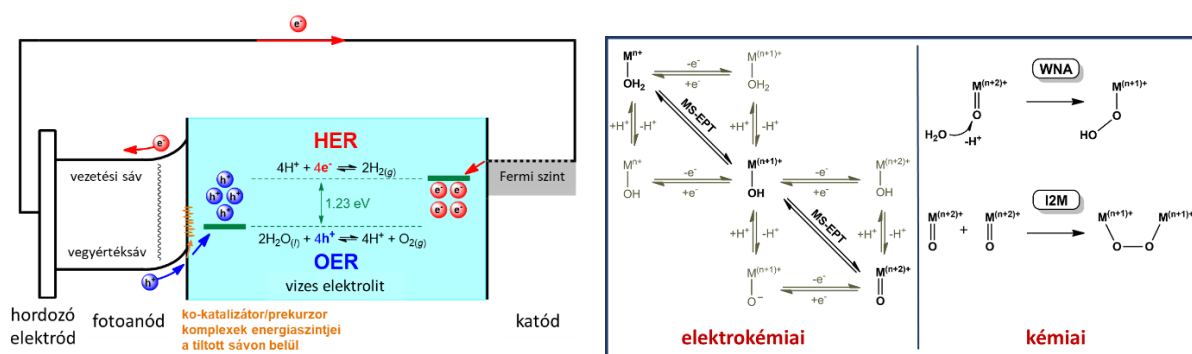


A projektben költséghatékony ko-katalizátor komplexek és kvantum-korlátozott, látható fényt elnyelő nanostruktúrák hierarchikus kombinálásával vízbontásra alkalmas fotoelektrokatalitikus rendszereket szerettünk volna létrehozni, kínai-magyar együttműködés keretében. A kutatóhely stratégiájához ez a tevékenység jól illeszkedett, de előzményekkel nem rendelkezett. Saját részről a jellemzően vízdoldhatatlan ko-katalizátorok tervezését, szintézisét és vizsgálatát végeztük, a hosszú távú stabilitás, katalitikus teljesítmény és felületaffinitás szempontjait szem előtt tartva. A kínai partner (International Research Center for Renewable Energy Research, IRCRE, Xi'an Jiaotong University) feladata egyes vizsgálati módszerek mellett a szigorúan rendezett felületi szerkezettel és tulajdonságokkal rendelkező nanostruktúrák biztosítása volt, amelyek hordozóként a molekuláris összetevők hatékony beépítését szolgálták. A komplexekkel kapcsolatban olyan, hangolható tulajdonságokra összpontosítottunk, amelyek segítik robusztus rendszerek létrehozását. A kvantum-korlátozott anyagok szempontjából a kompatibilitás, funkcionalitás, valamint az átméretezhető felületi bevonatkészítés szempontjai domináltak.

A kezdeti megfontolások alapján, a molekuláris ko-katalizátorok alkalmazása nanoszerkezetű fotoanódon kíméletes, morfológia-megőrző előállítási módszert igényelt az összetevők saját tulajdonságainak lerontása nélkül, ami sok esetben kizárja az előzetes kovalens összekapcsolás lehetőségét. Előnyben részesítettük tehát a vízbontás körülményei között is fennmaradó másodlagos kötőerők, vagy spontán kovalens kapcsolódás kiaknázását. Az 1. ábra bal oldalán egy fotoelektrokémiai rendszer vázlatos rajza látható. A hordozó elektródra felvitt nanoszerkezetű félvezető bevonat felelős a látható fény energiatarományába eső fotonok elnyeléséért. A félvezetőn belüli töltéshordozó mobilitás korlátossága és a fényelnyelés hatékonyságának növelése miatt egyaránt fontosak az anizotrop nanoszerkezeti jellemzők. Az elektrolitba merülő anód sávelhajlása kedvez a kellően nagy energiájú lyukak felületre jutásának (>1.23 eV vs. RHE), így azok közvetlenül a félvezető felületi csoportjain reagálhatnak vízmolekulákkal, de ez gyakran gátolt folyamat. Ilyen esetekben, felületre vitt ko-katalitikus centrumokkal javítható a teljesítmény, amelyek lyukbefogással oxidálódnak (1. ábra, jobb oldal, elektrokémiai lépések) és ezzel egyfelől hatékonyabbá teszik a felületi töltésszeparációt (gátolják a rekombinációt), másfelől kémiai reakciócentrumként viselkednek. Rendszerint kétszeresen oxidált formájuk képes az O-O kötés kialakítására külső vízmolekulával (1. ábra, jobb oldal, kémiai lépések, MS-EPT jelentése: multiple-site electron-proton transfer). A ko-katalizátor esetében fontosak tehát a kellően nagy oxidálóképesség és a kedvező kinetikai tulajdonságok, amellyel a reakció energiagátját csökkentik (kinetikai túlfeszültség) és szelektivitását növelik (Faraday hatásfok). A következőkben összefoglalom a kidolgozott módszertant és eredményeinket.



