

VIP Pseudokapazität Very Important Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216604

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202216604

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202216604

Direkte Visualisierung elektrochemischer pseudo-kapazitiver pH Sprünge an einer Graphenelektrode**

Yongkang Wang⁺, Takakazu Seki⁺, Xuan Liu, Xiaoqing Yu, Chun-Chieh Yu, Katrin F. Domke, Johannes Hunger, Marc T. M. Koper, Yunfei Chen,^{*} Yuki Nagata,^{*} und Mischa Bonn^{*}

Abstract: Molekulare Einblicke in Wasser an Elektrodengrenzflächen sind für die Aufklärung vieler elektrochemischer Phänomene, unter anderem der elektrokatalytischen Wasserspaltung und der kapazitiven Energiespeicherung, von wesentlicher Bedeutung, aber die spektroskopische Untersuchung dieser Grenzflächen bleibt eine Herausforderung. Mit Hilfe der oberflächenspezifischen heterodyn-detektierten Summenfrequenzspektroskopie (HD-SFG) haben wir direkten Zugang zum Grenzflächenwasser in Kontakt mit elektrifiziertem Graphen auf Calciumfluorid (CaF₂). Wir beobachten abrupte Änderungen der HD-SFG-Spektren bei Veränderung des angelegten Potentials. Die Auswertung der Spektren zeigt, dass diese Variationen nicht durch die Aufladung/Entladung von Graphen, sondern durch die Aufladung/Entladung des CaF₂-Substrats in einem pseudokapazitiven Prozess hervorgerufen werden. Überraschenderweise sind die potenzial-abhängigen Spektren nahezu identisch mit den pH-abhängigen Spektren, was zeigt, dass das pseudokapazitive Verhalten mit einer erheblichen lokalen pH-Änderung verbunden ist, die durch Wasserdissoziation verursacht wird. Unsere Arbeit veranschaulicht so zum ersten Mal die molekularen Details der Pseudokapazität an der Grenzfläche zwischen Elektrode und wässrigem Elektrolyten.

Wasser an einer potenziostatisch kontrollierten Elektrodenoberfläche ist für eine Vielzahl wissenschaftlicher und technologischer Anwendungen von enormer Bedeutung.^[1–5] Die Kenntnis der Struktur und Ausrichtung von Wasser an derartigen Elektrodenoberfläche ist für das mechanistische Verständnis dieser Systeme unabdingbar. So sind beispielsweise die Umorganisation der Wassermoleküle an der Grenzfläche und ihre räumliche Anordnung eng mit der kapazitiven Ladungsspeicherung^[3,6] und mit dem Elektronentransfer an Elektroden/Wasser-Grenzflächen^[2,7–11] verbunden. Diese Phänomene spielen z. B. bei der elektrokatalytischen Wasserspaltung^[2,7,8] und der pseudokapazitiven Energiespeicherung eine tragende Rolle.^[9–11] Dennoch sind molekulare Einblicke in die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolytlösung kaum vorhanden. Die Untersuchung einer solchen Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt birgt zwei inhärente Herausforderungen. Die eine Herausforderung liegt in der Komplexität der Wasser-

moleküle und des lokalen elektrischen Feldes an der Grenzfläche; ^[12] die Wassermoleküle an der Grenzfläche sind heterogen^[13,14] und ihre Antwort auf das elektrische Feld ist vermutlich asymmetrisch.^[15,16] Außerdem ist die Untersuchung der verborgenen Grenzfläche selbst eine Herausforderung, da Signale zur Detektion die Grenzfläche oft nicht erreichen.^[17–19]

Um die erste Herausforderung zu überwinden, ist HD-SFG ideal, da diese Methode drei Vorteile bietet: Grenzflächenspezifität, molekulare Spezifität und Additivität der molekularen Antworten.^[20–22] Ein SFG-Signal stammt ausschließlich von der Grenzfläche, da es aufgrund der Auswahlregeln Beiträge aus dem Volumen ausschließt.^[23,24] Ein SFG-Signal wird verstärkt, wenn die Infrarot (IR)-Frequenz mit einer molekularen Schwingung resonant ist, was molekulare Spezifität bietet. Außerdem ist ein HD-SFG-Signal ($\chi^{(2)}$) additiv und ermöglicht es, einzelne Beiträge zu tren-

[*] Y. Wang,⁺ Y. Chen
School of Mechanical Engineering, Southeast University
211189 Nanjing (China)
E-mail: yunfeichen@seu.edu.cn

Y. Wang,⁺ T. Seki,⁺ X. Yu, C.-C. Yu, K. F. Domke, J. Hunger, Y. Nagata, M. Bonn
Max Planck Institute for Polymer Research
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: nagata@mpip-mainz.mpg.de
bonn@mpip-mainz.mpg.de

X. Liu, M. T. M. Koper
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University
Einsteinweg 55, 2333CC Leiden (Niederlande)

K. F. Domke
University Duisburg-Essen, Faculty of Chemistry
Universitätsstraße 5, 45141 Essen (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Eine frühere Version dieses Manuskripts ist auf einem Preprint-Server hinterlegt worden (<https://doi.org/10.48550/arXiv.2210.02532>).

