



# Potentialabhängige Struktur und Dynamik molekularer Adsichten an der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au(111): Eine In-situ-Video-STM-Studie\*\*

Rui Wen, Björn Rahn und Olaf M. Magnussen\*

**Abstract:** Ionische Flüssigkeiten sind für elektrochemische Anwendungen in den Materialwissenschaften und der Energiespeicherung aktuell von großem Interesse. Zum Verständnis der elektrochemischen Reaktivität dieser Systeme bedarf es detaillierter Daten zur Struktur und Dynamik der Grenzflächen dieser Substanzen zu Metallelektroden, die sich merklich von denen in konventionellen Elektrolyten unterscheiden. Wir beschreiben hier Untersuchungen mittels In-situ-Hochgeschwindigkeitsrastertunnelmikroskopie (Video-STM) von Au(111)-Elektroden in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfon)imid ([BMP][TFSA]). [BMP][TFSA] ist eine der am besten verstandenen ionischen Flüssigkeiten mit hoher Stabilität gegenüber Luft und Wasser. Die Messungen liefern direkte Einblicke in die potentialabhängige molekulare Anordnung und das dynamische Verhalten von adsorbierten [BMP]<sup>+</sup>-Kationen der innersten Schicht an der negativ geladenen Au-Elektrodenoberfläche. Insbesondere werden dabei mit abnehmendem Potential zwei aufeinanderfolgende Übergänge in der Adsichtstruktur und lateralen Mobilität beobachtet.

**I**onische Flüssigkeiten (room temperature ionic liquids, RTILs) weisen vielversprechende Kombinationen von Eigenschaften auf, wie niedriger Dampfdruck, weite elektrochemische Doppelschichtbereiche und einstellbare Polarität, die sie zu attraktiven Substanzen für elektrochemische Anwendungen machen, beispielsweise für die galvanische Abscheidung, Batterien, die Nanowissenschaften und für Solarzellen.<sup>[1]</sup> Die molekulare Struktur und Dynamik der ionischen Flüssigkeit nahe der Grenzfläche zur Elektrode beeinflussen signifikant die zugrundeliegenden elektrochemischen Reaktionen, z. B. elektrochemische Abscheidungsprozesse, und spielen somit eine wesentliche Rolle im Verhalten dieser Systeme.<sup>[2]</sup> Um diese Struktur-Reaktivitäts-Beziehung an der Metall/RTIL-Phasengrenze genauer zu verstehen, werden detaillierte Daten zur Grenzflächenstruktur und -dynamik auf molekularer Skala benötigt, welches ein derzeit sehr aktives Forschungsgebiet ist.<sup>[2d,3]</sup> Aktuelle experimentelle<sup>[4]</sup> und

theoretische Studien<sup>[3c,5]</sup> legen eine Multilagenanordnung nahe, die fundamentale Unterschiede zu den elektrochemischen Doppelschichten in wässrigen und organischen Elektrolytlösungen aufweist.

Experimentelle Ergebnisse zur RTIL-Grenzflächenstruktur wurden durch In-situ-Rastertunnel(STM)- und In-situ-Rasterkraftmikroskopie (AFM),<sup>[4a-d,f,6]</sup> Ex-situ-STM im Ultrahochvakuum (UHV),<sup>[7]</sup> Schwingungsspektroskopie<sup>[8]</sup> sowie Röntgen- und Neutronenbeugung<sup>[9]</sup> erhalten. Die molekulare Anordnung der adsorbierten Ionen an der Elektrodenoberfläche konnte jedoch nur in wenigen Fällen geklärt werden.<sup>[6b,10]</sup> Noch weniger ist über die strukturelle Dynamik in diesen Adsichten bekannt. Messungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie weisen auf parallele kapazitive Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen hin;<sup>[2b,3d,e]</sup> direkte Daten zur Adsichtdynamik auf molekularer Skala fehlen jedoch noch weitgehend. Die von unserer Gruppe entwickelte In-situ-Video-STM-Methode erlaubte in früheren Arbeiten, die dynamischen Prozesse in ionischen und molekularen Adsichten an Metallelektroden in wässrigen Elektrolytlösungen im Detail zu untersuchen (bis in den Millisekundenbereich hinein).<sup>[11]</sup> Sie wird hier für molekular auflösende Untersuchungen der [BMP][TFSA]/Au(111)-Grenzfläche auf einer Zeitskala von 100 ms eingesetzt, einem gut verstandenen System mit attraktiven Eigenschaften für Anwendungen.<sup>[9c,12]</sup>