1. ábra. Fotoelektrokémiai rendszer vázlatos felépítése fotoanóddal (balra). A ko-katalizátor reaktív formájának kialakulása: (foto)elektrokémiai lépések és az oxigénfejlesztő katalízisben kulcsfontosságú oxigén-oxigén kötés kialakulásának fő kémiai mechanizmusai (WNA = water nucleophilic attack és I2M = coupling of two M=O units) (jobbra) [1].

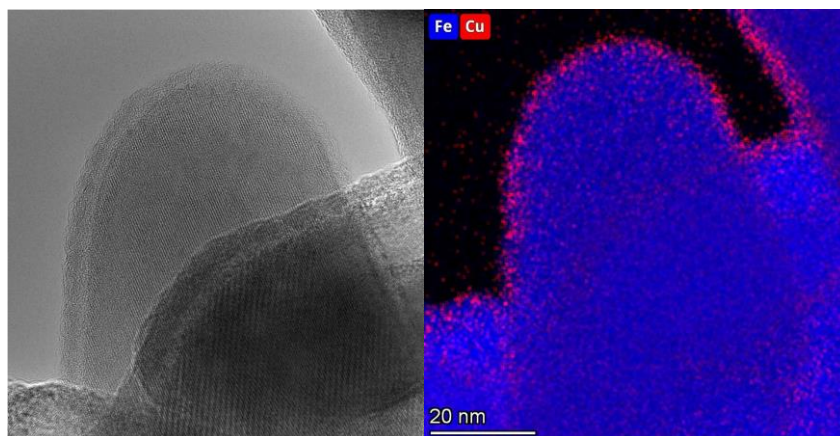
A komplexek tekintetében két fémre, a vasra és a rézre összpontosítottunk, mivel mindkettő ígéretes tulajdonságokkal rendelkezik az oxidációs katalízisben, előbbi ráadásul a földkéreg negyedik leggyakoribb eleme. A kezdeti időszakban kidolgoztuk a kutatást segítő mennyiségi termékmeghatározást (GC és optikai szonda), a felületanalitikai (SEM-EDX és XPS), a

(foto)elektrokémiai (új potenciosztát és fényforrás beszerzése) és a spektroelektrokémiai módszereket.

Réztartalmú molekuláris vízoxidációs katalizátorok esetében átfogó, kritikai áttekintést tettünk irodalmi eredményekből katalizátoraink és a reakciókörülmények tervezéséhez [2]. Az áttekintő cikkünk fontos kiindulópontja volt annak, hogy egyszerű réz(II)-komplexek bomlási mechanizmusát és elektrodepozíciós hajlamát értelmezzük. A vízoxidáció valódi elektrokatalizátora számos esetben az eredeti Cu-komplex helyett (vagy mellette) egy működés közben létrejövő amorf CuO film, mivel a fém-ligandum egység bomlása gyakran versenyképes a katalitikus folyamattal. Egy katalizátorjelölt bomlása nyilvánvalóan nemkívánatos; másrészt az olcsó és szabályozható prekursor komplexek izgalmas platformot jelentenek egyenletes fém-oxid bevonatok előállítására.

