

**Metall-organische Gerüstverbindungen und deren Komposite  
als Elektrokatalysatoren für die elektrochemische  
Sauerstoffentwicklungsreaktion**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Linda Sonderrmann**

aus Hagen

Düsseldorf, Mai 2025

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I – Nanoporöse und  
nanoskalierte Materialien  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Univ.-Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.2025

## Eidesstattliche Erklärung

Ich, Linda Sondermann, versichere an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Inhalte wurden als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, der 21.05.25

Ort, Datum

Linda Sondermann

Unterschrift

## **Danksagung**

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit unter einem so interessanten Schnittstellenthema im Bereich der Elektrokatalyse promovieren zu dürfen bedanken. Zudem bedanke ich mich für seine kontinuierliche Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion. Unabhängig davon, ob es in Seminaren oder im Prozess der Veröffentlichung von wissenschaftlichen Artikeln war, fanden immer anregende Diskussionen statt, die sehr hilfreich für das Weiterbringen der Projekte während der Promotion waren.

Als nächstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Ganter für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Allen Co-Autoren meiner Publikationen möchte ich nochmals danken für ihre fachliche Expertise und Mithilfe an diesen. Hier möchte ich mich auch bei meinen Studenten Quentin Smith, Christina Oeß, Laura Maria Voggenauer, Michael Bietz und Viktoria Gusleva für ihren Einsatz bei der Bearbeitung unserer gemeinsamen Projekte bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinen ehemaligen und aktuellen Bürokollegen Herrn Dr. Dennis Woitassek, Herrn Dr. Lars Rademacher, Herrn Till Strothmann, Frau Marilyn Kaul und Herrn Lukas Eisenhuth und dem Nano-/Elektrochemie-Team mit Frau Dr. Thi Hai Yen Beglau, Herrn Dr. Soheil Abdpour, Herrn David Geller, Herrn Jonas Fabrizi, Frau Julia Michalski und Herrn Quang-Dien Hoang bedanken. Die Zeit während der Promotion wäre ohne sie lange nicht so schön und unterhaltsam gewesen. Ich freue mich sie als Freunde dazu gewonnen zu haben und danke ihnen für ihre Unterstützung und Hilfen während der gesamten Zeit.

Ebenfalls möchte ich mich bei den technischen Angestellten des Arbeitskreises bedanken. Frau Birgit Tommes danke ich für die zahlreichen Infrarotspektroskopie Messungen und Frau Annette Ricken danke ich für die umfangreichen Atomabsorptionsspektroskopie Messungen, die sie beide während meiner Zeit im Arbeitskreis für meine Studenten und mich vermessen haben. Herrn Marcell Demandt danke ich für die Unterstützung bei aufgetretenen technischen Problemen. Zudem möchte ich mich bei Frau Jutta Bourgeois bedanken für ihre Unterstützung in organisatorischen, universitären Angelegenheiten. Mit ihnen konnte auch immer nette Gespräche geführt werden zu arbeitsrelevanten, aber auch anderen Themen.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die Zusammenarbeit, die Unterstützung und die schöne verbrachte Zeit miteinander, ob im oder auch außerhalb des Instituts. Die kollegiale Atmosphäre während meiner Zeit im Arbeitskreis habe ich stets genossen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern Ye und Dr. Frank Sondermann und meiner Schwester Anya Sondermann, den größten Unterstützern in der gesamten Zeit. Ohne sie wäre alles nicht möglich gewesen und ich bin froh, in einer so liebevollen Familie aufgewachsen zu sein.

# Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste.....	I
Kurzzusammenfassung .....	II
Short Summary .....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1. Einleitung .....	1
1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs).....	1
1.1.1 Syntheseprinzip und -methoden für MOFs .....	10
1.1.2 MOF-Komposite .....	13
1.1.3 MOFs und MOF-Komposite für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).....	16
1.2 Elektrokatalyse.....	17
1.2.1 Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).....	23
1.2.2 Elektrochemische Methoden und Parameter zur Bestimmung der elektrokatalytischen OER-Aktivität.....	26
2. Motivation.....	33
3. Kumulative Arbeit .....	34
3.1 Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER).....	34
3.2 Mechanochemical synthesis and application of mixed-metal copper-ruthenium HKUST-1 metal-organic frameworks in the electrocatalytic oxygen evolution reaction.....	64
3.3 Comparison of In Situ and Postsynthetic Formation of MOF-Carbon Composites as Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction (OER).....	99
3.4 Co-Autor Veröffentlichungen .....	153
4. Unveröffentlichte Arbeit .....	156
4.1 Säure-Vorbehandlung von reinem Nickelschaum als Arbeitselektrode für die OER ..	156
4.1.1 Stromdichte ( $j$ ) und Überspannung ( $\eta$ ) .....	156
4.1.2 Tafelsteigung ( $b$ ) .....	160
4.1.3 Ladungstransfer-Widerstand ( $R_{CT}$ ) .....	161
4.1.4 Elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) .....	163
4.1.5 Zusätzliche Analysen der vorbehandelten NFs .....	165
4.2 Experimenteller Teil .....	168
4.2.1 Präparativer Teil.....	168
4.2.2 Geräte und Methoden .....	168
5. Zusammenfassung.....	170
6. Literaturverzeichnis .....	172

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit vom Juni 2021 bis Mai 2025 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I – Nanoporöse und nanoskalierte Materialien der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Aufsicht von Prof. Dr. Christoph Janiak angefertigt.

## Publikationsliste

### Erst-Autor Veröffentlichungen:

- (1) L. Sondermann, W. Jiang, M. Shviro, A. Spieß, D. Woschko, L. Rademacher and C. Janiak: „*Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)*”.

*Molecules* **2022**, 27, 1241. DOI: 10.3390/molecules27041241

- (2) L. Sondermann, Q. Smith, T. Strothmann, A. Vollrath, T.H.Y. Beglau and C. Janiak: „*Mechanochemical synthesis and application of mixed-metal copper-ruthenium HKUST-1 metal-organic frameworks in the electrocatalytic oxygen evolution reaction*”.

*RSC Mechanochemistry* **2024**, 1, 296–307. DOI: 10.1039/d4mr00021h

- (3) L. Sondermann, L. M. Voggenauer, A. Vollrath, T. Strothmann and C. Janiak: „*Comparison of In Situ and Postsynthetic Formation of MOF-Carbon Composites as Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction (OER)*”.

*Molecules* **2025**, 30, 208. DOI: 10.3390/molecules30020208

### Co-Autor Veröffentlichungen:

- (4) C. Jansen, N. Tannert, D. Lenzen, M. Bengsch, S. Millan, A. Goldman, D. N. Jordan, L. Sondermann, N. Stock and C. Janiak: „*Unravelling gas sorption in the aluminum metal-organic framework CAU-23: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> sorption isotherms, enthalpy of adsorption and mixed-adsorptive calculations*”.

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202200170. DOI: 10.1002/zaac.202200170

- (5) O. Koikolainen, L. Sondermann, S. Roitsch, I. Simon, D. Dietrich, V. Gvilava, J. Barthel, J. Thomas, C. Janiak and I. Boldog: “*Pd/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-)MOFs from ionic liquids*”.

*J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 11955–11970. DOI: 10.1039/d2ta00883a

- (6) L. Rademacher, T. H. Y. Beglau, B. Ali, L. Sondermann, T. Strothmann, I. Boldog, J. Barthel, C. Janiak: „*Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction*”.

*J. Mater. Chem. A* **2024**, 12, 2093–2109. DOI: 10.1039/d3ta05597c

## Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) und deren Komposite synthetisiert, charakterisiert und auf ihre elektrokatalytische Aktivität in Bezug auf die elektrochemische Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) untersucht. Die OER ist neben der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) eine der beiden Teilreaktionen der elektrochemischen Wasserspaltung und wird, aufgrund ihrer größeren kinetischen Hemmungen, als die anspruchsvollere von beiden Reaktionen angesehen. Drei Veröffentlichungen, die sich mit der Suche nach effizienten OER-Elektrokatalysatoren beschäftigen, wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation publiziert.

In der ersten Veröffentlichung wurde der Fokus auf das MOF Ni<sub>10</sub>Co-BTC (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) und insbesondere auf dessen Komposit mit dem hoch porösen und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmaterial Ketjenblack (KB) gelegt, da reine MOFs nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Das MOF-Komposit wurde mit KB solvothermal synthetisiert und das MOF sowie deren Komposit als Elektrokatalysatoren für die OER im alkalischen Medium mithilfe einer Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode (AE) getestet. Beide Arten von Materialien haben nach der OER eine strukturelle Veränderung hin zu ihren Metall(oxy)hydroxiden aufgezeigt. Dies veranschaulichte, dass das MOF und dessen Komposit Vorstufen für die eigentlichen Elektrokatalysatoren waren. Vor den Stabilitätstests wies, im Vergleich zueinander, dass aus dem Komposit erhaltene Material (Überspannung bei 10 mA/cm<sup>2</sup>  $\eta_{10, \text{Komposit}} = 366$  mV,  $\eta_{10, \text{MOF}} = 378$  mV) und nach diesen Tests das aus dem MOF erhaltene Material ( $\eta_{10, \text{Komposit}} = 347$  mV,  $\eta_{10, \text{MOF}} = 337$  mV) eine bessere OER-Aktivität auf. Daraus wurde gefolgert, dass bei den auf Ni<sub>10</sub>Co-BTC-basierenden Elektrokatalysatoren die elektrische Leitfähigkeit kein limitierender Faktor für die OER-Aktivität ist. Beide Materialarten zeigten dazu eine verbesserte OER-Aktivität gegenüber Ni/NiO-Nanopartikeln ( $\eta_{10} = 370$  mV → 358 mV), jedoch eine geringere OER-Aktivität im Vergleich zu dem auf Ni<sub>10</sub>Fe-BTC-basierenden Elektrokatalysator ( $\eta_{10} = 346$  mV → 344 mV) auf.

Bei der zweiten Veröffentlichung wurden mithilfe der mechanochemischen MOF-Synthese die MOFs HKUST-1 (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*, Cu-BTC) und dessen analoge Cu<sub>x</sub>Ru-BTC hergestellt. Die mechanochemische Methode ermöglichte dabei eine schnelle, einfach skalierbare Synthese mit sehr geringen Mengen an Lösungsmittel. Dabei sollte ein optimaler Anteil des Edelmetalls Ru in den aus den MOF erhaltenen Elektrokatalysatoren gefunden werden. Der auf Cu<sub>10</sub>Ru-BTC-basierende Elektrokatalysator zeigte die beste OER-Aktivität (alkalisches Medium, Nickelschaum AE) auf, selbst im Vergleich zum Benchmark Elektrokatalysatoren RuO<sub>2</sub> auf (Cu<sub>10</sub>Ru-BTC:  $\eta_{10} = 314$  mV, Tafel-Steigung

$b = 55$  mV/dec, Ladungstransferwiderstand  $R_{CT} = 13,6 \Omega$ , Faraday'sche Effizienz (FE) = 70%; RuO<sub>2</sub>:  $\eta_{10} = 312$  mV,  $b = 47$  mV/dec,  $R_{CT} = 52,8 \Omega$ , FE = 66%).

In der letzten Veröffentlichung wurden anknüpfend an der ersten Publikation Ni-BTC- und Ni<sub>x</sub>Fe-BTC MOFs und ihre Komposite mit KB und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) solvothermal synthetisiert. In diesen MOFs wurde der Anteil an Eisen variiert und die Komposite entweder in situ oder post-synthetisch hergestellt. Die Auswirkungen des Eisenteils sowie der gewählten Komposit-Synthesevariante auf die OER-Aktivität (alkalisches Medium, Kohlenstoffpapier AE) wurden untersucht. Abhängig vom eingesetzten Kohlenstoffmaterial und Metallverhältnis konnte festgestellt werden, dass die Herstellungsmethode des Komposits einen maßgeblichen Einfluss auf die OER-Aktivität hatte. Der Elektrokatalysator, der aus Ni<sub>5</sub>Fe-CNT erhalten wurde, zeigte insgesamt die beste Leistung hinsichtlich der OER (Ni<sub>5</sub>Fe-CNT:  $\eta_{10} = 301$  mV,  $b = 58$  mV/dec,  $R_{CT} = 7 \Omega$ , FE = 95%; RuO<sub>2</sub>:  $\eta_{10} = 354$  mV,  $b = 91$  mV/dec,  $R_{CT} = 39 \Omega$ , FE = 91%).

## Short Summary

In this thesis metal-organic frameworks (MOFs) and their composites were synthesized, characterized and checked for their electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction (OER). The OER is, next to the hydrogen evolution reaction (HER), due to its higher kinetic barriers the more challenging half-reaction of electrochemical water splitting. Three publications were published as part of this thesis with the goal to find efficient OER-electrocatalysts.

In the first publication the focus was on the MOF Ni<sub>10</sub>Co-BTC (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) and especially its composite with the highly porous and electrically conductive carbon material Ketjenblack (KB) due to the low electrical conductivity of pristine MOFs. The composite with KB was solvothermal synthesized and the MOF and its composite were tested as electrocatalysts for the OER in alkaline medium with a glassy carbon electrode as the working electrode (AE). Both materials have undergone a structural change to their metal(oxy)hydroxides after the OER, which presents that the MOF and its composite were precursors for the actual electrocatalysts. Before the stability test the composite-derived material (overpotential at 10 mA/cm<sup>2</sup>  $\eta_{10,Composite} = 366$  mV,  $\eta_{10,MOF} = 378$  mV) and afterwards the MOF-derived material ( $\eta_{10,Composite} = 347$  mV,  $\eta_{10,MOF} = 337$  mV) show a better OER-activity. It was concluded that the conductivity is not the limiting factor for the OER activity in case of the Ni<sub>10</sub>Co-BTC-derived electrocatalysts. Ni<sub>10</sub>Co-BTC-derived electrocatalyst and the Ni<sub>10</sub>Co-BTC-composite-derived electrocatalyst exhibited a higher OER activity than Ni/NiO-

nanoparticles ( $\eta_{10} = 370 \text{ mV} \rightarrow 358 \text{ mV}$ ), but a lower OER-activity in comparison to the Ni<sub>10</sub>Fe-BTC-derived electrocatalyst ( $\eta_{10} = 346 \text{ mV} \rightarrow 344 \text{ mV}$ ).

The second publication used a mechanochemical MOF-synthesis to produce HKUST-1 (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*, Cu-BTC) and analog Cu<sub>x</sub>Ru-BTC MOFs. The mechanochemical method facilitates a fast, easily scalable synthesis with only needing a minimal amount of solvent. The optimal amount of the precious metal Ru in the MOF-derived electrocatalysts was searched for. The Cu<sub>10</sub>Ru-BTC-derived electrocatalyst showed the best OER activity (alkaline medium, nickel foam AE) even in comparison to the benchmark material RuO<sub>2</sub> (Cu<sub>10</sub>Ru-BTC:  $\eta_{10} = 314 \text{ mV}$ , Tafel-slope  $b = 55 \text{ mV/dec}$ , charge transfer resistance  $R_{CT} = 13,6 \Omega$ , faradaic efficiency (FE) = 70%; RuO<sub>2</sub>:  $\eta_{10} = 312 \text{ mV}$ ,  $b = 47 \text{ mV/dec}$ ,  $R_{CT} = 52,8 \Omega$ , FE = 66%).

Following up from the first publication, in the final publication Ni-BTC- and Ni<sub>x</sub>Fe-BTC MOFs and their composites with KB and carbon nanotubes (CNTs) were solvothermally synthesized. The amount of iron in the MOFs was varied and the composites were produced either in situ or post-synthetically. The effects of the varied iron content and the synthesis method of the composite on the OER activity (alkaline medium, carbon paper AE) were studied. Depending on the carbon material and metal ratio, the in situ or post-synthetic composites performed better, showing that the method to generate the composite can influence the OER activity. The Ni<sub>5</sub>Fe-CNT-derived electrocatalyst performed best in the OER (Ni<sub>5</sub>Fe-CNT:  $\eta_{10} = 301 \text{ mV}$ ,  $b = 58 \text{ mV/dec}$ ,  $R_{CT} = 7 \Omega$ , FE = 95%; RuO<sub>2</sub>:  $\eta_{10} = 354 \text{ mV}$ ,  $b = 91 \text{ mV/dec}$ ,  $R_{CT} = 39 \Omega$ , FE = 91%).

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen chemischer Verbindungen

4,4'-bpy	4,4'-Bipyridin
BPDC	4,4'-Biphenyldicarbonsäure
H <sub>2</sub> BDC	1,4-Benzoldicarbonsäure
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
BTB	4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyl-tris-(benzoesäure)
H <sub>3</sub> BTC	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
CNTs	Kohlenstoffnanoröhren (engl.: <i>Carbon nanotubes</i> )
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
H <sub>2</sub> fum	Fumarsäure
KB	Kettenblack
2-MelmH	2-Methylimidazol
pyz	Pyrazin

## Abkürzungen physikalischer Einheiten und Formelzeichen

<i>a</i>	Aktivität
$\alpha$	Durchtrittsfaktor
a.u.	beliebige Einheit (engl.: <i>Arbitrary unit</i> )
<i>b</i>	Tafel-Steigung
<i>C</i> <sub>DL</sub>	Helmholtz-Doppelschicht-Kapazität (engl.: <i>Double layer capacitance</i> )
<i>E</i>	Elektrodenpotential
<i>E</i> <sup>0</sup>	Standardelektrodenpotential
<i>E</i> <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie
<i>E</i> <sub>EI</sub>	elektrische Arbeit
$\eta$	Überspannung
<i>F</i>	Faraday-Konstante
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie
<i>j</i>	Stromdichte
$\Omega$	Elektrischer Widerstand
<i>iR</i>	ohmscher Spannungsabfall bzw. nicht kompensierter Widerstand (engl.: <i>Internal resistance</i> )
<i>R</i> <sub>CT</sub>	Ladungstransferwiderstand
<i>R</i> <sub>u</sub>	Elektrolyt-Widerstand
<i>R</i>	Gaskonstante
<i>T</i>	Temperatur
<i>z</i>	Elektronenanzahl

## Sonstige Abkürzungen

1D, 2D, 3D	Ein, zwei, drei Dimensionen / dimensional
AE	Arbeitselektrode
AEM	<i>Adsorbate evolution mechanism</i>
BASF	Badische Anilin & Soda-Fabrik
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
CA	Chronoamperometrie
CP	Chronopotentiometrie
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CV	Cyclovoltammetrie
CO <sub>2</sub> RR	Kohlenstoffdioxidreduktionsreaktion (engl.: <i>Carbon dioxide reduction reaction</i> )

DMSM	<i>Dual-metal-site mechanism</i>
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
Engl.	Englisch
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FE	Faraday'sche Effizienz
GE	Gegenelektrode
Gl.	Gleichung
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: <i>Hydrogen evolution reaction</i> )
HOR	Wasserstoffoxidaionsreaktion (engl.: <i>Hydrogen oxidation reaction</i> )
HHUD	Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: <i>International Union of Pure &amp; Applied Chemistry</i> )
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IRMOF	iso-retikuläre Metall-organische Gerüstverbindungen
LOM	<i>Lattice oxygen-mediated mechanism</i>
LSV	Lineare Voltammetrie (engl.: <i>Linear sweep voltammetry</i> )
MAF	<i>Metal Azolate Frameworks</i>
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
MOFs	Metall-organische Gerüstverbindungen (engl.: <i>Metal-organic frameworks</i> )
NF	Nickelschaum (engl.: <i>Nickel foam</i> )
Nr.	Nummer
NRR	Stickstoffreduktionsreaktion (engl.: <i>Nitrogen reduction reaction</i> )
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: <i>Oxygen evolution reaction</i> )
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: <i>Oxygen reduction reaction</i> )
OVSM	<i>Oxygen-vacancy-site mechanism</i>
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie (engl.: <i>Powder X-ray diffraction</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RE	Referenzelektrode
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl.: <i>Reversible hydrogen electrode</i> )
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
SBU	Sekundäre Baueinheiten (engl.: <i>Secondary building units</i> )
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl.: <i>Standard hydrogen electrode</i> )
SMOR	<i>Small molecule oxidation reaction</i>
SMSM	<i>Single-metal-site mechanism</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>

# 1. Einleitung

## 1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)

Metall-organische Gerüstverbindungen (engl.: *Metal-organic frameworks*, MOFs) werden per Definition der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure & Applied Chemistry*, IUPAC) als potenziell poröse, zwei- oder dreidimensionale Koordinationsnetzwerke mit organischen Liganden angesehen.<sup>[1]</sup> MOFs sind eine Untergruppe der Koordinationspolymere die, hingegen zu den MOFs, keine Porosität aufweisen müssen und aus Koordinationsverbindungen bestehen, die sich aus wiederholenden Einheiten zusammensetzen, und sich in ein-, zwei- oder drei Dimensionen (1D, 2D, 3D) erstrecken können (Abbildung 1).<sup>[1,2]</sup> Durch die Formulierung der potenziellen porösen Natur von MOFs werden auch jene MOFs miteingeschlossen, die ein flexibles Netzwerk aufweisen.<sup>[3,4]</sup> Diese speziellen MOFs können aufgrund von externen Einflüssen wie Temperatur, Druck oder Einlagerung von Gastmolekülen ihre Netzwerke dynamisch verändern und so z. B. die Aufnahmefähigkeit von Gasen, welche zum Nachweis der Porosität verwendet werden, steigern (Abbildung 2).<sup>[3-5]</sup>

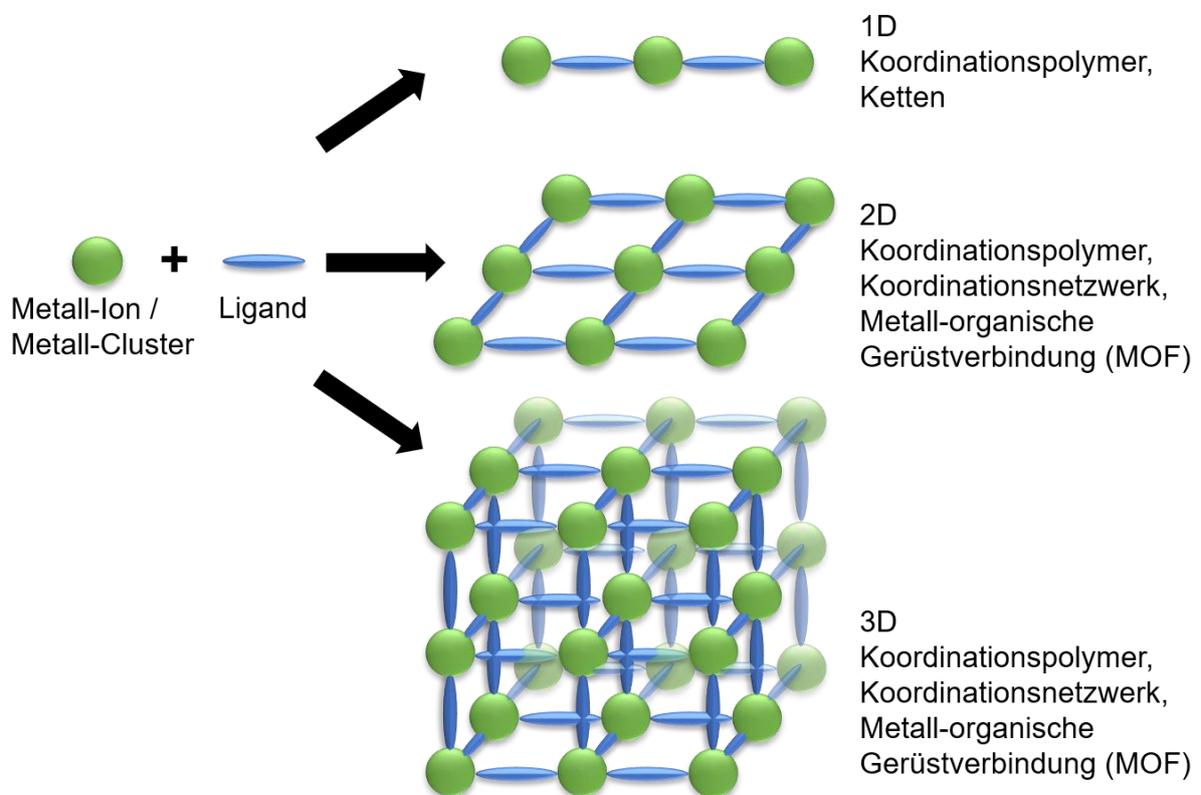


Abbildung 1: Schematischer Aufbau von Koordinationspolymeren und MOFs. Abbildung erstellt in Anlehnung an Janiak et al. [2] und Howarth et al. [6].

