



Universiteit
Leiden
The Netherlands

The role and analysis of molecular systems in electrocatalysis

Dijk, B. van

Citation

Dijk, B. van. (2021, March 10). *The role and analysis of molecular systems in electrocatalysis*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3151631>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3151631>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <https://hdl.handle.net/1887/3151631> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Dijk, B. van

Title: The role and analysis of molecular systems in electrocatalysis

Issue Date: 2021-03-10

Samenvatting en conclusie

De rol en analyse van moleculaire systemen in
elektrokatalyse

S.1 Samenvatting

De opslag van energie is een belangrijk onderdeel van het verduurzamen van onze energie-infrastructuur. De elektriciteit die opgewekt wordt door duurzame energiebronnen zoals wind- en zonne-energie, kan bijvoorbeeld worden opgeslagen met behulp van de elektrolyse van water in waterstof (H_2) en zuurstof (O_2). Waterelektrolyse kan echter nog niet alle processen vervangen die op dit moment fossiele brandstoffen gebruiken (zie hoofdstuk 1). De huidige technologie kan namelijk nog niet op de daarvoor benodigde schaalgrootte toegepast worden. De halfreactie waarmee H_2O omgezet wordt in O_2 , en andersom, is de grootste oorzaak van het verlies van energie bij het produceren en het gebruik van H_2 als brandstof. Zelfs de beste katalysatoren halen alleen een hoge stroomdichtheid als deze ver van de evenwichtspotentiaal werken. Onderzoek naar moleculaire complexen voor deze elektrokatalytische reacties draagt bij aan het vinden van efficiëntere katalysatoren. Moleculaire complexen kunnen onder andere als modelsysteem dienen voor het katalytische centrum van enzymen. Het enzym laccase kan bijvoorbeeld O_2 reduceren naar H_2O dichtbij de evenwichtspotentiaal van 1.23 V doordat het enzym een katalytisch centrum met 3 koperatomen bevat. Enkele van de in dit proefschrift onderzochte kopercomplexen zijn daarom geïnspireerd op laccase. Daarnaast kunnen synthetische aanpassingen van het ligand de katalytische activiteit en/of selectiviteit van moleculaire complexen veranderen. Hiermee wordt inzicht in het katalytisch mechanisme verkregen om mogelijk de katalysator verder te verbeteren. Een nadeel van moleculaire complexen is dat deze gemakkelijk ontleden ten opzichte van heterogene katalysatoren. Vaak leiden een snelle liganduitwisseling en/of ligandafbraak door zeer reactieve tussenproducten tot de ontleding van de katalysator. De afbraak van het complex leidt in sommige gevallen tot de afzetting van metallische lagen of metaaloxides op de electrode. In dit proefschrift wordt de activiteit, selectiviteit en stabiliteit van moleculaire complexen daarom onderzocht met meerdere elektrochemische technieken in combinatie met allerlei andere karakterisatie technieken. Met name de combinatie van meerdere technieken is van belang om een zo goed mogelijk beeld te vormen en daardoor verkeerde interpretaties zo veel mogelijk te voorkomen (zie ook hoofdstuk 3). Snelheidsconstanten worden bijvoorbeeld bepaald met de *foot of the wave analysis* (FOWA) of de *current enhancement* methode. De FOWA analyseert de stroom aan het begin van de katalytische piek. De *current enhancement* methode gebruikt de verhouding tussen de maximale katalytische stroom en de maximale stroom van de reductie/oxidatie van de katalysator in afwezigheid van het substraat. De roterende

ring-schijf elektrode (RRDE) techniek wordt gebruikt om de selectiviteit van de reactie te bepalen. De O_2 -reductiereactie leidt bijvoorbeeld tot H_2O of H_2O_2 als product. H_2O_2 kan vervolgens op de ringelektrode gedetecteerd worden om de productverhouding te bepalen. Andere technieken om kwantitatief de productdistributie te meten, zoals een titratie, completeren de RRDE-techniek. De stabiliteit van complexen wordt gemeten met een elektrochemische kwartskristal microbalans (EQCM). Met de EQCM-techniek wordt de mate van depositie van materiaal op de elektrode gemeten. De depositie wordt verder gekarakteriseerd met behulp van spectroscopische technieken zoals röntgenfoto-elektronenspectroscopie (XPS).