Vizsgáltuk a Cu-triglicin komplex egyensúlyi rendszert, amely széles pH-tartományban ekvatoriális $\{NH_2, N^-, N^-, COO^-\}$ donorkörnyezetet alakít ki, többek között borát pufferben [3]. A komplex jelenlétében, vízoxidációs körülmények között a munkaelektrodán nanorészecske bevonat kialakulását figyeltük meg, és spektroelektrokémiai módszerrel detektáltuk a folyamatban megjelenő Cu(III)komplex formát. A bevonat robusztus elektrokatalizátorként működött, röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) vegyes $Cu_2O/CuO/Cu(OH)_2$ (CuOx) felületi összetételt jelzett. Megállapítottuk, hogy a borát-tartalmú egyensúlyi részecskék és a Cu-triglicin rendszer közötti kölcsönhatás kulcsfontosságú tényező a domináns folyamat és a lerakódás szabályozásában. A réteg bizonyos felületekről túlpolarizációval visszaoldható, ami ráirányítja a figyelmet arra, hogy az ilyen bomlási mellékfolyamatok, mivel kis anyagmennyiséget érintenek, sokszor rejtve maradnak, és hamis eredményre vezetnek a molekuláris rendszer tartósságát illetően.

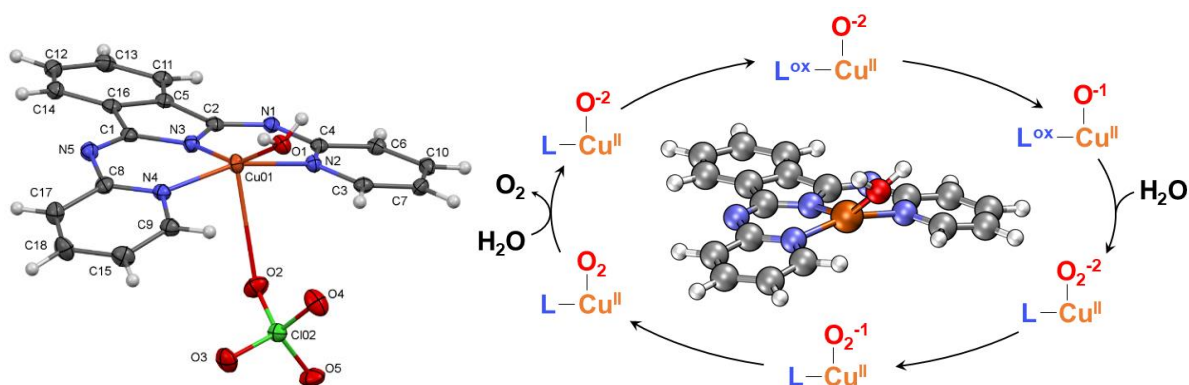
A módszer alkalmas amorf (nem félvezető tulajdonságú) finombevonat kialakítására n-típusú félvezető $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotömbökön, a fényelnyelés szempontjából optimalizált morfológia rombolása nélkül [4]. A CuOx/hematit rendszer fotoelektrokémiai vizsgálatakor kimutattuk, hogy tiszta és Ti-adalékolt, az elektród hordozón függőlegesen orientált hematit nanorudakon az ultravékony ko-katalizátor réteg (2. ábra) eltérő módon viselkedik. Az $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ban kétféle felületi állapot, S1 és S2 létezik. A nagyobb energiájú S1 állapot igazoltan részt vesz a vízoxidáció katalízisében és mindkét mintán kimutatható volt, de S2 a Ti-adalékolt változatban nem volt jelen. A CuOx ko-katalitikus hatása csak akkor érvényesült, ha S2 is jelen volt. Ilyenkor a víz oxidációjában kulcsfontosságú lyuktárolóként szolgált, és részt vett a CuOx komponens oxidációjában (aktiválásában). Mivel Ti-adalékkal az S2 állapot megszűnt, ezen a hematiton a CuOx nem fejtett ki ko-katalitikus hatást. A jelenleg közlésre előkészített munka megmutatta az ilyen jellegű rétegek nyújtotta lehetőségeket, de felhívta a figyelmet a félvezető felületi állapotai és a ko-katalizátor közötti kölcsönhatás fontosságára is.



