

# Heterodyne-Detektierte Summenfrequenzerzeugungs-Vibrationsspektroskopie Enthüllt die Molekulare Struktur des Wassers an der Suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche

Yongkang Wang<sup>+</sup>, Fujie Tang<sup>+</sup>, Xiaoqing Yu, Tatsuhiko Ohto, Yuki Nagata,<sup>\*</sup> und Mischa Bonn<sup>\*</sup>

**Abstract:** Graphen, ein transparentes, zweidimensionales, leitfähiges Material, hat verschiedenen wässrigen technologischen Systemen, wie Entsalzungsmembranen, chemischen Sensoren, Energiespeichern und Energieumwandlungsgeräten, neue Perspektiven eröffnet. Informationen auf molekularer Ebene von Graphen im Kontakt mit wässrigen Elektrolyten, wie z. B. Wasserorientierung und die Struktur von Wasserstoffbrückenbindungen, sind jedoch nach wie vor schwer fassbar oder umstritten. Hier setzen wir oberflächenspezifische heterodyne detektierte Summenfrequenzspektroskopie (HD-SFG) ein, um die molekulare Wasserstruktur an einer frei schwebenden Graphen/Wasser-Grenzfläche zu untersuchen. Wir vergleichen die Antwort des Luft/Graphen/Wasser Systems mit der der Luft/Wasser-Grenzfläche. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass das  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum, des Luft/Graphen/Wasser-Systems von den obersten 1–2 Wasserschichten in Kontakt mit Graphen herrührt, wobei das Graphen selbst keine signifikante SFG-Signale erzeugt. Im Vergleich zum Signal an der Luft/Wassergrenzfläche beeinflusst das Vorhandensein von Monolagen-Graphen Wasser an der Grenzfläche nur schwach. Graphen wirkt sich schwach auf die hängende O–H-Gruppe aus, indem es ihre Frequenz durch die Wechselwirkung mit der Graphenschicht senkt, und hat eine geringe Wirkung auf die Wasserstoffbrücken-gebundene O–H-Gruppe. Molekulardynamiksimulationen bestätigen unsere experimentellen Beobachtungen. Unsere Arbeit bietet einen molekularen Einblick in die Grenzflächenstruktur an einer suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche, die für verschiedene technologische Anwendungen von Graphen relevant ist.

Die Grenzfläche von Graphen in Kontakt mit Wasser und wässrigen Elektrolyten ist für viele technologische Anwendungen von Bedeutung, die von der Wasserentsalzung,<sup>[1,2]</sup> Energiespeicherung und -umwandlung,<sup>[3–6]</sup> Chemosensorik und Biosensorik<sup>[7]</sup> bis hin zur Elektrokatalyse reichen.<sup>[8]</sup> Das Verständnis dafür, wie Graphen die molekulare Struktur von Wasser, wie zum Beispiel die Orientierung und das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk (H-Brücke), beeinflusst, ist eine unverzichtbare Voraussetzung, um den Mechanismus dieser Systeme zu verstehen. Eine solche benetzte Grenzfläche ist optisch zugänglich,<sup>[9–11]</sup> was eine oberflächenspezifische Schwingungsspektroskopie wie die heterodyne detektierte Summenfrequenzspektroskopie (HD-SFG) ermöglicht,<sup>[10,12]</sup> ein einzigartiges Instrument, das in der Lage ist, die Orientierung und die H-Brückenstruktur des Grenzflächenwassers selektiv zu untersuchen.<sup>[13,14]</sup> Jedoch ist es aufgrund der transparenten Natur von Graphen in Bezug auf Substrat-Wasser-Interaktionen<sup>[11,15,16]</sup> eine Herausforderung, die Graphen-Wasser-Interaktion zu isolieren. Tatsächlich zeigten die vorherige HD-SFG-Spektroskopie Experimente an einer substratgestützten Graphen/Wasser-Grenzfläche, dass die Oberflächenchemie des unterstützenden Substrates die Struktur des Grenzflächenwassers bestimmt.<sup>[17]</sup> Um Substrat-Effekte zu vermeiden, dient Graphen, das frei auf der Wasseroberfläche liegt, als alternative Plattform.<sup>[9,12,18]</sup> So sagen beispielsweise die Simulationen von Nagata et al.<sup>[19]</sup> voraus, dass das SFG-Spektrum des Wassers an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser hauptsächlich aus den obersten Schichten Grenzflächenwassers entsteht und dem Spektrum der Luft/Wasser-Grenzfläche sehr ähnlich ist, wobei das Graphen lediglich die Schwingungsfrequenz der hängenden O–H-Gruppe des obersten Grenzflächenwassers geringfügig modifiziert. An-

