



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Electrocatalysis in confinement: metal-organic frameworks for oxygen reduction

Hoefnagel, M.E.

Citation

Hoefnagel, M. E. (2025, December 5). *Electrocatalysis in confinement: metal-organic frameworks for oxygen reduction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4284560>

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/1887/4284560>

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

Samenvatting

Elektrokatalyse in Beperkte Ruimte: Metal-
Organic Frameworks voor de Reductie van
Zuurstof

Samenvatting en conclusies

Moleculaire elektrokatalysatoren zijn aantrekkelijk voor katalytische reacties die relevant zijn voor de energietransitie, vanwege hun structurele afstembaarheid en de mogelijkheid om structuur-activiteitsrelaties te bestuderen. Een belangrijk nadeel van deze katalysatoren is echter de doorgaans lage katalytische stroomdichtheid die zij genereren. Het immobiliseren van moleculaire katalysatoren in metal-organic frameworks (MOFs) is een veelbelovende strategie om deze prestaties te verbeteren, doordat het een hoge lokale concentratie van katalysatoren dichtbij het elektrodeoppervlak mogelijk maakt, terwijl de voordelen van moleculaire katalyse behouden blijven. De invloed van deze immobilisering in MOFs op de katalysator zelf en het bijbehorende werkingsmechanisme wordt echter vaak niet bestudeerd.

De effecten van de insluiting van een katalysator binnen de poriën van een MOF zijn moeilijk te voorspellen en kunnen van zowel positieve als negatieve aard zijn op de katalytische prestaties. In de literatuur worden drie mogelijk beperkende factoren voor katalyse in MOFs genoemd: (1) elektronenoverdracht, (2) massatransport van reagentia en producten, en (3) intrinsieke activiteit van de katalysator. Uitdagingen die nog onvoldoende onderzocht zijn, betreffen de optimalisatie van elektronen- en massatransport binnen de MOF, de stabiliteit van zowel MOF als katalysator, de invloed van de immobilisatie in een MOF op het werkingsmechanisme van de katalysator en de exacte locatie binnen de MOF waar de katalyse plaatsvindt.

In dit proefschrift worden een aantal van deze vraagstukken behandeld. In Hoofdstuk 2 wordt het effect van insluiting op de katalytische prestaties van de Cu-tmpa-katalysator beschreven. In Hoofdstuk 3 wordt gerapporteerd hoe de katalysator zelf wordt beïnvloed door immobilisatie in de MOF. In Hoofdstukken 4 en 5 worden elektronenoverdrachtsprocessen in redox-actieve MOFs en hun invloed op de katalytische prestaties beschreven. De keuze voor de Cu-tmpa-katalysator is gebaseerd op de beschikbare uitgebreide karakterisering in homogene oplossingen en het feit dat beperkingen in stabiliteit volledig in kaart gebracht zijn, waardoor immobilisatie in een MOF een aantrekkelijke strategie vormt voor prestatieverbetering.

Uit de experimenten beschreven in Hoofdstuk 2 blijkt dat immobilisatie van Cu-tmpa in de NU1000-MOF leidt tot een hoge stroomdichtheid ($-7,5 \text{ mA/cm}^2$ bij $0,3 \text{ V}$ vs. RHE met 97

nmol Cu-tmpaCOOH) en een goede herbruikbaarheid van de katalysator. Chronoamperometrie gedurende 30 uur, gespreid over zes dagen, toonde een stabiele stroomdichtheid, wat duidt op structurele robuustheid. Ter vergelijking leverde een homogene oplossing van 5 μM Cu-tmpa (250 nmol) een lagere stroomdichtheid op (-1 mA/cm^2), die duidelijk afnam gedurende de meting van 28 uur verdeeld over drie dagen.