In Übereinstimmung mit früheren elektrochemischen Messungen<sup>[2e]</sup> besitzt Au(111) in [BMP][TFSA] einen weiten Doppelschichtbereich (Abbildung 1), der sich über einen Potentialbereich von −3.2 bis 2.3 V bezüglich der Pt-Quasireferenzelektrode erstreckt (experimentelle Prozeduren und zusätzliche elektrochemische Daten finden sich in den Hintergrundinformationen). Wird das Potential ausgehend vom Leerlaufpotential (*ocp*, open circuit potential) in negative Richtung verändert, so beobachtet man im Potentialbereich zwischen −0.35 und −1.7 V zwei kathodische Strommaxima (*C*<sub>1</sub> und *C*<sub>2</sub>), die in früheren Untersuchungen dieser<sup>[4b]</sup> und anderer [BMP]<sup>+</sup>-haltiger RTILs<sup>[2b,3e,4a]</sup> unbekannten Oberflächenprozessen während der [BMP]<sup>+</sup>-Adsorption zugeordnet wurden. Wie wir im Folgenden zeigen werden, sind diese Maxima auf Änderungen in der molekularen Anordnung von adsorbiertem [BMP]<sup>+</sup> in der innersten Schicht auf der Au-Elektrodenoberfläche zurückzuführen (schematisch oberhalb des Voltammogramms in Abbildung 1 gezeigt).

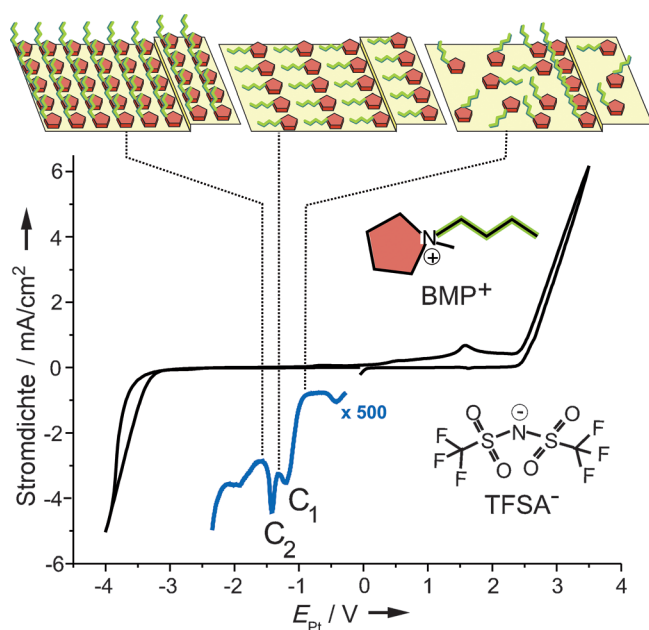
Hochauflösende In-situ-Video-STM-Untersuchungen ermöglichen die direkte Beobachtung der molekularen Anordnung und Dynamik an der [BMP][TFSA]/Au(111)-Grenzfläche (siehe Hintergrundinformationen für Details zu den Video-STM-Messungen, der Datenanalyse und deren

[\*] Dr. R. Wen, B. Rahn, Prof. Dr. O. M. Magnussen  
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)  
E-Mail: magnussen@physik.uni-kiel.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (MA1618/15). R.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

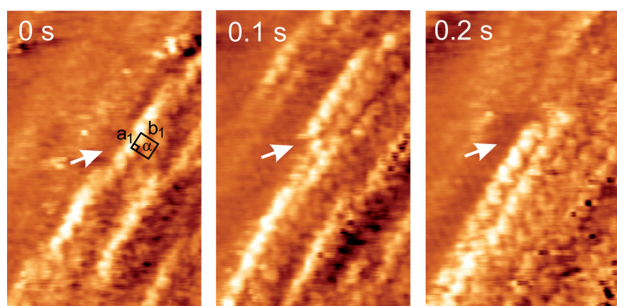


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501715> zu finden.



**Abbildung 1.** Zyklovoltammogramm von Au(111) in [BMP][TFSA] (Aufnahmerate 10 mV s<sup>-1</sup>). Die oberhalb gezeigten schematischen Modelle verdeutlichen die Oberflächenphasenübergänge bei den Strommaxima C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> (der Übersicht halber sind nur die [BMP]<sup>+</sup>-Kationen gezeigt).