[\*] Y. Wang,<sup>+</sup> X. Yu, Y. Nagata, M. Bonn  
Molecular Spectroscopy Department, Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany  
E-mail: nagata@mpip-mainz.mpg.de  
bonn@mpip-mainz.mpg.de

F. Tang<sup>+</sup>  
Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, 361005 Xiamen, China

F. Tang<sup>+</sup>  
Laboratory of AI for Electrochemistry (AI4EC), IKKEM, 361005 Xiamen, China

T. Ohto  
Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

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

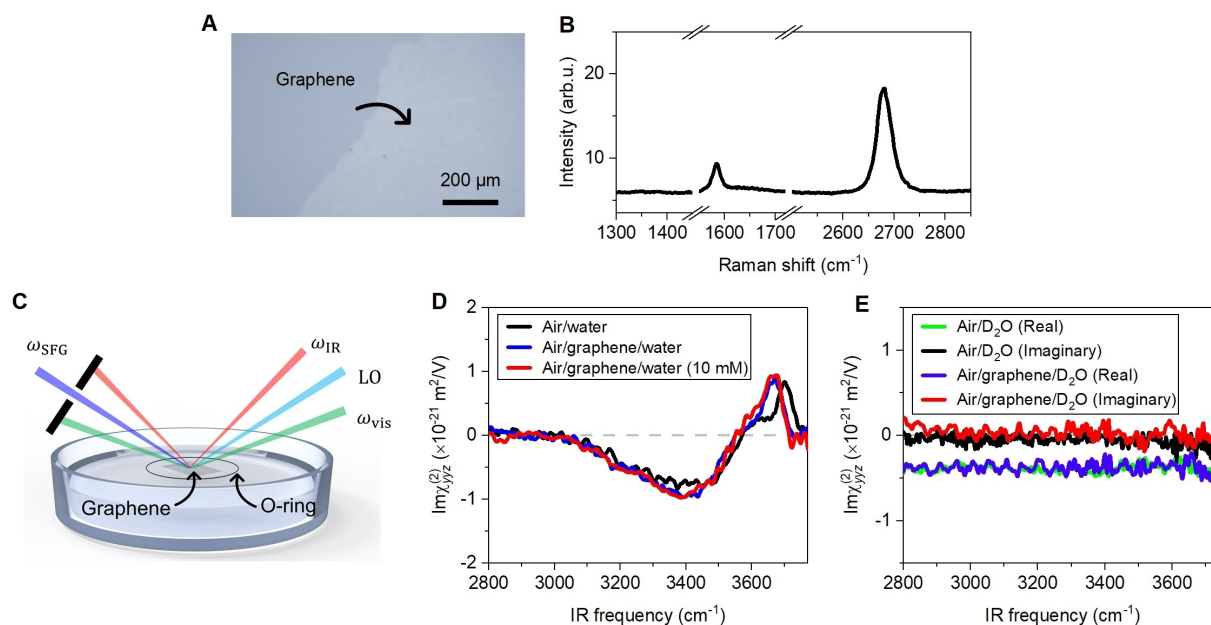
© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

schließlich liefern auch Simulationen von Laage et al. konsistente Vorhersagen.<sup>[18,20]</sup> Überraschenderweise haben sehr aktuelle HD-SFG Experimente von Tian et al.<sup>[12]</sup> darauf hingedeutet, dass das Wasserspektrum an der suspendierten Graphen/Wasser Grenzfläche möglicherweise recht unterschiedlich von der Luft/Wasser-Grenzfläche ist. Dabei könnte das Graphen selbst zum SFG-Signal beitragen und sogar unter ladungsneutralen Bedingungen einen Bulkbeitrag induzieren, der stark und vergleichbar mit dem Beitrag von Grenzflächenwasser ist. Angesichts der erheblichen Abweichungen zwischen den Simulationen und experimentellen Daten verschiedener Forschungsgruppen sowie der tiefgreifenden Bedeutung der Graphen/Wasser-Grenzfläche in zahlreichen technologischen Anwendungen ist es entscheidend, die molekulare Struktur an der Graphen/Wasser-Grenzfläche erneut zu untersuchen, um das Ausmaß und die Tiefe zu klären, in der Graphen über die Grenzfläche hinweg mit Wasser interagiert.