De selectiviteit van de zuurstofreductiereactie (ZRR) gekatalyseerd door de NU1000|Cu-tmpaCOOH MOF werd onderzocht met behulp van roterende-schijfelektrode-experimenten in combinatie met Koutecky-Levich-analyse, roterende-ring-schijf-elektrode-experimenten, en door de concentratie waterstofperoxide (H_2O_2) in het elektrolyt te meten tijdens chronoamperometrie (CA). Deze experimenten toonden eenduidig aan dat de ZRR gekatalyseerd door NU1000|Cu-tmpaCOOH selectief water vormt als reactieproduct, terwijl de homogene Cu-tmpa-katalysator onder gelijke omstandigheden voor 50% H_2O_2 genereert. Een mogelijke verklaring voor de vorming van H_2O binnen de MOF is de retentie van het H_2O_2 -intermediair in de poriën van de MOF, dicht bij het katalytisch centrum, wat snelle verdere reductie tot water mogelijk maakt. Een alternatieve verklaring is dat de daadwerkelijke actieve katalysator in NU1000|Cu-tmpaCOOH niet langer Cu-tmpa is, maar een andere katalysator die de ZRR richting water stuurt in plaats van waterstofperoxide. De aard van deze actieve katalysator is nader onderzocht en wordt uitgebreid besproken in Hoofdstuk 3. Scan-snelheidsafhankelijke metingen van het $\text{Cu}^{\text{II/I}}$ redoxpaar resulteerden in een trompetvormige Laviron-plot, wat erop wijst dat de elektronoverdracht traag verloopt en mogelijk de snelheidsbepalende stap vormt. Integratie van het redoxsignaal toonde aan dat slechts 0,23 nmol (0,24%) van de kopercentra in de MOF werd geactiveerd tijdens een cyclische-voltammetrie-experiment. Daarom werd het gebruik van redoxactieve MOF-structuren onderzocht om beperkingen in ladingsoverdracht te verminderen; de resultaten hiervan worden besproken in Hoofdstukken 4 en 5.

In Hoofdstuk 3 wordt het effect van immobilisatie op de moleculaire katalysator zelf besproken. Het is algemeen bekend dat moleculaire katalysatoren onder (elektro)katalytische omstandigheden niet altijd in hun homogene toestand blijven, en dat zij regelmatig heterogene neerslagen vormen. Ondanks dit bekende risico op verlies van homogeniteit, zijn er tot op heden in de literatuur over moleculaire katalysatoren geïncorporeerd in MOFs geen meldingen te vinden van de vorming van heterogene neerslagen binnen MOF-structuren. Dit aspect is van bijzonder belang voor moleculaire katalysatoren gebaseerd op koperionen vanwege de snelle kinetiek van hun

liganduitwisselingsreacties. Deze snelle dynamiek kan ertoe leiden dat koperionen uit het evenwicht worden getrokken door de vorming van heterogene neerslagen.

Zoals beschreven in Hoofdstuk 3, is met behulp van ex-situ en operando X-ray-absorptiespectroscopie (XAS)-studies vastgesteld welke koperdeeltjes gevormd worden in NU1000|Cu-tmpaCOOH vóór, tijdens en na de zuurstofreductiereactie (ZRR). Lineaire combinatie-analyse van de X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) spectra van NU1000|Cu-tmpaCOOH met Cu⁰-, Cu⁺- en Cu²⁺-standaarden toont aan dat koper zich vóór de reactie voornamelijk in de verwachte Cu²⁺ oxidatietoestand bevindt. Tijdens de reactie domineert echter Cu⁰ (78%), waarna reoxidatie tot Cu²⁺ optreedt na afloop van de katalytische reactie. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analyse liet een significante bijdrage van Cu–Cu-interacties zien tijdens de katalytische reactie, wat de vorming van Cu⁰-clusters bevestigt. Uit het fitten van de eerste coördinatieschil van de Cu–Cu- en Cu–O/N-EXAFS-pieken werden een Cu–Cu-coördinatietal van 8,35, een radiale afstand van 2,55 Å, en een gemiddelde clustergrootte van 1,3 nm bepaald. De mate van clustervorming bleek toe te nemen bij een meer negatieve potentiaal. De cyclische voltammetrie laat duidelijk verschillende redoxparen vóór en na de reactie zien, wat suggereert dat de reoxidatie van de Cu⁰-clusters niet leidt tot regeneratie van de oorspronkelijke Cu-tmpa-complexen. De aanwezigheid van Cu–O- of Cu–N-signalen in EXAFS, die vergelijkbaar zijn met signalen die eerder waargenomen zijn voor CuOx-materialen na de reactie, duidt op de vorming van Cu²⁺-clusters. Deze resultaten onderstrepen het belang van operando spectroscopische technieken voor het bestuderen van de homogeniteit van moleculaire katalysatoren ingebed in metaal-organische roosters (MOFs), en benadrukken het nut van correlatie met elektrochemische gegevens. Alleen door de combinatie van oppervlakgevoelige technieken zoals cyclische voltammetrie en bulkgevoelige technieken zoals XAS kan een grondige karakterisering van de chemische aard van het katalytische systeem worden gerealiseerd.