2. ábra. A CuOx/hematit nanotömbök HRTEM képe és elem térképe egy elektrodepozícióval kialakított mintán.

Az egyszerű Cu-peptidek bomlása új ligandum típusra irányította a figyelmünket. Olyan NN'N donorkörnyezetű vegyületcsaládot találtunk, amely alkalmas Cu- és Fe-komplexek előállítására is. A donorcsoportok három ko-planáris helyet foglalnak el a fémcentrum körül ezekben a csipesz (pincer) ligandumokban, helyet hagyva a további koordinációra. A vízdoldhatatlanságot biztosító ligandumok új vizsgálati stratégiát igényeltek. Ennek megfelelően először víz nélkül, de vízzel elegyedő, és az oxidatív körülményeket jól viselő szerves oldószerben jellemeztük komplexeinket. Változó mennyiségű víz hozzáadásával végeztünk homogén oldatos elektrokémiai vizsgálatokat a katalitikus képességek felmérésére. Acetonitrilben, esetenként acetonban, lehetőség nyílt kinetikai vizsgálatokra, a rendűségek tisztázására. Ezt követően a komplexeket egyszerű módszerekkel felületre vittük és a vizes közegbe mártott elektród vízoxidációban mutatott tulajdonságait jellemeztük (oxigéntermelés, leoldódás, felületi változások spektroszkópiai követése, visszaoldási kísérletek). A harmadik lépés a nanostrukturált félvezetőkkel való kombináció és a fotoelektrokémiai vizsgálatok voltak.

Egy ilyen előkatalizátor komplex, a $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{indH})(\text{OCIO}_3)(\text{NCCH}_3)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (indH: 1,3-bisz-(2'-piridil-imino)-izoindolin) és deprotonált $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ind})(\text{OCIO}_3)(\text{OH}_2)]$ analógjának vizsgálata több újdonsággal is szolgált (3. ábra) [5]. Egyszerű felcseppentéssel immobilizált állapotában 20 órán keresztül, anélkül termelt O_2 -t ITO anódon, hogy az anódfelületen CuOx képződés jelei mutatkoztak volna a 10-es pH értékű karbonát pufferben, elérve a 139-es átalakulási számot.



1. ábra. A $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ind})(\text{OCIO}_3)(\text{OH}_2)]$ előkatalizátor komplex röntgenszerkezete (balra), és a vízoxidációs katalízis főbb lépései vázlatosan, kiemelve a terner L-Cu-O komplex összetevőinek formális oxidációs állapotát az egyes lépésekben (jobbra) [5].

Részletes elektrolízis kísérletek azt mutatták, hogy a katalizátor a vizes fázisban volt jelen, az előkatalizátor rossz kezdeti oldhatósága ellenére. A katalitikus reakcióért felelős forma azonosítása érdekében az elektrolízis során használt pufferből azt izoláltuk és spektroszkópiai, valamint oldategyensúlyi vizsgálatokkal igazoltuk, hogy az összetétele megfelel $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ind})(\text{OH})]$ -nak. Elektronspin rezonancia spektroszkópia (ESR) és (kínai együttműködésben) DFT számítások megerősítették, hogy a donortatomok különleges, torzult $\{3\text{N},\text{O}\}$ koordinációs síkot képeznek oldatban is. A bikarbonát/karbonát puffer egyensúlyt tartva, kétféleképpen befolyásolja a reakcióképességet: külső bázisként, amely elősegíti az MS-EPT lépéseket; és belsőszférásan, az oldószermolekulák kiszorításával gátolva a katalízist. Egy bázikus körülmények között izolált hárommagvú karbonát-réz(II)-klaszter szerkezeti jellemzői megerősítették, hogy a külső bázisként való működés mellett a karbonát anionok gátló hatásával is számolni kell. Az acetonitril-vizes oldatokban, ahol a komplex megfelelő oldhatóságú, a DFT-számításokkal alátámasztott kísérleti eredmények alapján az ind⁻ ligandum oxidálódik, miközben a rézion redox-inaktív marad, ami nagyon szokatlan, mégis nagy jelentőséggel bír Cu-alapú vízoxidációs katalizátorok további fejlesztésében. A ligandum redox-aktivitása és ezzel párhuzamosan a központi fém redox-csillapítása teljesen új utat jelent a katalizátorok tervezésében, amit a mi rendszerünkön kívül mára több példa is tanúsít. Igaz, vannak közöttük fontos eltérések, hiszen egyedül mi figyeltünk meg proton-csatornázó hatást is.