Hier wenden wir die HD-SFG-Spektroskopie an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser an, um die molekulare Struktur an der Grenzfläche erneut zu untersuchen. Durch den Vergleich der experimentellen Daten mit ab initio Molekulardynamiksimulationen (AIMD) sowie den Ergebnissen von maschinellem Lernen Kraftfeld-Molekulardynamik Simulationen (MLFF-MD) identifizieren wir die molekulare Ursache des SFG-Spektrums Wasser an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser. Unsere Ergebnisse zeigen, dass Monolagen-Graphen selbst keine signifikante SFG-Reaktion hervorruft, und dass das gemessene  $\chi_{yyz}^{(2)}$ -Spektrum an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser aus dem obersten Grenzflächenwasser ent-

steht, das mit Graphen in Kontakt steht. Durch den Vergleich mit dem Spektrum der Luft/Wasser-Grenzfläche zeigen wir weiterhin, dass das Vorhandensein von Monolagen-Graphen die Struktur des Grenzflächenwassers schwach beeinflusst. Graphen modifiziert die Frequenz des hängenden O–H-Peaks durch die Wechselwirkungen der hängenden O–H-Gruppe mit dem Graphenblatt, einschließlich der Van-der-Waals-Wechselwirkung und der Wechselwirkung des Wasserstoffatoms der O–H-Gruppe mit dem  $\pi$ -Orbital des Graphenblatts.<sup>[19]</sup> Im Gegensatz dazu hat Graphen nur geringe Auswirkungen auf die wasserstoffbrückegebundene (H-gebunden) O–H-Gruppe des obersten Grenzflächenwassers. Unsere Arbeit liefert molekulare Einblicke in die Struktur der Graphen/Wasser-Grenzfläche, die relevant sind für verschiedene technologische Anwendungen wie Entsalzungsmembranen, Chemosensoren, Biosensoren, Energiespeicherung und Energieumwandlungsvorrichtungen.

Um das Luft/Graphen/Wasser-System zu erzeugen, wurde eine kommerziell erhältliche CVD-gewachsene Graphenschicht auf Kupferfolie einer 10 mM Ammoniumpersulfat (APS)-Lösung ausgesetzt, um die Kupferfolie zu ätzen. Nach dem Ätzen, wurde die APS-Lösung wiederholt mit reinem Wasser verdünnt (siehe Abschnitte S1–S3 der Zusatzinformationen (SI) für Details). Mit dieser Methode wurde ein monolagiges Graphen im Zentimeterbereich auf der Wasseroberfläche suspendiert (Abb. 1A und SI-Figure S1). Um die Qualität des Graphens zu überprüfen, haben wir das Raman-Spektrum gemessen (Abb. 1B). Das Fehlen des defektbezogenen Raman-D-Bands ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt an, dass das Graphen intakt und von hoher Qualität ist.<sup>[21]</sup> Das Verhältnis der Intensitäten des 2D-Bandes



**Abbildung 1.** HD-SFG Detektion von Wasser an einer suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche. (A) Optisches Bild des suspendierten Graphens auf der Wasseroberfläche. (B) Das Raman-Spektrum des auf der Wasseroberfläche suspendierten Graphens entspricht defektfreiem, undotiertem Monolagen-Graphen. (C) Experimenteller Aufbau für die HD-SFG-Messungen. (D) Die  $\text{Im}\chi_{xyz}^{(2)}$ -Spektren der Luft/Wasser-Grenzfläche (schwarz), suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche vor (blau) und nach Zugabe von 10 mM NaCl (rot). (E) Die Real- und Imaginärteile der  $\chi_{xyz}^{(2)}$ -Spektren an der Luft/ $\text{D}_2\text{O}$ -Grenzfläche und der suspendierten Graphen/ $\text{D}_2\text{O}$ -Grenzfläche. Die gestrichelten Linien in (D) und (E) sind Nulllinien.

( $\sim 2679\text{ cm}^{-1}$ ) zum G-Band ( $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ ) von  $\sim 3$  bestätigt, dass das Graphen als Monolage vorliegt. Darüber hinaus deutet die Frequenz des  $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$  G-Bands darauf hin, dass das suspendierte Graphen bei Kontakt mit Wasser sehr schwach geladen (nicht dotiert) ist, mit einer vernachlässigbaren Ladungsdichte von  $< 0,5\text{ mC/m}^2$ .<sup>[9]</sup>