De experimenten die worden besproken in Hoofdstuk 4 zijn gericht op het vergelijken van de effecten van het incorporeren van een moleculaire katalysator in een redoxactieve MOF ten opzichte van een redoxinerte MOF. Elektronenoverdracht is vaak de beperkende factor bij katalyse in MOFs aangezien het merendeel van de MOFs uit redoxinactieve componenten bestaat. Een reeds gerapporteerde reeks op naftaleendiimide (NDI) gebaseerde MOFs werd ontwikkeld als platform voor katalyse, maar tot op heden zijn er nog geen katalysatoren in dit platform opgenomen. In Hoofdstuk 4 worden de eigenschappen vergeleken van de Cu-tmpaCOOH-katalysator opgenomen in een

redoxactieve NDI-MOF met die van dezelfde katalysator in de redoxinactieve NU1000-MOF, waarvan de eigenschappen uitgebreid zijn beschreven in Hoofdstuk 2 en Hoofdstuk 3. Het incorporeren van de Cu-tmpaCOOH-katalysator in de redoxactieve Zr-(BTD-NDI) MOF verhoogt het percentage bereikbare redoxactieve centra van 3% in NU1000|Cu-tmpaCOOH tot 25% in Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH. De NDI-linkers blijken dus effectief in het transporteren van elektronen naar de katalysator. Het reduceren van alle componenten in de redoxactieve MOF vergt echter meer tijd, aangezien de twee-elektronenreductie $\text{NDI}/\text{NDI}^{2-}$ – die afhankelijk is van kationmigratie of protonoverdracht – kinetisch trager verloopt dan de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ reductie.

Het effect van het immobiliseren van de katalysator in de redoxactieve Zr-(BTD-NDI) MOF op de homogeniteit van de katalysator is onderzocht met behulp van X-ray-absorptiespectroscopie (XAS), analoog aan de analyse die voor NU1000 is beschreven in Hoofdstuk 3. Zowel de NU1000|Cu-tmpaCOOH als de Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH MOFs vertonen vorming van Cu^0 -clusters tijdens de ZRR, zij het in mindere mate in het NDI-gebaseerde MOF (69%) in vergelijking met NU1000 (78%). Een mogelijke verklaring voor deze waarneming ligt in de redoxactieve NDI-linkers, die zelf in staat zijn om de zuurstofreductiereactie te katalyseren. Hierdoor wordt ophoping van elektronen en overreductie van de kopercentra voorkomen. Daarnaast worden er in het Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH MOF aanzienlijk minder Cu^0 -clusters gevormd onder een heliumatmosfeer dan onder een zuurstofatmosfeer. Deze bevinding wordt toegeschreven aan de retentie van het H_2O_2 -intermediair in de poriën van de MOF tijdens de ZRR, wat leidt tot de vorming van sterk oxiderende hydroxylradicalen ($\text{HO}^\bullet$). Deze radicalen kunnen het tmpa-ligand oxideren, wat kan resulteren in de vorming van vrije koperionen die gemakkelijker tot clusters aggregeren.