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

nen. Die Trennung verschiedener Beiträge erlaubt es daher auch die Oberflächenladung zu berechnen.^[25,26]

Die zweite Schwierigkeit kann durch die Verwendung von Graphen als Elektrodenmaterial überwunden werden; Graphen, ein metallähnliches Material mit atomarer Dicke, kann als Elektrode dienen und ist gleichzeitig für IR-Licht durchlässig.^[16,27–30] Die Kombination von SFG mit einer Graphen-Elektrode ermöglicht es uns daher molekulare Einblicke in die Konformation an der elektrifizierten Grenzflächen zu erhalten.^[16]

In diesem Beitrag zeigen wir HD-SFG-Messungen an der, an CaF_2 anliegenden, elektrifizierten Graphen/Wasser-Grenzfläche. Wir beobachten, dass sich die O-H-Streckungsschwingungsbande von Wasser in den $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektren zwischen -0.63 V und -0.03 V, relativ zur Pd/H_2 -Elektrode, drastisch ändern. Diese Änderungen lassen sich nicht auf die Veränderung der Ladung des Graphens zurückführen, sondern auf die Aufladung/Entladung des CaF_2 -Substrats in einem pseudokapazitiven Prozess, welcher vermutlich durch Wasser zwischen CaF_2 und Graphen verursacht wird. pH-abhängige HD-SFG Messungen legen nahe, dass der pseudokapazitive Prozess in erster Linie aufgrund der Wasserstoffierungsreaktion (HER)-induzierten lokalen pH-Änderung (um ≈ 5 Einheiten, selbst bei einer Stromdichte von $1 \mu\text{A cm}^{-2}$) an der CaF_2 /Graphen-Grenzfläche hervorgerufen wird. Diese Arbeit gewährt molekulare Einblicke in die Dissoziation und Umorganisation von Grenzflächenwasser an einer potenziostatisch kontrollierten Elektrodenoberfläche und zeigt die Auswirkungen pseudokapazitiver Prozesse an der Grenzfläche auf. Unsere Ergebnisse zur Wasserstruktur an der Grenzfläche und zu den molekularen Ursachen des pseudokapazitiven Verhaltens sind für ein breites Spektrum wissenschaftlicher und technologischer Systeme, wie etwa Wasserentsalzung, Biosensorik, Energiespeicherung und Katalyse, von Bedeutung.

Um die Struktur des Grenzflächenwassers an der elektrifizierten Graphenoberfläche zu verstehen, haben wir $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektren im Frequenzbereich der O-H-Streckungsschwingung ($2900\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die verwendete Versuchsgeometrie ist in Abbildung 1A dargestellt (nähere Informationen in den Abschnitten 1–2 der Hintergrundinformationen), und die Daten bei verschiedenen Potenzialen, relativ zur reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE, Pd/H_2), sind in Abbildung 1B dargestellt. Bei $+0.57$ V weist das $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektrum eine negative Bande auf, die sich von 2950 cm^{-1} bis 3550 cm^{-1} erstreckt. Diese negative Bande kann der O-H-Streckungsschwingung der Wassermoleküle, welche Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brückenbindungen) zu anderen Wassermolekülen ausbilden, zugeordnet werden, und das negative Vorzeichen dieser Bande zeigt, dass die H-Brückengebundenen O-H-Gruppen nach unten (in Richtung der Volumenwassers) zeigen.^[15,31] Im Potenzialbereich von $+0.57$ V bis -0.03 V bleibt dieser negative Beitrag zum Spektrum weitestgehend unverändert.

Bei Verringerung des Potentials von -0.03 V auf -0.63 V ändert sich das Vorzeichen der H-Brückengebundenen O-H-Streckungsschwingungsbande von negativ zu positiv, was zeigt, dass sich die Ausrichtung der Wassermoleküle an der Grenzfläche von nach unten zeigend hin zu nach oben