Abb. 1C zeigt die HD-SFG-Messungen an der suspendierten Graphenprobe unter Verwendung der ssp-Polarisationskombination (wobei die drei Buchstaben die Polarisation des SFG, sichtbaren und infrarot Lichtes angeben). Um Wasser auf der Luftseite des Graphens zu vermeiden und Verzerrungen im Spektrum aufgrund von Wasserdampf in der Luft zu vermeiden, wurden die HD-SFG-Messungen in einer trockenen Luftatmosphäre ( $\text{RH} < 3\%$ ) durchgeführt. Das erhaltene  $\text{Im}\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum nach Korrektur der Reflexions- und Fresnel-Faktoren (siehe SI-Abschnitt S4)<sup>[22,23]</sup> ist in Abb. 1D dargestellt. Das  $\text{Im}\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum zeigt einen negativen Breitbandpeak bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  und einen positiven Hochfrequenzpeak bei  $3670\text{ cm}^{-1}$ . Der negative Peak bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  entsteht durch den H-gebundenen O–H-Streckmoden von Wasser an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser.<sup>[18,19]</sup> Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die H-gebundene O–H-Gruppe nach unten in Richtung des Bulk-Wassers zeigt.<sup>[13]</sup> Wir möchten darauf hinweisen, dass der Peak bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  mit nahezu gleicher Frequenz und Amplitude auch an der Luft/Wasser-Grenzfläche auftritt (Abb. 1D), was darauf hindeutet, dass Graphen die Organisation des Grenzflächenwassers nur schwach beeinflusst. Wir betonen, dass das Luft/Wasser-Spektrum unter Verwendung des verdünnten Ätzmittels erhalten wurde, das von der Graphen/Wasser-Probe übertragen wurde. Dieses Spektrum zeigt minimale Abweichungen im Vergleich zum Spektrum, das mit reinem Wasser erhalten wurde (SI-Abschnitt S5), was auf die Reinheit des verdünnten Ätzmittels hinweist. Darüber hinaus unterstreicht das Fehlen von C–H-Streck-Peaks ( $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ ) in diesen Spektren die Sauberkeit der Proben.

Der Hochfrequenzpeak an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser ist im Vergleich zur Luft/Wasser-Grenzfläche leicht rotverschoben. Er hat dasselbe Vorzeichen und in etwa dieselbe Amplitude, aber seine Frequenz von  $3670\text{ cm}^{-1}$  ist im Vergleich zum Peak bei  $3700\text{ cm}^{-1}$  an der Luft/Wasser-Grenzfläche niedriger. Der Peak bei  $3700\text{ cm}^{-1}$  an der Luft/Wasser-Grenzfläche entsteht durch die „hängende O–H“-Gruppe, die in Richtung der Gasphase zeigt und nicht mit anderen Wassermolekülen Wasserstoffbrücken bildet.<sup>[24]</sup> Die Frequenzverschiebung des hängenden OH-Peaks an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser impliziert eine schwache, aber nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung der hängenden O–H-Gruppe mit dem Graphen. Tatsächlich haben frühere Molekulardynamik-Simulationen den O–H-Peak als das O–H-Streckchromophor vorhergesagt, das mit dem  $\pi$ -Orbital des Graphenblatts interagiert.<sup>[19]</sup> Die O–H-Gruppe zeigt zum Graphen und in den Raum zwischen Wasser und Graphen, und hat daher ein positives Vorzeichen.<sup>[18,19]</sup> Wir betonen, dass die Frequenzverschiebung des hängenden O–H-Peaks von Wasser an der Grenzfläche von Graphen/Wasser um etwa  $30 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur Luft/Wasser-Grenzfläche mit dem

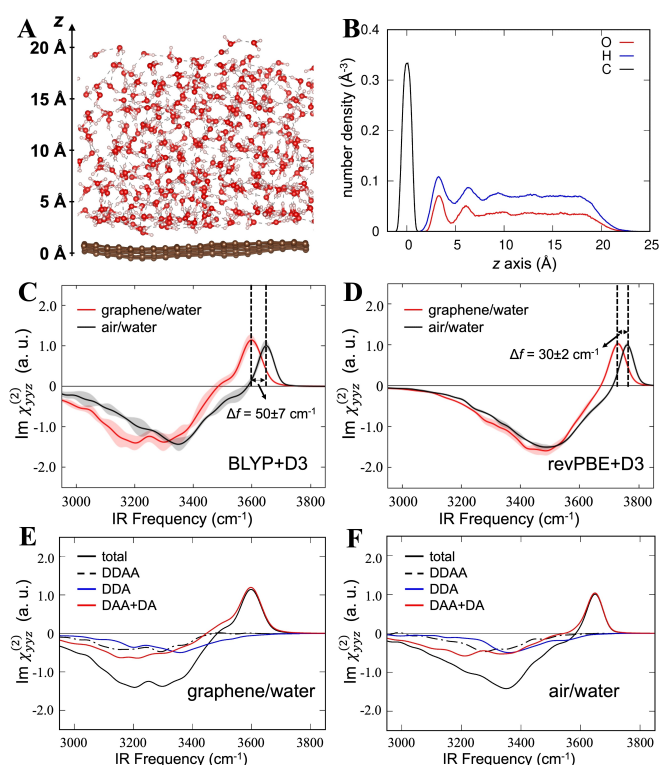
Verhalten von Wasser an der Benzol/Wasser-Grenzfläche übereinstimmt (SI-Abschnitt S6).