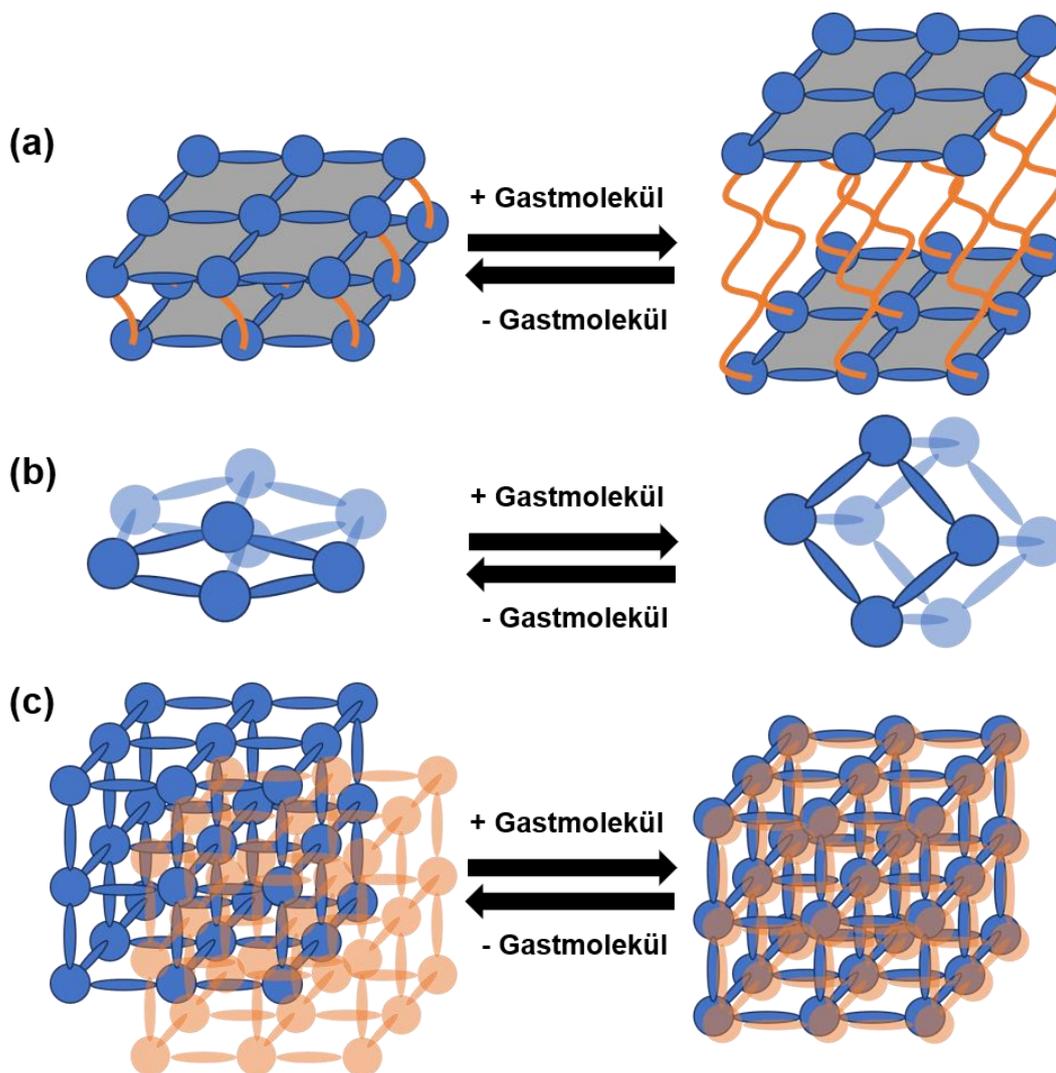


Abbildung 2: Schematische Darstellung von dynamischen 3D Netzwerken und ihrer Interaktion mit Gastmolekülen: 3D Netzwerk (a) aus von flexiblen Säulen getragenen Schichten, (b) mit einem Netz, das expandieren und schrumpfen kann, (c) mit ineinander durchdringenden Netzen. Abbildung erstellt in Anlehnung nach Férey et al. [3], Alhamami et al. [4] und Kitagawa et al. [5].

Seth et al. haben sich mit der IUPAC-Definition von MOFs weiter auseinandergesetzt, um eine bessere Abgrenzung der Definition der MOFs zu anderen Verbindungsklassen und Begriffen zu finden, die zum Stand der Forschung gehören und zu ihren experimentellen Ergebnissen passen (Abbildung 3).<sup>[7]</sup> Ihr Vorschlag für die Definition von MOFs lautet: „Eine Klasse von Koordinationspolymeren bestehend aus organischen Liganden, bei der Metall-Ligand Interaktionen/Bindungen zu 2D oder 3D kristallinen Gerüstverbindungen führen.“ Aufgrund der flexiblen Netzwerke oder auch nicht poröser MOF-Verbindungen wurde der potentiell poröse Teil der Definition entfernt und stattdessen Kristallinität als Kriterium in ihren Vorschlag aufgenommen, welche üblicherweise bei MOFs zu beobachten ist.<sup>[7,8]</sup> Jedoch wurden inzwischen amorphe MOFs entdeckt, sodass die IUPAC-Definition immer noch die geläufigste Verwendung im aktuellen Stand der Forschung ist.<sup>[9-11]</sup>

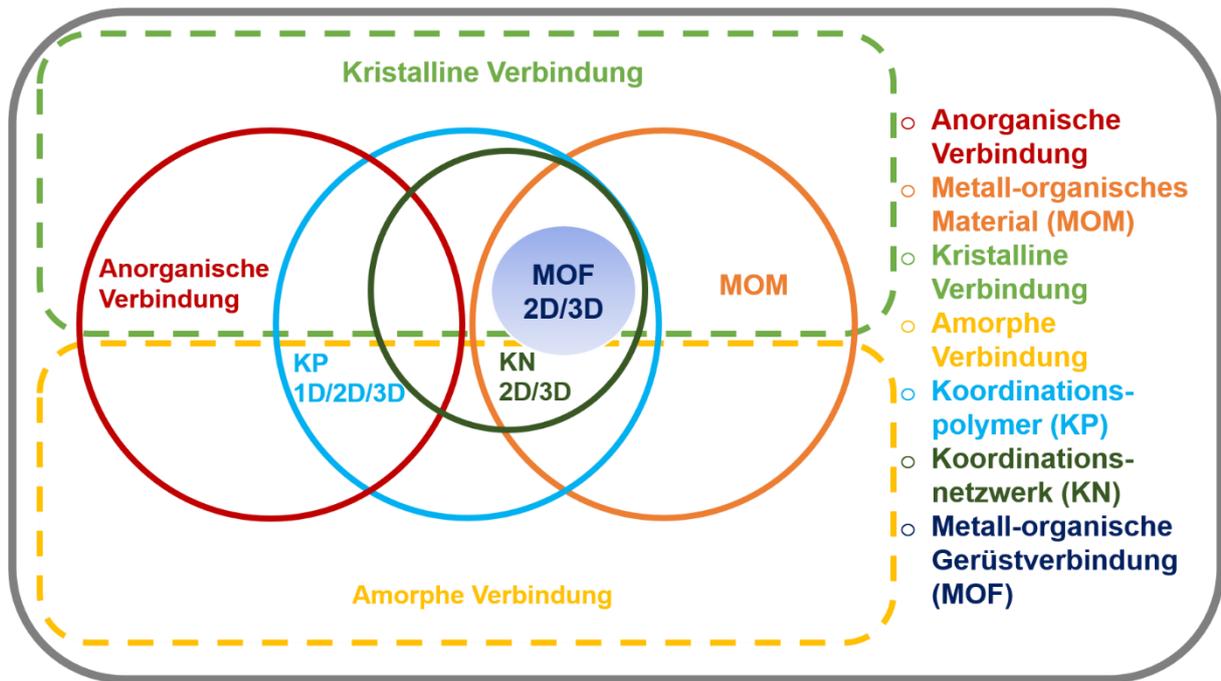


Abbildung 3: Venn Diagramm der Beziehung zwischen einem Metall-organischen Material (MOM), Koordinationspolymer (KP), Koordinationsnetzwerk (KN) und einer Metall-organischen Gerüstverbindung (MOF). Abbildung erstellt in Anlehnung an Seth et al. [7].

Der Begriff *Metal-organic framework* wurde 1995 das erste Mal von Yaghi et al. zur Beschreibung der synthetisierten Verbindungen  $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$  ( $4,4'\text{-bpy}$  = 4,4'-Bipyridin) und  $\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2/3 \text{NC}_5\text{H}_5$  verwendet.<sup>[12,13]</sup> Weitergehend haben Yaghi et. al die permanente Porosität von MOFs durch die Synthese von MOF-2  $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  (BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat; DMF = *N, N'*-Dimethylformamid) im Jahr 1998 bewiesen, welches die Grundlage für die Synthese eines der bekanntesten MOFs, MOF-5  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3](\text{DMF})_x$ , im Jahr 1999 wurde.<sup>[14–16]</sup> Diese Entdeckungen waren auf dem Feld der retikulären Chemie maßgebend, da sie dauerhaft poröse Materialien mit höheren Oberflächen als bis dato bekannte Materialien darstellten.<sup>[17]</sup>

MOFs werden aus Metall-Ionen/ bzw. -Clustern, die als sekundäre Baueinheiten (engl.: *Secondary building units*, SBUs) bezeichnet werden, und Metallzentren im MOF bilden, und verbrückenden organischen Liganden aufgebaut (Abbildung 4).<sup>[18,19]</sup> Je nach verwendetem Metall und dessen Koordinationssphäre ändert sich der Aufbau der SBU in Verbindung mit dem gewählten Liganden, welches wiederum Auswirkungen auf die Eigenschaften des resultierenden MOFs hat.<sup>[20,21]</sup> Eine Vielzahl an unterschiedlich funktionalisierten Liganden kann für die Ausbildung von MOFs eingesetzt werden. Über die funktionellen Gruppen der Liganden wird die Koordination zu den Metallzentren ermöglicht wie z.B. durch die Donoratome von Carboxylaten (O) oder heterozyklischen Stickstoff-Liganden (N) (Abbildung 5).<sup>[2,6,22]</sup> Die Liganden müssen zwei- oder mehrzähliger Natur sein, um mit den Metallzentren den Ausbau des Koordinationsnetzwerks zu ermöglichen.<sup>[23]</sup>

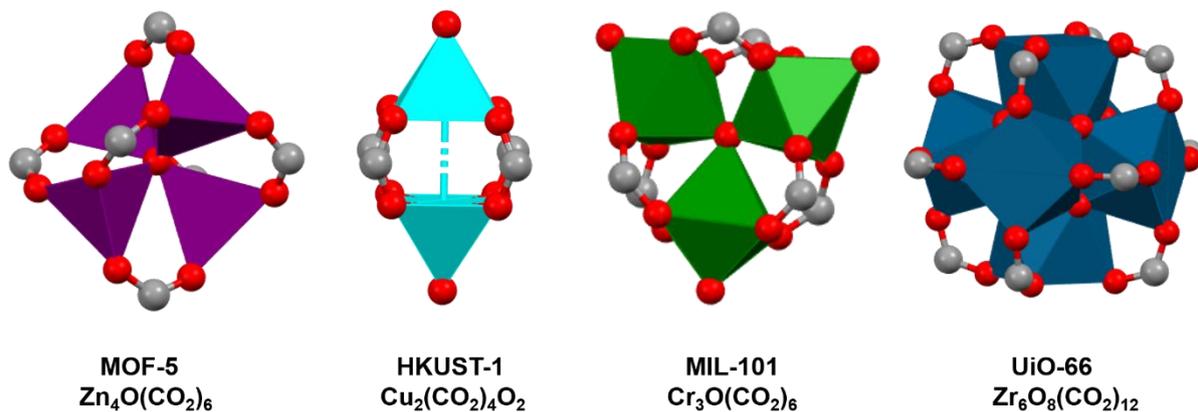


Abbildung 4: Vier beispielhafte SBUs von MOF-5, HKUST-1, MIL-101 und UiO-66 mit eingezeichneten Koordinationspolyedern der Metallzentren (Rot: O; Grau: C; Lila: Zn; Cyan: Cu; Grün: Cr; Blau: Zr) Abbildungen erstellt aus den Kristallstrukturdaten der cif-Dateien der MOFs aus der *Cambridge Structural Database* (CSD): MOF-5 (CSD-Nr. 938393, Ref. [24]), HKUST-1 (CSD-Nr. 112954, Ref. [25]), MIL-101(Cr) (CSD-Nr. 605510, Ref. [26,27]) und UiO-66(Zr) (CSD-Nr. 733458, Ref. [28]) mit Hilfe des Programms Mercury [29].

Da es wie oben beschrieben keine strikt definierten Regeln zur Benennung von MOFs gibt, ist die Nomenklatur von MOFs nicht einheitlich. Nach der IUPAC Empfehlung von 2013 von Batten et al. sollten neue MOF-Strukturen mit einem Trivialnamen versehen werden. Diese Trivialnamen setzen sich aus einer Abkürzung des Instituts, indem diese erstmalig erhalten wurden, und einer nachfolgenden Zahl zusammen.<sup>[1]</sup> Beispiele für diese Benennungsmethode sind HKUST-1 (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*)<sup>[25]</sup>, MIL-101 (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*)<sup>[26,27]</sup>, UiO-66 (UiO = *Universitetet i Oslo*)<sup>[28]</sup> und HHUD-4 (HHUD = *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*)<sup>[30]</sup>. Eine weitere Form der Namensgebung ist, dass MOFs einfach mit der Abkürzung „MOF“ und einer fortlaufenden Zahl versehen werden wie z.B. bei MOF-5.<sup>[16,24]</sup> Ein Beispiel für ein MOF, das unter beiden genannten Namensgebung zu finden ist, ist HKUST-1 bzw. MOF-199.<sup>[31]</sup> Andere MOFs werden nach ihren wesentlichen Eigenschaften benannt wie die *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs).<sup>[32]</sup> Die Struktur von ZIFs weisen Ähnlichkeiten zu denen der von Zeolithen ausgebildeten Strukturen auf, wobei in diesen zumeist tetraedrisch koordinierendes Zn oder Co als Metall und Imidazolat-Liganden vorliegen.<sup>[32,33]</sup> Die Reihe der *Metal Azolate Frameworks* (MAFs) zeigt ebenfalls an, dass diese MOFs Azolat-Liganden als verbrückende Liganden in ihren Netzwerken verwenden, wobei ZIFs eine Unterklasse von ihnen sind.<sup>[33,34]</sup>

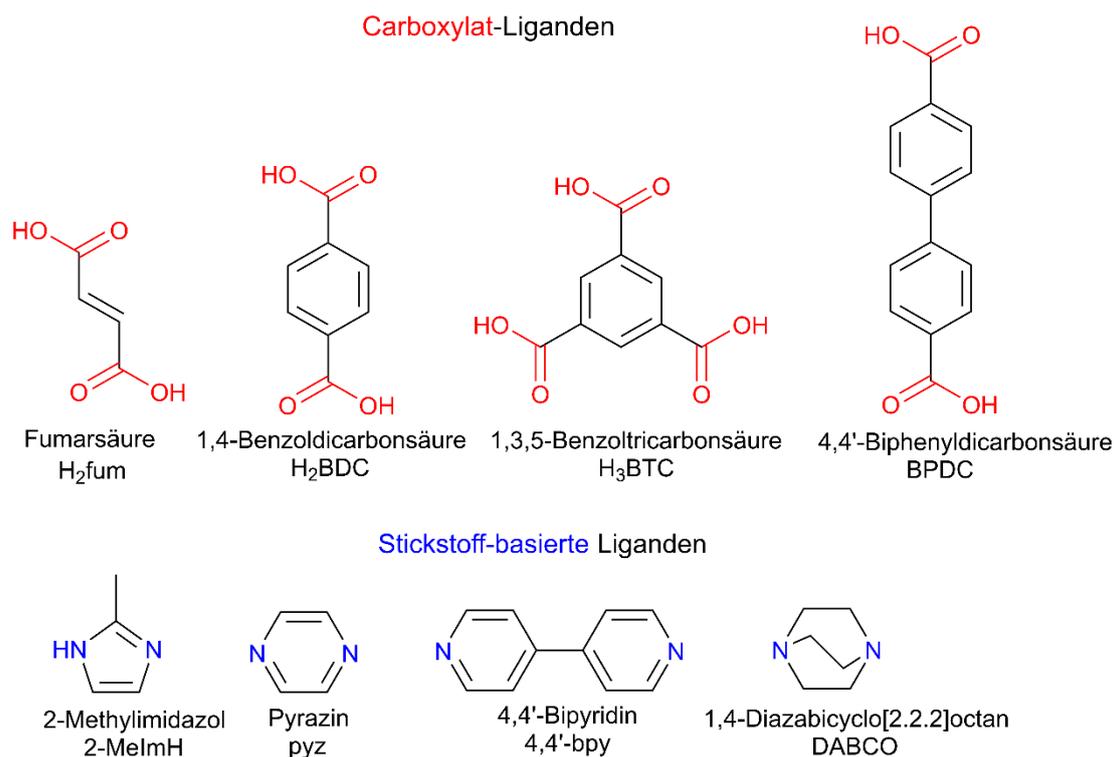


Abbildung 5: Darstellung ausgewählter Carbonsäure- und Stickstoff-basierter-Liganden. Die Funktionalitäten sind mit entsprechenden Farben hervorgehoben (Carbonsäure: rot; Stickstoff-basiert: blau). Beispiele aus Janiak et al. [2], Howarth et al. [6] und Yaghi et al. [22] entnommen.

Anhand der Strukturen der Beispiele MOF-5, MIL-101, UiO-66, HKUST-1 und MIL-100 soll der Einfluss der Koordinationssphäre des verwendeten Metalls bei Verwendung des gleichen Liganden veranschaulicht werden.

Im Fall von MOF-5, MIL-101 und UiO-66 ist der gemeinsame Ligand 1,4-Benzoldicarboxylat (BDC).<sup>[28,35–39]</sup> In MOF-5 (Formeleinheit:  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ ) wird Zink als Metall verwendet, welches  $\{\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\}$ -Baueinheiten ausbildet, die über Carboxylatgruppen verbunden werden.<sup>[35,36]</sup> Jedes  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion ist dabei tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben und die verbrückenden C-Atome der Carboxylatgruppen liegen auf den Eckpunkten eines Oktaeders.<sup>[35,36]</sup> MIL-101 mit der generellen Formeleinheit  $[\text{M}_3(\text{O})(\text{BDC})_3(\text{X})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{F}^-, \text{OH}^-$ ), kann mit unterschiedlichen dreiwertigen Metall-Ionen erhalten werden, wobei die Metall-Ionen  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  die am in der MIL-Reihe verwendet werden.<sup>[36–38]</sup> In MIL-101 wird das Metall-Ion oktaedrisch von sechs O-Atomen (bei terminaler Ligand  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$ ) koordiniert.  $\text{M}_3(\mu_3\text{-O})$ -Cluster werden jeweils mit zwei Carboxylatgruppen über Kanten des Oktaeders miteinander verbrückt.<sup>[36–38]</sup> Im MOF UiO-66 (Formeleinheit:  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$ ) wird Zirkonium als Metall eingesetzt.  $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C-})_{12}\}$  ist die SBU von UiO-66 bei welcher sechs  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen mit jeweils vier  $\mu_3\text{-O}$  und vier  $\mu_3\text{-OH}$ -Einheiten verbunden werden, wobei hier die  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen ein Oktaeder aufspannen.<sup>[28,36,39]</sup> Alle zwölf Kanten des Oktaeders werden von Carboxylatgruppen

überspannt, sodass jedes  $Zr^{4+}$ -Ion quadratisch-antiprismatisch von acht O-Atomen koordiniert ist.<sup>[28,36,39]</sup>

Die Verwendung des Liganden 1,3,5-Benzoltricarboxylat (BTC) zusammen mit  $Cu^{2+}$ -Salzen führt zu HKUST-1 (Formeleinheit:  $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]$ ).<sup>[36,40]</sup> HKUST-1 wird neben seiner Bezeichnung als MOF-199 ebenfalls als Cu-BTC in der Forschung betitelt, sodass isostrukturelle MOFs neben diesem mit anderen Metallen wie Nickel oder Kobalt demnach mit Ni-BTC bzw. Co-BTC benannt werden.<sup>[40,41]</sup> Die SBU des MOFs setzt sich aus dimeren Metalleinheiten, die über vier BTC-Liganden verbrückt werden, zusammen und wird als Schaufelrad (engl.: *Paddle-wheel*) bezeichnet. Die vier BTC-Liganden befinden sich dabei in äquatorialer Position. Das Schaufelrad weist auch zwei axialen Positionen zu der durch die BTC-Liganden aufgespannte Ebene auf, in denen sich zusätzliche Liganden wie z. B. Lösungsmittelmoleküle befinden können.<sup>[36,40–42]</sup> Ein weiteres MOF, in welchem auch BTC als Liganden vorliegen, ist MIL-100. MIL-100 besitzt den gleichen Aufbau zu dem bereits beschriebenen MIL-101 und wird mit dreiwertigen Metall-Ionen ausgebildet.<sup>[43,44]</sup>

Neben der Variation des Metalls kann durch die gezielte Auswahl der Art an verbrückenden Liganden ebenfalls Eigenschaften der entstehenden MOF-Strukturen beeinflusst werden. Als so eine Eigenschaft ist die Porengröße zu nennen, die z. B. durch die Auswahl eines, im Vergleich zu den vorherig genannten Liganden, verlängerten analogen Carboxylat-Liganden vergrößert werden kann.<sup>[45,46]</sup> Beispielsweise kann ausgehend von MOF-5, welches ebenfalls IRMOF-1 genannt (IRMOF = iso-retikuläre MOFs) wird, bei Einbringung eines verlängerten analogen 1,4-Dicarboxylat-Liganden wie z. B. 4,4'-Biphenyl-dicarboxylat (BPDC) anstelle von BDC das iso-retikuläre MOF IRMOF-10 erhalten werden (Abbildung 6).<sup>[47]</sup> Alle IRMOFs weisen die gleiche grundlegende SBU auf, jedoch unterscheiden sich diese durch die Länge und/oder Funktionalisierung des Liganden.<sup>[45]</sup> Iso-retikuläre UiO-66-Netzwerke können ebenso durch Anpassung der Liganden erhalten werden.<sup>[48]</sup> So wird mit dem erwähnten BPDC-Liganden UiO-67 hergestellt (Abbildung 6).<sup>[49]</sup> Bei HKUST-1 (bzw. MOF-199, Cu-BTC) führt eine Erweiterung des dreizähligen Liganden zu MOF-14 oder zu MOF-143 mit dem Liganden 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyl-tris-(benzoesäure) (BTB) (Abbildung 6).<sup>[50]</sup>

Die Porengröße der MOFs hat wiederum Auswirkungen auf deren Sorptionseigenschaften und inneren Oberflächen.<sup>[51]</sup> Poröse Materialien werden nach IUPAC Definition anhand ihres Porendurchmessers als mikroporöse (< 2 nm), mesoporöse (2–50 nm) und makroporöse (> 50 nm) Materialien klassifiziert (Abbildung 7a).<sup>[52]</sup> Zur Bestimmung der Porosität von porösen Materialien wird eine Inertgas Sorptionsmessung durchgeführt, d. h. mit Stickstoff- bei 77 K oder Argon bei 87 K.<sup>[53]</sup> Aus den erhaltenen Sorptionsisothermen können die innere Oberfläche und Porengrößenverteilung der Materialien berechnet werden. Eine Methode zur Berechnung der inneren Oberflächen ist die Bestimmung nach der Brunauer-Emmett-

Teller-(BET-)Theorie aus  $N_2$ -Sorptionisothermen, wobei die inneren Oberflächen auf 1.0 g Material bezogen werden (in dem Fall spezifische Oberfläche genannt).<sup>[36]</sup> Die Grundlage der Adsorptionsprozesse in porösen Materialien wie MOFs beruhen auf der Physisorption. Bei der

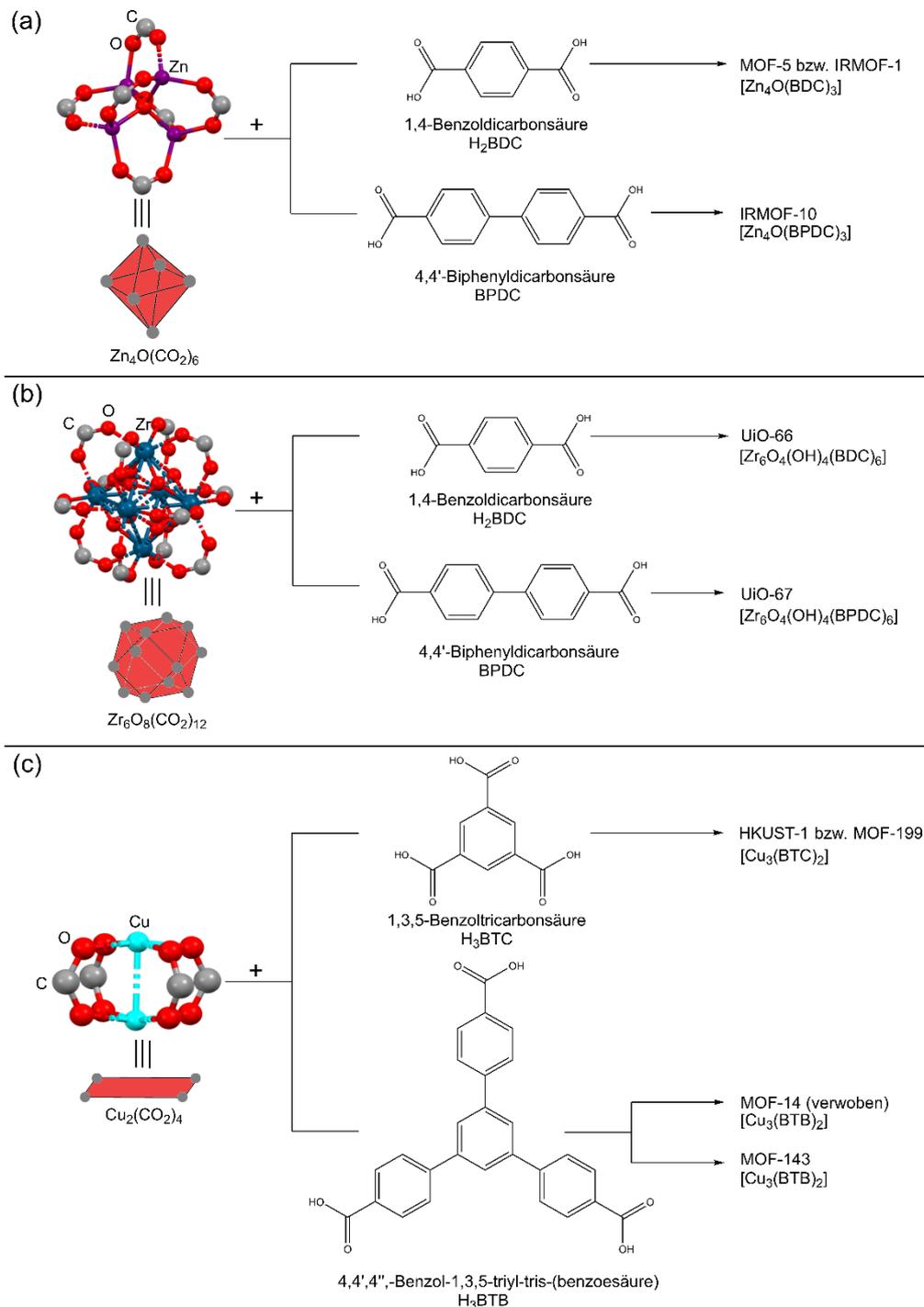


Abbildung 6: Illustration von iso-retikulären MOF-Beispielen: (a) MOF-5 bzw. IRMOF-1 und IRMOF-10, (b) UiO-66 und UiO-67, (c) HKUST-1 bzw. MOF-199, MOF-14 und MOF-143. Abbildung erstellt in Anlehnung an Furukawa et al. [50] und Lillerud et al. [54].