Interpretation). Diese zeigen eine starke Abhängigkeit vom Potential. Stabile Bilder ließen sich nur bei Potentialen  $\leq -1.0$  V erhalten. Bei  $-1.0$  V konnten auf atomar glatten Terrassen keine Strukturen auf molekularer Skala aufgelöst werden. Nahe Au-Stufen wurden jedoch gelegentlich stark fluktuierende Adsichtstrukturen mit einer lokal geordneten Anordnung beobachtet (Abbildung 2). Diese geordneten

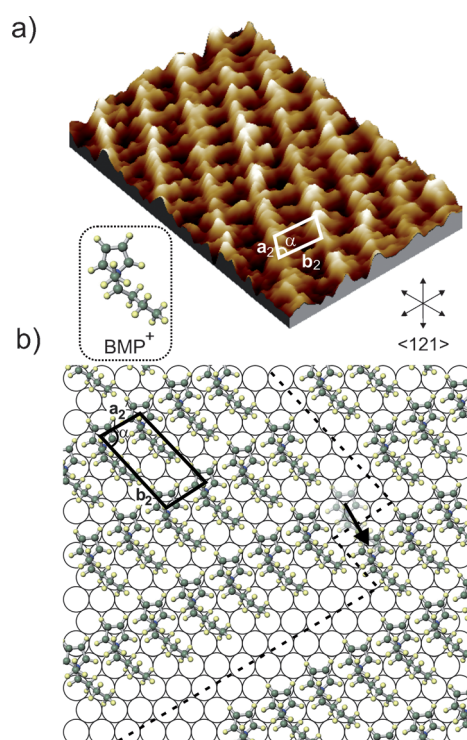


**Abbildung 2.** Nachfolgende Bilder (3.8 nm × 6.1 nm) einer In-situ-Video-STM-Sequenz von Au(111) in [BMP][TFSA] bei  $-1.0$  V.

Bereiche bestehen aus je ein bis drei molekularen Reihen, in denen eine rechteckige Adsichtstruktur mit Gitterabständen von  $a_1 = 0.47 \pm 0.05$  und  $b_1 = 0.49 \pm 0.05$  nm sichtbar ist (Abbildung 2). Wie im Folgenden ausführlicher begründet werden wird, assoziieren wir die einzelnen Maxima in dieser Adsichtstruktur mit dem heterocyclischen Ring des [BMP]<sup>+</sup>-Kations. Da die Größe der Elementarzelle für eine vollständig planare Adsorptionsgeometrie von [BMP]<sup>+</sup> zu klein ist, schlagen wir vor, dass in dieser Struktur nur der Ring des [BMP]<sup>+</sup>-Kations direkt auf der Oberfläche adsorbiert ist.

Die Molekülreihen entlang jeder Stufe ändern sich signifikant auf der 100-ms-Zeitskala und konnten in den Video-STM-Experimenten normalerweise nur für Zeiten von weniger als 1 s beobachtet werden. Wir schreiben diese Gleichgewichtsfluktuationen der Anlagerung bzw. Ablösung von Molekülen auf der unteren Au-Terrasse an der Stufenkante bzw. an bereits angelagerten Molekülreihen zu.

Eine Absenkung des Potentials auf  $-1.4$  V, d.h. in den Potentialbereich zwischen den kathodischen Strommaxima C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>, führt zu merklichen Änderungen in der molekularen Adsorbatschicht. Nun können auf atomar glatten Terrassen des Au-Substrats ausgedehnte Domänen einer zweidimensional geordneten Struktur beobachtet werden (Abbildung 3a). Die Elementarzelle dieser Struktur weist Abstände



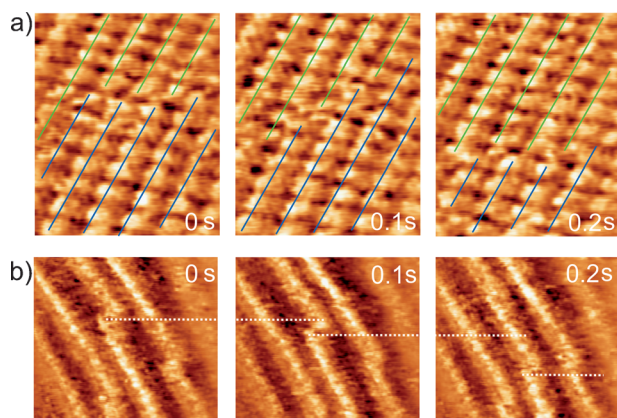
**Abbildung 3.** a) Hochauflösendes STM-Bild (5.4 nm × 7.5 nm) der [BMP]<sup>+</sup>-Adsicht auf Au(111) bei  $-1.4$  V und b) vorgeschlagenes Strukturmodell, das zwei Translationsdomänen der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ -[BMP]<sup>+</sup>-Adsicht zeigt, die durch eine Domänengrenze getrennt werden (durch gestrichelte Linie angedeutet).

