

Diplomarbeit

Spektroskopische Untersuchungen an dünnen Filmen Ionischer Flüssigkeiten

Bearbeiter: Marcel Marschewski
Zeitraum: Jul. 2011 bis Sep. 2011
Methodik: MIES, UPS(HeI)
Betreuer: Prof. W. Maus-Friedrichs, Dr. rer. nat. Oliver Höfft



Motivation:

Vor kurzem fanden Endres et al. heraus, dass die IL's sogenannte 'solvation layer' (SL) auf Elektrodenoberflächen ausbilden können. Es stellte sich heraus, dass die SL die Grenzflächenelektrochemie beeinflussen können. Ziel dieser Arbeit ist es nun die Orientierung der Ionenpaare und deren Strukturierung beim Übergang zur Multilage zu beschreiben und zu verstehen. Dazu wurden spektroskopische Untersuchungen mittels MIES und UPS(HeI) an, auf zwei verschiedene Substrate, aufgedampfte Ionische Flüssigkeiten durchgeführt.

MIES / UPS(HeI) Messungen an Ionischen Flüssigkeiten

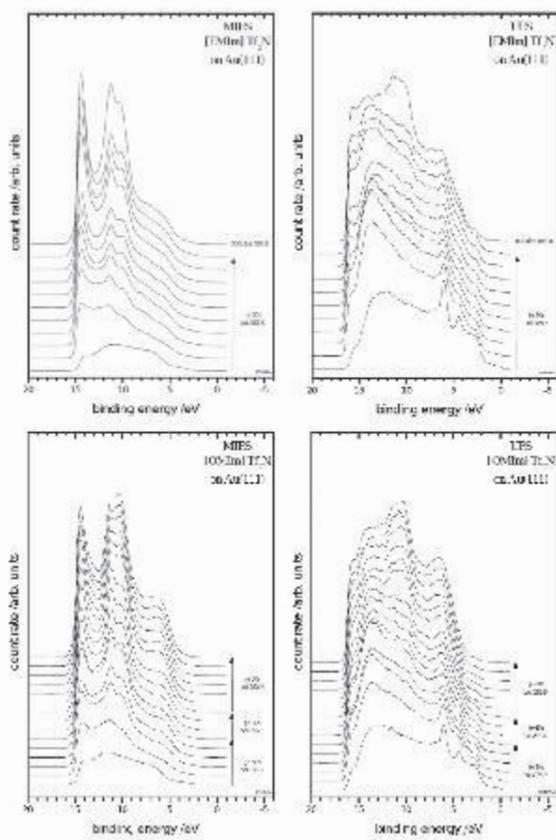


Fig. MIES/UPS(HeI) von IL auf Au(111)

Fig. 1: Die oberen beiden Spektren (MIES, UPS(HeI)) zeigen eine Aufdampfmessung von [EMIm]Tf₂N auf Au(111). Bei den unteren beiden Spektren handelt es sich um die gleiche Messung nur unter Verwendung von [OMIm]Tf₂N. Deutlich zu erkennen ist, dass sich das Peakverhältnis im Bereich von 12 eV Bindungsenergie ab einem gewissen Bedeckungsgrad ändert.

Fig. 2: Hier beschreiben die beiden oberen Spektren wieder die Messung mit [EMIm]Tf₂N, wobei die Unteren selbige mit [OMIm]Tf₂N zeigen. Bei dieser Messung wurde HOPG als Substrat gewählt. Zu sehen ist, dass sich das Verhältnis der Strukturen im Bereich von 12 eV Bindungsenergie, im Fall von [OMIm]Tf₂N, auch nach längerer Verdampfungszeit nicht ändert. Es führen somit unterschiedliche Substrate auch zu unterschiedlichen Wachstumsverhalten. Das [EMIm]Tf₂N zeigt ein solches Verhalten nicht.

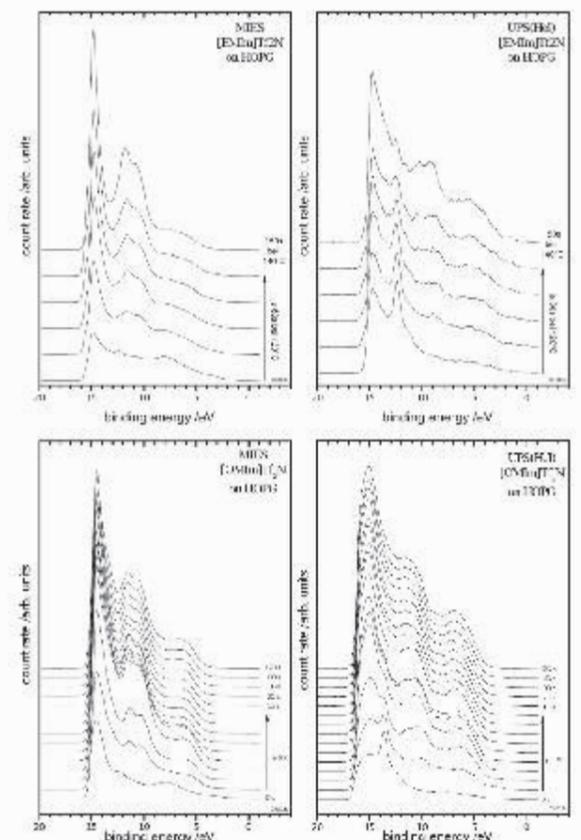


Fig. MIES/UPS(HeI) von IL auf HOPG

Interpretation der Spektren

Die Doppelstruktur im Bereich von 12 eV Bindungsenergie lässt sich jeweils den F2p Orbitalen zuordnen. Im Fall des [OMIm]Tf₂N zeigt sich bei zunehmender Schichtdicke eine Verhältnisänderung dieser Struktur. Diese ist damit zu erklären, dass sich, unter Verwendung von Au(111), die Ketten des Imidazolium Ringes beginnen aufzurichten um Platz für weitere Ionenpaare auf der Oberfläche zu schaffen. Vergleicht man die hier aufgenommenen Spektren mit der DOS Rechnung, so wird deutlich, dass die Änderung sowohl auf eine Zunahme der Kettenanteile im Spektrum, als auch auf eine Abnahme des kernnäheren F2p Molekül-orbitalanteiles begründet ist.

Unter Verwendung von HOPG als Substrat lässt sich so eine Änderung nicht beobachten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich hier die Ketten nicht aufrichten, sondern flach auf dem Substrat verbleiben. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte eine stärkere Bindung zwischen Substrat und Ionen, im Fall des HOPG, liefern.

Zusammenfassung/Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Anordnung von langkettigen, auf Imidazolium basierenden, Ionischen Flüssigkeiten Substratabhängig ist. Des Weiteren wurde beobachtet, dass sich unter Verwendung von Au(111) die Alkylketten des [OMIm]Tf₂N, mit zunehmender Bedeckung, aufrichten. Während das Spektrum des [OMIm]Tf₂N im Submonolagenbereich noch dem des [EMIm]Tf₂N gleicht, so ändert sich, unter Verwendung von Au(111), das Verhältnis der Strukturen im Bereich der Mono- bis Multilage. Dort fangen die Alkylketten an sich in Richtung des Vakuums aufzurichten und somit mehr Platz auf dem Substrat für weitere Ionenpaare zu schaffen. Führt man die gleiche Messung auf HOPG durch, so sind diese zuvor erwähnten Änderungen nicht zu beobachten. Hier scheint es, als würde eine höhere Bindungsstärke zwischen Substrat und der Ionischen Flüssigkeit, die Alkylketten daran hindern sich aufzurichten.