An einer geladenen Grenzfläche führt neben dem Oberflächenbeitrag, der aus der Ausrichtung der obersten 1–2 Wasserschichten resultiert, das Eindringen des elektrostatischen Feldes in die Bulk-Lösung zu einer Ausrichtung und Polarisation der Wassermoleküle in der diffusen Schicht, was einen Bulkbeitrag zum  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum liefert.<sup>[25–27]</sup> Um einen Bulkbeitrag an einer unberührten suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche zu überprüfen, haben wir das  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum an der suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche durch Zugabe von NaCl (10 mM) zum Wasser gemessen. Die Zugabe des Elektrolyten schirmt die Oberflächenladung ab, und die Bulkbeiträge zum SFG-Spektrum (falls vorhanden) sollten signifikant verändert werden, während der Oberflächenbeitrag unverändert bleibt.<sup>[25]</sup> Die Daten sind in Abb. 1D dargestellt. Innerhalb der experimentellen Unsicherheit sind die beiden  $\text{Im}\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektren nicht unterscheidbar, was darauf hinweist, dass kein Bulkbeitrag an der suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche existiert,<sup>[20,25]</sup> was mit den Raman-Daten übereinstimmt, dass das suspendierte Graphen auf der Wasseroberfläche sehr schwach geladen ist (Abb. 1B).

Darüber hinaus haben wir gemessen, ob Monolagen-Graphen ein SFG-Signal erzeugt, indem wir das  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/D<sub>2</sub>O gemessen und mit dem  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum an der Luft/D<sub>2</sub>O-Grenzfläche verglichen haben. Da D<sub>2</sub>O keine Resonanz im O–H-Streckbereich aufweist, ist das  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum an der Luft/D<sub>2</sub>O-Grenzfläche rein reell und sein imaginärer Teil ist null (Abb. 1E).<sup>[28]</sup> Das  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/D<sub>2</sub>O ist ebenfalls rein reell, mit demselben Wert wie an der Luft/D<sub>2</sub>O-Grenzfläche. Dies zeigt unmissverständlich, dass Monolagen-Graphen selbst kein SFG-Signal hervorruft. Wir möchten betonen, dass die vernachlässigbare Summenfrequenzantwort von Monolagen-Graphen mit früheren Studien übereinstimmt, die an unterstützten Graphen/Wasser-Grenzflächen auf verschiedenen Substraten,<sup>[10,16,29,30]</sup> und suspendierten Graphen/Wasser-Grenzflächen in Kontakt mit verschiedenen Elektrolytlösungen durchgeführt wurden.<sup>[9]</sup> Diese Ergebnisse legen nahe, dass das gemessene  $\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum an der Grenzfläche von suspendiertem Graphen/Wasser hauptsächlich aus dem obersten Grenzflächenwasser stammt, das mit Graphen in Kontakt steht.

Ein schwach beeinflusstes  $\text{Im}\chi_{\text{yyz}}^{(2)}$ -Spektrum von Wasser, das mit dem Monolagen-Graphen in Kontakt steht, steht in den folgenden drei Punkten im Gegensatz zu einer kürzlich durchgeführten experimentellen Arbeit.<sup>[12]</sup> Erstens war die SFG-Amplitude an der Graphen/Wasser-Grenzfläche in Ref. [12] fast die Hälfte der SFG-Amplitude an der Luft/Wasser-Grenzfläche, während wir feststellen, dass die SFG-Amplituden ähnlich sind. Zweitens war die Frequenz des hängenden O–H-Peaks an der Graphen/Wasser-Grenzfläche in Ref. [12] um  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Luft/Wasser-Grenzfläche verschoben, während wir feststellen, dass die Verschiebung  $30 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Drittens finden wir keinen starken Hintergrund vom Graphenblatt, im Gegensatz zu Ref. [12].