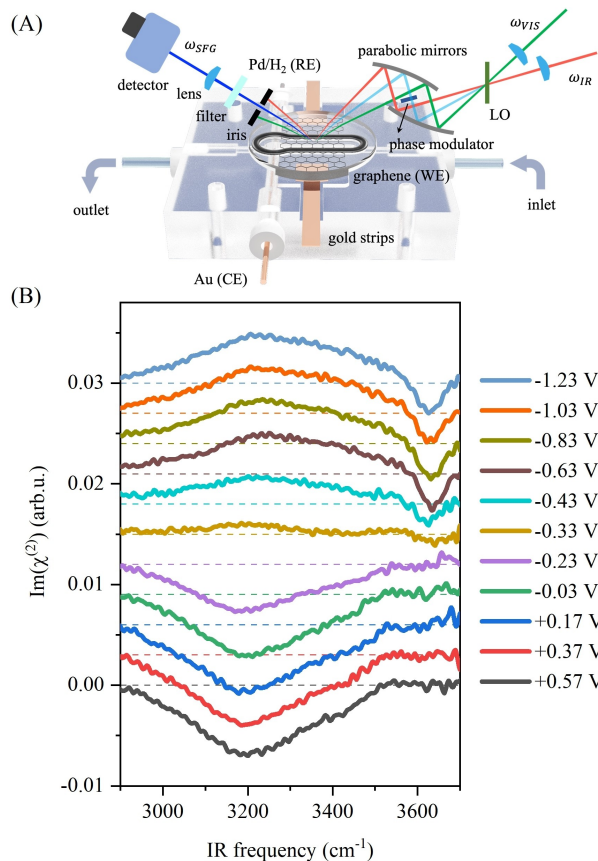


Abbildung 1. HD-SFG Spektren im Frequenzbereich der O-H-Streckungsschwingung an der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche bei verschiedenen elektrochemischen Potenzialen relativ zur Pd/H_2 Elektrode. A) Experimenteller Aufbau für die elektrochemischen in situ HD-SFG-Messungen. Graphen-Monolage, Pd/H_2 -Elektrode und Golddraht werden jeweils als WE, RE bzw. CE bezeichnet. B) Die O-H-Streckungsschwingungsspektren ($\text{Im}(\chi^{(2)})$) der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche bei verschiedenen angelegten Potenzialen. Die wässrige Lösung enthält 1 mM NaClO_4 als Hintergrundelektrolyt. Die Spektren sind versetzt abgebildet und die gestrichelten Linien zeigen die Nulllinien.

zeigend ändert (H-Atom der gebundenen O-H-Gruppen zeigt von der Volumenlösung weg). Im Rahmen dieses Übergangs entsteht außerdem ein negativer O-H-Streckungsschwingungspeak bei 3630 cm^{-1} . Da ein negativer Peak darauf hinweist, dass die O-H-Gruppen nach unten zum Volumenelektrolyt zeigen, lässt sich dieser Peak durch die O-H-Streckungsschwingung der Ca-O-H-Spezies auf der CaF_2 -Oberfläche erklären.^[32,33] Im Potenzialbereich von -0.43 V hin zu -0.63 V verstärken sich die Intensitäten von sowohl der positiven H-Brückengebundenen O-H-Streckungsschwingungsbande als auch des negativen Ca-O-H-Streckungsschwingungspeaks weiter. Im Potenzialbereich von -0.63 V bis -1.23 V sind die $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektren wiederum unempfindlich gegenüber dem angelegten Potenzial. Die Graphen-Proben waren während dieser Messungen elektrochemisch intakt (siehe Abschnitt 3.1 der Hintergrundinformationen). Auch die Verwendung von NaCl , anstelle von NaClO_4 , als Hintergrundelektrolyt lieferte ähnliche elektro-

chemische SFG-Antworten (siehe Hintergrundinformationen, Abschnitt 4).

Um diese potenzialabhängige nichtlineare Änderung der $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektren zu ergründen, haben wir die Netto-Oberflächenladungsdichte (σ_{net}) der an CaF_2 anliegenden Graphen/Wasser-Grenzfläche abgeschätzt. Diese Nettoladung kann aus Differenzspektren, $\Delta\chi^{(2)}$, bei verschiedenen Ionenstärken unter Zuhilfenahme eines Doppelschichtmodells ermittelt werden (siehe Abschnitt 5.1 der Hintergrundinformationen).^[25,26,34] Diese differentiellen $\text{Im}(\Delta\chi^{(2)})$ -Spektren sind in Abbildung 2A gezeigt und die daraus erhaltene Ladungsdichte σ_{net} ist in Abbildung 2B dargestellt.^[25,26] σ_{net} nimmt nichtlinear von $+23 \text{ mCm}^{-2}$ hinzu -14 mCm^{-2} ab, wenn das Potenzial von $+0.57 \text{ V}$ auf -1.23 V reduziert wird. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich die nichtlineare Veränderung von σ_{net} deutlich von der Veränderung der Ladung der Graphenelektrode (σ_{G}) in Abbildung 2C (siehe Abschnitt 5.2 der Hintergrundinformationen) die aus der G-Bande der Ramanspektren in Abbildung 2C erhalten wurde.^[35,36] Unter der Annahme, dass σ_{net} die Summe aus σ_{G} und der Oberflächenladungsdichte des CaF_2 -Substrats (σ_{CaF_2}) ist,