Szerkezetileg és spektroszkópai módszerekkel jellemzett Cu(II)-1,3-bisz-(2'-aril-imino)-izoindolin komplexek vízoxidációban mutatott katalitikus képességét többféle ligandummal vizsgáltuk tovább. Korábban már felismertük, hogy az oldószer megválasztásától függően a N-donor csoportok melletti koordinációs helyek alkalmasak aqua ligandum(ok) megkötésére, ami a katalízishez nélkülözhetetlen. A pincer ligandum módosításával, réztartalmú komplexek esetében a koordinált aqua ligandumok száma 0 és 2 között változtatható. Ezt öt új, szilárd formában izolált és röntgenszerkezettel, oldatban pedig ESR spektroszkópai módszerrel is jellemzett homológ komplexszel igazoltuk. Bázisok jelenlétében a vegyületek többsége nemvizes oldószerekben oldhatatlanná válik, a víz oxidációs elektrokatalízisében potenciálisan releváns $[Cu^{II}(NN'N)(OH)]$ forma megjelenése miatt. A komplexek indium-ón-oxid (ITO) modell munkaelektrodán történő rögzítésével, pufferált vizes közegben elektrolizálva, egy deszorpció oldódási folyamat révén mikron méretű részecskék keletkeznek, amelyek kémiai egyensúlyban vannak az oldott monomer formákkal. A re-adszorpció folyamat 9,2 pH-jú borát pufferben akadályozott, ami lehetővé tette az oldódási termék, mint katalitikusan releváns összetevő egyszerűsített vizsgálatát. Optimalizált koncentráció mellett, a pincer ligandum módosításával kialakított vegyületek két csoportba sorolhatók: azok, amelyek valódi immobilizált molekuláris katalizátorként viselkednek, és azok, amelyek egy heterogén katalizátor prekursoraként működnek, ami a csökkent Faraday-hatékonyságban tükröződik. A felületen lévő katalizátor bizonytalan mennyisége miatt egy egyszerű kiértékelési módszert alkalmaztunk a sebességi paraméterek minimális értékeinek becslésére. Az immobilizált molekuláris katalizátorok hosszú távú stabilitása a redox-aktív pincer ligandumoknak tulajdonítható, amelyek a fémcentrumot réz(II) állapotban stabilizálják a katalitikus ciklus során. Az eredményekből egy közlemény készül.

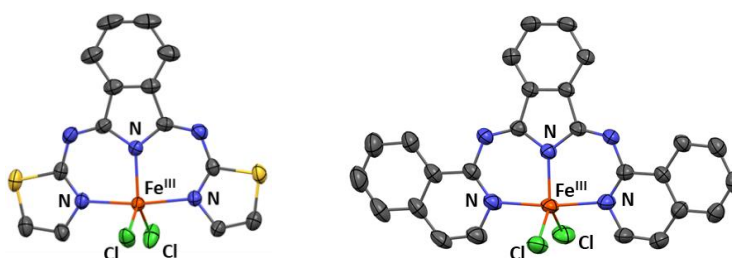
A fenti példák rávilágítottak, hogy a redoxaktív ligandumok szabályozható tulajdonságait érdemes kihasználni, ezért a témában egy rendszerező összefoglaló cikkünk jelent meg kínai együttműködésben, amelyben a ligandumok redoxállapot-változásainak következményeit elemeztük [1]. Kiemeltük, hogy milyen hasonlóságok jelenthetnek alapot további mesterséges rendszerek fejlesztésére a természetes oxigénfejlesztő komplex és a redox-közvetítő tirozin-hisztidin párok együttműködésével.