Um die Kontroverse bezüglich der SFG-Amplituden und der Frequenzverschiebung des hängenden O–H-Peaks zu klären, führten wir die AIMD-Simulation des Graphen/Wasser/Luft-Systems auf der BLYP+D3-Ebene der Theorie durch<sup>[19]</sup> und berechneten die  $\chi_{xyz}^{(2)}$ -Spektren über den formalen Ansatz der oberflächenspezifischen Geschwindigkeits-Geschwindigkeits-Korrelationsfunktion.<sup>[31]</sup> Beachten Sie, dass die intermolekularen/intramolekularen Kopplungen der O–H-Streck-Moden nicht in die Simulation einbezogen wurden. Die Simulationsdetails sind im SI-Abschnitt S7 angegeben. Die Momentaufnahmen der simulierten Luft/Wasser- und Graphen/Wasser-Grenzflächen sind in Abb. 2A gezeigt. Die entsprechenden Dichteprofile sind in Abb. 2B dargestellt. Wir beobachten, dass die Dichte des Wassers in der Nähe des Graphenblattes oszilliert, während



**Abbildung 2.** AIMD- und MLFF-MD-Simulationen der Luft/Wasser-Grenzfläche und der suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche. (A) Momentaufnahme der AIMD-Simulationstrajektorie. Die obere und untere Grenzfläche sind die Luft/Wasser-Grenzfläche bzw. die suspendierte Graphen/Wasser-Grenzfläche. (B) Die Dichteprofile der Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoffatome entlang der Oberflächennormalen ( $z$ -Achse) basierend auf der AIMD-Simulationstrajektorie.<sup>[19]</sup> Der Ursprung der  $z$ -Achse wurde auf den Schwerpunkt des Graphenblatts gesetzt. (C) Simulierte  $\text{Im} \chi_{xyz}^{(2)}$ -Spektren der suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche und der Luft/Wasser-Grenzfläche basierend auf der AIMD-Simulationstrajektorie auf BLYP+D3-Niveau.<sup>[19]</sup> (D) Simulierte  $\text{Im} \chi_{xyz}^{(2)}$ -Spektren basierend auf der MLFF-MD-Simulationstrajektorie auf revPBE+D3-Niveau. Die schattierten Bereiche in C und D zeigen die 95% Konfidenzintervalle an. (E, F) Entsprechende DA-, DAA-, DDA- und DDAA-Wasserspezies an (E) der suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche und (F) der Luft/Wasser-Grenzfläche basierend auf der AIMD-Trajektorie auf BLYP+D3-Niveau.

sie in der  $12 \text{ \AA} < z < 17 \text{ \AA}$  Region, die als Bulk-Region betrachtet wird, flach ist.

Die simulierten SFG-Spektren sind in Abb. 2C dargestellt. Die simulierten Spektren zeigen ähnliche SFG-Amplituden von Wasser an den Grenzflächen von Graphen/Wasser und Luft/Wasser sowie eine Verschiebung des hängenden O–H-Peaks um  $50 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  an der Grenzfläche von Graphen/Wasser, die mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Um zu bestätigen, dass diese Beobachtung unabhängig von der Wahl des Dichtefunktionaltheorie-Niveaus ist, führten wir zusätzlich die maschinelles Lernen Kraftfeld (MLFF)-MD-Simulation auf dem revPBE+D3-Niveau durch.<sup>[32–34]</sup> Die berechneten Spektren auf dem revPBE+D3-Niveau sind in Abb. 2D dargestellt. Ebenso fanden wir ähnliche SFG-Amplituden an den Grenzflächen von Graphen/Wasser und Luft/Wasser sowie die Verschiebung von  $30 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Auch diese Beobachtung ist konsistent mit unseren experimentellen Daten, steht jedoch im Widerspruch zu den Daten in Ref. [12].