De katalytische activiteit en selectiviteit van de NU1000|Cu-tmpaCOOH en Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH MOFs zijn met elkaar vergeleken met behulp van cyclische voltammetrie en chronoamperometrie onder een zuurstofatmosfeer met een roterende-schijfelektrode. Beide MOFs vertonen een katalytische stroomdichtheid van -4 mA cm^{-2} , een Tafelhelling van -141 mV/dec en een Faraday efficiëntie voor H_2O_2 ($\text{FE}_{\text{H}_2\text{O}_2}$) van minder dan 10%. Om de vrijwel identieke katalytische prestaties van de twee MOFs te verklaren, dienen de factoren die de katalytische reactie limiteren te worden vastgesteld. Een waarschijnlijke beperkende factor voor de zuurstofreductiereactie in deze MOFs is het massatransportlimiet van O_2 . De Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH MOF heeft kleinere poriën (10 Å) dan de NU1000|Cu-tmpaCOOH MOF (30 Å). Daarom zal, zelfs indien meer elektronen

de kopercentra in Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH bereiken, de diffusie van O₂ door de MOF trager verlopen. Indien de O₂-transportlimiet bepalend is voor de reactiesnelheid, zou de ZRR gekatalyseerd door Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH aanzienlijk trager moeten zijn dan die gekatalyseerd door NU1000|Cu-tmpaCOOH. De gelijke Tafelhellingen voor deze MOFs tonen echter aan dat dit niet het geval is, waardoor het onwaarschijnlijk is dat massatransport door de MOF beperkend is voor de katalyse.

Zoals beschreven in Hoofdstuk 2 is het actieve centrum in MOF|Cu-tmpaCOOH een zeer snelle katalysator voor de zuurstofreductiereactie, waardoor het niet waarschijnlijk is dat de katalysator zelf een beperkende factor voor de reactie vormt. Het uitblijven van een verbetering in katalytische activiteit in een redoxactieve MOF ten opzichte van een redoxinerte MOF kan doen vermoeden dat elektronenoverdracht eveneens geen beperkende factor is, maar dit kan niet worden uitgesloten. De twee-elektronentransfer bij de NDI/NDI²⁻ reductie is gekoppeld aan migratie van kationen of protonen, waardoor deze transfer aanzienlijk trager verloopt dan de één-elektronentransfer in het Cu²⁺/Cu⁺ redoxkoppel. Daarom kan elektron-hoppen tussen de linkers langzamer zijn dan de waargenomen reactiesnelheid (k_{obs}) van de ZRR gekatalyseerd door Cu-tmpaCOOH, waardoor de ZRR-activiteit nog steeds afhankelijk blijft van elektron-hoppen tussen kopercentra.

In Hoofdstuk 5 worden de ladingsoverdrachtmechanismen in NDI-MOFs in een waterige elektrolyt en het effect van pH op deze mechanismen besproken. De ladingsoverdrachtmechanismen in de Zr-(dcphOH-NDI)@FTO MOF zijn eerder in detail bestudeerd in organische oplosmiddelen, maar niet in een waterige elektrolyt. Het cyclische voltammogram van Zr-(dcphOH-NDI)@FTO in DMF vertoont twee redoxpieken, corresponderend met de NDI/NDI^{•-} en NDI^{•-}/NDI²⁻ reducties, die in een waterige elektrolyt samenvoegen tot één enkele redoxpiek. De pieken verschuiven anodisch als gevolg van de stabilisatie van negatieve lading door water en de hogere lokale kationconcentratie binnen de MOF.