Pincer ligandummal képzett $[Fe^{II}(Cl)_2(NN'N)]$ komplex (NN'N ligandum = 1,3-bisz-(2'-tiazolil-imino)-izoindolinát) példáján demonstráltuk, hogy a klorid ligandum az oldószer-elegy összetételének megváltoztatásával lecserélhető vízmolekulára, s így katalitikusan aktív forma keletkezik [6]. A komplex és homológjai egyszerűen, szelektíven előállíthatók. A $[Fe^{II}(Cl)_2(NN'N)]$ jó oldhatósága szerves és vizes-szerves közegben lehetővé tette a részletes oldategyensúlyi vizsgálatokat és a ligandumcsere megértését, míg a kénatom jelenléte segítette a felületi elemanalízist. Igazoltuk, hogy a komplex félvezető oxid elektródok felületén felcseppentéssel immobilizálható, a megfelelő oldószer a klorid disszociációjának elősegítésén keresztül szilárd katalizátor-réteg kialakulásához vezet, amely legalább kétszáz katalitikus cikluson keresztül aktív marad. Rámutattunk, hogy a rendszer deaktiválódása a fém kiürülése révén történhet. Feltételeztük (részben a réz esetére gyűjtött bizonyítékok alapján), hogy a katalízis során a ligandum redox-aktivitása is fontos szerepet játszik.

A rétegezési módszer mellett kidolgoztunk egy elektrodepozíciós eljárást az NN'N-pincer ligandumú Fe-komplexekre, amellyel munkaelektrod felületére szabályozható mennyiségű, katalitikusan aktív forma vihető fel [7]. A módszer előnye, hogy kisebb anyagmennyiséget igényel, morfológia-megőrző, és foto-elektrokémiai alkalmazásban elhanyagolható a komplex fényszűrő hatása. Az összehasonlító tanulmányban bemutattuk, hogy a NN'N ligandum szerkezetének és hidrofób tulajdonságának jelentős szerepe van a stabil felületi rögzítésben. A ligandum redox tulajdonságainak közvetlen hatása a katalitikus tulajdonságokra az 1. táblázat alapján szemléltethető (az eredmények részben még közlés előtt állnak). Mindkét $[Fe^{III}(Cl)_2(NN'N)]$ komplexet jellemeztük szerves közegben, majd elektrodepozícióval ITO felületére vittük. A ligandum oxidációs potenciáljának csökkenése (E° ligandum^{+/−}) kedvező hatással volt a vízoxidáció túlfeszültségére, miközben a rendszer tartóssága megmaradt. Mindegyik komplex közös tulajdonsága, hogy az oldat kloridtartalmára nem érzékenyek,

az oxigénfejlődést az anion jelenléte nem befolyásolja, ami ígéretes további gyakorlati megfontolásokat tesz lehetővé.

1. táblázat. Két Fe-pincer komplex elektrokémiai és vízoxidációs tulajdonságai.



szerves oldószerben		
$E^{\circ'} \text{ Fe}^{\text{III/II}}$ (V vs. Fc)	-0.27	-0.24
$E^{\circ'} \text{ ligandum}^{\bullet-}$ (V vs. Fc)	1.23	1.12
immobilizált formában, borát pufferbe merülő ITO elektródon		
Tafel meredekség (mV/dec)	68.5	45
TON	>5,000	>2,300
TOF (s^{-1})	0.31	0.24
túlfeszültség (V)	0.95	0.75