In hoofdstukken 2 en 3 worden moleculaire complexen besproken die degraderen tot een depositie op de elektrode. De depositie bleek de actieve katalysator voor, respectievelijk, wateroxidatie en zuurstofreductie. Daarnaast wordt besproken wat het effect van het ligand van het oorspronkelijke complex op de katalytische activiteit van de depositie is. In hoofdstukken 4 en 5 worden moleculaire kopercomplexen besproken die de zuurstofreductiereactie katalyseren. Het effect van synthetische aanpassingen van het ligand van deze complexen op de elektrokatalyse bleek te resulteren in een andere selectiviteit (Hoofdstuk 4) en/of een verschillende katalytische aanvangspotential en activiteit (Hoofdstuk 5).

De beste katalysatoren voor het oxideren van water naar zuurstof zijn iridiumoxides. Deze katalysator wordt veel toegepast in de elektrolytische cellen, maar heeft een significante overpotential nodig om voldoende stroom te genereren. Daarnaast is iridium zeer duur en schaars. Dit is de reden voor de interesse in de modificatie van liganden van moleculaire iridiumcomplexen die de efficiëntie van deze katalysatoren verhogen. Vele van deze studies gebruiken oxidatieve reagentia zoals $((NH_4)_2[Ce(NO_3)_6])$ en $NaIO_4$ zodat katalysatoren H_2O oxideren naar O_2 . In een eerdere studie is wateroxidatie door enkele iridiumcomplexen met hydroxylpicolinaat en Cp^* (pentamethylcyclopentadienyl) liganden bestudeerd met het gebruik van de eerdergenoemde reagentia. Ook bleek uit deze eerdere studie dat de zogeheten omzettingfrequentie (TOF) een direct verband heeft met de aanwezigheid en locatie van een hydroxylgroep op het hydroxylpicolinaat ligand. In hoofdstuk 2 is de elektrochemische studie van de iridiumcomplexen met hydroxylpicolinaat liganden beschreven. Onderzoek met behulp van EQCM toonde aan dat deze complexen een depositie geven op de electrode en XPS werd gebruikt om deze depositie te karakteriseren. Daarnaast werden na een bulkelektrolyse-experiment met behulp van 1H -kernspinresonantiespectroscopie (NMR) afbraakproducten gevonden in het elektrolyt die aantoonde dat het Cp^* -ligand

degradeert onder katalytische condities. Ten eerste bleek dat de XPS-spectra van de deposities onderling slechts kleine verschillen hadden. De invloed van het ligand op de elektronische omgeving van het iridiumion bleek groter te zijn in het moleculaire complex dan in de depositie die het complex genereerde. Ten tweede bleek de wateroxidatieactiviteit van deze verschillende deposities onderling nauwelijks te verschillen. De structuur van het oorspronkelijke complex en de katalytische activiteit van de corresponderende depositie hadden onderling geen duidelijke relatie. Ten derde vormt het ligandloze $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ een depositie die wateroxidatiestromen van twee ordegroottes hoger produceert ten opzichte van alle geteste iridiumcomplexen met liganden. Deze observaties golden niet alleen voor de eerdergenoemde iridiumcomplexen met hydroxylpicolinaat liganden, maar ook voor enkele andere eerder bestudeerde iridiumcomplexen met en zonder het Cp^* -ligand. Deze resultaten leidden tot de conclusie dat alle bestudeerde iridiumcomplexen ontleden tot een klein IrO_x cluster dat waarschijnlijk slechts uit enkele iridiumatomen en ligand (of ligandresidu) bestaat. Het ligand(residu) lijkt de wateroxidatieactiviteit van iridium te verlagen, maar onze studies suggereerden dat het ligand ook katalysatordegradatie vermindert alsmede de aggregatie van iridiumatomen voorkomt. De laatste eigenschap komt goed van pas in elektrolytische cellen om de hoeveelheid benodigd iridium te verlagen.