Physisorption erfolgt die Adsorption gasförmiger Moleküle (dem Adsorptiv) durch schwache Wechselwirkungen (z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen) zwischen dem Adsorptiv und der

festen Phase (dem Adsorbens) (Abbildung 7a).<sup>[55–57]</sup> Nach abgeschlossener Adsorption wird das Adsorptiv als Adsorbat bezeichnet. Der Prozess der Adsorption ist bei der Physisorption reversibel und der entgegengesetzte Prozess wird als Desorption bezeichnet. Im Gegensatz zur Physisorption gibt es noch die Chemisorption, bei der eine chemische Bindung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens ausgebildet wird und sie somit meist irreversible Adsorptionsprozesse sind.<sup>[55–57]</sup>

Abhängig von der Porenstruktur der porösen Materialien können bei der Gasadsorption unterschiedliche Sorptionsisothermen erhalten werden, die nach IUPAC in sechs verschiedene Isothermen-Typen mit fünf verschiedenen Hysterese-Typen unterschieden werden (Abbildung 7b-c).<sup>[15,57]</sup> Eine Hysterese entsteht, wenn im Gegensatz zum idealisierten Fall bei dem Adsorption und Desorption identisch verlaufen, zusätzliche Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen auftreten, die zu einer Verschiebung der Desorption hin zu niedrigerem relativem Druck führt.<sup>[15,57]</sup> Mikroporöse Materialien mit geringen äußeren Oberflächen zeigen reversible Typ I-Isothermen auf. Dabei zeichnen sich Typ I(a)-Isothermen durch ihre rapide Gasaufnahme im niedrigen relativem Druckbereich aus, welcher bei Materialien mit kleinen Mikroporen aufgrund hoher Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen entsteht. Typ-I(b)-Isothermen besitzen eine langsamere Gasaufnahme im niedrigen relativen Druckbereich als bei Typ-I(a), welches auf ihre breite Porenverteilung mit größeren Mikroporen und kleineren Mesoporen zurückzuführen ist. Isothermen des Typs II, III und VI treten bei makroporösen und nicht-porösen Materialien aufgezeichnet. Bei mesoporösen Materialien werden Typ-IV-Isothermen erlangt. Ähnlich wie bei Typ-I-Isothermen liegt eine Typ-IV(a)-Isotherme vor, die eine durch Kapillarkondensation entstehende Hysterese aufweist und eine Typ-IV(b)-Isotherme ohne Hysterese. Typ V-Isothermen können bei mikro- und mesoporösen Materialien bei schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen erhalten werden.<sup>[57]</sup> Durch die Hysterese-Typen können weitere Informationen zur Porenstruktur des Materials erhalten werden. Die H1-Hysterese weist dabei auf das Vorliegen zylindrischer Poren hin. Bei der H2-Hysterese wird gezeigt, dass „Flaschenhals“-Restriktionen in den Poren vorliegen. Diese Restriktion tritt auf, wenn eine weite Pore nur über einen schmalen Hals zugänglich ist. Eine H3- oder H4-Hysterese ist üblicherweise für Materialien mit weiten oder schmalen Schlitzporen zu sehen und eine H5-Hysterese wird bei mesoporösen Materialien beobachtet, deren Poren zum Teil offen und zum Teil blockiert sind.<sup>[15,57]</sup> Poren können unter anderem von Lösungsmittelmolekülen blockiert werden, welche häufig nach der MOF-Synthese in den Poren der MOFs verweilen.<sup>[36]</sup> Dementsprechend müssen die MOFs vor der Bestimmung ihrer spezifischen Oberflächen von möglichen Gastmolekülen befreit werden.<sup>[58]</sup> Dieser Prozess wird Aktivierung genannt und erfolgt meist durch einen wenn benötigten Lösungsmittelaustausch, worin die schwerer flüchtigen Lösungsmittel durch leichter flüchtige

Lösungsmittel ausgetauscht werden, gefolgt von anschließender Evakuierung bei ggfs. erhöhter Temperatur.<sup>[36,58]</sup>

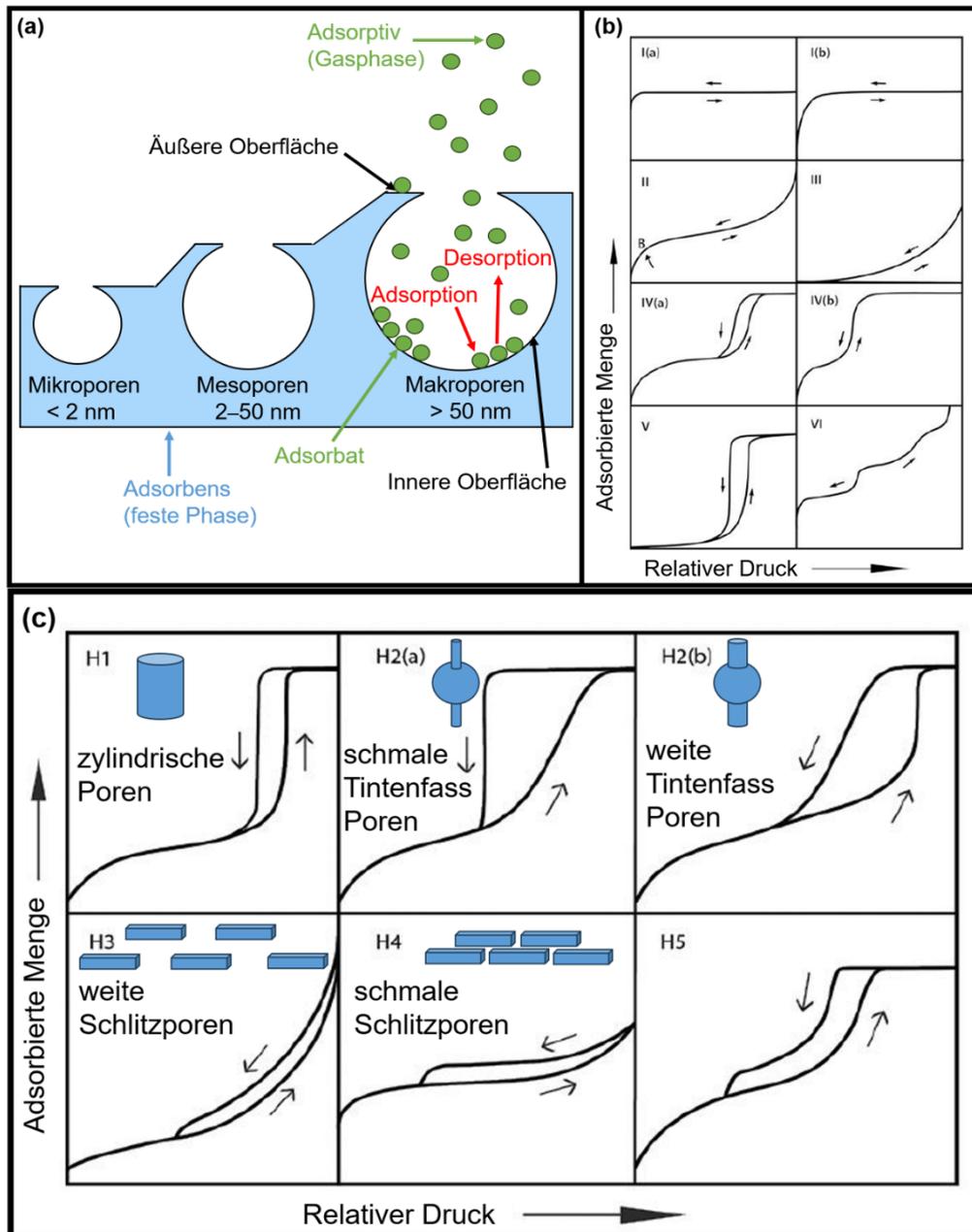


Abbildung 7: (a) Schematische Darstellung ausgewählter Prozesse bei der Gassorption an festen Phasen mit IUPAC Klassifizierung der Porengrößen in Mikro-, Meso- und Makroporen; (b) IUPAC Klassifizierung der Sorptionsisothermen-Typen für mikroporöse (Typ I und V), makroporöse und nicht poröse (Typ II, III, und VI) und mesoporöse (Typ IV und V) Materialien und (c) der Hysterese-Typen der Typ IV- und V-Isothermen. Der Verlauf der Hysterese wird mit der Porenstruktur des Materials assoziiert. H1 wird beobachtet für Materialien, die zylindrische Poren besitzen. H2 zeigt Indizien auf "Flaschenhals"-Restriktionen der Poren und H3 und H4 sind üblich für Materialien mit weiten und schmalen Schlitzporen. H5 ist ein Indiz für teilweise offene und blockierte Mesoporen. Abbildung zum Teil entnommen, übersetzt und erstellt in Anlehnung an Yaghi et al. [15] ©Copyright 2019 Wiley-VCH und Thommes et al. [57] ©Copyright 2015 IUPAC & De Gruyter.

Aufgrund der großen Diversität der MOF-Komponenten und der daraus möglichen maßschneiderbaren Eigenschaften, ist der Anwendungsbereich von MOFs breit gefächert.<sup>[59]</sup> Einige Beispiele von Anwendungsgebieten werden in Abbildung 8 dargestellt.<sup>[60]</sup> Generell werden MOFs im Bereich von Anwendungen eingesetzt, die ihre Ad- und Desorptionseigenschaften ausnutzen, oder unter anderem bei der Gastrennung, -speicherung und -lagerung.<sup>[61]</sup> MOFs wurden ebenfalls in der Medizin als Transportmedium für die jeweiligen Wirkstoffe im Bereich der Arzneimittelabgabe eingesetzt.<sup>[59,62]</sup> Ein weiteres großes Gebiet in denen MOFs eingesetzt werden, ist die (heterogene) Katalyse, bei der sie als Katalysator selbst, als Träger-/Speichermedium oder Vorläuferverbindung des eigentlichen Katalysators fungieren können.<sup>[59,61,63]</sup>

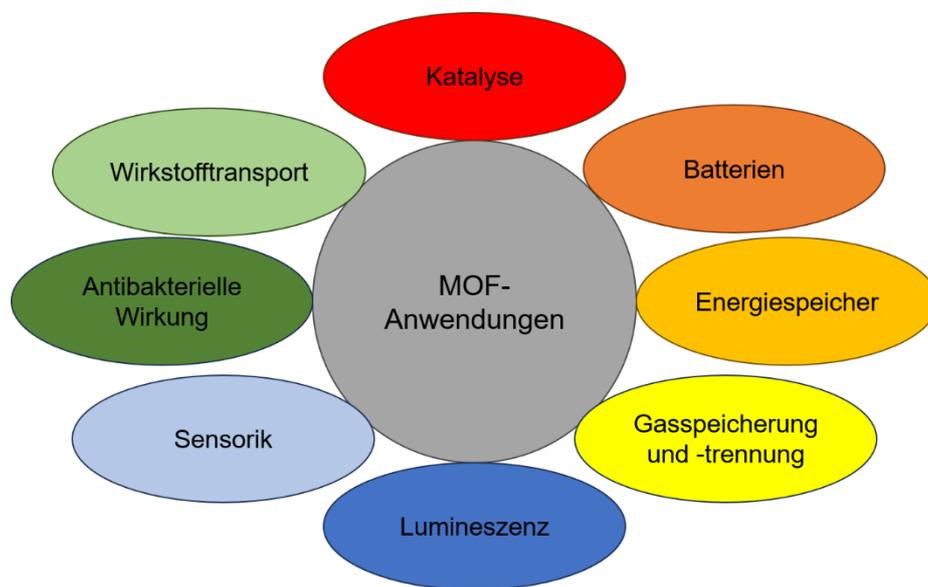


Abbildung 8: MOF-Anwendungen in verschiedenen Gebieten. Abbildung erstellt in Anlehnung an Mahjoob et al. [60].

### 1.1.1 Synthesepinzip und -methoden für MOFs

Das Synthesepinzip von MOFs beruht auf einem Konzept der supramolekularen Chemie. Dieses Konzept besagt, dass supramolekulare Koordinationskomplexe, typischerweise aus löslichen Metall- und Ligand-Vorstufen, sich durch die spontane Entstehung von Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen zu einem thermodynamisch bevorzugten Produkt ausbilden. Dieses Prinzip der Selbstanordnung der Edukte erfolgt ebenfalls für die Ausbildung der MOF-Strukturen.<sup>[64]</sup> Daraus folgend können MOFs bei Raumtemperatur durch z. B. eine direkte Fällungsreaktion synthetisiert werden.<sup>[65]</sup> Andere Synthesewege zur MOF-Herstellung benötigen eine Energiezufuhr zur Bildung der MOFs. In Abbildung 9 ist eine Übersicht von Synthesemethoden für MOFs dargestellt.<sup>[66,67]</sup>

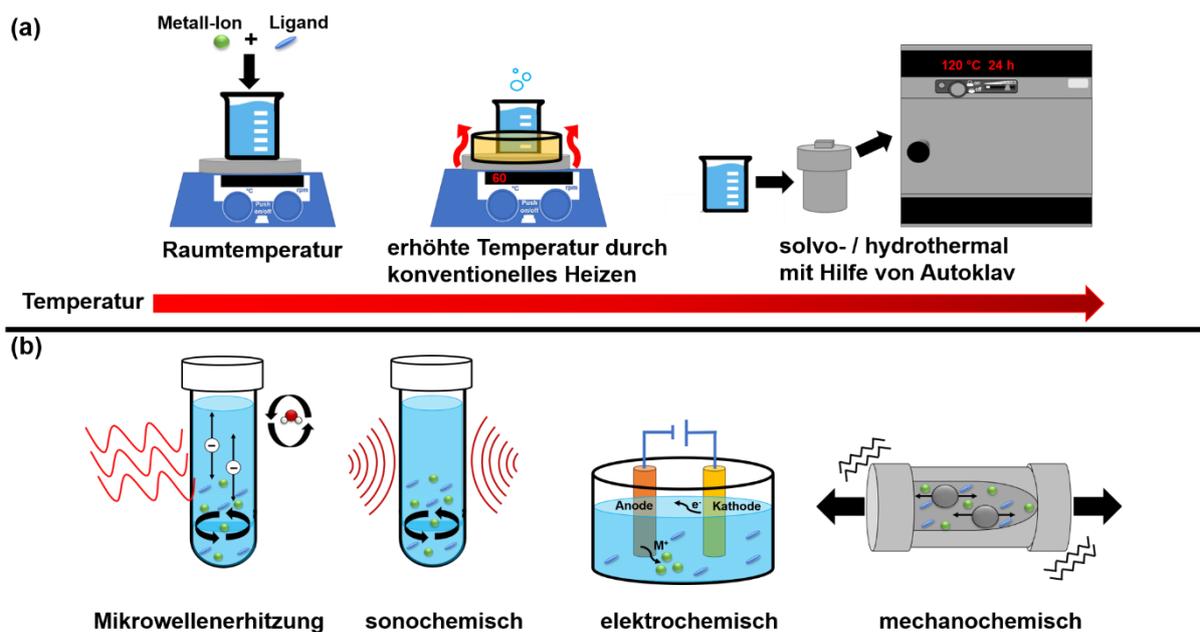


Abbildung 9: Übersicht über (a) Reaktionstemperaturen dargestellt anhand von konventionellen MOF-Synthesewegen, (b) Auswahl weiterer alternativer Methoden zur MOF-Synthese. Abbildung erstellt in Anlehnung an Stock et al. [66] und Lee et al. [67].

Die Energiezufuhr für die MOF-Synthese kann durch die Erhitzung des Reaktionsgemischs erfolgen, wobei höhere Temperaturen über verschiedene Methoden erreicht werden können. Zum einen gibt es die Methode der Synthese unter Rückfluss, bei der konventionell geheizt wird.<sup>[68]</sup> Eine andere konventionelle Methode zur Synthese von MOFs ist die solvothermale Synthese (organisches Lösungsmittel) bzw. hydrothermale Synthese (wässriges Lösungsmittel). Solvothermale Reaktionen werden in geschlossenen Gefäßen unter erhöhtem Druck bei einer Temperatur nahe um den Siedepunkt des Lösungsmittels oder oberhalb dessen durchgeführt. Bei geringfügig höheren Drücken und Temperaturen im Vergleich zu Standardbedingungen können für die solvothermalen Reaktionen Glasgefäße verwendet werden, bei höheren Drücken und Temperaturen können mit Teflon ausgekleideten Autoklaven verwendet werden.<sup>[69]</sup> Durch die große Spanne der möglichen Reaktionsparameter bei solvothermalen Reaktionen können viele verschiedene MOFs hergestellt werden. Die solvothermale Methode wird üblicherweise verwendet, um Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten zu können.<sup>[70]</sup> Ein Nachteil dieser Methode ist ihre häufig lange Synthesezeit.<sup>[68]</sup>

Eine Methode, die deutlich kürzere Syntheszeiten benötigt und im Vergleich zur solvothermalen Synthese häufig kleinere MOF-Partikel ergibt, ist die Mikrowellen-Synthese. Mikrowellenerhitzung ist energieeffizienter als das konventionelle Heizen, da sie das Reaktionsgemisch spezifisch durch dessen Interaktion mit der Mikrowellenstrahlung und dementsprechend schnell erwärmen kann.<sup>[71]</sup> Beim konventionellen Heizen muss das Heizgerät zuerst die Zieltemperatur erreichen, dann das Reaktionsgefäß, und erst dann wird

wiederum die Wärme an das Reaktionsgemisch abgegeben. Durch diesen Prozess kommt es zu Temperaturgradienten (Abbildung 10).<sup>[72]</sup>

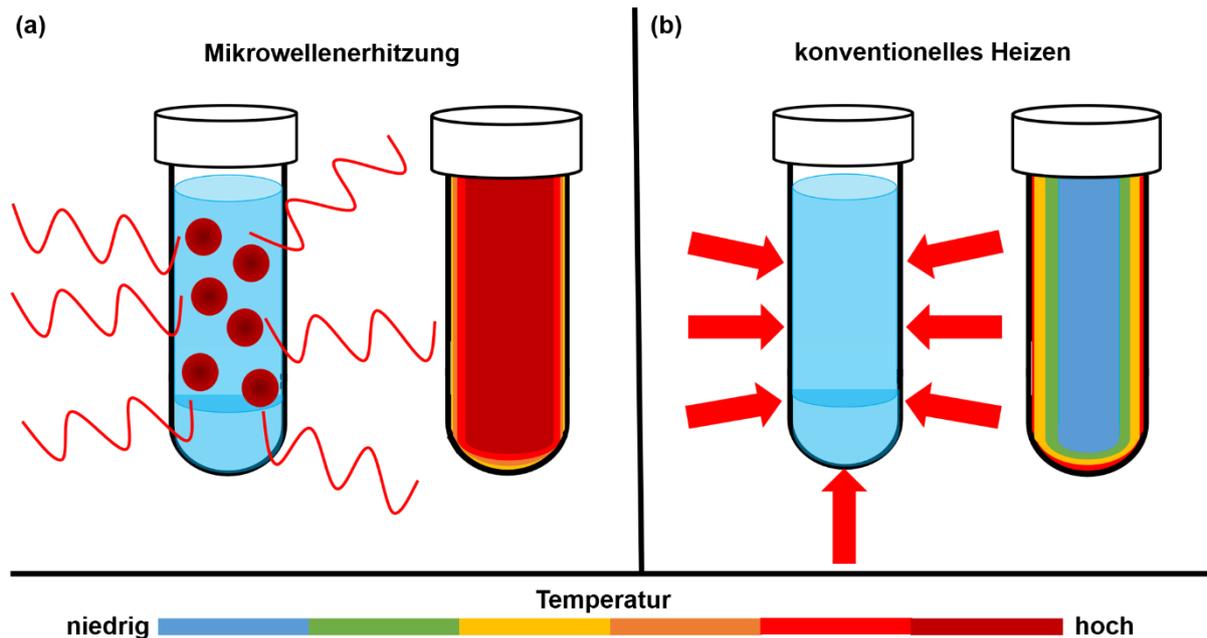


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Unterschieds von (a) Mikrowellenerhitzung und (b) konventionellem Heizen. Abbildung erstellt in Anlehnung nach Gabano et al. [72]

Eine andere schnelle Methode zur Synthese von MOFs ist die Verwendung von Ultraschall. Bei der sonochemischen Synthese wird die chemische Reaktion durch die Bildung, das Anwachsen und letztendlich das Kollabieren von gebildeten Blasen durch Ansammlung von Energie vorangetrieben. Durch den Kavitationsprozess entstehen beim Kollabieren der Blasen an lokalen Punkten im Reaktionsgemisch sehr hohe Temperaturen und hoher Druck, sog. *Hot Spots*, welche die die Reaktion akzelerieren.<sup>[73]</sup>

Bei der elektrochemischen Synthese wird anstelle eines Metallsalzes die anodische Auflösung zur Bereitstellung der Metallionen für die Reaktion verwendet. Der Elektrolyt ist mit dem organischen Liganden und einem Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung (das Leitsalz) versetzt. Um die Metallablagerung an der Kathode zu verhindern werden protische Lösungsmittel verwendet, was zur Bildung von Wasserstoff während der Reaktion führt. Alternativ können auch andere Verbindungen wie z. B. Acrylsäureester zugesetzt und bei der Reaktion dann reduziert werden, um die Metallabscheidung auf der Kathode zu verhindern. Für industrielle Prozesse ist die elektrochemische Synthese im Vergleich zu den anderen Methoden von höherer Relevanz, da eine kontinuierliche Produktion des gewünschten MOFs gewährleistet werden kann und höhere Umsätze erzielt werden können. Die elektrochemische Synthese von einigen Cu- und Zn-MOFs wurde erstmals 2005 von Forschern der Badische Anilin & Soda-Fabrik (BASF) patentiert.<sup>[66,67,74]</sup>