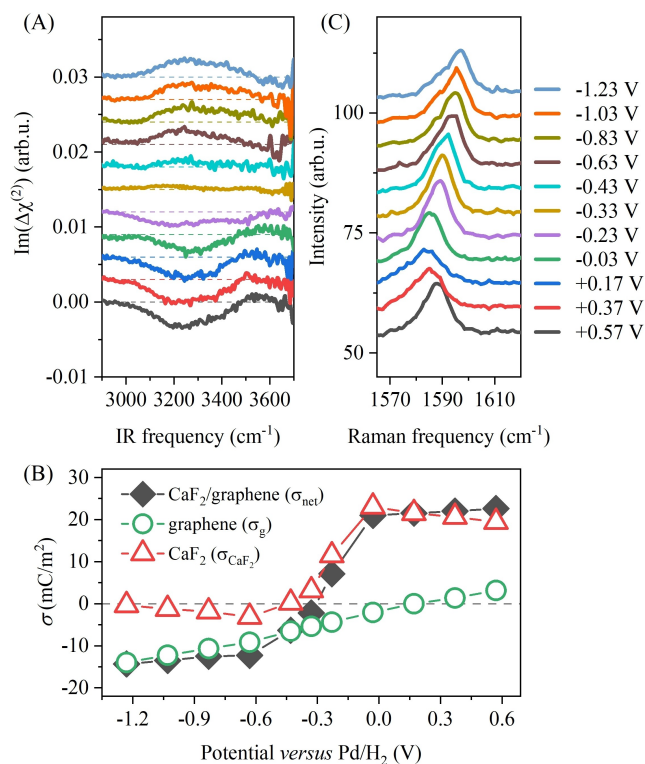
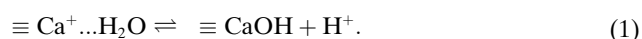


Abbildung 2. Oberflächenladungen der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche. A) Die differentiellen $\text{Im}(\Delta\chi^{(2)})$ -Spektren, das heißt die Differenz zwischen den $\chi^{(2)}$ -Spektren mit 1 mM und 100 mM NaClO_4 Hintergrundelektrolyt (B) Potentialabhängige Netto-Oberflächenladungsdichte der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche (σ_{net} , aus den $\Delta\chi^{(2)}$ -Spektren bestimmt), Ladungsdichte des Graphens (σ_{G} , mit Hilfe der Raman-Spektren bestimmt) und abgeleitete Oberflächenladung des CaF_2 -Substrats (σ_{CaF_2} , bestimmt aus der Differenz beider Ladungsdichten). C) Raman-Spektren von Graphen an CaF_2 bei verschiedenen angelegten Potenzialen. Die Spektren in (A) und (C) sind zur Verdeutlichung versetzt dargestellt. Die gestrichelten Linien in (A) und (B) zeigen die Nulllinien.

kann die potenzialabhängige Veränderung von σ_{CaF_2} in Abbildung 2B berechnet werden. Hierbei ist hervorzuheben, dass sich σ_{CaF_2} , im Gegensatz zu σ_{G} , stark nichtlinear verändert. Die beobachtete Antwort des Wassers auf die veränderte Ladung des Substrats erscheint sehr plausibel, da Graphen für Substrat-Wasser-Wechselwirkungen zumindest teilweise transparent ist (siehe Abschnitt 6 der Hintergrundinformationen).^[37,38]

Die nichtlineare potenzialabhängige Veränderung von σ_{CaF_2} deutet auf einen pseudokapazitiven Prozess an der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche hin. Um weitere Einblicke in die Grenzflächenstruktur zu erhalten, führen wir Cyclovoltammetrie (CV) Experimente durch. Die CV-Kurve in Abbildung 3A zeigt zwei typische Merkmale: der HER-Bereich (Potenzial kleiner -0.23 V , $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$, für Details siehe Abschnitt 7 der Hintergrundinformationen)^[39,40] und der Doppelschicht-Bereich (Potenzial über -0.23 V). Im Doppelschichtbereich ist das CaF_2 -Substrat bei neutralem pH-Wert (≈ 5.6) positiv geladen, da der isoelektrische Punkt zwischen pH 9 und 10 liegt.^[41,42] Bei Potenzialen bei denen die HER abläuft erhöhen die erzeugten OH^- -Ionen den pH-Wert der Elektrolytlösung in der Nähe des Graphens,^[43–45] was zur Hydroxylierung der CaF_2 -Oberfläche führt:^[32,33]



wobei \equiv oberflächengebundene Spezies repräsentieren. Das an der $\text{CaF}_2/\text{Graphen}$ -Grenzfläche erzeugte Proton kann leicht durch die Graphen-Monolage dringen, um über (2) in die Volumenlösung zu gelangen,^[46–49] wobei die Ca-O-H-Spezies auf der CaF_2 -Oberfläche verbleibt, da OH^- -Ionen, im Gegensatz zu H^+ , nicht durch das Graphen in die Volumenlösung diffundieren können (experimentelle Belege, dass makroskopischer Defekte im Graphene ausgeschlossen werden können, finden sich in Abschnitt 3.1 der Hintergrundinformationen)^[46,47]



Folglich nimmt σ_{CaF_2} aufgrund der Hydroxylierung des CaF_2 im Potenzialbereich der HER, d.h. der pseudokapazitiven Entladung des CaF_2 , drastisch ab (siehe Abbildung 1D). Abbildung 1B zeigt auch das Auftreten des negativen Ca-O-H-Peaks bei 3630 cm^{-1} im Bereich des HER-Potenzials. Somit belegen unsere SFG-Daten den pseudokapazitiven Prozess an der an CaF_2 anliegenden Graphen/Wasser-Grenzfläche.