Brandstofcellen zijn in staat om elektriciteit op te wekken uit de reactie van H_2 met O_2 naar H_2O . Ook hier is de efficiëntie gelimiteerd door de halfreactie waarin O_2 gereduceerd wordt naar H_2O . De huidige gebruikte katalysatoren kunnen namelijk O_2 alleen met hoge stroomdichtheid reduceren als deze ver van de evenwichtspotential van 1.23 V opereren. Zoals eerder beschreven, kan het enzym laccase wel O_2 dichtbij 1.23 V reduceren met behulp van het trinucleaire kopercentrum. Op basis daarvan zijn in het verleden vele moleculaire koperkatalysatoren ontworpen en getest om de activiteit van laccase te proberen evenaren. Het dinucleaire kopercomplex **Cu(DAT)** met twee 3,5-diamino-1,2,4-triazool (DAT) liganden werd hierin als maatstaf gebruikt. Eerder onderzoek suggereerde namelijk dat dit complex O_2 met de laagste gerapporteerde overpotential en de hoogste activiteit van alle kopercomplexen reduceert. Het is belangrijk te vermelden dat het actieve, heterogene katalytische deeltje werd verkregen door het ligand, een koperzout en koolstof-gebaseerd substraatmateriaal te mengen zonder dat aangetoond werd dat het complex **Cu(DAT)** aanwezig en/of gevormd was. Omdat de structuur van de actieve katalysator niet geheel opgehelderd was, is de elektrokatalytische activiteit van **Cu(DAT)** onderzocht waarbij werd uitgegaan van het homogene complex (zie hoofdstuk 3). Het oorspronkelijk

gerapporteerde **Cu(DAT)** complex bleek echter een precipitatie te geven. Om deze precipitatie te voorkomen, zijn niet-coördinerende anionen gebruikt in het koperzout en elektrolyt. Daarom is het elektrochemisch onderzoek verricht met het homogene **Cu(DAT)** complex dat gekarakteriseerd is met elektron paramagnetische resonantie (EPR) en UV-vis spectroscopie. EQCM-metingen wezen uit dat **Cu(DAT)** niet stabiel is onder elektrochemische condities doordat het een depositie vormt. Met XPS-analyses is deze depositie gekarakteriseerd als metallisch Cu⁰. Daarnaast is met XPS- en EPR-spectroscopie aangetoond dat het eerder gerapporteerde actieve deeltje (het mengsel van ligand, koperzout en koolstofsubstraat) niet **Cu(DAT)** was, maar gelijk is aan de depositie dat **Cu(DAT)** vormt onder elektrochemische omstandigheden. Het triazoolligand van **Cu(DAT)** bleek corrosie van een metallische koperelektrode te verhinderen bij oxidatieve potentialen waar normaal Cu⁰-oxidatie plaatsvindt. Dit verklaart waarom de depositie, gevormd door **Cu(DAT)**, geen oxidatieve strippieken had in het katalytische potentiaalgebied. Ondanks dat **Cu(DAT)** niet stabiel bleek, laten deze resultaten wel zien dat het ligand een positieve invloed heeft op de elektrokatalyse. Daarnaast benadrukken deze resultaten dat de karakterisering van een actief deeltje zeer belangrijk is om te voorkomen dat de katalytische activiteit die gevonden wordt met onstabiele moleculaire complexen als algemene maatstaf wordt gebruikt voor andere moleculaire complexen.

De elektrokatalytische reductie van O₂ kan zowel een vier-elektronreductie naar H₂O als een twee-elektronreductie naar H₂O₂ zijn. H₂O₂-productie door elektrochemische O₂-reductie is een veelbelovend alternatief voor de huidige bulkproductie methode via het antrachinonproces. Het huidige proces is verantwoordelijk meer dan 90% van de wereldwijde productie van H₂O₂ terwijl het een zeer energie-intensief en vervuilend productieproces is. Mede om die reden is het dinucleaire kopercomplex **Cu₂(btmpa)** bestudeerd dat het btmpa-ligand heeft (btmpa = 6,6'-bis[[bis(2-pyridylmethyl)amino]methyl]-2,2'-bipyridine). Het complex wordt als twee gefuseerde mononucleaire **Cu(tmpa)** (tmpa = tris(2-pyridylmethyl)amine) complexen gezien waarbij de kopercentra gelinkt zijn via een bipyridine. Van **Cu(tmpa)** is eerder aangetoond dat het O₂ kan reduceren met een TOF in de ordegrootte van 10⁶ s⁻¹. Het complex doet dat via een stapsgewijs mechanisme waarin als eerste O₂ wordt gereduceerd naar H₂O₂ alvorens dit verder wordt gereduceerd naar H₂O. In hoofdstuk 4 is beschreven dat het dinucleaire complex **Cu₂(btmpa)** volledig andere eigenschappen heeft dan **Cu(tmpa)** waardoor ook de elektrochemie beïnvloed wordt. Het Cu^{I/II}-redoxkoppel van **Cu₂(btmpa)** is 0.3 V positiever dan **Cu(tmpa)** doordat de bipyridine minder