Pourbaix-diagrammen, spectro-elektrochemische metingen en differentiële puls voltammetrie onthullen twee verschillende elektronoverdrachtsmechanismen die leiden tot de vorming van twee afzonderlijke deeltjes, afhankelijk van de pH. Het Pourbaix-diagram toont twee lineaire regio's gescheiden door een sprong in potentiaal: een helling van 4 mV/dec wordt waargenomen bij pH ≥ 3,5 en een helling van 59 mV/dec bij pH ≤ 3. De sprong in potentiaal tussen deze twee regio's vindt plaats bij een pH-waarde die

overeenkomt met de pKa van het Zr-knooppunt van de MOF, wat aangeeft dat de aard van de gereduceerde NDI linker wordt bepaald door de aanwezigheid van een waterstofbindingsnetwerk in de poriën van de MOF. Bij $\text{pH} \geq 4$ verloopt de twee-elektronenreductie van NDI via twee afzonderlijke elektronoverdrachtsstappen, terwijl bij $\text{pH} \leq 3$ de reductie plaatsvindt via twee proton-gekoppelde elektronoverdrachtsstappen (PCET). In dit laatste geval volgt de tweede PCET-stap op een protonering tijdens de eerste stap, waardoor deze thermodynamisch gunstiger is. Differentiële pulsvoltammetrie toont aan dat bij pH 2 slechts één species wordt gevormd, terwijl bij pH 3–4 een mengsel van de geprotoneerde en gedeprotoneerde vormen aanwezig is.

Cyclische voltammetriemetingen met variërende scansnelheid tonen aan dat de reductie van de NDI-linker kinetisch gemakkelijker verloopt bij lage pH dan bij hoge pH, waarschijnlijk als gevolg van protonering in de poriën van de MOF. Daarentegen worden de schijnbare diffusiecoëfficiënten (D_e^{app}), die de snelheid van elektron-hoppen door de gehele MOF-film beschrijven, niet beïnvloed door de pH van het elektrolyt. Met cyclische voltammetrie op korte tijdschalen wordt dus een effect van pH op de kinetiek van elektronenoverdracht waargenomen, terwijl bij chronoamperometrie op langere tijdschalen geen invloed van de pH op de ladingsoverdracht door het rooster wordt vastgesteld. Een mogelijke verklaring voor deze waarnemingen is de snelle uitputting van beschikbare protonen in de MOF na de reductie van de eerste linkers via proton-gekoppelde elektronenoverdracht. Dit leidt tot een lokale stijging van de pH en een verandering van het mechanisme van elektronenoverdracht. De reductie van de MOF-film op langere tijdschalen moet vervolgens verlopen via elektronenoverdracht gekoppeld aan de migratie van kationen uit het elektrolyt, waardoor de snelheid van elektronenoverdracht afhankelijk wordt van de diffusiecoëfficiënten van de kationen, en onafhankelijk is van de pH.

Toekomstperspectieven

In Hoofdstuk 1 zijn diverse uitdagingen benoemd die zich voordoen bij het immobiliseren van moleculaire elektrokatalysatoren in MOFs. Een aantal hiervan zijn onderzocht en in dit proefschrift besproken, zoals hierboven is samengevat, maar verschillende vraagstukken blijven nog onbeantwoord. Deze uitdagingen kunnen globaal worden onderverdeeld in drie categorieën: elektronenoverdracht door de MOF naar de katalysator, massatransport binnen de MOF (zowel naar als van de katalysator), en de invloed van de MOF-matrix op de structuur van de moleculaire katalysator.

De resultaten uit Hoofdstuk 3 en 4 laten zien dat onder operando-condities Cu⁰-nanoclusters gevormd worden in zowel NU1000|Cu-tmpaCOOH als in Zr-(BTD-NDI)|Cu-tmpaCOOH, wanneer deze op een elektrode zijn aangebracht. Uit de elektrokatalytische metingen en XAS-resultaten blijkt echter niet eenduidig waar in de MOF deze clusters precies gevormd worden, noch of de daadwerkelijke katalyse plaatsvindt op deze Cu⁰-clusters of op resterende Cu-tmpaCOOH-complexen. Cyclische voltammetrie, een oppervlakgevoelige techniek, toont nagenoeg volledige omzetting naar clusters, terwijl bulkgevoelige XANES-analyse een lagere mate van clusterformatie (78%) laat zien. Dit suggereert dat de clusterformatie voornamelijk optreedt nabij het elektrodeoppervlak, waar elektroneninjectie plaatsvindt.