Auch durch mechanische Energie innerhalb einer mechanochemischen Synthese kann ein MOF hergestellt werden. Es gibt drei vorwiegende Formen der mechanochemischen Synthese. Die erste Form ist *neat grinding*, eine Methode bei der die Edukte ohne jegliches Lösungsmittel durch Anwendung von mechanischer Kraft mit Hilfe einer Kugelmühle vermahlen werden. Die zweite Form ist *liquid-assisted grinding*, wobei ein sehr geringer Anteil an Lösungsmittel in der Synthese verwendet wird. Die dritte Form ist *ion-liquid-assisted grinding* in der zusätzlich ein geringer Anteil an Salz in der Synthese eingesetzt wird.<sup>[75-77]</sup> Der große Vorteil der mechanochemischen Synthese ist, dass kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Lösungsmittel für die Synthese verwendet werden muss und ebenfalls eine schnelle Synthese mit großer Ausbeute an Produkt ermöglicht.<sup>[75-77]</sup>

Neben den genannten Methoden gibt es noch weitere Möglichkeiten zur MOF-Synthese, wobei hier nur eine Auswahl beschrieben wurde. Je nachdem welche Methode und Syntheseparameter gewählt werden, können auf verschiedene Eigenschaften wie z. B. die Größe der MOFs eingewirkt werden.<sup>[66]</sup>

### 1.1.2 MOF-Komposite

Durch die breite Möglichkeit der Synthesewege und Steuerung von Eigenschaften von MOFs wurden ebenfalls die Kombination von ihnen mit anderen funktionellen Materialien erforscht, um MOF-Komposite zu erhalten, die noch gezielter für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden können.<sup>[78]</sup> Einige Beispiele für solche Komposite und ihrer Anwendungsgebiete sind MOFs mit Polymeren<sup>[79]</sup>, Holzmaterialien<sup>[80]</sup>, Biomolekülen<sup>[81]</sup>, (Metall-)Nanopartikeln<sup>[82]</sup>, Metallschäumen<sup>[83]</sup> und Kohlenstoffmaterialien<sup>[84]</sup>. Diese MOF-Komposite werden in der Gastrennung<sup>[79]</sup>, Wasseraufreinigung<sup>[80]</sup>, Sensorik<sup>[81]</sup>, Katalyse<sup>[80,82]</sup> und darunter auch der Elektrokatalyse eingesetzt.<sup>[83,84]</sup>

Die Herstellung von MOF-Kompositen kann über eine in situ Synthese oder über einen post-synthetischen Prozess stattfinden.<sup>[85]</sup> Bei der in situ Synthese wird zur Bildung des Komposits das jeweilige funktionelle Material direkt zu den Edukten des MOFs hinzu gegeben.<sup>[86]</sup> Hingegen wird bei dem post-synthetischen Prozess zuerst das MOF, welches meistens in Form eines Pulvers erhalten wird, synthetisiert und anschließend mit dem funktionellen Material zusammengebracht. Bei der post-synthetischen Methode kann ein Bindemittel verwendet werden, welches wiederum die Poren des MOFs blockieren kann.<sup>[87,88]</sup> Vorteilhaft bei der post-synthetischen Methode ist, dass das Verhältnis zwischen dem MOF und dem weiteren funktionellen Material genau eingestellt werden kann.<sup>[85]</sup> Durch die in situ Synthese können das MOF und das funktionelle Material besser miteinander vernetzt werden als bei der

post-synthetischen Methode. Jedoch gibt es eine geringere Kontrolle über das Verhältnis zwischen dem MOF und dem funktionellen Material im hergestellten Komposit.<sup>[88,89]</sup> Bei beiden Methoden muss bei den MOF-Kompositen unterschieden werden, ob das MOF als Trägermaterial für das jeweilige funktionelle Material dient (Material@MOF) oder das MOF auf dem funktionellen Material aufgebracht wird (MOF@Material).<sup>[88,89]</sup> Wenn das MOF auf dem funktionellen Material aufgebracht wird, kann durch eine chemische Modifizierung der Trägermaterialoberfläche die Wechselwirkung zwischen MOF und Trägermaterial verstärkt werden und damit z. B. die Beladung des MOFs auf dem Träger erhöht werden.<sup>[80]</sup> Wenn das MOF als Trägermaterial für das funktionelle Material dient, kann das funktionelle Material sich in die Poren des MOFs begeben oder auch auf der äußeren Oberfläche des MOFs absetzen.<sup>[90]</sup> Nachfolgend wird auf typische Kohlenstoffmaterialien eingegangen, die für die Komposit Herstellung mit MOFs eingesetzt werden. Vor allem werden MOF-Komposite mit Bezug zur Elektrokatalyse und der elektrochemischen Wasserspaltung, darunter vor allem der alkalischen Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: *Oxygen evolution reaction*, OER), die von besonderem Interesse in dieser Arbeit ist, in der Forschung betrachtet.

#### 1.1.2.1 Kohlenstoffmaterialien für MOF-Komposite

MOFs haben meistens keine oder nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit, sodass die Kombination mit Kohlenstoffmaterialien, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, für viele Anwendungsgebiete von Interesse sind.<sup>[91]</sup> Kohlenstoffmaterialien haben neben einer hohen elektrischen auch eine hohe thermische Leitfähigkeit. Zudem sind Kohlenstoffmaterialien durch ihre geringen Kosten attraktiv für viele Anwendungsbereiche.<sup>[92–98]</sup> Natürliche Modifikationen von elementarem Kohlenstoff sind Graphit und Diamant. Fulleren wurde als weitere Modifikation im Jahr 1985 entdeckt.<sup>[94]</sup> Die Schichtenfolge in Graphit kann hexagonal (AB), rhomboedrisch (ABC) oder turbostatisch (ohne geordnete Schichtenfolge) sein.<sup>[95]</sup> Eine einzelne Schicht aus Graphit wird als Graphen bezeichnet.<sup>[95,96]</sup> Kohlenstoffnanoröhren (engl.: *Carbon nanotubes*, CNTs) sind prinzipiell in zylindrischer Form aufgerollte Graphenschichten, dessen Enden zusammengeschweißt sind. Fullerene sind im Prinzip Graphenschichten, die in einer sphärischen Anordnung zusammengeschweißt sind, wobei bei Fullerenen neben den Sechsringen sich zusätzlich noch genau 12 Fünfringe in den Strukturen befinden (Abbildung 11).<sup>[94,96]</sup> Bei CNTs gibt zwei Unterscheidungen, zum einen die mehrwandigen CNTs (engl.: *Multi-walled CNTs*), bei denen mehrere CNTs ineinander gestapelt sind und durch schwache van-der-Waals Kräfte verbunden werden, und zum anderen die CNTs mit einer einzelnen Schicht (engl.: *Single-walled CNTs*).<sup>[97]</sup> Verschiedene Kohlenstoffmaterialien wie Aktivkohle, Glaskohlenstoffe, Kohlenstoffpapier und (Industrie-)Ruße können aus natürlichen

Kohlenstoffquellen hergestellt werden. [92,94,96–100] Die hohe elektrische Leitfähigkeit der auf Graphit basierenden Kohlenstoffmaterialien, die zumeist  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome enthalten, wird gewährleistet durch ihrer elektronischen Konfiguration und räumlichen Anordnung in der honigwabenartigen Schichtstruktur. Die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen der Sechsringe führen zu der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffmaterialien. [92–99]

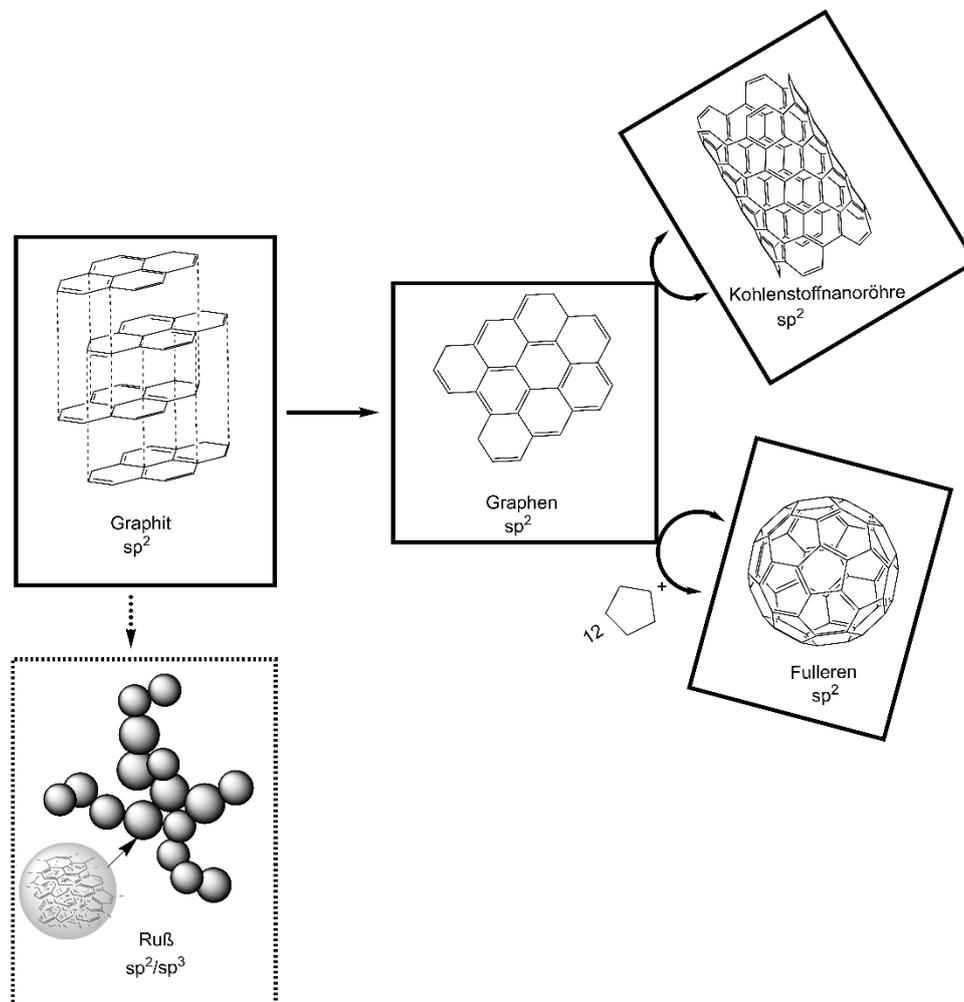


Abbildung 11: Struktur von Graphit, einer einzelnen Schicht von Graphit (Graphen) und den sich ableitenden allotropen Kohlenstoffmaterialien Kohlenstoffnanoröhren, Fulleren und Ruß. Abbildung erstellt in Anlehnung an Badenhorst [96].

Bei der elektrochemischen Wasserspaltung werden Graphenoxid und reduziertes Graphenoxid<sup>[101,102]</sup>, CNTs<sup>[85,103,104]</sup> und (Industrie-)Ruße<sup>[84–86;91,105]</sup> vermehrt in MOF-Kompositen zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und katalytischen Aktivität eingesetzt. Glaskohlenstoffe und Kohlenstoffpapier werden als Elektrodenmaterialien in elektrochemischen Prozessen eingesetzt.<sup>[83–86,91,101,103,105]</sup> Unter den (Industrie-)Rußen werden häufig Ketjenblack (KB)<sup>[84–86;91]</sup> und Vulcan XC-72<sup>[105]</sup> für MOF-Komposite verwendet. Unterschiedliche (Industrie-)Ruße werden je nach ihren benötigten Eigenschaften eingesetzt.

KB besitzt eine größere Porosität als Vulcan-XC-72. Zudem unterscheidet sich die Herstellungsweise von KB mit der von Vulcan-XC-72.<sup>[106]</sup>

### 1.1.3 MOFs und MOF-Komposite für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Elektrokatalysatoren basierend auf den Edelmetallen Ruthenium und Iridium sowie ihrer Oxide  $\text{RuO}_2$  und  $\text{IrO}_2$  gelten als Benchmark-Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).<sup>[107,108]</sup> Vor allem  $\text{RuO}_2$  ist bekannt dafür in einem breiten pH-Bereich eingesetzt werden zu können.<sup>[107]</sup> Aufgrund des seltenen Vorkommens der Edelmetalle und der daraus folgenden hohen Kosten sind diese Edelmetall-Elektrokatalysatoren für großindustrielle Anwendungen nicht tragfähig.<sup>[109]</sup> In der Forschung wird versucht, die Effizienz edelmetallhaltiger Elektrokatalysatoren zu verbessern oder auch komplett edelmetallfreie Alternativen zu finden.<sup>[110,111]</sup> Elektrokatalysatoren mit 3d-Übergangsmetallen haben sich als aktive, stabile, kostengünstigere Alternativen für die OER erwiesen.<sup>[112]</sup> Viele verschiedene Varianten von Übergangsmetall-Elektrokatalysatoren wie z. B. ihrer Oxide, (Oxy)Hydroxide und Sulfide wurden in der OER eingesetzt.<sup>[113–116]</sup> Synergetische Effekte durch den Einsatz von mehr als einem Metall in Elektrokatalysatoren erwiesen sich ebenfalls als vorteilhaft in der OER.<sup>[117]</sup>

MOFs, MOF-Komposite und Derivate von MOFs finden vermehrten Einsatz als Elektrokatalysatoren für die OER.<sup>[118–120]</sup> Ein steigendes Interesse von MOFs in elektrochemischen Anwendungen rührt von der Modifizierbarkeit ihrer Eigenschaften. Vor allem ist die gleichmäßige Verteilung von Metall-Ionen in MOFs und die poröse Natur von diesen mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche, die viele katalytisch aktive Stellen bereitstellen und den Transport von Reaktanden erleichtern kann, von großer Bedeutung.<sup>[52,121,122]</sup> Aufgrund der zumeist schlechten elektrischen Leitfähigkeit von MOFs werden sie mit anderen Materialien zu Kompositen zusammengefügt oder weiterbehandelt, um MOF-Derivate zu erhalten die für die OER implementiert werden.<sup>[91,120]</sup> MOF-Derivate erfordern häufig zusätzliche Pyrolyse/Kalzinierungsschritte der MOFs.<sup>[123]</sup> Wenn MOFs selbst als OER-Elektrokatalysatoren eingesetzt werden, können sie im elektrochemischen Umfeld stabil sein (Abbildung 12). Jedoch werden sie meistens in den sauren und alkalischen ionenleitenden Elektrolyten teilweise oder komplett in den eigentlichen Elektrokatalysator umgewandelt und dienen somit als Vorstufe für diesen (Abbildung 12).<sup>[63,124]</sup> Die Veränderung der MOFs unter den elektrochemischen Messbedingungen der OER muss untersucht werden, um die gebildete aktive Phase bestimmen zu können. Diverse Methoden unter anderem die Pulverröntgendiffraktometrie (engl.: *Powder X-ray diffraction*, PXRD), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgen-photoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS)

wurden eingesetzt, um die erhaltenen Elektrokatalysatoren zu bestimmen.<sup>[63,125]</sup> In der Forschung wurde häufig gezeigt, dass Metalloxide und -(oxy)hydroxide aus den eingesetzten MOFs entstehen, die sich weiterhin in einem porösen leitfähigen Kohlenstoffgerüst befinden können, was den Massen- und Ladungstransport der elektrochemischen Vorgänge erleichtert.<sup>[84,121]</sup>

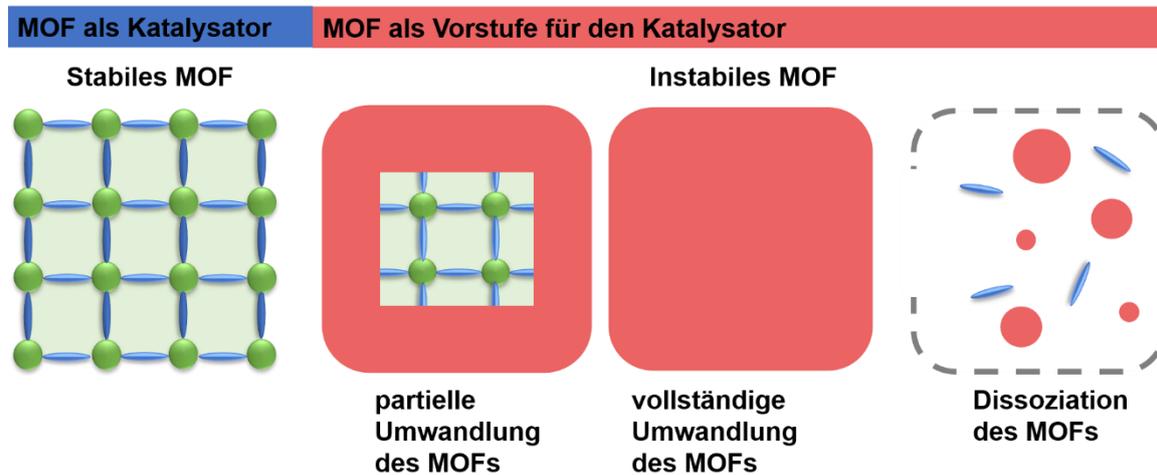


Abbildung 12: MOF als Katalysator oder Vorstufe für den Katalysator durch partielle oder komplette Umwandlung oder Dissoziation. Abbildung erstellt in Anlehnung an Zheng Lawrence et al. [63].

Im Folgenden wird auf die Grundlagen der Elektrokatalyse, der elektrochemischen Wasserspaltung, darunter der OER und die elektrochemischen Methoden und Parameter zur Bestimmung der elektrokatalytischen OER-Aktivität eingegangen.

## 1.2 Elektrokatalyse

Im letzten Jahrzehnt ist der globale Energiebedarf jährlich um durchschnittlich 1,4% gestiegen, überwiegend aufgrund des weltweiten Bevölkerungswachstums und der zunehmenden Industrialisierung.<sup>[126]</sup> Der stetig wachsende globale Energiebedarf wird fortwährend größtenteils durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Kohle, Erdöl und Erdgas) gedeckt. Die Verbrennung der fossilen Brennstoffe zieht negative Umweltauswirkungen mit sich durch Erzeugung von Treibhausgasemissionen (Abbildung 13), worunter Kohlenstoffdioxid den größten Anteil dieser Emissionen ausmacht (Abbildung 14). Dadurch rückt die Notwendigkeit nach einer nachhaltigeren Energieproduktion und -versorgung immer weiter in den Fokus.<sup>[127–129]</sup>

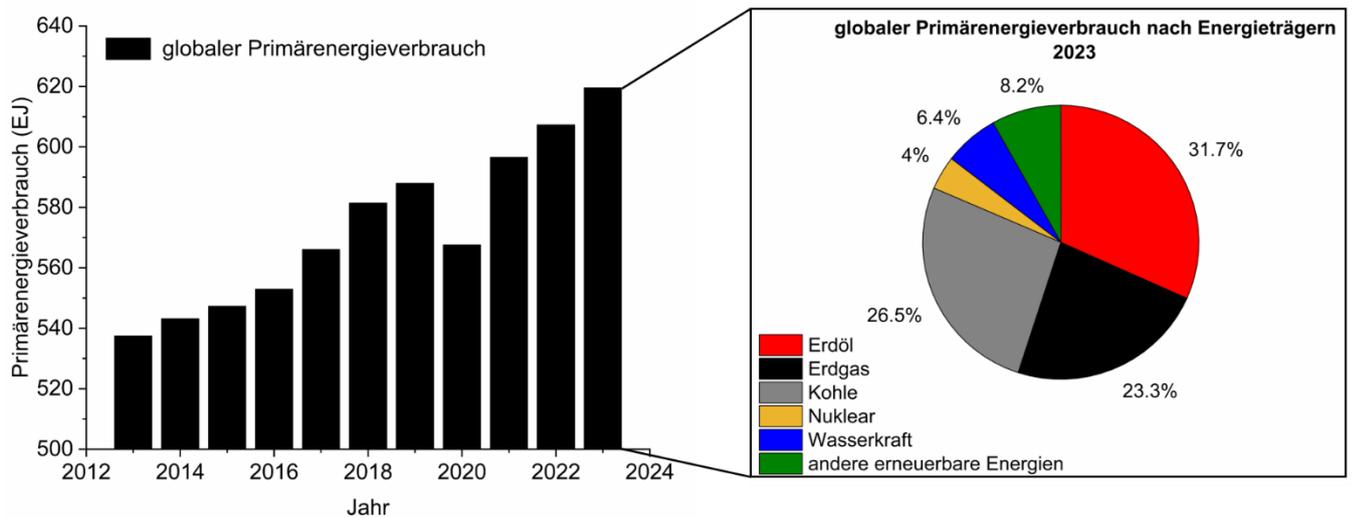


Abbildung 13: Darstellung des globalen Primärenergieverbrauchs vom Zeitraum 2013 bis 2023 mit einer genaueren Betrachtung des Anteils des Energieverbrauchs nach Energieträgern für das Jahr 2023. Abbildung erstellt mit Daten aus *Energy Institute Statistical Review of World Energy 2024* [130].

Fossile Brennstoffe sind begrenzt in ihrem Vorkommen und steigen zunehmend in ihrem Preis, da sie politischen und wirtschaftlichen Schwankungen unterliegen, was ihre langfristige Verfügbarkeit nicht gewährleistet.<sup>[131,132]</sup> Zudem ist der Anteil der Treibhausgasemissionen, die durch die Nutzung der fossilen Energieträger entsteht (Abbildung 14), erheblich, welches den Klimawandel und die einhergehende Erderwärmung weiter verstärkt.<sup>[127–134]</sup> Erneuerbare Energien wie Solarenergie, Windkraft, Wasserkraft und Biomasse gewinnen als Alternativen zu den fossilen Brennstoffen zunehmend an Bedeutung.<sup>[133]</sup>

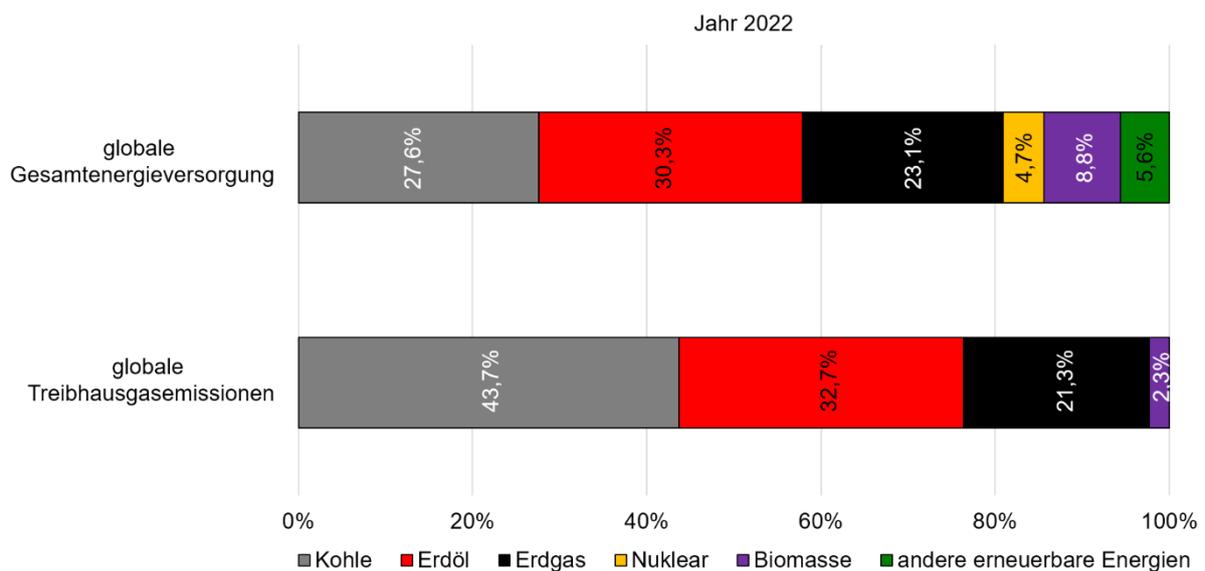


Abbildung 14: Darstellung der Anteile der globalen Gesamtenergieversorgung und der globalen Treibhausgasemissionen nach Energieträgern für das Jahr 2022. Abbildung erstellt in Anlehnung an Abbildung von der *International Energy Agency (IEA)* [134].