von  $a_2 = 0.51 \pm 0.05$  und  $b_2 = 1.01 \pm 0.05$  nm mit einem Winkel von  $78 \pm 2^\circ$  auf, welches gut mit der Größe des [BMP]<sup>+</sup>-Kations übereinstimmt und einer Fläche von  $0.52$  nm<sup>2</sup> pro Molekül bzw. einer Bedeckung von  $1.9$  nm<sup>-2</sup> entspricht. Die dichter gepackten Molekülreihen entlang der „ $a_2$ -Richtung“ verlaufen parallel zur  $\langle 121 \rangle$ -Richtung des Au(111)-Gitters. Diese Strukturparameter stimmen gut mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ -Überstruktur der Adsicht überein, die durch [BMP]<sup>+</sup>-Adsorption in einer planaren Anordnung gebildet wird (Abbildung 3b). Das Hauptmaximum in jeder Elementarzelle wird dem heterocyclischen Ring von [BMP]<sup>+</sup> zugeordnet, die schwächer ausgeprägte kettenartige Struktur entlang der „ $b_2$ -Richtung“ der Alkylkette. Ähnlich deutliche



Maxima wurden von Uhl et al. in einer UHV-STM-Studie von koadsorbierten  $[\text{BMP}]^+$ -Kationen und  $[\text{TFSA}]^-$ -Anionen bei 100 K beobachtet und ebenfalls dem heterocyclischen Ring von  $[\text{BMP}]^+$ -Kationen in planarer Adsorptionsgeometrie zugeschrieben.<sup>[7b,13]</sup> Diese molekulare Anordnung ist auch in Übereinstimmung mit früheren Kraft-Abstands-Messungen mittels AFM, in denen aus der Höhe der innersten Schicht auf eine planare  $[\text{BMP}]^+$ -Adsorption geschlossen wurde.<sup>[2b,4a,b]</sup>

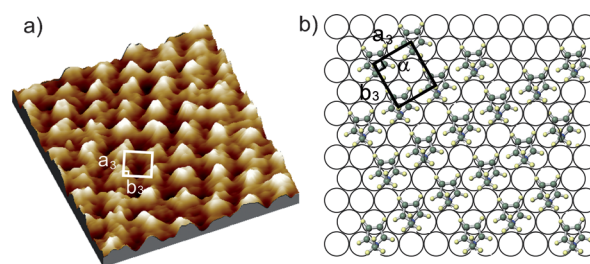
Obwohl die Adschichtstruktur bei  $-1.4$  V stabiler als bei  $-1.0$  V ist, können auch hier schnelle dynamische Fluktuationen an Domänengrenzen und Defekten in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ - $[\text{BMP}]^+$ -Adschicht beobachtet werden. Dies illustrieren zwei Bildsequenzen aus STM-Videos (verfügbar in den Hintergrundinformationen), die in Bereichen mit Grenzen zwischen Translationsdomänen aufgenommen wurden, die vornehmlich entlang der  $b_2$ - (Abbildung 4a) bzw. der  $a_2$ -



**Abbildung 4.** Nachfolgende Bilder von In-situ-Video-STM-Sequenzen bei  $-1.4$  V, die im Bereich von Domänengrenzen entlang der a)  $b_2$ -Richtung ( $4.5 \text{ nm} \times 6.6 \text{ nm}$ ) und b)  $a_2$ -Richtung ( $6 \text{ nm} \times 5.4 \text{ nm}$ ) aufgenommen wurden. Die Linien in (a) illustrieren den lateralen Versatz der Molekülreihen in der oberen (grün) relativ zur denen der unteren (blau) Domäne; die gestrichelten Linien in (b) markieren die Bewegung der Reihen in der Bildmitte.