Efficiëntiestudies van elektronenoverdracht, zoals beschreven in Hoofdstuk 4, tonen aan dat slechts 3–25% van de redox-actieve groepen elektrochemisch aanspreekbaar zijn, vermoedelijk omdat deze zich in de nabijheid van het elektrode-oppervlak bevinden. Een gedetailleerde ruimtelijke analyse zou meer duidelijkheid kunnen geven over de exacte locatie van Cu⁰-vorming. Een veelbelovende techniek hiervoor is 3D scanning transmission X-ray microscopy (STXM) van de Cu K-edge. De onderzoeksgroep van Weckhuysen paste deze techniek eerder succesvol toe voor de visualisatie van de ruimtelijke verdeling van aluminium in zeolieten op de nanoschaal. STXM maakt het mogelijk om zowel de hoeveelheid als de coördinatieomgeving van een metaal ruimtelijk te visualiseren.

Studies naar elektronen- en massatransport in MOFs worden veelal uitgevoerd onder geïsoleerde, fundamentele omstandigheden zonder dat er een katalytische reactie plaatsvindt, en bovendien vaak in organische oplosmiddelen. Voor de ontwikkeling van elektrokatalyse in MOFs is het wenselijk om deze studies uit te voeren met waterige elektrolyten onder katalytische condities. Operando technieken met ruimtelijke resolutie, zoals eerdergenoemde STXM of operando-XPS, kunnen waardevolle inzichten bieden in waar binnen de MOF de katalyse en clustervorming plaatsvinden, en dus of elektronen- of massatransport de reactiesnelheid limiteert. Wanneer de katalyse plaatsvindt nabij de MOF-elektrode-interface, is elektronenoverdracht waarschijnlijk limiterend; gebeurt dit dichterbij de MOF-elektrolyt-grensvlak, dan ligt de beperking eerder bij massatransport.

De in Hoofdstuk 4 beschreven experimenten tonen aan dat de Cu²⁺/Cu⁺-overgang sneller verloopt dan de NDI/NDI²⁻-overgang, waarbij de laatste gepaard gaat met ionenmigratie. Dit roept de vraag op of de Cu-redoxreactie ook gepaard gaat met ionenverplaatsing wanneer Cu-tmpaCOOH is ingebed in een MOF. Bovendien is in de literatuur nog niet

bevestigd dat de NDI-redoxovergangen in waterige elektrolyten eveneens gepaard gaan met kationenmigratie, zoals dit in organische oplosmiddelen het geval is. Het is ook mogelijk dat de negatieve lading in waterige systemen gestabiliseerd wordt door watermoleculen. Een vergelijkende studie van de schijnbare diffusiecoëfficiënten van kationen met verschillende ionstraal in Zr-(BTD-NDI) en NU1000|Cu-tmpaCOOH in waterige elektrolyt kan hierover uitsluitsel geven.

Massatransport in elektrokatalyse is een belangrijke parameter die in dit proefschrift niet uitgebreid wordt behandeld. Massatransport kan betrekking hebben op het transport van het substraat vanuit de bulk-elektrolyt naar de elektrode, of op de diffusie van substraten, protonen, kationen en producten door de MOF-matrix zelf. De massatransportlimitaties vanuit de elektrolyt naar de MOF kunnen mogelijk worden opgeheven door de MOF te immobiliseren op een gasdiffusie-elektrode (GDE). Een continue toevoer van gasvormige reagentia zoals CO₂ of O₂ – beide matig oplosbaar in water – via een GDE kan massatransportbeperkingen aanzienlijk reduceren. Het massatransport binnen de poriën van de MOF is echter moeilijker te bestuderen. Hoewel roterende-ring-schijfelektrode-experimenten vaak gebruikt worden om massatransport naar de elektrode te analyseren, is de invloed van rotatiesnelheid op transport binnen de MOF onbekend.