Dennoch gibt es noch einige Herausforderungen in Bezug auf die effiziente und nachhaltige Energiespeicherung und -versorgung.<sup>[131]</sup> Das Forschungsgebiet der Elektrochemie, darunter der Elektrokatalyse, hat besonders in den letzten Jahren aufgrund der Möglichkeit, durch sie an nachhaltigere Energieträger, und CO<sub>2</sub>-neutrale Verfahren in der Energietechnologie zu gelangen, steigendes Interesse genossen.<sup>[135,136]</sup> In der Elektrokatalyse kann (überschüssige) elektrische Energie aus erneuerbaren Energiequellen zur Speicherung effizient in chemische Energie konvertiert werden, um anschließend in verschiedenen Anwendungen weiter eingesetzt werden zu können.<sup>[135,137]</sup> Ein grundlegendes Beispiel für einen elektrokatalytischen Prozess ist die elektrochemische Wasserspaltung, in der Wasserstoff in der Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: *Hydrogen evolution reaction*, HER) und Sauerstoff in der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) erzeugt wird (Abbildung 15).<sup>[138]</sup>

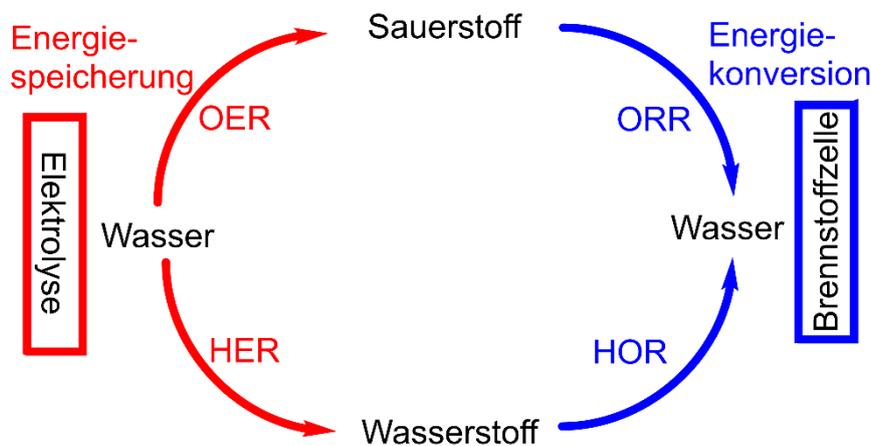


Abbildung 15: Wasserstoff und Sauerstoffzyklus für die Energiespeicherung und -konversion. Die beiden Halbzellenreaktionen der Energiespeicherung (Elektrolyse) sind die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) und Wasserstoffentwicklungsreaktion HER. Die beiden Halbzellenreaktionen der Energiekonversion (Brennstoffzelle) sind die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und Wasserstoffoxidiationsreaktion (HOR). Abbildung erstellt in Anlehnung an Wei et al. [139].

Dieser Prozess hat in Kombination mit der Nutzung von erneuerbaren Energien großes Potenzial für die Herstellung von grünem, CO<sub>2</sub>-neutralen Wasserstoff, der als umweltfreundlicher Energieträger dient (Abbildung 16).<sup>[140]</sup> Der erhaltene Wasserstoff kann zum einen als Energiespeichermedium dienen und mithilfe einer Brennstoffzelle über die elektrochemische Wasserstoffoxidiations- (engl.: *Hydrogen oxidation reaction*, HOR) und die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: *Oxygen reduction reaction*, ORR) wieder in elektrische Energie zurückgewandelt werden oder als Rohstoff in der Industrie verwendet werden (Abbildung 15).<sup>[139,141]</sup>

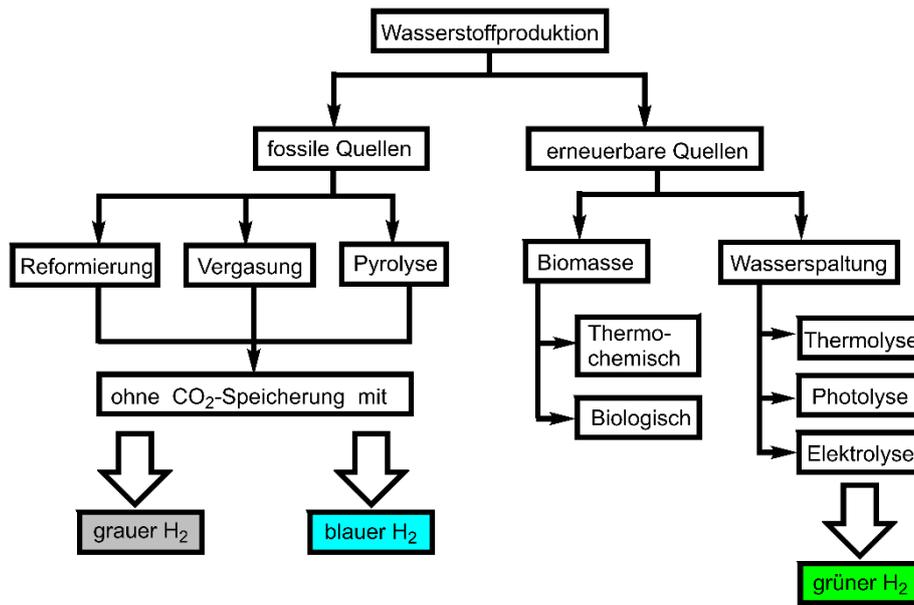


Abbildung 16: Wasserstoffproduktionsverfahren und aus ihnen resultierende Wasserstoffe. Abbildung erstellt in Anlehnung an Nikolaidis et al. [132] und Arcos et al. [140].

Neben der elektrochemischen Wasserspaltung HER und OER, und den Reaktionen der Brennstoffzelle HOR und ORR, gibt es weitere elektrokatalytische Prozesse, die an Relevanz gewinnen.<sup>[142–146]</sup> Zum einen gibt es die Stickstoffreduktionsreaktion (engl.: *Nitrogen reduction reaction*, NRR) bei der Ammoniak aus Stickstoff gewonnen werden kann.<sup>[142]</sup> Zum anderen kann mit der Kohlenstoffdioxidreduktionsreaktion (engl.: *Carbon dioxide reduction reaction*, CO<sub>2</sub>RR) Kohlenstoffdioxid in höherwertige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.<sup>[143]</sup> Elektrochemische Oxidationen von kleinen Molekülen (engl.: *Small molecule oxidation reaction*, SMOR)<sup>[121]</sup> wie Chlorid<sup>[144]</sup>, Urea<sup>[145]</sup> und Methan<sup>[146]</sup> werden ebenfalls vermehrt erforscht. Entscheidend für den Einsatz dieser elektrokatalytischen Prozesse in größerem Maßstab ist energieeffiziente sowie kostengünstige Elektrokatalysatoren für sie zu finden, die die Anwendung dieser wettbewerbsfähiger zu energieintensiven, klassischen Verfahren macht.

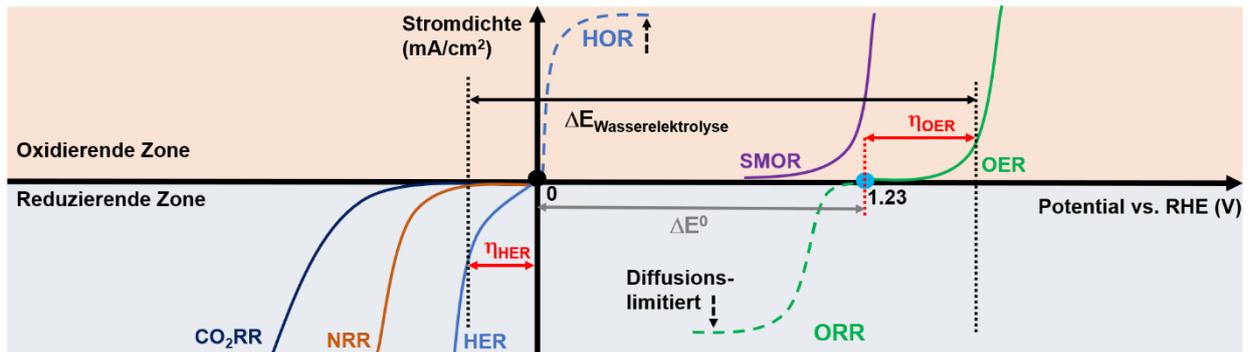


Abbildung 17: Elektrokatalytische Prozesse: Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER), Wasserstoffoxidiationsreaktion (HOR), Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR), Stickstoffreduktionsreaktion (NRR), Kohlenstoffdioxidreduktionsreaktion (CO<sub>2</sub>RR) und elektrochemische Oxidation von kleinen Molekülen (SMOR). Abbildung erstellt in Anlehnung an Gao et al. [121]

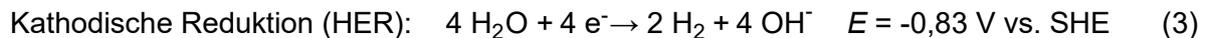
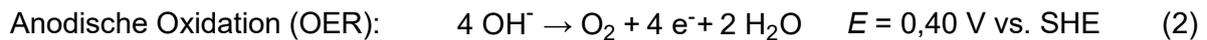
Die Elektrochemie ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, worunter die Elektrokatalyse als Teilgebiet fällt. Allgemein beschreibt die Elektrochemie die Beziehung zwischen elektrischen und chemischen Prozessen, die sich bei Elektronenübertragungsreaktionen an Phasengrenzen ereignen.<sup>[147]</sup> Dabei erfolgen diese Elektronenübertragungsreaktionen zumeist an der Kontaktfläche von Elektronenleitern (Elektroden) und eines ionenleitenden Mediums (Elektrolyt), die sich in einer elektrochemischen Zelle befinden.<sup>[147,148]</sup> Veränderungen an den Elektroden, die durch Redoxreaktionen entstehen, ermöglichen die Bestimmung des Stromflusses. Dabei erfolgt die Reduktion, bei der Elektronen aufgenommen werden, an der Elektrode, die als Kathode bezeichnet wird, und die Oxidation, bei dessen Reaktion Elektronen abgegeben werden, an der sogenannten Anode.<sup>[148,149]</sup>

Im Falle der elektrochemischen Wasserspaltung erfolgt die OER an der Anode und die HER an der Kathode (Gleichung (Gl.) 2 – Gl.5).<sup>[150]</sup> Die Potentiale ( $E$ ) der beiden Teilreaktionen werden in Bezug zur Standardwasserstoffelektrode (engl.: *Standard hydrogen electrode*, SHE) angegeben, welche per Definition gleich null gesetzt wurde und als Ursprung der elektrochemischen Potentialskala dient.<sup>[151]</sup> Generell werden Elektrodenpotentiale durch den pH des Elektrolyten und der Temperatur beeinflusst, welches durch die Nernst-Gleichung (Gl.1) beschrieben wird.<sup>[151,152]</sup> Unter Standardbedingungen (298,15 K und 1 bar) wird nach Einsetzen der Zahlenwerte der Konstanten und Berücksichtigung des Umwandlungsfaktors von ln nach log erhalten, dass sich das Potential um 59 mV für jede pH-Einheit verschiebt.<sup>[151]</sup>

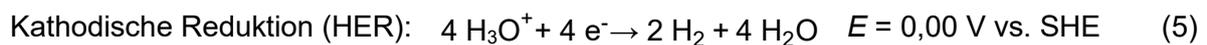
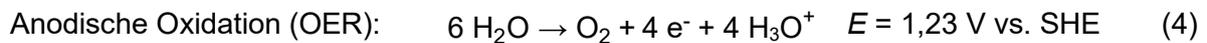
$$E = E^\circ + \frac{R \times T}{z \times F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

mit  $E$  = Elektrodenpotential,  $E^\circ$  = Standardpotential,  $R$  = allgemeine Gaskonstante (8,314 J/mol·K),  $T$  = Temperatur in Kelvin,  $z$  = Zahl ausgetauschter Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante (96485 A·s/mol),  $a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}}$  = Aktivität der reduzierten/oxidierten Reaktionspartner.

### Alkalische Bedingungen (pH = 14):



### Saure Bedingungen (pH = 0):



In beiden Fällen ergibt sich für die Gesamtreaktion der elektrochemischen Wasserspaltung aus der Potentialdifferenz ( $\Delta E$  mit  $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$  (6)) das theoretische Gleichgewichtspotential von 1,23 V (Gl.7).<sup>[153]</sup>



Kommerzielle Elektrolyseure operieren im Potentialbereich von 1,8–2,0 V, welches zeigt, dass ein deutlich höheres Potential als das theoretische Potential von 1,23 V benötigt wird, um die elektrochemische Wasserspaltung betreiben zu können.<sup>[154]</sup> Die Differenz zwischen den beiden Potentialen kommt aufgrund versch. iedener kinetischer Hemmungen wie z. B. dem Ladungsdurchtritt an den Elektrodenoberflächen zustande und wird als Überspannung  $\eta$  definiert.<sup>[147,151]</sup>

Zudem zeigt die freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) an, ob eine elektrochemische Reaktion freiwillig abläuft ( $\Delta G < 0$ ) oder ihr elektrische Arbeit ( $E_{\text{El}}$ ) zugefügt werden muss ( $\Delta G > 0$ ). Bei einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand der elektrochemischen Reaktion ( $\Delta G = 0$ ) fließt kein Strom.<sup>[148,155]</sup> Per Definition ist  $E_{\text{El}}$  das Produkt aus Strommenge ( $z \times F$  mit  $z$  = Zahl der ausgetauschten Elektronen,  $F$  (96485 A·s/mol) = Strommenge von einem Mol ausgetauschten Elektronen; Faraday-Konstante) und Potentialdifferenz. Daraus ergibt sich Gl.8:<sup>[155]</sup>

$$\Delta G = E_{\text{El}} = -z \times F \times \Delta E \quad (8)$$

Um die elektrochemische Wasserspaltung unter Standardbedingungen (298,15 K und 1 bar) durchführen zu können wird eine freie Reaktionsenthalpie von  $\Delta G = 237,2 \text{ kJ/mol}$  benötigt.<sup>[156]</sup>

In der Elektrokatalyse wird die Beschleunigung elektrochemischer Reaktionen durch Elektrokatalysatoren untersucht. Durch die Elektrokatalysatoren kann die benötigte Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) der jeweiligen Reaktion abgesenkt werden, welches die Reaktionsgeschwindigkeit dieser erhöht (Abbildung 18).<sup>[157]</sup> Der Fokus der Forschung liegt auf der Verbesserung der Stabilität, Selektivität und Aktivität der Elektrokatalysatoren um die Effizienz der elektrokatalytischen Reaktionen zu steigern und die Kosten zu senken, um u.a. eine nachhaltigere Energiewirtschaft zu ermöglichen.<sup>[158]</sup>

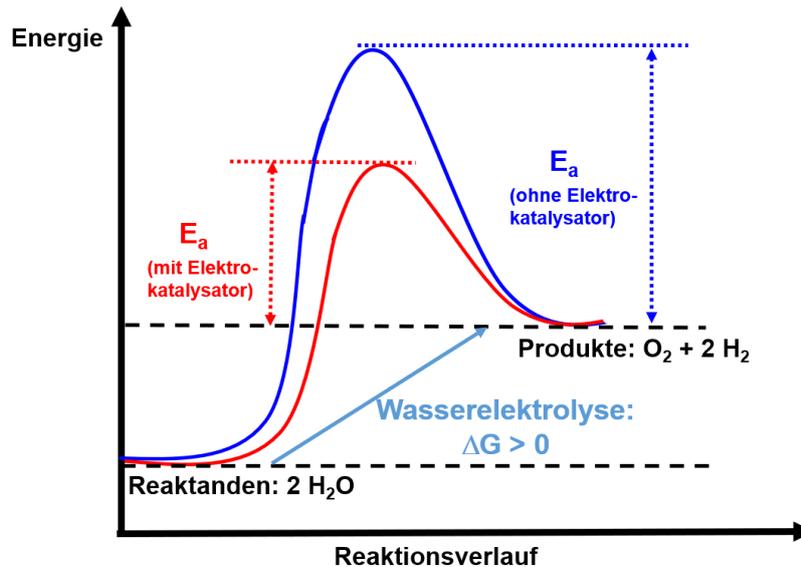


Abbildung 18: Schematisches Energiediagramm mit der Veranschaulichung der Änderung in der benötigten Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) für die Wasserelektrolyse unter Verwendung eines Elektrokatalysators. Abbildung erstellt in Anlehnung an Mashuri et al. [157] und Wang et al. [158]

Im Folgenden wird näher auf die OER (Unterkapitel 1.2.1) und die elektrochemischen Methoden und Parameter zur Bestimmung der elektrokatalytischen OER-Aktivität eingegangen (Unterkapitel 1.2.2).

### 1.2.1 Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist die Teilreaktion mit der größeren kinetischen Barriere in der elektrochemischen Wasserspaltung, da ein Mechanismus mit vier Elektronenübertragungsschritten durchlaufen werden muss, um ein  $O_2$ -Molekül zu erhalten.<sup>[159]</sup>

Es wurden verschiedene Reaktionswege für den OER-Mechanismus unter alkalischen Bedingungen vorgeschlagen (Abbildung 19).<sup>[160]</sup> Bei einem der Mechanismen verändert sich das Adsorbat während des Mechanismus (engl.: *Adsorbate evolution mechanism*, AEM) innerhalb von vier aufeinanderfolgenden Elektronenübertragungsschritten (Abbildung 19a).<sup>[161]</sup> Als erster Schritt wird ein Hydroxid ( $OH^-$ ) an einer koordinativ ungesättigten Metallstelle chemisorptiv gebunden (Schritt 1:  $OH^- + * \rightarrow HO^* + e^-$  (9) mit  $*$  als katalytisch aktive Stelle auf der Oberfläche des Elektrokatalysators). Anschließend erfolgt die Deprotonierung des adsorbierten Hydroxids bei der eine  $O^*$ -Spezies entsteht (Schritt 2:  $HO^* + OH^- \rightarrow O^* + H_2O + e^-$  (10)). Im nächsten Schritt kommt es zur Bildung eines  $HOO^*$ -Intermediats durch den nukleophilen Angriff von einem  $OH^-$  (Schritt 3:  $O^* + OH^- \rightarrow HOO^* + e^-$  (11)). Schließlich

desorbiert das O<sub>2</sub>-Molekül von der Elektrokatalysatoroberfläche, während die zweite Deprotonierung erfolgt, wodurch die aktive Metallstelle wieder freigegeben wird und der Reaktionszyklus von vorne beginnen kann (Schritt 4:  $\text{HOO}^* + \text{OH}^- \rightarrow * + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$  (12)).<sup>[160]</sup> Jeder Reaktionsschritt trägt dabei zur kinetischen Barriere der OER und  $\eta$  bei.<sup>[161]</sup> Bei der AEM wird von einer stabilen Elektrokatalysatoroberfläche ausgegangen, bei der nur der Valenzzustand der katalytisch aktiven Stelle in den Zwischenschritten der OER verändert wird.<sup>[162]</sup>

Neben dem AEM gibt es einen weiteren vorgeschlagenen Mechanismus, den sogenannten Gittersauerstoff-vermittelten Mechanismus (engl.: *Lattice oxygen-mediated mechanism*, LOM).<sup>[162]</sup> Unter diesem gibt es drei verschiedene Varianten abhängig von der katalytisch aktiven Stelle, ein Mechanismus, der über eine Sauerstoffvakanz (engl.: *Oxygen-vacancy-site mechanism*, OVSM) abläuft (Abbildung 19b), sowie Mechanismen, die über eine einzelne Metallstelle (engl.: *Single-metal-site mechanism*, SMSM) (Abbildung 19c); über zwei Metallstellen (engl.: *Dual-metal-site mechanism*, DMSM) ablaufen (Abbildung 19d).<sup>[160]</sup> Bei der LOM wird davon ausgegangen, dass die Elektrokatalysatoroberfläche dynamische Änderungen während der OER unterläuft und nicht thermodynamisch stabil bleibt. Im ersten Schritt der OVSM wird durch einen nukleophilen Angriff ein OH<sup>-</sup> an ein elektrochemisch aktiviertes Gittersauerstoff des Elektrokatalysators gebunden, um eine \*OOH-Spezies zu bilden.<sup>[162]</sup> Die Freisetzung des gasförmigen O<sub>2</sub>-Produkts erzeugt eine Sauerstoffvakanz, die durch OH<sup>-</sup> aufgefüllt wird (Schritt 2 und Schritt 3). Als letztes wird das adsorbierte OH<sup>-</sup> deprotoniert, um zum Anfang des Reaktionszyklus zu gelangen (Schritt 4). Anders als bei der OVSM geht der SMSM von einer einzelnen Metallstelle als katalytisch aktivem Zentrum aus. Hier wird von einem adsorbierten OH<sup>-</sup> am Metallzentrum ausgegangen. Im ersten Schritt erfolgt eine Deprotonierung des adsorbierten OH<sup>-</sup> mit anschließender Oberflächenrekonstruktion, welche die direkte Kopplung des O des deprotonierten OH<sup>-</sup> und des elektrochemisch aktivierten Gittersauerstoffs ermöglicht, welches energetisch vorteilhaft für höher wertige Metallionen ist. Das gebildete O-Zwischenprodukt kann als O<sub>2</sub>-Molekül im nächsten Schritt abgespalten werden (Schritt 2). Anschließend wird durch zwei weitere Reaktionsschritte, die die Adsorption von OH<sup>-</sup> (Schritt 3 und 4) und Deprotonierung eines von ihnen (Schritt 4) beinhalten der Ausgangszustand wieder hergestellt.<sup>[160]</sup> Neben der SMSM wurde ebenfalls ein DMSM vorgeschlagen. Bei diesem wird erwartet, dass zwei Metallzentren gleichzeitig als katalytisch aktive Stellen an der Herstellung eines O<sub>2</sub>-Molekül beteiligt sind.<sup>[162]</sup> Zwei adsorbierte OH<sup>-</sup> verbinden die beiden katalytisch aktiven Metallzentren, die Schritt für Schritt deprotoniert werden und zu benachbarten aktivierten Gittersauerstoffen werden und ein M-OO-M-Motiv bilden (Schritt 1 und Schritt 2). Die gebildete OO-Gruppe wirkt typischerweise als peroxo-ähnliche Spezies und wird im dritten Schritt abgespalten unter

Adsorption eines  $\text{OH}^-$ , wodurch ein  $\text{O}_2$ -Molekül freigesetzt wird. Die noch unbelegte Stelle wird erneut mit einem weiteren  $\text{OH}^-$  aufgefüllt (Schritt 4) und der Reaktionsprozess kann danach erneut beginnen. Der Mechanismus, der zwei Metallzentren involviert, wurde in Metall(oxy)hydroxiden aufgrund ihrer strukturellen Flexibilität festgestellt.<sup>[160]</sup>

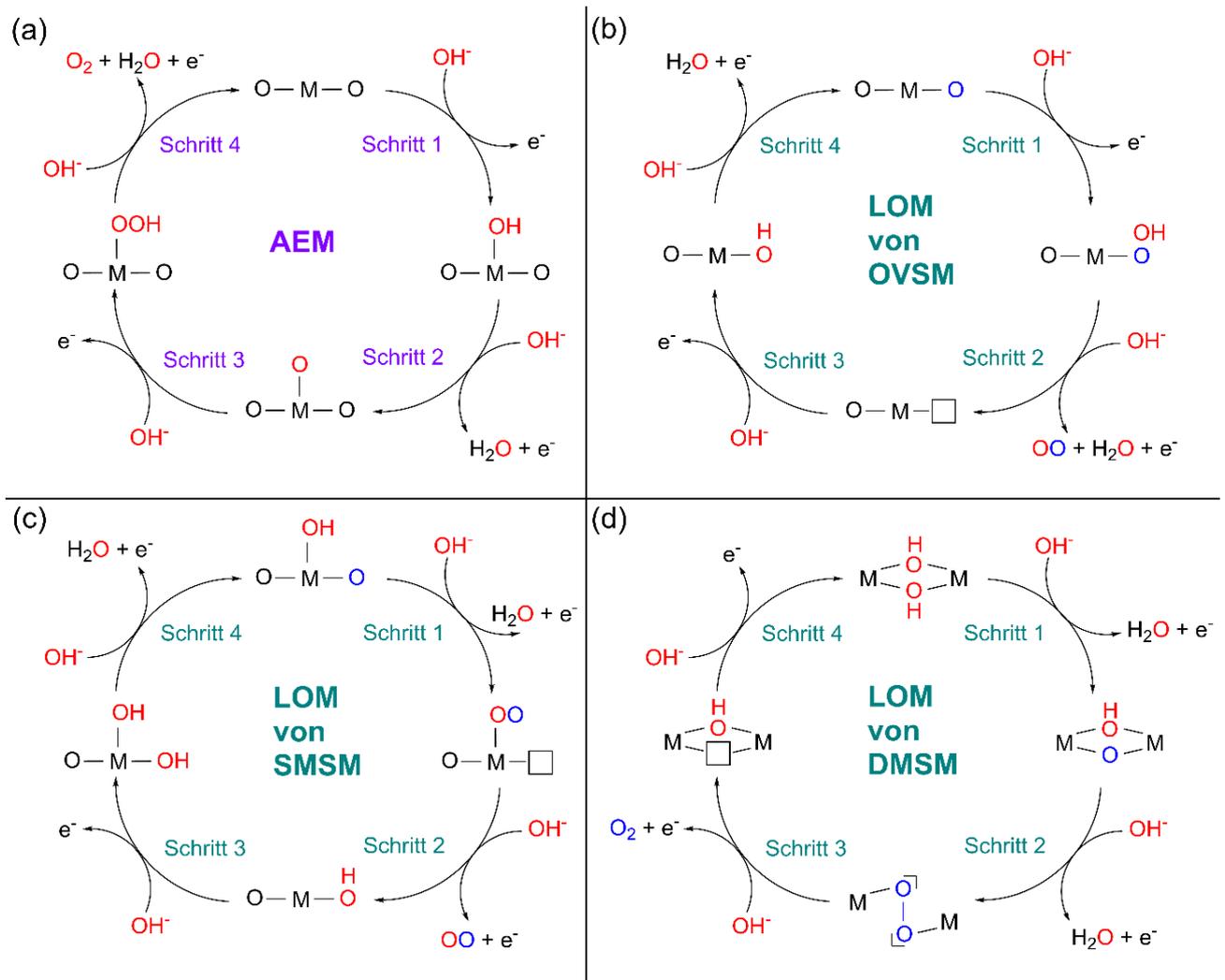


Abbildung 19: Verschiedene schematische Reaktionswege für den OER-Mechanismus unter alkalischen Bedingungen: (a) Mechanismus, indem sich das Adsorbat verändert (AEM). Der Gittersauerstoff und der Sauerstoff aus dem Elektrolyten sind in schwarz und rot jeweils gekennzeichnet.; (b-d) Gittersauerstoff-vermittelter Mechanismus (LOM) darunter, (b) Mechanismus über eine Sauerstoffvakanz (OVSM), (c) Mechanismus über eine einzelne Metallstelle (SMSM) und (d) Mechanismus über zwei Metallstellen (DMSM). Der nicht am Mechanismus beteiligte Gittersauerstoff, der am Mechanismus beteiligte Gittersauerstoff und der Sauerstoff aus dem Elektrolyten sind in schwarz, blau und rot jeweils gekennzeichnet und das □-Zeichen steht für die Sauerstoffvakanz. Abbildung erstellt in Anlehnung nach Zhang et al. [160].