Um die Konformation der intermolekularen Wassermoleküle weiter zu untersuchen, haben wir die SFG-Spektren des Grenzflächenwassers in diejenigen der verschiedenen H-Brückenarten von Wasser zerlegt.<sup>[35]</sup> Beachten Sie, dass wir die H-Brückendefinition anstelle der freien O–H-Definition verwendet haben,<sup>[36]</sup> da die freie O–H-Definition vollständig optimiert ist, um die freie O–H-Gruppe an der Luft/Wasser-Grenzfläche zu identifizieren, und daher nicht für die Graphen/Wasser-Grenzfläche geeignet ist. In diesem Zusammenhang bezeichnet „D“ ein Wassermolekül mit einer Donor-H-Brücke, während „A“ das Vorhandensein einer Akzeptor-H-Brücke anzeigt, wir haben die in Ref. [35] entwickelte H-Brückendefinition verwendet. Die zerlegten SFG-Daten an den Grenzflächen von Graphen/Wasser und Luft/Wasser sind in Abb. 2E und Abb. 2F dargestellt (siehe SI-Abschnitt S8 für Details). Wie erwartet stammen bei beiden Grenzflächen die Beiträge für den hochfrequenten hängenden O–H-Peak hauptsächlich von den „DAA+DA“-Spezies, die sich in der obersten Wasserschicht in der Nähe der Grenzflächenregionen befinden. Bemerkenswert ist, dass für alle verschiedenen Spezies, einschließlich „DDAA“, „DDA“ und „DAA+DA“, das Vorhandensein des Graphenblatts ihre relativen Peakamplituden und -beiträge nur sehr schwach beeinflusst. Als Ergebnis zeigen die SFG-Amplituden des hängenden O–H-Peaks und des H-gebundenen O–H-Peaks eine nahezu unempfindliche Reaktion auf das Vorhandensein oder Fehlen des Graphenblattes. Das Vorhandensein des Graphens beeinflusst nur den hängenden O–H-Peak, der von der „DAA+DA“-Spezies stammt, indem er seine Frequenz durch seine Wechselwirkung mit dem Graphenblatt über die vdW-Wechselwirkung und die O–H- $\pi$ -Wechselwirkung senkt, was zeigt, dass das Graphen hauptsächlich mit dem obersten Grenzflächenwasser in Kontakt steht. Die Zerlegung der SFG-Spektren zeigt, dass das Graphen das oberste Grenzflächenwasser nur schwach beeinflusst. Es beeinflusst die hängenden O–H-Gruppe, indem es ihre Frequenz senkt, und hat einen geringen Einfluss auf die H-gebundene O–H-Gruppe.

Unsere Arbeit zeigt, dass Monolagen-Graphen selbst keine SFG-Reaktion hervorruft. Aufgrund seiner transpa-

renten Natur, die optischen Zugang zur benetzten Graphen/Wasser-Grenzfläche ermöglicht, dient die Graphenelektrode als ideale Plattform für die oberflächenspezifische HD-SFG-Spektroskopie an der Elektroden/wässrigen Elektrolyt-Grenzfläche. Die HD-SFG-Spektroskopie an der suspendierten Graphen/Wasser-Grenzfläche zeigt eine schwache Wechselwirkung des suspendierten Graphens mit dem Grenzflächenwasser, was mit unseren früheren HD-SFG-Spektroskopie Experimenten von substratunterstützten Graphenelektroden/wässrigen Elektrolyt-Grenzflächen übereinstimmt.<sup>[10,16,17]</sup> Wir betonen, dass er beobachtete vernachlässigbare Bulkbeitrag und die vernachlässigbare SFG-Antwort von Graphen mit früheren Studien verschiedener Forschungsgruppen übereinstimmen,<sup>[9,10,29,30]</sup> aber im Gegensatz zu jüngsten experimentellen Arbeiten stehen,<sup>[12]</sup> was darauf hinweist, dass die Ursprünge dieser beiden Beiträge in ihrer Arbeit neu bewertet werden sollten. Unsere Arbeit ergänzt unser molekulares Verständnis der Graphen/wässrigen Elektrolyt-Grenzfläche, das für verschiedene technologische Anwendungen von Graphen relevant ist, wie z.B. Wasseraufbereitung, Chemo- und Biosensoren, Energiespeicherung und -umwandlung sowie neuromorphe Iontronik.

### Hintergrundinformationen

Weitere Details zur Herstellung/Charakterisierung der suspendierten Graphenprobe, Raman- und HD-SFG-Messungen finden Sie in den Abschnitten S1–S4 des ergänzenden Materials. Diskussionen zur Sauberkeit der suspendierten Graphenprobe und zur Wechselwirkung zwischen Graphen und Wasser sind in den Abschnitten S5–S6 des ergänzenden Materials enthalten. Zusätzliche Ergebnisse zu den AIMD- und MLFF-MD-Simulationen finden Sie in den Abschnitten S7–S8 des ergänzenden Materials.