Der pseudokapazitive Prozess bei negativen Potenzialen wird durch die lokale Änderung des pH-Werts in der Nähe der Graphenelektrode ausgelöst. In diesem Fall sollte eine Änderung des pH-Werts der Lösung und die Variation des angelegten Potenzials die gleichen Auswirkungen auf das Grenzflächenwasser haben. Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir die $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektren der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche in Kontakt mit Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Diese Daten sind in Abbildung 3B dargestellt. Bei einem pH-Wert des Elektrolyts von <9.5 weisen die Spektren eine negative

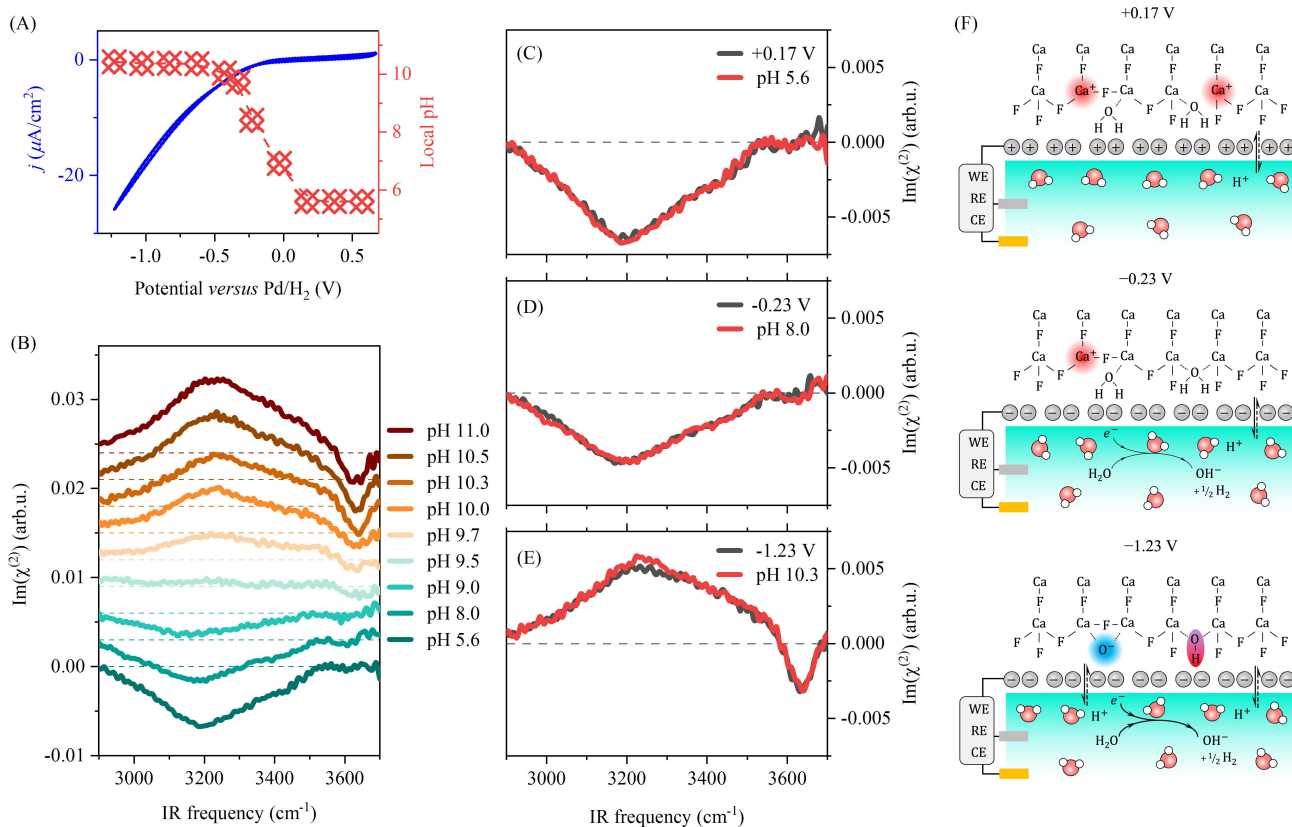


Abbildung 3. Lokale pH-Änderung an der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche. A) Cyclovoltammogramm der Graphenelektrode auf CaF_2 in Kontakt mit einer wässrigen 1 mM NaClO_4 -Lösung, aufgenommen mit einer Scanrate von 50 mVs^{-1} . Die abgeleiteten lokalen pH-Werte bei verschiedenen angelegten Potenzialen sind ebenfalls aufgetragen. B) Die O-H-Streckungsschwingungsspektren, $\text{Im}(\chi^{(2)})$, der an CaF_2 anliegenden Graphen/Wasser-Grenzfläche bei verschiedenen pH Werten der Lösung. Diese Spektren sind zur Veranschaulichung versetzt dargestellt. C), D) und E) Vergleich des Effekts des angelegten Potenzials und des pH-Effekts auf die O-H-Streckungsschwingungsspektren, $\text{Im}(\chi^{(2)})$. F) Schematisches Diagramm der, an CaF_2 anliegenden, Graphen/Wasser-Grenzfläche bei einer Hintergrundelektrolytkonzentration von 1 mM NaClO_4 . Bei $+0.17 \text{ V}$ findet keine elektrochemische Reaktion an der Graphen/Wasser-Grenzfläche statt und das CaF_2 -Substrat ist positiv geladen. Bei -0.23 V setzt die HER ein, und OH^- -Ionen reichern sich an der Graphen/Wasser-Grenzfläche an, wodurch der lokale pH-Wert ansteigt. Durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen werden die positiven Oberflächenladungen des CaF_2 reduziert. Bei negativeren Potenzialen, z. B. -1.23 V , verschieben sich die chemischen Gleichgewichte (1) und (2) an der Grenzfläche nach rechts, was zu einer nahezu neutralen CaF_2 -Oberfläche und der Bildung von Ca-O-H führt.