## 1.2.2 Elektrochemische Methoden und Parameter zur Bestimmung der elektrokatalytischen OER-Aktivität

Im Folgenden werden ausgewählte elektrochemische Methoden und aus ihnen gewonnene Parameter zur Bestimmung der katalytischen OER-Aktivität kurz beschrieben.

### 1.2.2.1 Drei-Elektroden-Aufbau

Zur Bestimmung der elektrokatalytischen Parameter eines Elektrokatalysators wird ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, welcher potentiostatisch betrieben wird (Abbildung 20). Hierbei sind die drei Elektroden, die Arbeitselektrode (AE), die Bezugs- bzw. Referenzelektrode (RE) und die Gegenelektrode (GE).<sup>[163]</sup> An der AE läuft die elektrochemische Reaktion ab, die von Interesse ist. Unterschiedliche elektrisch leitende Elektrodenträgermaterialien stehen für die aufzubringenden Elektrokatalysatoren zur Verfügung, wie die Glaskohlenstoffelektrode, das Kohlenstoffpapier oder auch ein Metallschaum wie z. B. darunter der Nickelschaum (engl.: *Nickel foam*, NF).<sup>[83,85]</sup>

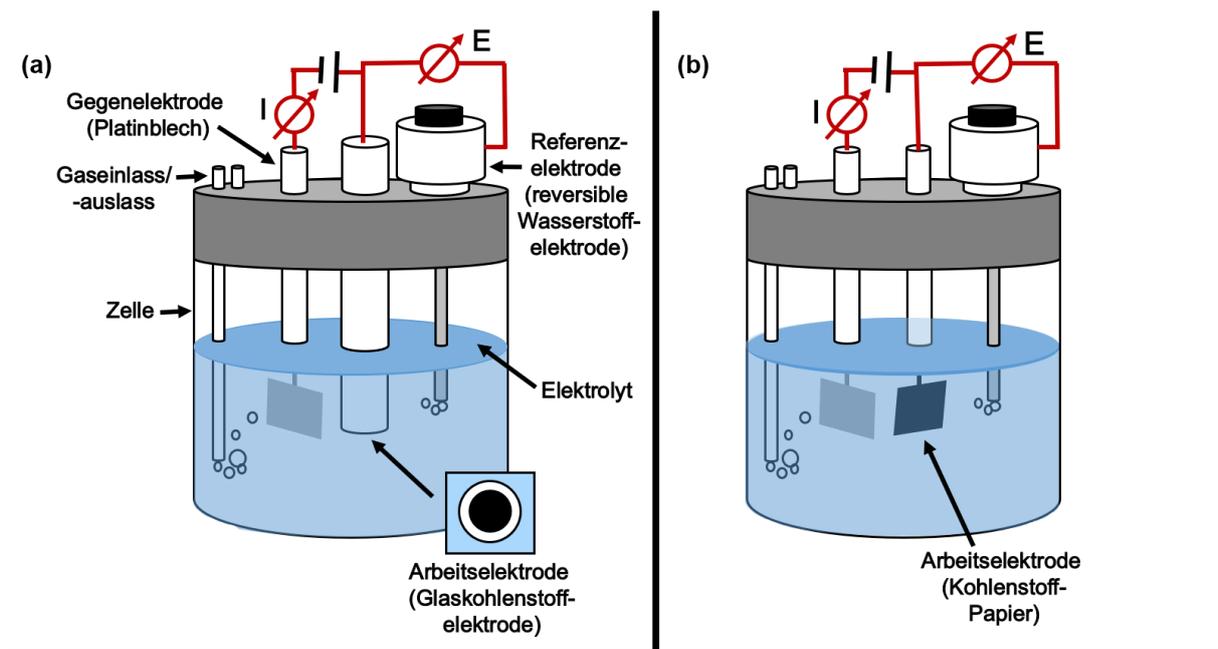


Abbildung 20: Prinzipieller Drei-Elektroden-Aufbau mit (a) einer Glaskohlenstoffelektrode und (b) einem Kohlenstoffpapier als Arbeitselektrode. Abbildung in Anlehnung an Wei et al. [139] und Kurzweil [147].

Beispielhaft wird die Herstellung von NF kurz beschrieben. Sie erfolgt in der Regel über die Ablagerung von Nickel auf einer Polyurethanmatrix, welche anschließend pyrolysiert wird (Abbildung 21).<sup>[87,164]</sup> Für den Prozess der Metallisierung mit Nickel auf der Polyurethanmatrix gibt es verschiedene Methoden, die eingesetzt werden können, beispielsweise über eine chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *Chemical vapour deposition*).<sup>[165]</sup> Das Sintern kann in einem oder auch mehreren Schritten erfolgen. Eine Variante ist die direkte Pyrolyse unter

reduzierender Wasserstoffatmosphäre, wobei der Wasserstoff mit dem verbrannten Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen wie z. B.  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  reagiert.<sup>[166]</sup>

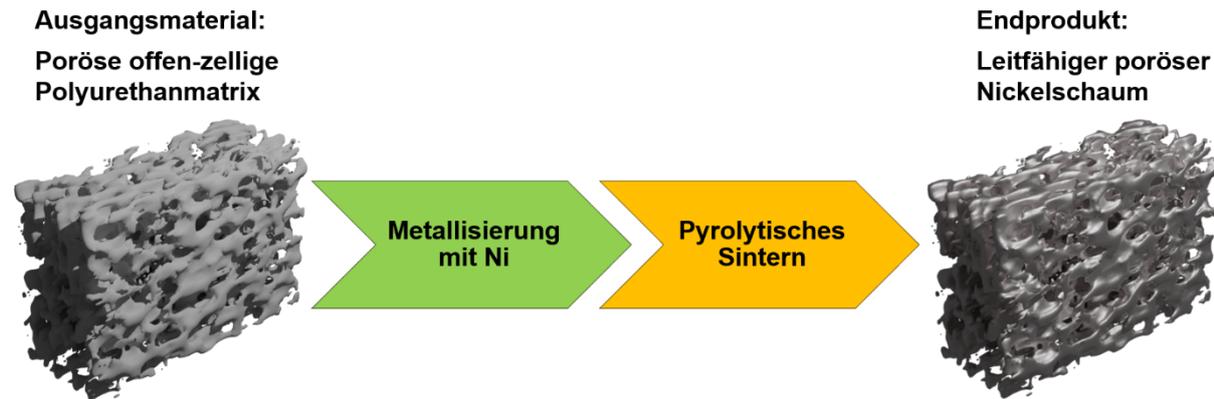


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Herstellung von Nickelschaum (NF)

Der Potentiostat erfasst und reguliert die elektrochemischen Vorgänge an der AE mithilfe von Strom(dichte)-Potential-Messungen, wobei das Potential der AE in Bezug zur RE gesetzt wird.<sup>[167]</sup> Jedes Redox-Paar auf den jeweiligen Elektrodenseiten besitzt unter Standardbedingungen Redoxpotentiale  $E^\circ$ , die auf die SHE referenziert sind.<sup>[168]</sup> Zumeist wird die reversible Wasserstoffelektrode (engl.: *Reversible hydrogen electrode*, RHE) als Referenzpunkt gewählt, welche unabhängig vom pH-Wert des eingesetzten Elektrolyten agiert.<sup>[169]</sup> Andere Referenzelektroden, die Anwendung in der elektrochemischen Wasserspaltung finden, sind sogenannte Elektroden zweiter Art. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem Metall und einem seiner schwerlöslichen Salze (z. B.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  oder  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), dessen Löslichkeitsprodukt das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt und werden je nach den elektrochemischen Messbedingungen eingesetzt.<sup>[163,168]</sup> Zur besseren Vergleichbarkeit wurde es jedoch standardisiert, dass alle Potentiale umgerechnet und gegenüber der RHE angegeben werden.<sup>[139]</sup> Der Stromkreis wird durch die GE geschlossen, über die der Strom von der AE geleitet wird.<sup>[147]</sup> Die erhaltenen Messdaten in dem Drei-Elektroden-Aufbau müssen aufgrund des ohmschen Spannungsabfalls bzw. nicht kompensierten Widerständen (engl.: *internal resistance*,  $iR$ ) korrigiert werden, welches in modernen Potentiostaten automatisch erfolgt oder manuell nach der Messung erfolgen kann.<sup>[156,163,170]</sup>

#### 1.2.2.2 Cyclovoltammetrie (CV)

Die Cyclovoltammetrie (CV, Dreieckspannungsmethode, zyklische Voltammetrie) ist einer der gebräuchlichsten potentiodynamischen Methoden, um qualitativ einen Überblick über die elektrochemischen Elektrodenprozesse zu erhalten.<sup>[147]</sup> Ausgehend von einem angelegten Anfangspotential an der AE wird dieses mit einer bestimmten Potentialänderungs-

geschwindigkeit, auch Scanrate genannt, zeitlich linear verändert, während der daraus resultierende Strom vermessen wird.<sup>[171]</sup> Aufgrund der digitalen Natur des Potentiostaten besteht die tatsächlich angelegte Potentialänderung aus einer Reihe kleiner Potentialstufen, die die angestrebte lineare zeitliche Änderung approximieren.<sup>[172]</sup> Wenn das für die Messung ausgewählte Umkehrpotential erreicht wurde, kehrt das Potential wieder zum Punkt des Anfangspotentials zurück, welches auch als Endpotential dient (Abbildung 22a).<sup>[167]</sup> Durch Änderungen an der Elektrodenoberfläche treten Stromspitzen (Peaks) im Cyclovoltammogramm auf, wobei Peaks oberhalb der Stromnulllinie Oxidations- und unterhalb der Stromnulllinie Reduktionsprozesse anzeigen (Abbildung 22b).<sup>[173]</sup> Irreversible Redoxreaktionen wie bei der Elektrolyse bzw. bei der OER führen zu einseitig ansteigenden Strompeaks über oder unter der Stromnulllinie, wobei die Strompeaks über und unter der Stromnulllinie immer symmetrischer zueinander werden je reversibler die Redoxreaktionen sind. Allerdings sind selbst bei vollständig reversiblen Prozessen diese Peaks an der Potentialachse grundsätzlich leicht versetzt zueinander.<sup>[173]</sup>

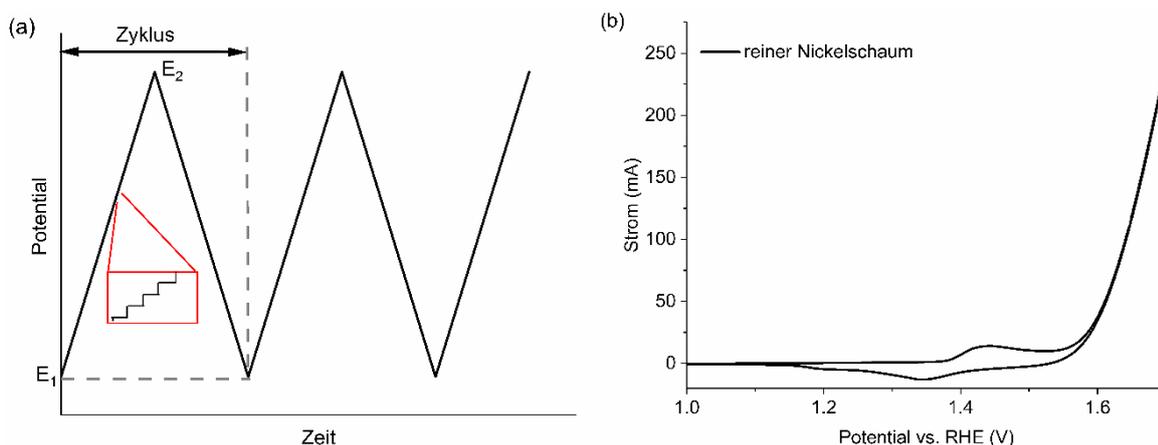


Abbildung 22: (a) Schematische Darstellung des Messprinzips von einer cyclovoltammetrischen Messung (mit  $E_1$  = Anfangs-/Endpotential,  $E_2$  = Umkehrpotential); (b) Beispielhaftes Cyclovoltammogramm von reinem Nickelschaum gemessen im Bereich von 1.0-1.7 V in 1 mol/L KOH mit einer Scanrate von 100 mV/s.

Zur Bestimmung der elektrokatalytischen Eigenschaften eines Materials wird dieses häufig über die CV aktiviert.<sup>[174]</sup> Die CV kann ebenfalls verwendet werden, um die Helmholtz-Doppelschicht-Kapazität (engl.: *Double layer capacitance*,  $C_{DL}$ ) und darüber die elektrochemisch aktive Oberfläche (engl.: *Electrochemical active surface area*, ECSA) zu bestimmen.<sup>[175]</sup> Dafür werden CV-Messungen mit unterschiedlichen Scanraten im nicht Faraday'schen Potentialbereich erfasst (Abbildung 23a) und das Maximum jedes Cyclovoltammogramms entnommen. Durch die Auftragung dieser Maxima gegenüber den Scanraten wird durch die Steigung eines angelegten linearen Regression  $C_{DL}$  erhalten (Abbildung 23b).<sup>[176]</sup>

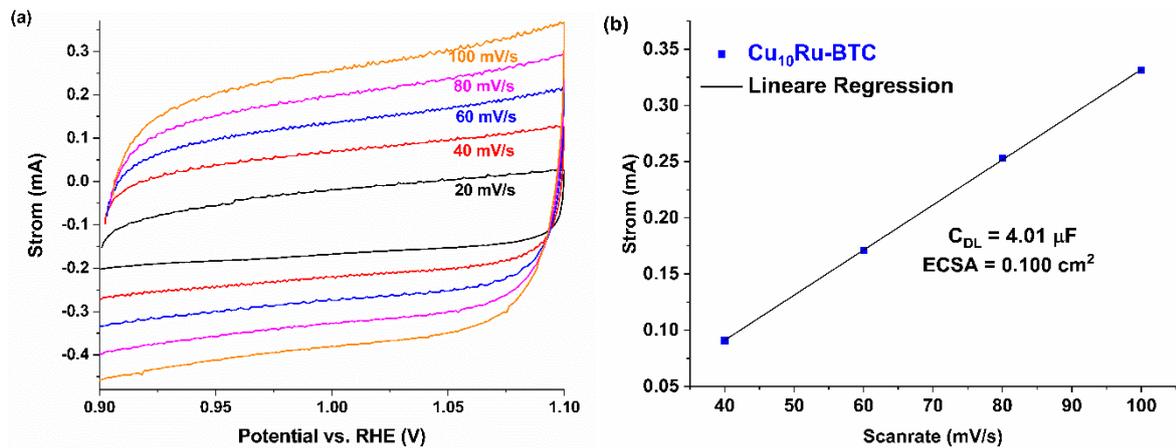


Abbildung 23: (a) Cyclovoltammogramme mit verschiedenen Scanraten, die verwendet werden zur Kalkulation der ECSA, (b) Strom gegen Scanrate Auftragung erhalten aus den Cyclovoltammogrammen aus (a) ( $C_{DL}$  = Helmholtz-Doppelschicht-Kapazität, ECSA = elektrochemisch aktive Oberfläche). Abbildung mit Genehmigung von Sondermann et al. [75] reproduziert und ins Deutsche übersetzt. ©Copyright 2024, The Royal Society of Chemistry.

Anschließend kann die ECSA über folgende Gl.13 bestimmt werden.<sup>[177]</sup>

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_S} \quad (13)$$

mit  $C_{DL}$  = Helmholtz-Doppelschicht-Kapazität und  $C_S$  = spezifische Kapazität.

Die spezifische Kapazität beschreibt die Kapazität einer ideal glatten Elektrokatalysatoroberfläche und ist eine materialabhängige Größe, wobei der Durchschnittswert von  $C_S = 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  häufig bei Messungen in alkalischen Elektrolyten verwendet wird.<sup>[176,177]</sup> Eine größere ECSA weist zumeist auf eine höhere elektrochemische Aktivität des Elektrokatalysators hin.<sup>[175]</sup>

### 1.2.2.3 Lineare Sweep Voltammetrie (LSV)

Das Messprinzip der linearen Sweep Voltammetrie (LSV) ähnelt dem Prinzip der CV. Jedoch wird hier nur ein Weg des Zyklus einer CV-Messung ohne den jeweiligen Rücklauf zum Ursprungspotential durchgeführt. Die LSV-Messung beginnt mit der Festlegung eines Anfangspotentials, welches dann kontinuierlich und gleichmäßig erhöht oder verringert wird, bis ein vordefiniertes Endpotential erreicht ist.<sup>[178]</sup> Vor Beginn der nächsten LSV-Messung springt das Potential dann direkt zum Anfangspotential zurück. Bei irreversiblen Prozessen, bei der die Reversibilität der Reaktion von geringer Bedeutung ist, wird die LSV-Methode verwendet. Aus den LSV-Messungen (oder CV-Messungen) lassen sich verschiedene Parameter ableiten. Ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Leistung eines elektrochemisch aktiven Materials ist die Überspannung  $\eta$ .<sup>[170]</sup> Um Überspannungen von verschiedenen Elektrokatalysatoren miteinander vergleichen zu können wird zumeist die Überspannung bei einer definierten Stromdichte  $j$  von  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  als Referenzwert

genommen.<sup>[153]</sup> In Anbetracht der möglichen Kopplung von erneuerbaren Energien und der elektrochemischen Wasserspaltung wurde diese Stromdichte gewählt, da sie dem Wert entspricht, der für ein 10% effizientes Solar-zu-Kraftstoff Umwandlungsgerät unter Sonneneinstrahlung erwartet wird.<sup>[179,180]</sup>

Wie zuvor erwähnt ist die Differenz zwischen dem gemessenen Potential und dem theoretischen Gleichgewichtspotential der OER ( $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ ) die Überspannung  $\eta$ , die aufgrund verschiedener kinetischer Hemmungen zustande kommt.<sup>[147]</sup>

$$\eta = \eta_D + \eta_d + \eta_r + \dots \quad (14)$$

mit  $\eta_D$  = Durchtrittsüberspannung,  $\eta_d$  = Diffusionsüberspannung,  $\eta_r$  = Reaktionsüberspannung  
Die Überspannungswerte der LSV-Messungen werden nach Gl.15 berechnet.<sup>[181]</sup>

$$\eta_{10,\text{OER}} = E_{10,\text{RHE}} - 1,23 \text{ V} \quad (15)$$

Aus der Auftragung der ermittelten Überspannungen gegen den dekadischen Logarithmus der gemessenen Stromdichten kann die Tafel-Steigung  $b$  und Austauschstromdichte  $j_0$  erhalten werden.<sup>[182]</sup> Aus der folgenden Tafel-Gleichung (Gl.16) können die beiden kinetischen Parameter bestimmt werden:<sup>[168]</sup>

$$\eta = a + b \times \log(j) \quad (16)$$

mit  $\eta$  = Überspannung,  $a = -\frac{2,3 \times R \times T}{\alpha \times z \times F} \log(j_0)$ ,  $b = \frac{2,3 \times R \times T}{\alpha \times z \times F}$  (darunter ist  $R$  = allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ ),  $T$  = Temperatur in Kelvin,  $\alpha$  = Durchtrittsfaktor,  $z$  = Zahl ausgetauschter Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante ( $96485 \frac{\text{A s}}{\text{mol}}$ ) und  $j$  = Stromdichte.