Richtung (Abbildung 4b) verliefen. In beiden Fällen sind die Molekülreihen in  $a_2$ -Richtung an der Domänengrenze um  $\approx b_2/2$  zueinander verschoben, wogegen entlang der  $b_2$ -Richtung keine signifikante Verschiebung zwischen den  $[\text{BMP}]^+$ -Adsorbaten der zwei Domänen auftritt. Dies impliziert eine Domänenstruktur wie sie schematisch im Modell in Abbildung 3b gezeigt ist. Domänengrenzen parallel zu den dichtgepackten Molekülreihen entlang  $a_2$  verlaufen viel geradliniger und sind deutlich weniger mobil als diejenigen entlang  $b_2$ . Zeitliche Änderungen scheinen ausschließlich an den Enden der in  $a_2$ -Richtung orientierten Reihen zu erfolgen, deren Position sich zwischen nachfolgenden Bildern um einige Gitterkonstanten ändert. Diese dynamischen Gleichgewichtsprozesse bei konstantem Potential können durch den Transfer von  $[\text{BMP}]^+$ -Kationen über die Domänengrenze hinweg mittels einer Verschiebung in  $b_2$ -Richtung erklärt werden (durch den Pfeil in Abbildung 3b angedeutet).

Nach einer weiteren Potentialänderung auf  $-1.6$  V erfolgt ein Übergang zu einer weiteren gut geordneten molekularen



**Abbildung 5.** a) Hochauflösendes STM-Bild ( $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ ) der  $[\text{BMP}]^+$ -Adschicht auf Au(111) bei  $-1.6$  V und b) vorgeschlagenes Strukturmodell (nur der heterocyclische Ring der  $[\text{BMP}]^+$ -Kationen ist gezeigt).

Anordnung von  $[\text{BMP}]^+$  auf der Au(111)-Elektrode (Abbildung 5a). Diese kann durch eine rechteckige Elementarzelle mit Gitterabständen  $a_3 = 0.50 \pm 0.05$  und  $b_3 = 0.55 \pm 0.05 \text{ nm}$  beschrieben werden. Dies entspricht einem Platzbedarf von  $0.275 \text{ nm}^2$  pro Molekül bzw. einer Oberflächendichte von  $3.6 \text{ nm}^{-2}$ , d. h. einer Bedeckungszunahme von 90 % relativ zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ -Struktur. Die Strukturparameter der Adschicht bei  $-1.6$  V befinden sich in guter Übereinstimmung mit einer  $(\sqrt{3} \times 2)$ -Überstruktur (schematisch gezeigt in Abbildung 5b). Aufgrund der hohen Packungsdichte kann  $[\text{BMP}]^+$  in dieser Struktur nicht vollständig planar adsorbiert sein. Die Größe der Elementarzelle stimmt jedoch gut mit der des heterocyclischen Rings überein.

Wir schlagen daher vor, dass bei diesen negativen Potentialen nur der positiv geladene Ring auf der Oberfläche adsorbiert ist, wogegen die Alkylketten aufrecht orientiert sind. Dynamische Fluktuationen der Art, wie sie bei  $-1.4$  V gefunden wurden, konnten im Potentialbereich der  $(\sqrt{3} \times 2)$ -Adschicht nicht beobachtet werden, was nahelegt, dass die laterale Beweglichkeit in dieser dichtgepackten Struktur weiter verringert ist.

Unsere Video-STM-Beobachtungen stimmen gut mit aktuellen Ergebnissen aus Simulationsrechnungen und experimentellen Untersuchungen mit anderen Methoden überein. Nach diesen früheren Arbeiten sind auf der neutralen Elektrode zwar sowohl Anionen als auch Kationen in der innersten Schicht vorhanden, die organischen Kationen herrschen jedoch bereits in diesem Potentialbereich vor.<sup>[4a,5b]</sup> Eine solche Grenzflächenstruktur liegt voraussichtlich bei Potentialen positiv des Strommaximums  $C_1$  vor. Die bei  $-1.0$  V beobachteten geordneten Molekülreihen nahe den Au-Stufen legen eine stärkere Adsorption der  $[\text{BMP}]^+$ -Kationen an diesen Oberflächendefekten nahe. Dies mag durch chemische wie auch elektrostatische Wechselwirkungen verursacht sein: Ersteres würde man aufgrund der (im Vergleich zur dichtgepackten Au(111)-Oberfläche) offeneren atomaren Struktur an den Stufen erwarten, letzteres aufgrund des elektrischen Dipolmoments von Stufen auf Metalloberflächen, welches zu einer erhöhten Anziehung der Ionen führen sollte. Da die Orientierung dieses Dipolmoments zu einer Erhöhung der Elektronendichte an der Unterkante der Stufen führt, sollte die Adsorption der Kationen bevorzugt auf der unteren Terrasse erfolgen, welches die STM-Beobachtungen in der Tat nahelegen. Interessanterweise ist die Wechselwirkung hinreichend stark, um temporär bis zu 3 Molekülreihen an der