elektronendonierend is richting de Cu^{II} centra. Daarnaast is de O_2 -reductie trager dan **Cu(tmpa)**, maar de H_2O_2 -(over)reductie is grotendeels verhinderd waardoor de selectiviteit voor de productie van H_2O_2 tot 90% was zoals uit RRDE-metingen naar voren kwam. De Faraday-efficiëntie werd verder bestudeerd in lange bulkelektrolyse-experimenten met een roterende-schijf-elektrode. Onze observaties lieten zien dat de RRDE-opstelling niet geschikt is voor het bepalen van de Faraday-efficiëntie. Voor de bepaling van de Faraday-efficiëntie is daarom gebruik gemaakt van een op fotometrie-gebaseerde methode die de H_2O_2 -concentratie kan bepalen met behulp van een peroxidase-enzym. Daarmee is aangetoond dat de Faraday-efficiëntie tot 80% is in het eerste halfuur van bulkelektrolyse bij 0.0 V. In de eerste 20 tot 30 minuten neemt de katalytische stroom langzaam toe. Het complex adsorbeert namelijk aan de elektrode bij lagere potentialen zoals met EQCM-metingen is aangetoond. Daarnaast kon overreductie van H_2O_2 voorkomen worden waardoor de Faraday-efficiëntie tussen de 60 en 70% bleef gedurende 2 uur. Bij hogere H_2O_2 -concentraties neemt de kans toe dat **Cu₂(btmpa)** degradeert tot Cu^0 . De Cu^0 -depositie die daarmee gevormd wordt, reduceert H_2O_2 verder naar O_2 . Om dat te voorkomen, zijn tijdens de bulkelektrolyse regelmatig korte intervallen aangebracht waarbij de potentiaal kortstondig op 0.8 V is gezet. Het onderzoek van hoofdstuk 4 is de eerste uitgebreide studie naar H_2O_2 -productie door een moleculair systeem en laat zien dat optimalisatie van potentialen en strip-intervallen bijdraagt aan het optimaal benutten van de intrinsieke hoge selectiviteit van moleculaire systemen.

Het mononucleaire **Cu(tmpa)** complex werd ook als inspiratie gebruikt voor het onderzoek in hoofdstuk 5. In dit hoofdstuk wordt het effect van elektronendonerende (EDG) en elektronzuigende (EWG) groepen op de activiteit van **Cu(tmpa)** beschreven. NH_2 (EDG), Cl en CF_3 (EWG) groepen werden geplaatst op de *para*-positie van de coördinerende pyridines van het tmpa ligand. Het elektronische effect van zulke groepen kan het best beschreven worden met de Hammett-parameter. Als eerste is aangetoond dat de Hammett-parameter van de verschillende complexen een lineaire correlatie heeft met de $E_{1/2}$ van het $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -redoxkoppel. Als tweede bleek dat de aanvangspotentiaal van O_2 -reductie niet verandert door de invloed van deze EDG en EWG ondanks dat de $E_{1/2}$ van de complexen tot wel 100 mV was verschoven. Ten derde bleek dat de katalytische snelheid toeneemt door de invloed van de Cl-groepen, maar dat CF_3 -groepen geen invloed hebben op de katalytische snelheid in vergelijking met het ongesubstitueerde **Cu(tmpa)** complex. De reductie van Cu^{II} naar Cu^{I} en het daaropvolgende coördineren van O_2 aan het gereduceerde complex om tot het $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\cdot-}$