H-Brückengebundene O-H-Bande auf. Mit steigendem pH-Wert des Elektrolyten wechselt die Bande bei $2950\text{--}3550 \text{ cm}^{-1}$ das Vorzeichen von negativ zu positiv, und es entsteht ein schmaler, negativer Peak bei etwa 3630 cm^{-1} , was mit einem isoelektrischen Punkt zwischen pH 9 und 10 übereinstimmt. Außerdem bestätigt das Auftreten des 3630 cm^{-1} -Peaks bei $\text{pH} > 9.5$, dass dieser hochfrequenten O-H-Peak der O-H-Streckschwingung der Ca-O-H-Gruppen auf der CaF_2 -Oberfläche zugeordnet werden kann.^[32,33]

In den Abbildungen 3C–E vergleichen wir die pH-abhängigen Daten mit den Potenzial-abhängigen Daten direkt. Die Spektren stimmen nicht nur bezüglich ihrer Linienform sehr gut überein, sondern auch die Amplituden sind nahezu identisch. Dieser Vergleich bestätigt, dass das an Graphen angelegte Potenzial eine lokale pH-Änderung hervorruft, die die pseudokapazitive Ladung/Entladung von CaF_2 auslöst und zu einer Veränderung der Organisation des Wassers an der Graphenoberfläche führt.

In Anbetracht der Tatsache, dass geladenes Graphen die molekulare Antwort von Wasser kaum beeinflusst (siehe Abschnitt 6 der Hintergrundinformationen), können wir den lokalen pH-Wert an der elektrifizierten Grenzfläche aus einem Vergleich der pH-abhängigen und der Potenzial-abhängigen $\text{Im}(\chi^{(2)})$ -Spektren abschätzen. Die erhaltene Äquivalenz von angelegtem Potenzial und lokalem pH-Wert, welche wir durch Korrelation der integrierten Peak-Amplituden der H-Brückengebundenen O-H-Bande und des Ca-O-H-Peaks erhalten haben (siehe Abschnitt 8 der Hintergrundinformationen), ist in Abbildung 3A dargestellt. Bei zunehmend negativen Potenzialen (unterhalb von -0.63 V) sättigt der abgeleitete pH-Wert, obwohl man erwarten würde, dass der pH-Wert mit zunehmend negativem Potenzial kontinuierlich ansteigt. Diese beobachtete Sättigung kann vermutlich durch die begrenzte Anzahl von Wassermolekülen, welche bei der chemischen Reaktion (1) benötigt werden (siehe Abschnitt 3.2 der Hintergrundinformationen), zwischen Graphen und CaF_2 erklärt werden. Auf

jeden Fall ist der durch die HER ausgelöste Anstieg des lokalen pH-Werts, welcher durch das negative Potenzial hervorgerufen wird, stimmig. Der Anstieg des lokalen pH-Wertes induziert die Dissoziation der zwischen CaF₂ und Graphen eingeschlossenen Wassermoleküle, was zu einer pseudokapazitiven Ladung/Entladung des CaF₂ führt. Der zugrundeliegende molekulare Prozess ist schematisch in Abbildung 3F dargestellt.