Stufe zu stabilisieren. Die dichte Packung in diesen Reihen deutet dabei auf eine Anordnung hin, bei der der heterocyclische Ring planar oder verkippt auf dem Au-Substrat adsorbiert und die Alkylkette von der Oberfläche weg zeigt. Wie die schnelle Anlagerung und Ablösung von Molekülen an diesen Reihen belegt, ist die Oberflächenmobilität in der Adsorbatschicht bei diesem Potential hoch – im inneren Bereich der Au-Terrassen offensichtlich zu hoch für direkte Video-STM-Beobachtungen der Moleküle.

Die Bildung einer geordneten  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ -[BMP]<sup>+</sup>-Adschicht, in der die Moleküle vollständig planar adsorbiert sind, ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem gegenwärtigen Kenntnisstand zur Grenzflächenstruktur von ionischen Flüssigkeiten an Elektroden. Über potentialinduzierte Übergänge in der Adschicht auf der Elektrodenoberfläche wurde bereits in Studien anderer RTILs mit ähnlichen Kationen berichtet. Untersuchungen mittels oberflächenverstärkter Raman-Streuung<sup>[8]</sup> und Summenfrequenzspektroskopie<sup>[3a,14]</sup> in 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ([BMI][PF<sub>6</sub>]) fanden mit abnehmendem Potential Änderungen von einer endständigen zu einer parallelen Orientierung des Imidazolrings. Ein solcher Wechsel zu planarer Kationenadsorption bei negativen Potentialen kann durch die dadurch verbesserte Abschirmung der Ladung erklärt werden, da in dieser Geometrie der Abstand zwischen der auf dem heterocyclischen Ring befindlichen kationischen Ladung und der Gegenladung auf der Metalloberfläche minimiert wird. Gleichmaßen kann auch der Übergang zu einer zweiten Struktur mit noch höherer [BMP]<sup>+</sup>-Oberflächendichte bei Potentialen negativ von Strommaximum C<sub>2</sub> auf elektrostatische Effekte zurückgeführt werden. Speziell ermöglicht dieser Übergang eine weitere Erhöhung der Kationendichte bei diesen noch höheren negativen Ladungsdichten auf der Au-Elektrode. Ein solches Verhalten befindet sich in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Molekuldynamiksimulationen, in denen bei geringen Ladungsdichten eine vornehmlich parallele Orientierung der Kationen in der ersten Schicht der ionischen Flüssigkeit beobachtet wurde, wogegen bei hohen Ladungsdichten aufgrund der erhöhten Packungsdichte der Ionen eine Tendenz zur senkrechten Anordnung der Kationen sichtbar wurde.<sup>[5b]</sup>

Die laterale Struktur der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ -Adschicht weist auf eine streifenartige Anordnung der [BMP]<sup>+</sup>-Moleküle hin, in der dichtgepackte Reihen der heterocyclischen Ringe und Reihen der Alkylketten dieser Moleküle alternieren. Eine ähnliche Struktur wurde bereits früher für [BMI] beobachtet, wobei allerdings eine Anordnung in Doppelreihen auftrat, in der die Alkylketten je zweier benachbarten Molekülreihen einander zugewandt waren.<sup>[10a]</sup> Solche Strukturen können als eine nanoskalige Separation in polare und unpolare Bereiche auf der Au-Oberfläche interpretiert werden. Im Volumen von RTILs ist eine derartige Separation – allerdings ohne langreichweitige Ordnung – aus verschiedenen experimentellen und theoretischen Studien gut bekannt (für eine detaillierte Übersicht siehe Lit. [15]). Auf Metalloberflächen können epitaktische Effekte eine solche Separation unterstützen, z. B. eine Präferenz der Moleküle für spezielle Adsorptionsplätze auf dem Au(111)-Gitter. In der dichter gepackten  $(\sqrt{3} \times 2)$ -Struktur ist die Oberfläche vollständig durch die