Kétfogú, bpy-analóg ligandumsorozattal is vizsgáltunk Fe-komplexeket. Ezek a ligandumok vízoldhatatlanok, heteroatomjaik változtathatók, és alkalmasak lehetnek egyszerű felületmódosításra (felületi fémmegkötő csoportként). Összehasonlítottuk két kiválasztott, vízben oldhatatlan Fe(II)-komplex elektrokémiai és elektrokatalitikus tulajdonságait, amelyek a nem szimmetrikus ligandumokkal, a 2-(2'-piridil)-benzimidazollal (PBI) és 2-(2'-piridil)-benzoxazollal (PBO) készültek [8]. A víz/acetonitril keverékben végzett ciklikus voltammetria mindkét vegyület esetében jelentős aktivitást jelzett, ugyanakkor, csak a PBI komplex működött homogén katalizátorként. A komplexeket sikeresen rögzítettük ITO elektród felületén, a hidrofób ligandumok lehetővé tették az egyszerű bementést és felcseppöntést. Mindkét felület fokozott aktivitást mutatott az elektrokatalitikus O_2 -fejlődésben, borát pufferben 8,3 pH-n. A SEM-EDX és XPS vizsgálatok, valamint az újraoldódási tesztek alapján a Fe komplexben marad a PBI-vel az elektrolízis során, pórusos filmet képezve. Ezzel szemben a PBO komplex gyors bomlason megy keresztül, ami egy mineralizált formát eredményez, és ez felelős a katalízisért. Egyértelműen a nem koordinált heteroatom relatív elektronküldő hatásának tudható be, hogy mely ligandum képes stabilizálni a katalízis során fellépő oxidált fémiont (PBI), és melyik nem (PBO).

A fenti eredmények alapján a PBI komplexet alkalmaztuk nanopiramisos szerkezetű BiVO_4 félvezetőn (kínai együttműködés), amely morfológiailag optimális volt a hatékony fényenergia-konverzióhoz, de teljesítménye V-szegény felületi rekombinációs helyek miatt erősen korlátozott [9]. A komplexről kiderült, hogy a reakciókörülmények között fényérzékeny, ami miatt átalakul $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorészecskékké a BiVO_4 V-hiányos területein, tompítva a fotoáram-korlátozó hatásukat. A fotoelektrokémia pH 8,3-on megerősítette, hogy a hematit ko-katalizátor egy nagyságrenddel javítja a töltésátviteli hatékonyságot, visszaszorítja a rekombinációt és csökkenti a töltésátviteli ellenállást. Összességében a ko-katalizátor kisebb külső kényszerpotenciál mellett elnyomja a rekombinációt a V-szegény felületen, míg magas potenciálon oxidált reakciócentrumokat biztosít az oxigénfejlődéshez. A hidrofób ligandum jelenléte egyértelmű szerepet játszott a ko-katalizátor regioszelektív beépülésében, hiszen FeCl_3 -dal, ill. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -tal módosított mintákkal nem tudtunk hasonló teljesítmény-növekedést elérni. Ez egy újabb alkalmazási lehetőséget nyitott egyszerű komplexek számára.

Az oxigénfejlődés mellett a fenti komplexsorozatot hidrogénfejlődési reakcióban is teszteltük, mivel megfigyeltük, hogy a ligandumoknak proton jelenlététől függő redukciós átmenetei vannak. Egy átdolgozás alatt álló tanulmányban a kétfogú 2-(2'-piridil)-benzoxazol (PBO), illetve 2-(2'-piridil)benztiazol (PBT) ligandumot tartalmazó Fe(II) komplex elektrokatalitikus hidrogénfejlődését tárgyaltuk, összehasonlítva azt a 2-(2'-piridil)-benzimidazol (PBI) és 2-2'-bipiridil (bpy) komplexekével. A ligandum sorozatban a 2-piridil funkciós heterociklusos donorcsoportot szisztematikusan megváltoztattuk, ami meghatározta az oldatban uralkodó egyensúlyi formát, és befolyásolta a redukált komplex redox stabilitását. A komplexek redox viselkedésében mutatkozó különbségek korreláltak a ligandumok bázikusságával. Acetonitril oldószerben trifluor-ecetsav protonforrásként való hozzáadásakor a Fe-PBT/PBO/PBI komplexek homogén katalizátorként működtek, aktivitásuk sorrendben k_{obs} (s^{-1}) = 0,03/1,1/10,8 s^{-1} volt 0,81/0,76/0,79 V túlfeszültség mellett. Az aktivitást a $[Fe(NN')_2(S)_2]^{2+}$ formához kötöttük, ahol az S egyfogú oldószert vagy szubsztrát ligandumot jelent. A komplexek szerkezet-aktivitás összefüggéseinek feltárására kinetikai vizsgálatokat és elektrolízist alkalmaztunk. A fenti komplexekkel ellentétben a Fe-bpy inaktív maradt a katalízisben, a $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ oldategyensúlyi forma dominanciája miatt. A DFT számítások folyamatban vannak a kínai partnernél, a munkát azzal együtt nyújtjuk be újra közlésre [10].