### Danksagung

Wir sind dankbar für die finanzielle Unterstützung durch die MaxWater-Initiative der Max-Planck-Gesellschaft. Gefördert durch die Europäische Union (ERC, n-AQUA, 101071937). Die in diesem Beitrag geäußerten Ansichten und Meinungen sind jedoch ausschließlich die der Autoren und spiegeln nicht unbedingt die Ansichten der Europäischen Union oder der Exekutivagentur des Europäischen Forschungsrates wider. Weder die Europäische Union noch die gewährende Behörde können dafür verantwortlich gemacht werden. F.T. wird durch einen Startfonds an der Universität Xiamen unterstützt. Ein Teil dieser Arbeit nutzte die Rechenressourcen im IKKEM Intelligent Computing Center. 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:** HD-SFG-Spektroskopie · Grenzflächenwasser · Graphen · Ab-initio-Molekulardynamik

- [1] M. Heiranian, A. B. Farimani, N. R. Aluru, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8616.
- [2] S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlasiouk, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, S. M. Mahurin, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 459–464.
- [3] Z. Li, S. Gadipelli, H. Li, C. A. Howard, D. J. Brett, P. R. Shearing, Z. Guo, I. P. Parkin, F. Li, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 160–168.
- [4] 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.
- [5] J. Cai, E. Griffin, V. H. Guarochico-Moreira, D. Barry, B. Xin, M. Yagmurcukardes, S. Zhang, A. K. Geim, F. M. Peeters, M. Lozada-Hidalgo, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5776.
- [6] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760–1763.
- [7] Y. Wang, T. Seki, P. Gkoupidenis, Y. Chen, Y. Nagata, M. Bonn, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2024**, *121*, e2314347121.
- [8] I. Ledezma-Yanez, W. D. Z. Wallace, P. Sebastián-Pascual, V. Climent, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17031.
- [9] 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.
- [10] Y. Wang, T. Seki, X. Liu, X. Yu, C.-C. Yu, K. F. Domke, J. Hunger, M. T. M. Koper, Y. Chen, Y. Nagata, M. Bonn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216604.
- [11] D. Kim, E. Kim, S. Park, S. Kim, B. K. Min, H. J. Yoon, K. Kwak, M. Cho, *Chem* **2021**, *7*, 1602–1614.
- [12] Y. Xu, Y.-B. Ma, F. Gu, S.-S. Yang, C.-S. Tian, *Nature* **2023**, *621*, 506–510.
- [13] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- [14] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 129–150.
- [15] C.-J. Shih, M. S. Strano, D. Blankschtein, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 866–869.
- [16] Y. Wang, Y. Nagata, M. Bonn, *Faraday Discuss.* **2024**, *249*, 303–316.
- [17] Y. Wang, T. Seki, X. Yu, C.-C. Yu, K.-Y. Chiang, K. F. Domke, J. Hunger, Y. Chen, Y. Nagata, M. Bonn, *Nature* **2023**, *615*, E1–E2.
- [18] Y. Zhang, H. B. de Aguiar, J. T. Hynes, D. Laage, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 624–631.
- [19] T. Ohto, H. Tada, Y. Nagata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12979–12985.
- [20] J.-F. Olivieri, J. T. Hynes, D. Laage, *Faraday Discuss.* **2024**, *249*, 289–302.
- [21] X. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A. R. High Walker, Z. Liu, L. Peng, C. A. Richter, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9144–9153.
- [22] X. Yu, K.-Y. Chiang, C.-C. Yu, M. Bonn, Y. Nagata, *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 044701.
- [23] X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12632–12640.
- [24] V. Ostroverkhov, G. A. Waychunas, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 046102.

- [25] 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.
- [26] S. K. Reddy, R. Thiriaux, B. A. Wellen Rudd, L. Lin, T. Adel, T. Joutsuka, F. M. Geiger, H. C. Allen, A. Morita, F. Paesani, *Chem* **2018**, *4*, 1629–1644.
- [27] P. E. Ohno, H. Wang, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1032.
- [28] S. Nihonyanagi, R. Kusaka, K. Inoue, A. Adhikari, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124707.
- [29] A. Montenegro, C. Dutta, M. Mammetkuliev, H. Shi, B. Hou, D. Bhattacharyya, B. Zhao, S. B. Cronin, A. V. Benderskii, *Nature* **2021**, *594*, 62–65.
- [30] S. Singla, E. Anim-Danso, A. E. Islam, Y. Ngo, S. S. Kim, R. R. Naik, A. Dhinojwala, *ACS Nano* **2017**, *11*, 4899–4906.
- [31] T. Ohto, K. Usui, T. Hasegawa, M. Bonn, Y. Nagata, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124702.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [33] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890.
- [34] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [35] A. Vila Verde, P. G. Bolhuis, R. K. Campen, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9467–9481.
- [36] F. Tang, T. Ohto, T. Hasegawa, W. J. Xie, L. Xu, M. Bonn, Y. Nagata, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 3363–3363.

Manuskript erhalten: 17. Dezember 2023

Akzeptierte Fassung online: 13. März 2024

Endgültige Fassung online: 11. April 2024