polaren Ringe bedeckt, und die unpolaren Ketten müssen in die darüber liegenden Schichten ausweichen. Innerhalb eines solchen Modells entspricht der Übergang  $(\sqrt{3} \times \sqrt{13}) \rightarrow (\sqrt{3} \times 2)$  einem Wechsel von einer lateralen zu einer vertikalen nanoskaligen Separation polarer und unpolarer Bereiche. Die Dichte einer  $(\sqrt{3} \times 2)$ -Schicht ausgestreckter Alkylketten wäre hinreichend niedrig, um zusätzliche [TFSA]<sup>−</sup>-Anionen in dieser zweiten Schicht zuzulassen. Dies könnte die auf den ersten Blick unerwartete Beobachtung erklären, dass die [BMP]<sup>+</sup>-Kationen auf dem hexagonalen Au(111)-Substrat eine nahezu quadratische Struktur bilden. Letzteres würde man bei einer einfachen geometrischen Packung der Moleküle nicht erwarten. Frühere Untersuchungen in wässrigen Elektrolyten zeigen jedoch, dass für eine gemischte Doppelschicht adsorbierter Kationen und Anionen gleicher Wertigkeit eine quadratische Anordnung zu optimaler lateraler Abschirmung führt und daher energetisch bevorzugt ist.<sup>[16]</sup> Im Rahmen moderner Theorien der Grenzfläche zwischen RTILs und Elektroden<sup>[5b]</sup> kann man eine solche laterale Ordnung als Konsequenz eines „overscreenings“ interpretieren, bei dem die Elektrodenladung durch die innerste Schicht im RTIL überkompensiert wird, sodass sich eine Folge abwechselnd geladener Schichten in der Region nahe der Grenzfläche ausbildet.<sup>[17]</sup>

Die schnellen dynamischen Fluktuationen, die in den Video-STM-Messungen beobachtet wurden, sind möglicherweise eine der Ursachen dafür, dass Bilder mit molekularer Auflösung mit konventionellem In-situ-STM bisher selten erhalten werden konnten. Bei Potentialen > −1.0 V scheint die Oberflächenmobilität der adsorbierten [BMP]<sup>+</sup>-Kationen selbst für eine Video-STM-Abbildung zu hoch zu sein. Dies stimmt mit dem flüssigkeitsähnlichen Verhalten überein, das in UHV-STM-Studien von [BMP][TFSA] auf Au(111) bei Raumtemperatur gefunden wurde.<sup>[7b,13]</sup> Die Abnahme der Adschichtmobilität zu negativeren Potentialen hin spiegelt wahrscheinlich die höhere Packungsdichte und stärkere Anziehung der Kationen zur Oberfläche wider. Dies sollte zu geringerem Austausch dieser Spezies mit dem Volumen der ionischen Flüssigkeit sowie zu einer höheren Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion führen. Auch in Gegenwart dynamischer Fluktuationen zeigen die Moleküle eine ausgeprägte Tendenz zur Erhaltung von Konfigurationen, in denen Ring und Alkylkette zu denen benachbarter [BMP]<sup>+</sup> ausgerichtet sind (siehe Abbildung 3b, Pfeil). Dies kann wiederum mit der Tendenz zur Separation in nanoskalige polare und unpolare Bereiche auf der Oberfläche erklärt werden, welches anscheinend ein wichtiges strukturelles Motiv der Adschicht bei diesen mittleren Oberflächenladungsdichten darstellt.

Zusammenfassend bestätigen unsere Video-STM-Beobachtungen aktuelle Modelle der RTIL/Metall-Grenzflächenstruktur und liefern detaillierte Einsichten in deren potentialabhängige Struktur sowie ihr dynamisches Verhalten. Die laterale Anordnung der Moleküle in der ionischen Flüssigkeit nahe der Elektrodenoberfläche wird offensichtlich durch das subtile Wechselspiel von Ladungsabschirmung, Segregation in polare und unpolare Bereiche und epitaktische Effekte bestimmt, welches zu ausgeprägten strukturellen Übergängen an den Potentialen der Strommaxima C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> im Voltam-

mogramm führt. Ähnliche Übergänge in Struktur und Dynamik lassen sich auch für verwandte RTIL-Systeme erwarten. Detaillierte mikroskopische Daten zu diesen Phänomenen, wie sie hier für [BMP]<sup>+</sup> erhalten wurden, werden von wesentlicher Bedeutung sein, um die elektrochemische Reaktivität an der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Elektroden auf molekularer Skala zu verstehen.