superoxocomplex te komen, is een zeer snel proces op de tijdschaal van een cyclisch voltammogram omdat de TOF rond de 10^6 s^{-1} is. Daarom is het waarschijnlijk dat het gereduceerde Cu^{I} -complex een kortlevend tussenproduct is dat in een snel evenwicht is met zowel Cu^{II} en $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\cdot-}$. Vandaar dat het aannemelijk is dat Cu^{II} naar $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\cdot-}$ als snelheidsbepalende stap geobserveerd wordt waarbij deze stap de $E_{1/2}$ bepaalt. Omdat het elektron hierbij eindigt in een orbitaal op het superoxide en dus op afstand zit van de moleculaire orbitalen van het ligand, heeft het ligand weinig invloed hebben op de thermodynamische $E_{1/2}$. De snelheidsconstante hangt nog steeds af van de bindingsconstante van O_2 aan het complex waarvoor π -backbonding, de elektrondonatie van het complex naar O_2 via π -bindingen, een rol speelt. De invloed van de substituenten op de reductie van H_2O_2 is aanzienlijk anders dan op de O_2 -reductie. EWG verhogen zowel de aanvangspotentiaal als de snelheid van reductie. Dit is een ongebruikelijk resultaat, omdat een verhoging van de aanvangspotentiaal meestal gepaard gaat met een verlaging van de katalytische reductiesnelheid, maar het komt wel in enkele gevallen voor. Opmerkelijk genoeg bleek dat de hoogste reductiesnelheid wederom werd bereikt door Cl-groepen te gebruiken. In tegenstelling tot de CF_3 -groep, kan Cl elektronen delokaliseren vanuit de p-orbitalen en kan daardoor secundaire elektronische effecten teweegbrengen zoals bijvoorbeeld de eerdergenoemde π -backbonding welke waarschijnlijk niet volledig beschreven door de Hammett-parameter. De structuur-activiteitsstudie van dit hoofdstuk laat zien dat dit soort type studies waardevolle informatie geven over het mechanisme en over hoe de reactiviteit van moleculaire systemen verbeterd kan worden.

S.2 Conclusie en toekomstperspectief

De hoge mate waarin moleculaire complexen synthetisch aangepast kunnen worden, geeft verschillende mogelijkheden om elektrokatalytische reacties te controleren. Het **Cu(tmpa)** complex diende als inspiratie voor hoofdstuk 4 en 5. Synthetische aanpassingen aan het tmpa-ligand resulteerden in een andere geometrie (hoofdstuk 4) of de andere elektronische eigenschappen (hoofdstuk 5). Dat resulteerde ook in verschillende katalytische activiteit voor O_2 - en H_2O_2 -reductie. Het gebruik van EWG op **Cu(tmpa)** complexen versnelt de reductie van H_2O_2 en verhoogt de katalytische aanvangspotentiaal. De Hammett-parameter van deze substituenten correleert direct met de $E_{1/2}$ van de complexen en is daarmee een goede indicatie voor het verhogen van de aanvangspotentiaal. In tegenstelling tot deze snelle H_2O_2 -reductie, bleek het dinucleaire complex **Cu₂(btmpa)** juist een zeer

selectieve katalysator te zijn voor de O_2 - naar H_2O_2 -reductie doordat de H_2O_2 -overreductie grotendeels gehinderd is. Hiervoor is geen eenduidige verklaring te geven, omdat het mechanisme van H_2O_2 -reductie door **Cu(tmpa)** nog niet (volledig) bekend is. Interessant genoeg bleek de $E_{1/2}$ van **Cu₂(btmpa)** het hoogste te zijn van alle bestudeerde complexen in hoofdstukken 4 en 5, terwijl dit geen eenduidig effect had op de aanvangspotentiaal, de snelheid of selectiviteit van O_2 -reductie. De rigiditeit binnen het ligand leidt duidelijk wel tot een verandering van de geometrie van het dinucleaire complex ten opzichte van **Cu(tmpa)**. Dit zorgde voor een aanzienlijk langzamere elektronoverdracht. **Cu(tmpa)** en de afgeleide complexen uit hoofdstuk 5 hebben juist snelle O_2 - en H_2O_2 -reductiesnelheden. De trigonaal bipyrimidale geometrie van deze Cu^{II} -complexen kan makkelijk veranderen naar de tetraëdrische geometrie van het Cu^I -complex doordat de pyridine-armen van het tmpa-ligand zeer flexibel zijn en het tertiaire amine gemakkelijk kan coördineren of losgaan van het centrale koperatoom. Dit zorgt voor een snelle elektronoverdracht. **Cu₂(btmpa)** heeft echter een rigide bipyridine in het btmpa ligand dat leidt tot een verstoorde octaëdrische geometrie om sterische hinder te vermijden. Dit is echter niet de optimale geometrie voor Cu^{II} en hindert een overgang naar de tetraëdrische geometrie voor Cu^I waardoor de elektronoverdracht dus langzaam is. Daardoor zijn ook de O_2 -reductie langzaam en de H_2O_2 -reductie flink gehinderd. Sterische hinder kan niet het verschil tussen O_2 - en H_2O_2 -reductie verklaren, omdat deze substraten vergelijkbaar in grootte zijn. Een mogelijke verklaring is dat de reorganisatie meer complex is wanneer H_2O_2 coördineert dan wanneer O_2 coördineert. De rigiditeit van de bipyridine kan de reorganisatie vertragen wat dus een groter effect zou hebben op H_2O_2 reductie, omdat voor O_2 reductie alleen de geometrische Cu^I naar Cu^{II} een rol speelt. Radicale tussenproducten, die vrijkomen bij de reductie van H_2O_2 , kunnen het btmpa ligand oxidatief degraderen. Dit zou echter leiden tot een snel verminderde katalytische activiteit. Omdat dit niet is geobserveerd, is deze verklaring niet aannemelijk. **Cu(tmpa)** complexen hebben daarentegen een open plek die ver van het ligand gepositioneerd is met weinig sterische hinder. Daarnaast leidt de snelle elektronoverdracht tot een snelle H_2O_2 -reductie. De katalyse is voornamelijk bepaald door een massatransportlimitatie en veranderingen aan het ligand brengen maar kleine verbeteringen te weeg. Een rigide onderdeel van het ligand is nodig om H_2O_2 te verkrijgen. Als gevolg hiervan is de O_2 -reductie wel significant langzamer. Meer katalysator is daarom nodig, omdat het proces vooral kinetisch gelimiteerd is.