Die Tafel-Steigung gibt an, um wie viel das Potential verändert werden muss, um die Stromdichte um eine Dekade zu erhöhen. Die Austauschstromdichte zeigt die Aktivität bzw. die Reaktionsrate eines Elektrokatalysators im Gleichgewichtspotential, d.h. bei einem Nettostrom von null, an.<sup>[182]</sup> Idealerweise erzeugt ein Elektrokatalysator eine hohe Stromdichte mit einer geringen Überspannung und besitzt dabei eine geringe Tafelsteigung und hohe Austauschstromdichte.<sup>[183]</sup>

#### 1.2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) kann potentiostatisch oder galvanostatisch betrieben werden.<sup>[184]</sup> Bei der potentiostatischen EIS wird durch das Anlegen einer Wechselspannung an das elektrochemische System über einen weiten Frequenzbereich durch Messung des resultierenden Stromsignals, dessen elektrischer Widerstand (seine Impedanz,  $Z$ ) ermittelt und durch mathematische Modelle ausgewertet.<sup>[147,185]</sup> In elektrochemischen Zellen herrscht eine Phasenverschiebung zwischen der angelegten

Spannung und dem gemessenen Strom aus dem der komplexe Widerstand bzw. die Impedanz  $Z$  anschließend erhalten wird.<sup>[147,185]</sup> Die Impedanz kann dabei in einen Real- und einen Imaginärteil aufgeteilt werden, die in sogenannten Nyquist-Diagrammen gegeneinander aufgetragen werden (Abbildung 24b).<sup>[152]</sup> In Nyquist-Diagrammen sind zumeist die erhaltenen Impedanzdaten in Form von Halbkreisen dargestellt, die mit Hilfe von Schaltkreisen mathematisch modelliert werden können.<sup>[186]</sup> Dabei entsprechen irreversible Elektrodenvorgänge ohmschen Widerständen  $R$ , die begrenzend auf den Strom wirken und Wärme freisetzen. Beispiel hierfür ist die Durchtrittsreaktion an der Elektrode. Durch die Kapazität  $C$  kann die elektrochemische Aktivität der Elektrodenoberfläche beschrieben werden.<sup>[147]</sup> In vielen Fällen wird  $C$  durch ein konstantes Phasenelement, welches je nach Literatur mit CPE oder  $Q$  notiert wird, im Schaltkreis substituiert. Das CPE /  $Q$  beschreibt ein nicht ideales kapazitives Verhalten aufgrund von Inhomogenität wie z.B. durch Rauheit oder Porosität eines Elektrokatalysators.<sup>[184,185]</sup> Der einfachste Schaltkreis, der verwendet wird um Vorgänge und Bestandteile einer Elektrolysezelle zu charakterisieren, ist die Randles Zelle.<sup>[152]</sup> Aus diesem kann der Elektrolyt-Widerstand  $R_U$  und Ladungstransferwiderstand  $R_{CT}$  des elektrochemischen Systems erhalten werden (Abbildung 24a).<sup>[184,186]</sup> Stromverluste während der Elektrolyse entstehen durch Polarisations- und Durchtrittswiderstände, welches im Wert des  $R_{CT}$  wiederspiegelt wird, sodass ein geringerer  $R_{CT}$  ein Indiz für eine bessere Kinetik des elektrochemischen Systems und einem besseren Elektrokatalysator spricht.<sup>[147,185]</sup>

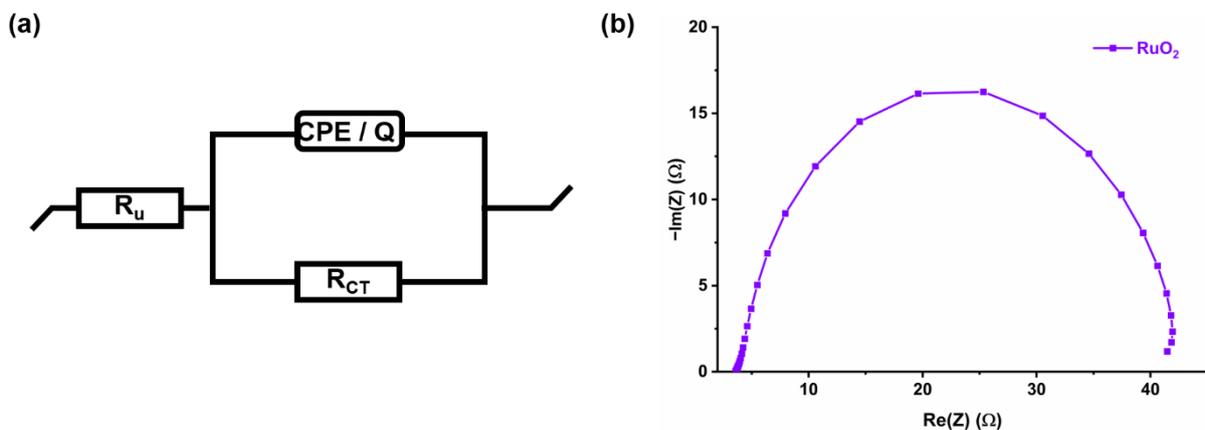


Abbildung 24: (a) Einfacher Randles-Schaltkreis einer elektrochemischen Zelle (mit  $R_U$  = Elektrolyt-Widerstand,  $CPE/Q$  = konstantes Phasenelement,  $R_{CT}$  = Ladungstransferwiderstand), (b) Nyquist-Auftragung von  $RuO_2$  auf Kohlenstoffpapier, die bei einem Potential von 1.5 V für die OER aufgenommen wurde. Datensatz von  $RuO_2$  mit Genehmigung von Sondermann et al. [85] reproduziert. ©Copyright 2025, MDPI. Abbildung erstellt in Anlehnung an Anantharaj et al. [184]

### 1.2.2.5 Stabilität der Elektrokatalysatoren

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung des Elektrokatalysators ist dessen Stabilität.<sup>[161]</sup> Der pH-Wert des Elektrolyten beeinflusst die Stabilität eines Elektrokatalysators, da abhängig vom Elektrokatalysator die Stabilität unter sauren, alkalischen oder neutralen Bedingungen besser sein kann.<sup>[187]</sup> Zudem kann die verwendete AE und die Auftragsweise des Elektrokatalysators ebenfalls die Stabilität von selbigen beeinflussen.<sup>[181]</sup> In den meisten Fällen wird der Elektrokatalysator in Tintenform auf die AE aufgetragen, wobei ein Bindemittel verwendet wird. Durch diese Auftragsmethode können aktive Stellen des Elektrokatalysators blockiert werden, welches die elektrochemische Aktivität des Elektrokatalysators verringern kann.<sup>[188]</sup> Ebenfalls kann der Elektrokatalysator direkt auf der AE synthetisiert werden, welches durch die direkte Verbindung die Stabilität erhöhen kann.<sup>[189]</sup> Um die Stabilität bewerten zu können, gibt es unterschiedliche Methoden, die eingesetzt werden können. Eine Methode ist die Chronopotentiometrie (CP). Bei der CP-Methode wird der Strom (bzw. die Stromdichte) an der AE konstant gehalten und die Potentialänderung über einen längeren Zeitraum vermessen.<sup>[167]</sup> Eine zur CP ähnliche Methode ist die Chronoamperometrie (CA). Bei der CA-Methode wird das Potential konstant gehalten und die Stromänderung mit der Zeit vermessen.<sup>[167]</sup> Zusätzlich zu der CP- und CA-Methode wird häufig auch ein Stabilitätstest durch den Vergleich von Polarisationskurven vor und nach einer bestimmten Anzahl von LSVs oder CV-Zyklen gemacht.<sup>[161]</sup>

Neben der Stabilität wird die CP ebenfalls eingesetzt, um die Faraday'sche Effizienz (FE) zu bestimmen. Die FE zeigt an mit welcher Effizienz das gewünschte Produkt O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> über einen gemessenen Zeitraum bei einer festgelegten Stromdichte im Verhältnis zum theoretischen möglichen Umsatz erhalten wird.<sup>[115,190]</sup> Neben der CP-Messung muss die produzierte Menge an O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> durch andere analytische Methoden bestimmt werden, dafür kann z. B. eine Gaschromatographie oder ein spezieller Sensor zur Bestimmung des O<sub>2</sub>-Gehalts verwendet werden.<sup>[115]</sup>

## 2. Motivation

Angesichts der im Wandel befindenden Energiewirtschaft und der dazugehörigen Notwendigkeit erneuerbare Energiequellen mit effizienten Energiespeichern und nachhaltigeren Energieträgern zu verwenden, gewinnt auch die elektrochemische Wasserspaltung zunehmend an Bedeutung. Die elektrochemische Wasserspaltung ermöglicht in Kombination mit erneuerbaren Energien die Herstellung von grünem, d.h. nachhaltigem Wasserstoff, der als vielversprechender Energieträger der Energiewirtschaft der Zukunft gilt. Die OER als eine der Teilreaktionen der elektrochemischen Wasserspaltung spielt dabei eine zentrale Rolle, wobei deren Implementierung dieser in der Industrie realisierbarer gestalten werden muss, da für sie im Vergleich zu der Teilreaktion der HER energetisch deutlich ineffizienter ist. Um die Effizienz der OER zu verbessern, ist die Forschung nach geeigneten Elektrokatalysatoren von entscheidender Bedeutung. Edelmetallhaltige Elektrokatalysatoren gelten aktuell als Benchmark-Elektrokatalysatoren für die elektrochemische Wasserspaltung, welche jedoch durch ihre begrenzte Verfügbarkeit und die damit verbundenen Kosten zum aktuellen Stand der Technik nicht attraktiv für den industriellen Einsatz sind. Die Forschung nach kostengünstigeren und effizienten Elektrokatalysatoren zur Optimierung der OER steht somit im Vordergrund. Als ein Lösungsansatz werden MOFs als Elektrokatalysatoren aufgrund ihrer maßgeschneiderten Eigenschaften vermehrt eingesetzt. Jedoch haben sie zumeist eine schlechte elektrische Leitfähigkeit und geringe Stabilität innerhalb der elektrochemischen Messbedingungen. Sie dienen daher als Vorstufen für die eigentlichen Elektrokatalysatoren.

Der generelle Forschungsschwerpunkt der Arbeit lag auf MOFs und deren Komposite, insbesondere auf deren Synthese, Charakterisierung und deren Einsatz in elektrochemischen Systemen, insbesondere der OER. Dabei wurden MOFs basierend auf mindestens zwei verschiedenen (3d-)Übergangsmetallen priorisiert, da ähnliche MOF-Elektrokatalysatoren bereits in der Forschung gute Ergebnisse erzielen konnten. Um Limitationen der MOFs wie z. B. ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit entgegenzuwirken, wurde insbesondere der Fokus in der ersten und dritten Veröffentlichung auf die Herstellung von Kompositen mit Kohlenstoffmaterialien gelegt. Zudem sollte untersucht werden, wie stark der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit der eingesetzten MOF-Elektrokatalysatoren auf die OER-Aktivität ist. Zusätzlich wurde in der dritten Veröffentlichung zudem auch der Fokus auf den Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien (KB und CNT) und zwei unterschiedlichen Methoden zur Komposit Herstellung gelegt. Ein weiterer Effekt sollte in der dritten Veröffentlichung ebenfalls der Einfluss eines steigenden Eisen Anteils in einem Nickel-MOF auf die OER-Aktivität genauer betrachtet werden. In der zweiten Veröffentlichung wurde untersucht, ob die Leistung der MOF-Elektrokatalysatoren für die OER durch einen optimierten Einsatz von geringen Mengen an des Edelmetalls Ru steigerbar ist.

### 3. Kumulative Arbeit

#### 3.1 Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)

Linda Sondermann, Wulv Jiang, Meital Shviro, Alex Spieß, Dennis Woschko, Lars Rademacher and Christoph Janiak

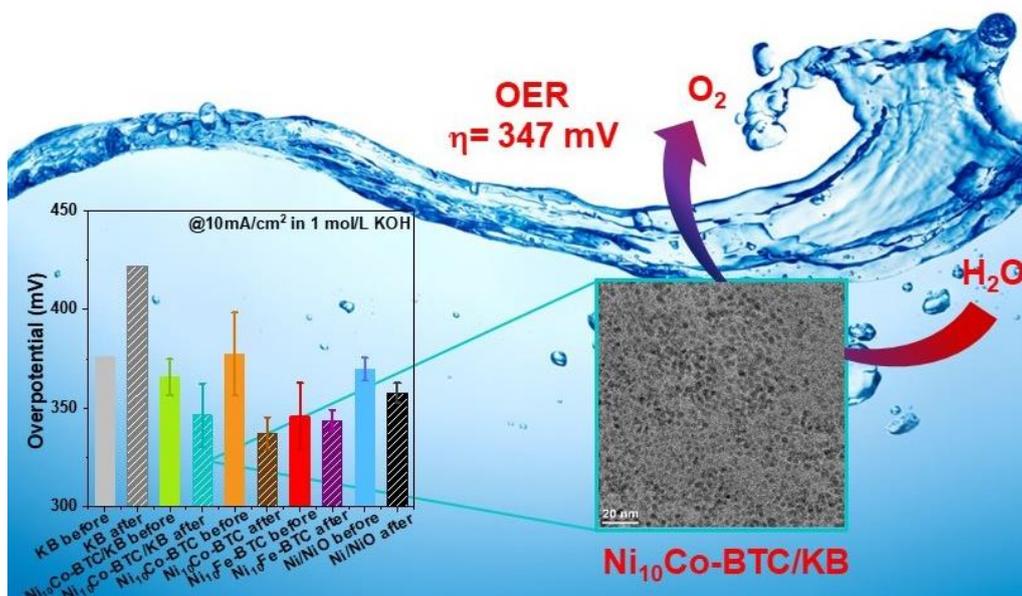
*Molecules* **2022**, *27*, 1241.

DOI: 10.3390/molecules27041241, Referenz: [84]

(CC BY 4.0 *International Licence*)

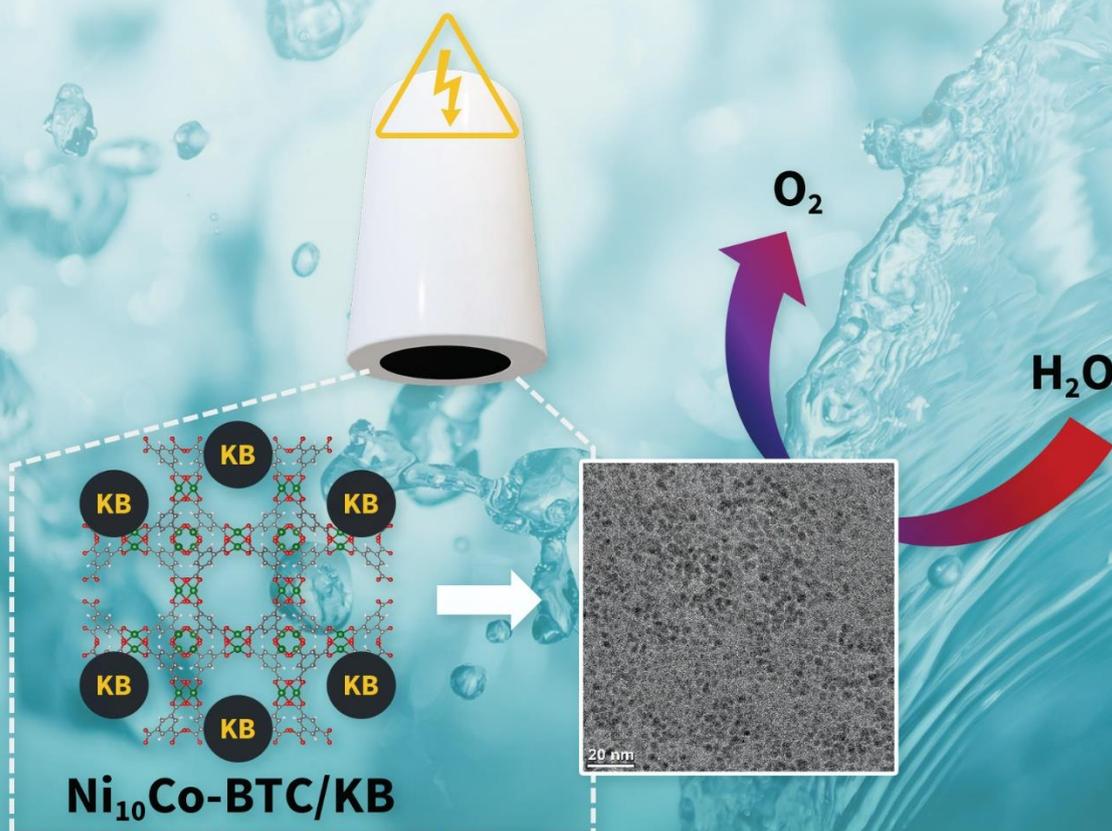
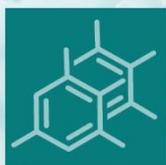
Kurzfassung:

Für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) sind Elektrokatalysatoren aus auf der Erde reichlich vorkommenden Elementen mit einer hohen Leistung besonders wünschenswert und werden hinsichtlich dieser Anwendung untersucht. Jedoch bleibt dies eine große Herausforderung. Das Komposit aus der Metall-organischen Gerüstverbindung (MOF) Ni<sub>10</sub>Co-BTC (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) und dem hochleitfähigen Kohlenstoffmaterial Ketjenblack (KB) konnte in einer einstufigen, solvothermalen Synthesereaktion des MOFs in Gegenwart vom Kohlenstoffmaterial KB erhalten werden. Unter den gleichen Bedingungen erzielen das Komposit und das ursprüngliche MOF bessere Leistungen für die OER als kommerziell erhältliche Ni/NiO-Nanopartikel. Eine Aktivierung von Nickel-Kobalt-Clustern, die aus dem MOF stammen, kann unter dem angelegten anodischen Potenzial erkannt werden, welches die Leistung bezüglich der OER stetig steigert. Ni<sub>10</sub>Co-BTC und Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB werden als Vorstufen verwendet und unterlaufen während der elektrochemischen Messungen strukturelle Veränderungen. Die stabilisierten Materialien zeigen gute Leistungen für die OER.



Anteile an der Publikation:

- Eigenverantwortliche Konzeption des Forschungsvorhabens und Durchführung der Literaturrecherche.
- Synthese und Charakterisierung der MOFs und des MOF-Komposits mittels PXRD und Stickstoffsorptionsmessungen.
- Durchführung der REM-, REM-EDX-Messungen durch Herrn Dr. Alex Spieß.
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Dr. Dennis Woschko.
- Eigenständige Vorbereitung der TEM-Proben.
- Durchführung der TEM-Messungen durch Herrn Dr. Lars Rademacher und Frau Dr. Meital Shviro der Forschungszentrum Jülich GmbH.
- Durchführung der elektrochemischen Messungen durch Herrn Dr. Wulv Jiang der Forschungszentrum Jülich GmbH.
- Selbständige Auswertung und Darstellung aller experimentellen Rohdaten und Ergebnissen, wobei die Auswertung der elektrochemischen Ergebnisse in Kooperation mit Frau Dr. Meital Shviro erfolgte.
- Anfertigung eines Manuskripts für eine wissenschaftliche Publikation basierend auf den experimentellen Ergebnissen.
- Anpassung des Manuskripts nach den Kommentaren der Co-Autoren.
- Gestaltung der graphischen Kurzfassung des Manuskripts.
- Die Publikation wurde im internationalen Journal „*Molecules*“ mit Prof. Dr. Christoph Janiak eingereicht.
- Überarbeitung des Manuskripts und Anfertigung des Revisionsbriefes in Kooperation mit Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Gestaltung des Titelblattes für die Ausgabe, in der die wissenschaftliche Publikation veröffentlicht wurde.



## Nickel-Based MOFs as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)

Volume 27 · Issue 4 | February (II) 2022



mdpi.com/journal/molecules  
ISSN 1420-3049



*molecules*

an Open Access Journal by MDPI



# CERTIFICATE 2022 BEST PAPER AWARD

First Prize

In recognition of the paper

Nickel-Based Metal–Organic Frameworks as  
Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)

Authored by:

Linda Sondermann, Wuliv Jiang, Meital Shviro, Alex Spieß, Dennis Woschko, Lars Rademacher and Christoph Janiak  
*Molecules* **2022**, *27*(4), 1241; <https://doi.org/10.3390/molecules27041241>



Academic Open Access Publishing  
since 1995

Basel, March 2024

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt  
Editor-in-Chief

Article

# Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)

Linda Sondermann <sup>1</sup>, Wulv Jiang <sup>2</sup>, Meital Shviro <sup>2,\*</sup>, Alex Spieß <sup>1</sup>, Dennis Woschko <sup>1</sup>, Lars Rademacher <sup>1</sup> and Christoph Janiak <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany; linda.sondermann@hhu.de (L.S.); alex.spiess@hhu.de (A.S.); dennis.woschko@hhu.de (D.W.); lars.rademacher@hhu.de (L.R.)

<sup>2</sup> Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, IEK-14: Electrochemical Process Engineering, 52425 Jülich, Germany; j.wulv@fz-juelich.de

\* Correspondence: m.shviro@fz-juelich.de (M.S.); janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.); Tel.: +49-211-81-12286 (C.J.)

**Abstract:** The exploration of earth-abundant electrocatalysts with high performance for the oxygen evolution reaction (OER) is eminently desirable and remains a significant challenge. The composite of the metal-organic framework (MOF) Ni<sub>10</sub>Co-BTC (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) and the highly conductive carbon material ketjenblack (KB) could be easily obtained from the MOF synthesis in the presence of KB in a one-step solvothermal reaction. The composite and the pristine MOF perform better than commercially available Ni/NiO nanoparticles under the same conditions for the OER. Activation of the nickel-cobalt clusters from the MOF can be seen under the applied anodic potential, which steadily boosts the OER performance. Ni<sub>10</sub>Co-BTC and Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB are used as sacrificial agents and undergo structural changes during electrochemical measurements, the stabilized materials show good OER performances.

**Keywords:** metal-organic frameworks (MOF); electrocatalysis; oxygen evolution reaction (OER); nickel; ketjenblack



**Citation:** Sondermann, L.; Jiang, W.; Shviro, M.; Spieß, A.; Woschko, D.; Rademacher, L.; Janiak, C. Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER). *Molecules* **2022**, *27*, 1241. <https://doi.org/10.3390/molecules27041241>

Academic Editors: Jingqi Guan and Yin Wang

Received: 21 January 2022  
Accepted: 6 February 2022  
Published: 12 February 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

The depletion of fossil fuels and their direct correlation in increasing global greenhouse gas emissions through their combustion show that the development of new sustainable clean energy sources is required [1–3]. A possible solution is coupling renewable energy sources like solar and wind energy with electrochemical water splitting to convert surplus electrical energy into storable hydrogen fuel [4–7]. Electrochemical water splitting consists of two half reactions, the cathodic hydrogen evolution reaction (HER; alkaline conditions:  $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^-$ ,  $E^\circ = 0.00 \text{ V vs. RHE}$ ) and the anodic oxygen evolution reaction (OER, alkaline conditions:  $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\circ = 1.23 \text{ V vs. RHE}$ ) [8,9]. The OER involves a four electron-proton coupled transfer process to generate one oxygen molecule and occurs at an applied potential (overpotential  $\eta$ ) much higher than the theoretical equilibrium potential of  $E^\circ = 1.23 \text{ V vs. RHE}$  [8,10–14]. The overpotential is the difference between the applied potential and the equilibrium potential

$$\eta_{\text{OER}} = E_{\text{RHE}} - E^\circ (1.23 \text{ V}) \quad (1)$$

and it is one of the key parameters on which the performance of an electrocatalyst is evaluated on [9,15,16]. Ideally a highly active electrocatalyst produces a large current density with a small overpotential [11] together with long-term stability. Another key parameter, which gives insight into the reaction mechanism and rate-determining step, is the Tafel slope (b), which can be obtained through the Tafel-equation [12,17,18].

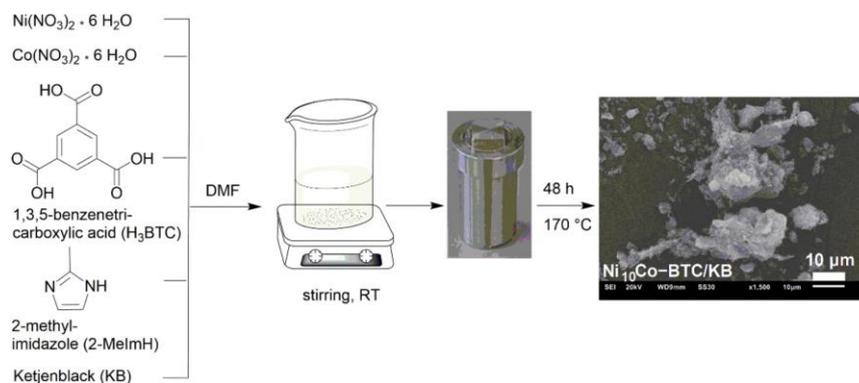
$$\eta = a + b \times \log(j) \quad (2)$$

Up to date electrocatalysts based on noble metals, such as ruthenium and iridium, together with their oxides  $\text{RuO}_2$  and  $\text{IrO}_2$ , are the OER-catalysts with the best performance, independently of the pH of the electrolyte [19–21]. However, the scarcity and high costs of these noble metals severely hinder a large-scale industrial application. Subsequent research has been directed towards the development of non-noble metal alternatives for the OER [22,23]. Research focuses on finding active, stable and inexpensive electrocatalysts, where especially 3d-transition-metals such as Fe, Ni and Co are of high interest [7,24,25]. Recently metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-based electrocatalysts have been paid much attention [26,27]. MOFs are potentially porous, crystalline coordination networks with metal nodes and bridging organic ligands [28,29]. MOFs have been investigated as electrocatalysts due to their high porosity, large surface areas, diversity of composition and structure [27,30–33]. MOFs can be used directly for electrocatalytic reactions, but they have drawbacks like (i) low electrical conductivity, (ii) mass transport problems of reactants, products and electrolyte ions through their micropores, (iii) lack of stability especially in highly acidic or alkaline aqueous environments [34]. Because of those drawbacks, MOFs are often employed as precursors or sacrificial agents to construct structured carbon-based metal oxide materials as efficient electrocatalysts [27,32,35]. To increase the low electric conductivity and the electrocatalytic performance of MOFs carbon supports are added such as graphene [36], carbon nanotubes (CNTs) [21] or ketjenblack (KB) [37]. The performance of Ni-MOF electrocatalysts could be enhanced by the introduction of a second metal such as cobalt or iron [35,38–41]. Our previous work has shown that a Ni(Fe)-MOF/KB composite exhibited remarkable OER performance [34]. The MOF Ni-BTC and Ni(Fe)-BTC (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) have a fast charge transfer rate and high activity for the OER [40,42]. A mixed-metal Ni(Co)-BTC MOF has only been used as a sacrificial agent to give  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [35], which encouraged us to take a closer look at the activity of the pristine MOF and the composite material including KB for the OER in this work.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Synthesis and Characterization of the Ni-BTC Analogs

The Ni-BTC structure is identical to the Cu-BTC or HKUST-1 structure (HKUST = Hong Kong University of Science and Technology) [43] both are built by dinuclear metal(II)-secondary building units (SBUs), which are connected by BTC in a paddle-wheel fashion to a three-dimensional network of formula  $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2]$  [43,44]. The composite of  $\text{Ni}_{10}\text{Co}$ -BTC and KB, named  $\text{Ni}_{10}\text{Co}$ -BTC/KB was generated through a facile MOF synthesis in the presence of ketjenblack (KB) in a one-step solvothermal reaction at 170 °C for 48 h from a mixture of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (molar Ni:Co ratio 10:1), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), 2-methylimidazole (2-MeImH), and KB in *N,N*-dimethylformamide (DMF) (Figure 1).  $\text{Ni}_{10}\text{Co}$ -BTC and  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ -BTC were synthesized for comparison. Ni-BTC and the mixed-metal analogs are obtained as the dimethylamine adduct  $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Me}_2\text{NH})_3]$  at the axial metal position with  $\text{Me}_2\text{NH}$  being a hydrolysis product of DMF [43] (from the CHN elemental analysis data in Table S1, Supporting Information (SI)).