Zusammenfassend haben wir Wasser an der, an CaF₂ anliegenden, elektrifizierten Graphen/Wasser-Grenzfläche mit oberflächenspezifischer Spektroskopie untersucht um molekulare Einblicke in das pseudokapazitive Verhalten und die Anordnung der Wassermoleküle an der Grenzfläche zur elektrifizierten Graphenelektrode zu gewinnen. Es zeigt sich, dass sich die Im($\chi^{(2)}$)-Spektren in nichtlinearer Weise mit dem angelegten Potenzial verändern. Die Potenzial-abhängige Veränderung der SFG-Spektren ähnelt der pH-abhängigen Variation der SFG-Spektren, was zeigt, dass das an Graphen angelegte Potenzial die Dissoziation von Wassermolekülen, die zwischen der Graphenschicht und dem CaF₂-Substrat eingeschlossen sind, auslöst. Dadurch wird der lokale pH-Wert verändert. Diese pH-Änderung führt dann zu einer pseudokapazitiven Aufladung/Entladung des CaF₂-Substrats. Diese Visualisierung der Wasserstruktur an der Grenzfläche und des pseudokapazitiven Verhaltens an der Elektroden-Wasser-Grenzfläche auf molekularer Ebene ist über die hier gewonnenen Ergebnisse hinausgehend für eine Vielzahl wissenschaftlicher und technologischer Systeme, wie Wasserentsalzung, Biosensorik, Energiespeicherung und Katalyse, von Bedeutung.

Hintergrundinformationen

Weitere Einzelheiten zur Probenvorbereitung, zur elektrochemischen Zelle, den Raman- und den HD-SFG-Messungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Weitere Ergebnisse zur Dynamik, Reversibilität, Reproduzierbarkeit und Allgemeingültigkeit des pseudokapazitiven Prozesses sind in den Abschnitten 9–11 zu finden.

Danksagung

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der MaxWater-Initiative. Y.K.W. dankt dem China Scholarship Council für die Unterstützung. Y.K.W. bedankt sich auch für die Unterstützung durch die Scientific Research Foundation of Graduate School of Southeast University (YBPY1946). X.L. und M.T.M.K. wurden im Rahmen des Forschungsprogramms des Materials Innovation Institute (M2i), Projektnummer ENP-PS.IPP.019.002, von Tata Steel Nederland Technology BV, dem niederländischen Forschungsrat (NWO) im Rahmen des ENW PPP Fund for the top sectors und vom niederländischen Wirtschaftsministerium im Rahmen der “PPS-Toeslageregelung” unterstützt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Graphen · Grenzflächenwasser · Pseudokapazität · Summenfrequenzerzeugung

- [1] G. Gonella, E. H. G. Backus, Y. Nagata, D. J. Bonthuis, P. Loche, A. Schlaich, R. R. Netz, A. Kühnle, I. T. McCrum, M. T. M. Koper, M. Wolf, B. Winter, G. Meijer, R. K. Campen, M. Bonn, *Nat. Chem. Rev.* **2021**, *5*, 466–485.
- [2] I. Ledezma-Yanez, W. D. Z. Wallace, P. Sebastián-Pascual, V. Climent, J. M. Feliu, M. T. Koper, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17031.
- [3] J. Chmiola, *Science* **2006**, *313*, 1760–1763.
- [4] P. Srimuk, X. Su, J. Yoon, D. Aurbach, V. Presser, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 517–538.
- [5] M. E. Suss, V. Presser, *Joule* **2018**, *2*, 10–15.
- [6] S. Boyd, K. Ganeshan, W.-Y. Tsai, T. Wu, S. Saeed, D. Jiang, N. Balke, A. C. T. van Duin, V. Augustyn, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1689–1694.
- [7] Y.-H. Wang, S. Zheng, W.-M. Yang, R.-Y. Zhou, Q.-F. He, P. Radjenovic, J.-C. Dong, S. Li, J. Zheng, Z.-L. Yang, G. Attard, F. Pan, Z.-Q. Tian, J.-F. Li, *Nature* **2021**, *600*, 81–85.
- [8] T. Cheng, L. Wang, B. V. Merinov, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7787–7790.
- [9] S. Fleischmann, J. B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6738–6782.
- [10] C. Chen, Y. Wen, X. Hu, X. Ji, M. Yan, L. Mai, P. Hu, B. Shan, Y. Huang, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6929.
- [11] J. B. Mitchell, W. C. Lo, A. Genc, J. LeBeau, V. Augustyn, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3928–3937.
- [12] S. Pezzotti, A. Serva, F. Sebastiani, F. S. Brigiano, D. R. Galimberti, L. Potier, S. Alfarano, G. Schwaab, M. Havenith, M.-P. Gaigeot, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 3827–3836.
- [13] C.-S. Hsieh, M. Okuno, J. Hunger, E. H. G. Backus, Y. Nagata, M. Bonn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8146–8149; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8284–8288.
- [14] Y. Tian, J. Hong, D. Cao, S. You, Y. Song, B. Cheng, Z. Wang, D. Guan, X. Liu, Z. Zhao, X.-Z. Li, L.-M. Xu, J. Guo, J. Chen, E.-G. Wang, Y. Jiang, *Science* **2022**, *377*, 315–319.
- [15] Y. Zhang, H. B. de Aguiar, J. T. Hynes, D. Laage, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 624–631.
- [16] A. Montenegro, C. Dutta, M. Mametkuliev, H. Shi, B. Hou, D. Bhattacharyya, B. Zhao, S. B. Cronin, A. V. Benderskii, *Nature* **2021**, *594*, 62–65.
- [17] A. Ge, K. Inoue, S. Ye, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 170902.
- [18] A. Sayama, S. Nihonyanagi, Y. Ohshima, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 2580–2589.
- [19] A. M. Gardner, K. H. Saeed, A. J. Cowan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 12067–12086.
- [20] F. Tang, T. Ohto, S. Sun, J. R. Rouxel, S. Imoto, E. H. G. Backus, S. Mukamel, M. Bonn, Y. Nagata, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 3633–3667.
- [21] S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi, T. Tahara, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 579–603.
- [22] Y. R. Shen, *Nature* **1989**, *337*, 519–525.