De ontleding van onstabiele moleculaire complexen kan de katalytische activiteit stoppen. Daarnaast kan de activiteit die geobserveerd wordt, wordt ten

onrechte aan het complex toegeschreven worden. Dit zijn twee belangrijke nadelen van moleculaire complexen. Interessant om te noemen, is dat de productie van H_2O_2 antrachinon vergt dat maar enkele cyclussen stabiel blijft voordat het ontleedt. Toch wordt meer dan 90% van alle wereldwijde H_2O_2 op deze manier geproduceerd. Hoofdstukken 2 en 3 benadrukken dat intensieve studies met meerdere methoden benodigd zijn om de ontleding van moleculaire complexen te detecteren en bestuderen. Ondanks dat de bestudeerde moleculaire complexen niet actief waren, gaven deze wel een katalytisch actieve depositie op de elektrode. Uit het onderzoek van hoofdstuk 2 bleek dat liganden nog steeds een kleine invloed op de katalyse hadden en het ligand uit hoofdstuk 3 voorkomt de corrosie van Cu^{II} . Dit laat ook zien dat liganden nog steeds de activiteit en stabiliteit van heterogene systemen kan verbeteren. Zoals ook besproken in hoofdstuk 1, worden liganden zelfs gebruikt om de reactiviteit van bijvoorbeeld nanodeeltjes te sturen met de kennis die met moleculaire systemen opgedaan is. Daarnaast kunnen de negatieve gevolgen van katalysatordegradatie ook deels voorkomen worden met de juiste kennis over mogelijke degradatieprocessen (zie hoofdstuk 4). Kopercomplexen zijn bijvoorbeeld zeer vatbaar voor ontleding naar Cu^0 waarbij de bindingsconstante van het ligand een grote rol speelt. Het complex uit hoofdstuk 3 heeft bijvoorbeeld maar één plek waar een koperatoom bindt en kan daarom dus gemakkelijk uit elkaar vallen. De complexen van hoofdstukken 4 en 5 hebben meerdere bindingsplekken per koperatoom en verbeteren daar dus de stabiliteit mee. Dit leidt tot een vermindering van de ontleding van het complex tot Cu^0 . Daarnaast zorgen korte intervallen van hogere potentialen ervoor dat het gevormde Cu^0 gestript wordt (zie hoofdstuk 4). Het strippen van Cu^0 leidt tot een behoud van de hoge selectiviteit voor H_2O_2 . De conclusie van het onderzoek in dit proefschrift is dat de identificatie van het actieve katalytische deeltje, studies naar de stabiliteit van complexen onder elektrokatalytische condities en het bestuderen van factoren die de reactiviteit van moleculaire complexen beïnvloeden tezamen een goede basis geven om mechanismes te bestuderen. Dit resulteert in kennis om op verschillende manieren katalysatoren te verbeteren en zal daarom zeer belangrijk zijn voor toekomstige energie-infrastructuur.