**Stichwörter:** Elektrochemie · Gold · In-situ-Video-STM · Ionische Flüssigkeiten · Oberflächendynamik

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6062–6066  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6160–6164

- [1] a) D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165–1173; b) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; c) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Gratzel, *Chem. Commun.* **2002**, 2972–2973; d) F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101–2116; e) S. F. L. Mertens, C. Vollmer, A. Held, M. H. Aguirre, M. Walter, C. Janiak, T. Wandlowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9735–9738; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9909–9912.
- [2] a) M. Mezger, H. Schroder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schoder, V. Honkimaki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch, *Science* **2008**, *322*, 424–428; b) R. Atkin, N. Borisenko, M. Drueschler, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 44–54; c) Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, J.-W. Yan, B.-W. Mao, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2764–2778; d) M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2978–3036; e) F. Endres, O. Hoeffft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1724–1732.
- [3] a) S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 421–431; b) F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes, R. Atkin, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 221–233; c) V. Ivaništšev, M. V. Fedorov, R. M. Lynden-Bell, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5841–5847; d) B. Roling, M. Drueschler, B. Huber, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 303–311; e) M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5090–5099.
- [4] a) R. Atkin, N. Borisenko, M. Drueschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6849–6857; b) R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13266–13272; c) T. Carstens, R. Hayes, S. Z. El Abedin, B. Corr, G. B. Webber, N. Borisenko, R. Atkin, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 48–59; d) R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, R. Atkin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6855–6863; e) K. C. Jha, H. Liu, M. R. Bockstaller, H. Heinz, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25969–25981; f) Y.-X. Zhong, J.-W. Yan, M.-G. Li, X. Zhang, D.-W. He, B.-W. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14682–14685.
- [5] a) M. V. Fedorov, R. M. Lynden-Bell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2552–2556; b) R. M. Lynden-Bell, A. I. Frolov, M. V. Fedorov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2693–2701; c) C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, M. Salanne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15781–15792.
- [6] a) X. Zhang, Y.-X. Zhong, J.-W. Yan, Y.-Z. Su, M. Zhang, B.-W. Mao, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 582–584; b) T. Carstens, R. Gustus, O. Hoeffft, N. Borisenko, F. Endres, H. Li, R. J. Wood, A. J. Page, R. Atkin, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10833–10843.
- [7] a) F. Buchner, K. Forster-Tonigold, B. Uhl, D. Alwast, N. Wagner, H. Farkhondeh, A. Gross, R. J. Behm, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7773–7784; b) B. Uhl, F. Buchner, D. Alwast, N. Wagner, R. J. Behm, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 903–918; c) B. Uhl, F. Buchner, S. Gabler, M. Bozorgchenani, R. J. Behm, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8601–8604; d) T. Waldmann, H.-H. Huang, H. E. Hoster, O. Hoeffft, F. Endres, R. J. Behm, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2565–2567.
- [8] V. O. Santos, Jr., M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20379–20385.
- [9] a) A. J. Carmichael, C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 795–800; b) E. Sloutskin, E. Solutskin, B. M. Ocko, L. Tamam, L. Taman, I. Kuzmenko, T. Gog, M. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7796–7804; c) Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, V. Lockett, B. Akgun, W. A. Hamilton, A. R. J. Nelson, *Langmuir* **2012**, *28*, 7374–7381.
- [10] a) Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, J.-W. Yan, Z.-B. Chen, B.-W. Mao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5148–5151; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5250–5253; b) G.-B. Pan, W. Freyland, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 96–100; c) M. Gnahn, C. Berger, M. Arkhipova, H. Kunkel, T. Pajkossy, G. Maas, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10647–10652; d) M. Gnahn, C. Mueller, R. Repanski, T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11627–11633; e) M. Gnahn, T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6212–6217.
- [11] a) O. M. Magnussen, W. Polewska, L. Zitzler, R. J. Behm, *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 43–52; b) O. M. Magnussen, L. Zitzler, B. Gleich, M. R. Vogt, R. J. Behm, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3725–3733; c) T. Tansel, O. M. Magnussen, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 026101; d) A. Taranovskyy, T. Tansel, O. M. Magnussen, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 106101; e) Y.-C. Yang, A. Taranovskyy, O. M. Magnussen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1966–1969; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2003–2007.
- [12] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4164–4170.
- [13] B. Uhl, T. Cremer, M. Roos, F. Maier, H.-P. Steinrueck, J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17295–17302.
- [14] S. Rivera-Rubero, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15133–15140.
- [15] X. Paredes, J. Fernandez, A. A. H. Padua, P. Malfreyt, F. Malberg, B. Kirchner, A. S. Pensado, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 731–742.
- [16] a) X. P. Gao, G. J. Edens, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8074–8085; b) J. X. Wang, G. M. Watson, B. M. Ocko, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6672–6677.
- [17] A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5545–5557.

Eingegangen am 23. Februar 2015  
Online veröffentlicht am 27. April 2015