platinum electrodes in imidazolium ionic liquids[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(22): 11147-11155.
- [16] Sandoval A P, Suarez-Herrera M F, Feliu J M. Hydrogen redox reactions in 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide on platinum single crystal electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 46: 84-86.
- [17] Switzer E E, Zeller R, Chen Q, et al. Oxygen reduction reaction in ionic liquids: The addition of protic species[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(17): 8683-8690.
- [18] Sandoval A P, Suarez-Herrera M F, Feliu J M. IR and electrochemical synthesis and characterization of thin films of PEDOT grown on platinum single crystal electrodes in EMMIM Tf₂N ionic liquid[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2015, 11: 348-357.
- [19] Sandoval A P, Feliu J M, Torresi R M, et al. Electrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grown on Pt (111) in imidazolium ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3383-3391.
- [20] Zhang X, Zhong Y X, Yan J W, et al. Probing double layer structures of Au (111)-BMIPF₆ ionic liquid interfaces from potential-dependent AFM force curves[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(4): 582-584.
- [21] 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.
- [22] Cannes C, Cachet H, Debiemme-Chouvy C, et al. Double layer at BuMeIm Tf₂N ionic liquid-Pt or -C material interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(44): 22915-22925.
- [23] Drueschler M, Huber B, Passerini S, et al. Hysteresis effects in the potential-dependent double layer capacitance of room temperature ionic liquids at a polycrystalline platinum interface[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(8): 3614-3617.
- [24] Makino S, Kitazumi Y, Nishi N, et al. Charging current probing of the slow relaxation of the ionic liquid double layer at the Pt electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(12): 1365-1368.
- [25] Zhou W, Inoue S, Iwahashi T, et al. Double layer structure and adsorption/desorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electrode surface - an *in-situ* IR-visible sum-frequency generation spectroscopic study[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(5): 672-675.
- [26] Sebastian P, Sandoval A P, Climent V, et al. Study of the interface Pt (111)/emim NTf₂ using laser-induced temperature jump experiments[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 55: 39-42.
- [27] 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.
- [28] Hu X Y, Chen C L, Tang S, et al. An *in situ* STM investigation of EMITFSI ionic liquid on Au (111) in the presence of lithium salt[J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(9): 877-883.
- [29] Hu X Y, Chen C L, Yan J W, et al. Electrochemical and *in-situ* scanning tunneling microscopy studies of bis(fluorosulfonyl)imide and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide based ionic liquids on graphite and gold electrodes and lithium salt influence[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 187-195.
- [30] Gnahn M, Pajkossy T, Kolb D M. The interface between Au(111) and an ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(21): 6212-6217.

An STM Study on the Structure of Pt(100)/Ionic Liquid OMIPF₆ Interface

PENG Jin, LI Mian-gang, XIE Li-qiang, YAN Jia-wei*, MAO Bing-wei*

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

Abstract: Potential-dependent structures of Pt(100)/ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate (OMIPF₆) interface have been studied by electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM). The cation OMI⁺ forms ordered structure on Pt (100) surface, which exists in a potential region of about 1.2 V. When the potential is more negative than -0.6 V, it can be seen that the ordered structure transforms to disordered structure. When the potential shifts positively to +0.6 V, the desorption of cations OMI⁺ occurs, which indicates that strong electrostatic repulsion is needed to overcome chemical interaction between OMIPF₆ and Pt (100) surface, leading to the desorption. The above results demonstrate that owing to the longer alkyl chain OMI⁺ can interact strongly with Pt (100), which plays an important role in the structure of Pt(100)/ OMIPF₆ interface.

Key words: electrochemical interface; ionic liquid; Pt(100); ordered adsorption