De onderzoeksgroep van Morris gebruikte de Scholz-methode om elektronen- en ionenmobiliteit afzonderlijk te kwantificeren in MOF poriën, en ontdekte dat massatransport afhankelijk is van de poriegrootte: grotere poriën faciliteren sneller ionentransport. De Scholz-methode vereist echter een nauwkeurige meting van de lengte van de drie-fasen grens (MOF-elektrode-elektrolyt), wat uitdagend is bij solvothermisch gegroeide MOF films en praktisch onmogelijk bij dropcast-MOFs. Voor zover bekend zijn er nog geen studies verricht naar elektronen- en massatransportsnelheden als functie van poriegrootte in waterige elektrolyten onder katalytische condities. Het effect van poriegrootte op katalytische reactiesnelheden in elektrokatalytische MOFs is dus nog grotendeels onbekend.

Tot slot wordt de kwantificering van elektrochemische processen in MOFs bemoeilijkt door het ontbreken van geschikte theoretische modellen. De bestaande modellen voor het bepalen van elektronenoverdrachtskinetiek (k_{ET}) en maximale turnover-frequenties (TOF_{max}) zijn ontwikkeld voor homogene of heterogene systemen. MOFs zijn poreuze materialen waarin diffusieprocessen plaatsvinden die noch in homogene noch in klassieke heterogene modellen passen. De ontwikkeling van aangepaste methodes, analoog aan de

foot-of-the-wave analysis (FOWA) of de methode van Nicholson, specifiek voor MOF-geïmmobiliseerde katalysatoren, zou de interpretatie van elektrokatalytische data aanzienlijk verbeteren. Daardoor zou een zinvollere vergelijking mogelijk worden tussen MOF-gebaseerde systemen en hun homogene tegenhangers.

Zoals eerder genoemd, hebben onderzoeksgroepen van onder andere Ott, Morris en Dincă belangrijke bijdragen geleverd aan het fundamentele inzicht in elektronenoverdracht in MOFs. Tegelijkertijd is het aantal toepassingsgerichte publicaties over elektrokatalytische MOFs sterk toegenomen. De volgende stap in het veld zou moeten bestaan uit het vertalen van fundamenteel begrip van elektronenoverdracht naar daadwerkelijke katalytische prestaties. Daarnaast kunnen structuur-activiteitsrelaties van MOF-geïmmobiliseerde katalysatoren richting geven aan de ontwikkeling van effectievere elektrokatalytische materialen.

Bronnen

- [1] L. R. Aramburo, Y. Liu, T. Tyliszczak, F. M. F de Groot, J. C. Andrews, B. M. Weckhuysen, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 496–499.
- [2] M. Langerman, D. G. H. Hetterscheid, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 12974–12978.
- [3] A. T. Castner, H. Su, E. Svensson Grape, A. K. Inge, B. A. Johnson, M. S. G. Ahlquist, S. Ott, *J Am Chem Soc* **2022**, *144*, 5910–5920.
- [4] P. J. Celis-Salazar, M. Cai, C. A. Cucinell, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, P. M. Usov, A. J. Morris, *J Am Chem Soc* **2019**, *141*, 11947–11953.
- [5] M. Yan, E. M. Johnson, A. J. Morris, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 10700–10709.
- [6] M. Cai, Q. Loague, A. J. Morris, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 702–709.
- [7] R. S. Nicholson, *Anal Chem* **1966**, *38*, 1406.
- [8] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J. M. Savéant, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 11235–11242.