A kínai partnerrel folytatjuk a közös munkát, 2023 októberében újabb 5 éves együttműködési megállapodást írtunk alá. A fenti komplexsorozatokkal és módszerekkel módosítunk nano-hematit felületeket, amelyeknek előállítását saját laborunkban is kidolgoztuk. Fontos eredménynek tartom, hogy a témában a cikkek mellett 4 BSc, 4 MSc és 2 PhD dolgozat született, illetve számos előadást tartottunk nemzetközi konferenciákon (5 esetben meghívás alapján).

Hivatkozások

- [1] T. Benkó, D. Lukács, M. Li, J. S. Pap, Redox-active ligands in artificial photosynthesis: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 3657-3695.
- [2] D. Lukács, Ł. Szyrwił, J. S. Pap, Copper containing molecular systems in electrocatalytic water oxidation—Trends and perspectives, *Catalysts* 9 (2019) 83.
- [3] D. Lukács, M. Németh, Ł. Szyrwił, L. Illés, B. Pécz, S. Shen, J. S. Pap, Behavior of a Cu-Peptide complex under water oxidation conditions – Molecular electrocatalyst or precursor to nanostructured CuO films? *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 201 (2019) 110079.
- [4] T. Benkó, S. Shen, M. Németh, D. Lukács, I. Khan, Z. Czigány, J. Su, J. S. Pap, Surface state dependent role of conformal 'CuO' on α -Fe₂O₃ nanoarrays in photoelectrocatalytic water oxidation, *manuscript in preparation*
- [5] T. Benkó, D. Lukács, K. Frey, M. Németh, M. M. Móricz, D. Y. Liu, É. Kováts, N. V. May, L. Vayssieres, M. Li, J. S. Pap, Redox-inactive metal single-site molecular complexes: a new generation of electrocatalysts for oxygen evolution? *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 6411-6424.
- [6] S. M. Al-Zurairi, D. Lukács, M. Németh, K. Frey, T. Benkó, L. Illés, J. S. Pap, An Iron(III) Complex with Pincer Ligand—Catalytic Water Oxidation through Controllable Ligand Exchange, *Reactions* 1 (2020) 16-36.
- [7] S. M. Al-Zurairi, T. Benkó, K. Frey, Z. Kerner, J. S. Pap, Electrodeposition of Fe-Complexes on Oxide Surfaces for Efficient OER Catalysis, *Catalysts* 11 (2021) 577.
- [8] S. M. Al-Zurairi, T. Benkó, L. Illés, M. Németh, K. Frey, A. Sulyok, J. S. Pap, Utilization of hydrophobic ligands for water-insoluble Fe(II) water oxidation catalysts – Immobilization and characterization, *J. Catal.* 381 (2020) 615-625.
- [9] T. Benkó, S. Shen, M. Németh, J. Su, Á. Szamosvölgyi, Z. Kovács, G. Sáfrán, S. M. Al-Zurairi, E. Z. Horváth, A. Sági, Z. Kónya, J. S. Pap, BiVO₄ charge transfer control by a water-insoluble iron complex for solar water oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 652 (2023) 119035.
- [10] S. Keszei, Y. Wang, T. Ollár, É. Kováts, K. Frey, H. Zhou, S. Shen, L. Tapasztó, J. S. Pap, Hydrogen evolution driven by heteroatoms of bidentate N-heterocyclic ligands in iron(II) complexes, *under revision*