- [23] Y. R. Shen, V. Ostroverkhov, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1140–1154.
- [24] M. Bonn, Y. Nagata, E. H. G. Backus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5560–5576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5652–5669.
- [25] T. Seki, X. Yu, P. Zhang, C.-C. Yu, K. Liu, L. Gunkel, R. Dong, Y. Nagata, X. Feng, M. Bonn, *Chem* **2021**, *7*, 2758–2770.
- [26] Y.-C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, C. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 016101.
- [27] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science* **2008**, *320*, 1308–1308.
- [28] Y. Xu, Y.-B. Ma, F. Gu, S.-S. Yang, C.-S. Tian, arXiv:2207.08149 [physics.chem-ph], **2022**.
- [29] S. Yang, X. Zhao, Y.-H. Lu, E. S. Barnard, P. Yang, A. Baskin, J. W. Lawson, D. Prendergast, M. Salmeron, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 13327–13333.
- [30] L. B. Dreier, Z. Liu, A. Narita, M.-J. van Zadel, K. Müllen, K.-J. Tielrooij, E. H. G. Backus, M. Bonn, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24031–24038.
- [31] T. Ohto, H. Tada, Y. Nagata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12979–12985.
- [32] R. Khatib, E. H. G. Backus, M. Bonn, M.-J. Perez-Haro, M.-P. Gaigeot, M. Sulpizi, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24287.
- [33] K. A. Becraft, G. L. Richmond, *Langmuir* **2001**, *17*, 7721–7724.
- [34] P. E. Ohno, H. Wang, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1032.
- [35] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, 407–470.
- [36] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 166802.
- [37] D. Kim, E. Kim, S. Park, S. Kim, B. K. Min, H. J. Yoon, K. Kwak, M. Cho, *Chem* **2021**, *7*, 1602–1614.
- [38] C.-J. Shih, M. S. Strano, D. Blankschtein, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 866–869.
- [39] I. T. McCrum, M. Koper, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 891–899.
- [40] V. Grozovski, S. Vesztegom, G. G. Láng, P. Broekmann, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, E3171.
- [41] J. D. Miller, J. B. Hiskey, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *41*, 567–573.
- [42] S. Assemi, J. Nalaskowski, J. D. Miller, W. P. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 1403–1405.
- [43] M. C. O. Monteiro, M. T. M. Koper, *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *25*, 100649.
- [44] A. T. Kuhn, C. Y. Chan, *J. Appl. Electrochem.* **1983**, *13*, 189–207.
- [45] A. Veligura, P. J. Zomer, I. J. Vera-Marun, C. Józsa, P. I. Gordiichuk, B. J. van Wees, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 113708.
- [46] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim, *Nature* **2014**, *516*, 227–230.
- [47] S. Bukola, Y. Liang, C. Korzeniewski, J. Harris, S. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1743–1752.
- [48] J. Xu, H. Jiang, Y. Shen, X.-Z. Li, E. G. Wang, S. Meng, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3971.
- [49] J. L. Achtyl, R. R. Unocic, L. Xu, Y. Cai, M. Raju, W. Zhang, R. L. Sacci, I. V. Vlassiuk, P. F. Fulvio, P. Ganesh, D. J. Wesolowski, S. Dai, A. C. T. van Duin, M. Neurock, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6539.

Manuskript erhalten: 10. November 2022

Akzeptierte Fassung online: 2. Januar 2023

Endgültige Fassung online: 1. Februar 2023