**Figure 1.** Schematic illustration of the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  composite synthesis.

A well-known phenomenon in mixed-metal MOF synthesis is that the incorporated metal ratio can differ from the starting material ratio and must be post-synthetically quantified. To quantify the amount of Co and Fe in the synthesized  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  flame atomic absorption spectroscopy (AAS) was conducted post-synthetically, resulting in a molar Ni:Co ratio of 11:1 for  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and a molar Ni:Fe ratio of 11:1 for  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  (Table 1).

**Table 1.** SEM-EDX and AAS results of the mixed-metal samples.

Sample	SEM-EDX		AAS *			
	Molar Ratio		Metal wt. %		Approximate Molar Ratio	
	Ni	Fe/Co	Ni	Fe/Co	Ni	Fe/Co
$\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$	9	1	16.7	1.5	11	1
$\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$	7	1	16.3	1.5	11	1
$\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$	7	1	10.6	1.3	8	1

\* Atomic absorption spectroscopy. Weighted samples were heated to dryness with aqua regia for two times and afterwards stirred with aqua regia overnight. The solution was carefully filtered and diluted with Millipore water to a volume of 25 mL. The resulting solutions were further diluted with Millipore water (1:50) for the AAS measurements.

From the AAS determined metal wt.%, the mass fractions of the MOF in the KB composites were calculated as 67 wt.%  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  together with 33 wt.% KB.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ , KB and a simulated diffraction pattern of Ni-BTC are illustrated in Figure 2a. The pristine MOF samples  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  exhibit the same reflexes as the simulated pattern of Ni-BTC. The composite  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  also demonstrated a PXRD pattern, which agrees to the simulated pattern of Ni-BTC and also the pristine MOF  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ . The aforementioned PXRD patterns show that the addition of amorphous KB in the synthesis did not influence the MOF crystal growth and structure significantly [45,46]. Apart from the reflexes of the simulated Ni-BTC MOF there are no additional reflexes in the diffraction patterns of the samples, which reveals that no iron or cobalt(oxy)hydroxides formed in the synthesis. This indicates that the second metal (iron or cobalt) was well incorporated into the structure of the Ni-BTC MOF. Pure KB displayed three broad diffraction peaks corresponding to the (100), (002), (101) planes of amorphous carbon [47,48].

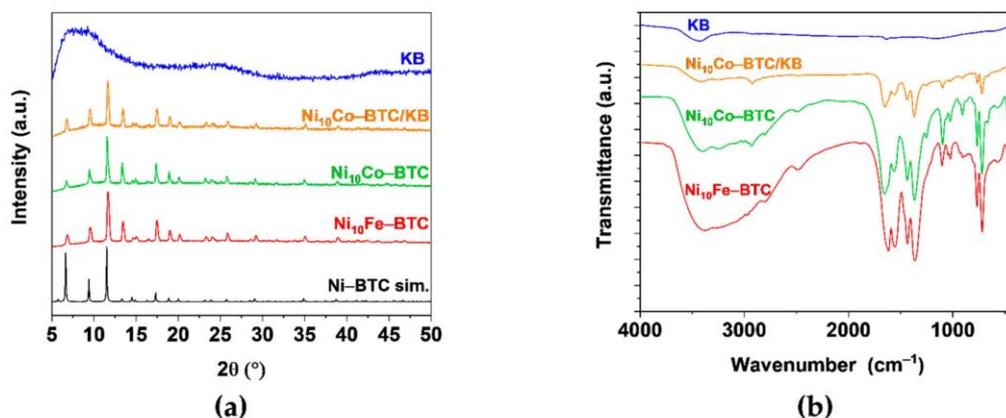


Figure 2. (a) PXRD patterns of experimental Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (red), Ni<sub>10</sub>Co-BTC (green), Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (orange), KB (blue) and simulated Ni-BTC (black) (CCDC Nr. 802889); (b) FT-IR spectra of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (red), Ni<sub>10</sub>Co-BTC (green), Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (orange) and KB (blue).

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra (Figure 2b) of the Ni-BTC analogs demonstrate the same characteristic bands (listed in Table S2, SI) which are in a good agreement with the literature [39]. A broad band in the region of 3600–3000 cm<sup>-1</sup> and a band around 1650 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the stretching and bending vibrations of -OH group from adsorbed or coordinated water [43,49–51]. Characteristic vibrations of a Ni-O bond 577–460 cm<sup>-1</sup> [51] and of carboxylate-groups 1617–1556 cm<sup>-1</sup> (asymmetric vibration) and 1439–1364 cm<sup>-1</sup> (symmetric vibration) can be observed in all samples [50,52]. Vibrations of a Fe-O bond are reported at 538 and 634 cm<sup>-1</sup> and of a Fe<sub>2</sub>Ni-O bond at ca. 720 cm<sup>-1</sup>, which is also in the range of the vibration of a Co-O bond (725 cm<sup>-1</sup>) [53–55]. Fe-O could not be detected and the Fe<sub>2</sub>Ni-O and Co-O bonds are all in a similar range to each other and to aromatic vibrations (Table S2, SI).

The specific Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas and pore volumes of the materials were derived from nitrogen-adsorption isotherms at 77 K (Figure 3a) and are given in Table S3, SI.

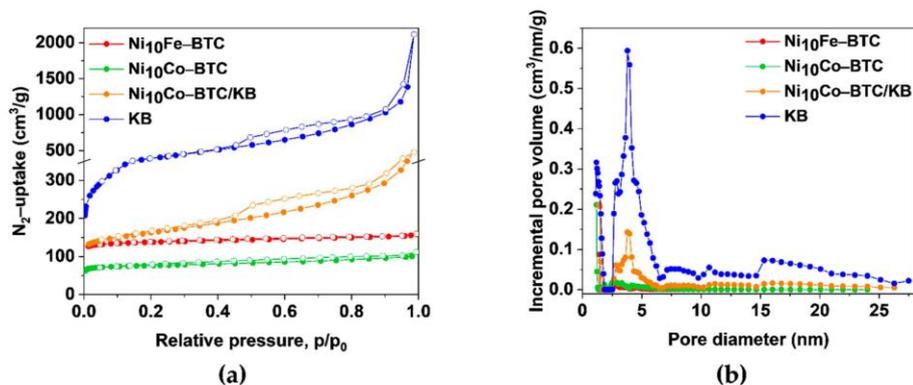


Figure 3. (a) N<sub>2</sub>-sorption isotherms at 77 K (Adsorption: filled circles; desorption: empty circles), (b) pore size distributions of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (red), Ni<sub>10</sub>Co-BTC (green), Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (orange) and KB (blue).

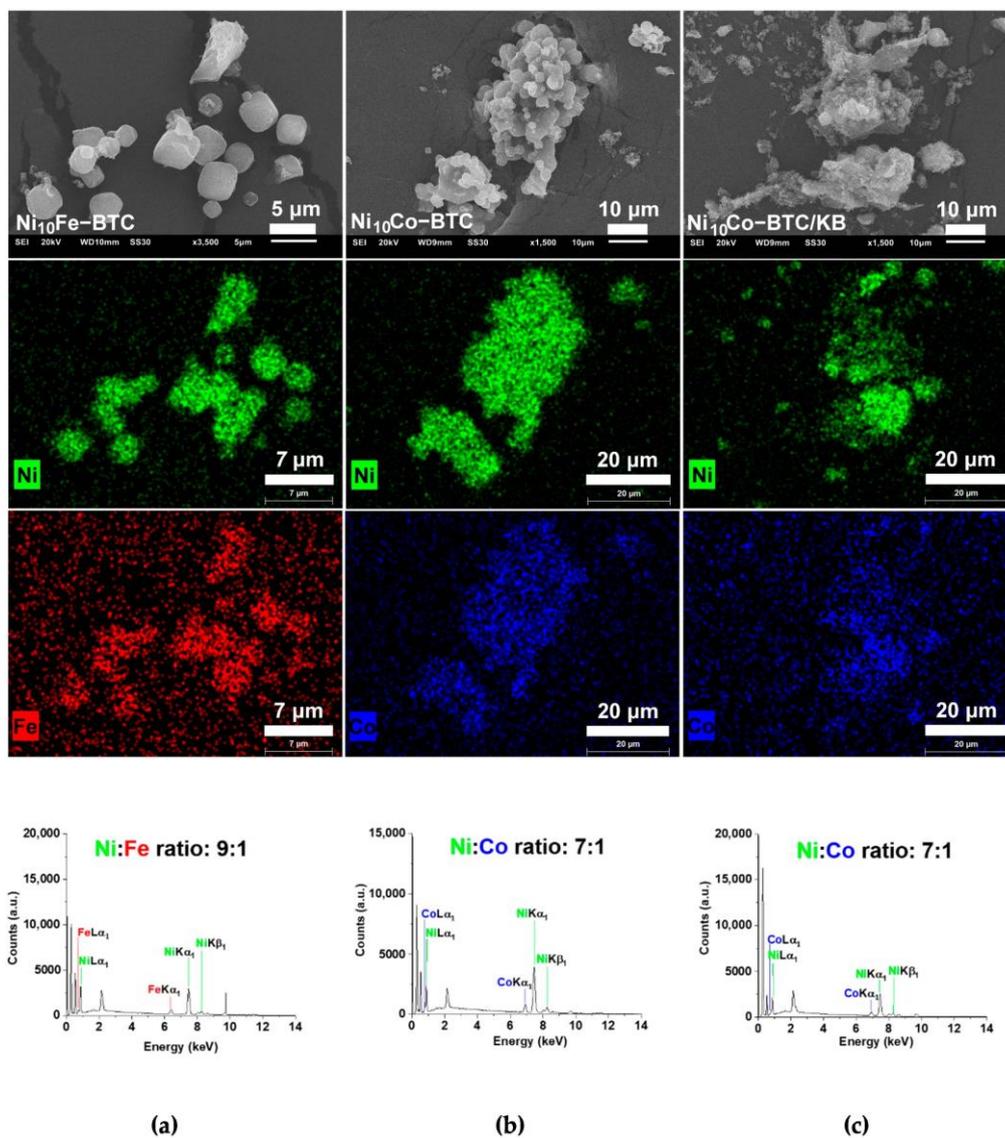
The BET surface areas of the Ni-BTC analogs (Ni<sub>10</sub>Fe-BTC: 555 m<sup>2</sup>/g, Ni<sub>10</sub>Co-BTC: 303 m<sup>2</sup>/g and Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB: 596 m<sup>2</sup>/g) are all in the range of reported values for neat Ni-BTC (Ni-BTC<sub>DMF/EtOH</sub>: 198 m<sup>2</sup>/g and 252 m<sup>2</sup>/g, Ni-BTC<sub>EtOH</sub>: 551 m<sup>2</sup>/g; Ni-BTC: 0.286 cm<sup>3</sup>/g) [56,57]. Ni<sub>10</sub>Fe-BTC and Ni<sub>10</sub>Co-BTC show a type I isotherm revealing their microporosity with a steep gas uptake at low relative pressure followed by a plateau [58–60]. KB is a porous carbon material with a BET surface area of 1415 m<sup>2</sup>/g, a pore volume of 1.59 cm<sup>3</sup>/g (Table S3, SI) and mesopores, which are mostly around 4 ± 2 nm (Figure 3b). The adsorption isotherm branch of KB is a composite of a type I and II isotherm and the desorption isotherm branch additionally displays a H4 hysteresis, both being often indicators for micro-mesoporous carbons [58]. The nitrogen sorption isotherm and BET-surface area of the composite Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB is a superposition of the isotherms of the MOF and KB components (Figure 3a). This superposition also holds for the pore-size distribution of the individual components in the composite (Figure 3b). The bimodal pore size distribution of Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB with maxima at ~2 nm and ~4 nm reflects the contributions from the MOF and KB. Consequently, the BET surface area and pore volume of the Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB composite with 596 m<sup>2</sup>/g and 0.45 cm<sup>3</sup>/g, respectively, are higher than the surface area and pore volume of neat Ni<sub>10</sub>Co-BTC (303 m<sup>2</sup>/g, 0.15 cm<sup>3</sup>/g) but still lower than the calculated BET surface area (670 m<sup>2</sup>/g) as determined from the sum of the mass-weighted S(BET) of KB (33 wt.%) and MOF (67 wt.%) (Equation (3) [34]):

$$S(\text{BET})_{\text{calc.}} = \frac{\text{wt.\% of KB}}{100} \times S(\text{BET})_{\text{KB}} + \frac{\text{wt.\% of MOF}}{100} \times S(\text{BET})_{\text{MOF}} \quad (3)$$

The slightly lower BET surface area can be due to pore blocking effects or formation of the MOF in the mesopores of KB, as evidenced by the large reduction of the incremental mesopore volume in Figure 3b.

Thermogravimetric analyses (TGA) under N<sub>2</sub> atmosphere yield a similar curvature for all Ni-BTC analogs (Figure S1, SI). In the range of 30–320 °C the initial weight losses until decomposition can be attributed to the loss of crystal solvent molecules (DMF, H<sub>2</sub>O) incorporated in the cavities [61]. After complete solvent loss the BTC-linker together with the MOF structure decomposes around 350–600 °C (Lit. 337–450 °C) (mass change of 54–57 %, Figure S1, SI) [56,60]. The TGA curves are in agreement with reported curves for NiCo-BTC and Ni-BTC [35,43,60,61].

Scanning electron microscopy (SEM) images of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (Figure 4a) present spherical and cubic particles, which is in accordance with the literature [40]. Ni<sub>10</sub>Co-BTC (Figure 4b) has irregular shaped aggregates similar to reported Ni-BTC [40]. The KB particles (Figure S3, SI) are smaller than the MOF particles, and do not have a clearly defined shape. In the composite material Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (Figure 4c) the MOF particles are covered by KB. SEM-energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was conducted for the mixed-metal MOFs (Figure 4 and Figure S2, SI) and KB (Figure S3, SI). For the mixed-metal MOFs SEM-EDX metal element mapping (Figure 4) reveals a good superposition of the two different metals. It is evident that the mapping of nickel and iron or cobalt of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC and Ni<sub>10</sub>Co-BTC, respectively, is more visible than for Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB, where the KB partially covers and masks surface of the MOF particles.



**Figure 4.** SEM images (top row), SEM-EDX metal element mappings (two middle rows) and EDX spectra (bottom row) for (a)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ , (b)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ .

The metal contents of the mixed-metal samples were quantified by SEM-EDX and atomic absorption spectroscopy (AAS) and are compared in Table 1. The SEM-EDX results are more indicative of the metal ratio of the surface of the samples and the AAS results quantify the metal ratio of the bulk samples. For the synthesis of all materials a starting molar ratio of 10:1 was used for nickel to iron or cobalt.  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  give similar AAS results with a ratio of approximately 11:1 (Ni:Fe/Co), which is close to the

used 10:1 molar ratio for the synthesis. The AAS of the composite material Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB results in a Ni:Co ratio of approximately 8:1, which is a little lower than the implemented molar ratio in the beginning.

## 2.2. Electrocatalytical Results

The OER performance of all samples was checked using a three-electrode system with rotation disk electrode in 1 mol/L KOH electrolyte. The electrochemical kinetics of the samples were evaluated by comparison of the Tafel slopes derived from linear sweep voltammetry (LSV) curves after the activation. Apart from the overpotential and Tafel slope the stability of the electrocatalysts were examined by comparing the overpotential before and after 1000 cyclic voltammetry cycles (CVs). Details are given in the experimental section.

The LSV curves in Figure 5a,b show that Ni<sub>10</sub>Fe-BTC reaches the highest current density before the stability test in comparison to the reference commercial Ni/NiO nanoparticles, Ni<sub>10</sub>Co-BTC, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB and KB. The LSV curves in Figure 5b display that the current density of Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB was higher than that of the pristine MOF or KB before the stability test, which could be due to a conductivity enhancement effect by the introduction of KB. After the stability test the achieved current density of the pristine MOF is higher than the composite and both are higher than the current density of KB. The current densities of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC and of KB have declined after the stability test. Ni<sub>10</sub>Co-BTC, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB and the commercial Ni/NiO nanoparticles reach a higher current density after the stability test. The peaks from 1.3 to 1.4 V vs. RHE in Figure 5b originated from the redox reaction of Ni<sup>2+/3+</sup> [35,62,63]. The redox peaks are less visible for Ni<sub>10</sub>Fe-BTC, which is due to the well-known suppressor effect of Fe for the Ni<sup>2+/3+</sup> oxidation [64–66]. The changed current densities before and after the 1000 CVs already depict that an activation is taking place in case of the NiCo samples and the Ni/NiO nanoparticles. The efficiency of an electrocatalyst is normally checked with the overpotential at a current density (*j*) of 10 mA/cm<sup>2</sup>, which relates to the approximate current density expected for a 10% efficient solar-to-fuel conversion device under sun illumination [13,67,68]. To have a more defined indicator the initial overpotential and the overpotential after the stability test to reach 10 mA/cm<sup>2</sup> should be considered. Ni<sub>10</sub>Fe-BTC reaches 10 mA/cm<sup>2</sup> with an initial overpotential of 346 mV and an overpotential of 344 mV after the stability test. The measurement done after the stability test shows nearly identical values, which indicates that the material is stable in its OER performance. The results show that Ni<sub>10</sub>Fe-BTC has a relatively good OER performance. The overpotentials needed to reach 10 mA/cm<sup>2</sup> before and after the stability test and Tafel slopes for KB, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB, Ni<sub>10</sub>Co-BTC and Ni/NiO nanoparticles including the results of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC are listed in Table S4, SI. Ni<sub>10</sub>Co-BTC ( $\eta = 378 \text{ mV} \rightarrow 337 \text{ mV}$ ), Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB ( $\eta = 366 \text{ mV} \rightarrow 347 \text{ mV}$ ) MOF samples and the Ni/NiO nanoparticles ( $\eta = 370 \text{ mV} \rightarrow 358 \text{ mV}$ ) all give a decreasing overpotential, which indicates an activation of the materials and an increased OER activity. The improvement of the activity of the materials reveal that the prior activation (10 CVs) was not sufficient and it also can correlate with the formation of, for example, a highly OER active NiOOH layer [69]. Only KB demonstrated a higher overpotential afterwards ( $\eta = 376 \text{ mV} \rightarrow 422 \text{ mV}$ ). KB exhibits worse OER activity after 1000 cycles due to carbon corrosion at high potentials in alkaline conditions [70,71]. The carbon corrosion can also be the limiting factor of the composite, since after the 1000 CVs the Ni<sub>10</sub>Co-BTC-derived material provides the lowest overpotential with 337 mV. The Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB composite shows the best initial OER activity, but Ni<sub>10</sub>Co-BTC has a stronger activation after the stability test and consequently a higher activity.

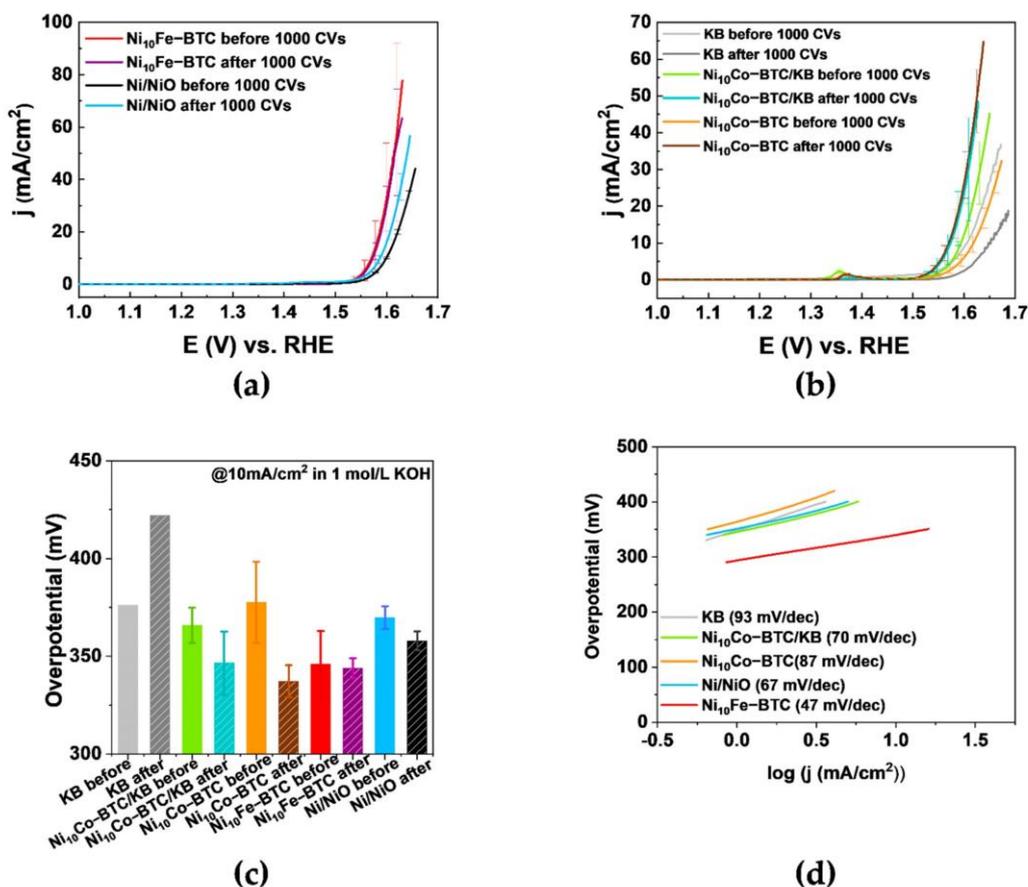
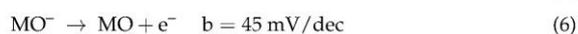
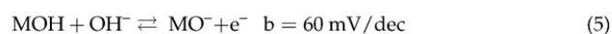
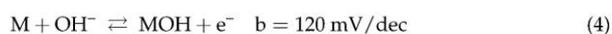


Figure 5. (a,b) LSV curves of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC, Ni/NiO nanoparticles, KB, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB and Ni<sub>10</sub>Co-BTC before and after 1000 CVs, (c) overpotentials calculated from (a,b), (d) Tafel plots.

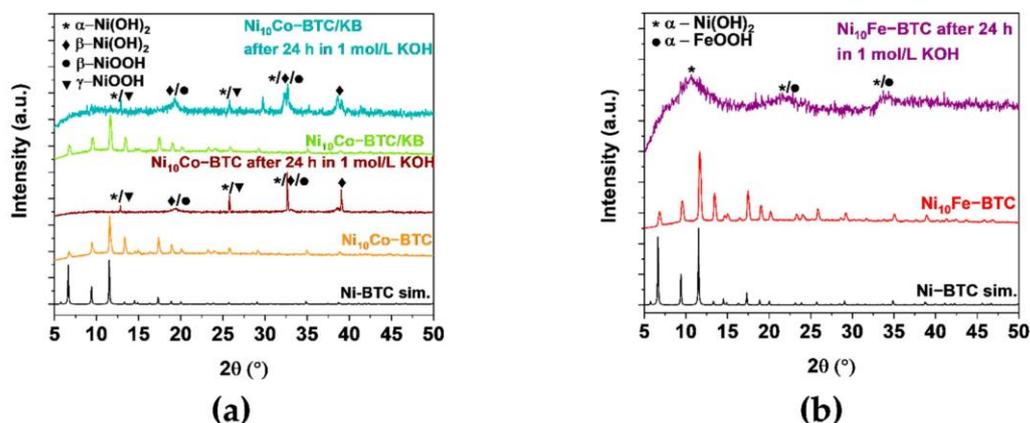
The Tafel slopes (Figure 5d) of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (47 mV/dec), Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (70 mV/dec), Ni<sub>10</sub>Co-BTC (87 mV/dec) and Ni/NiO nanoparticles (67 mV/dec) are in agreement with the reported values of Ni-BTC (71 mV/dec), FeNi<sub>10</sub>-BTC (60 mV/dec), Fe<sub>3</sub>Ni-BTC (49 mV/dec), FeNi-BTC (50 mV/dec) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Precursor: NiCo-BTC) (59.3 mV/dec) and Ni(OH)<sub>2</sub> (65 mV/dec) [17,35,40]. The value of the Tafel slope can give insight into the rate determining step (rds) of the OER mechanism. Krasil'shchikov's OER mechanism is one of the more widely known mechanisms, which is described by Equations (4)–(7) with the corresponding Tafel slopes  $b$  [72,73].



For Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (47 mV/dec) Equation (6) appears to be the rds of the OER mechanism. The most likely rds of the OER mechanism of Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (70 mV/dec) and Ni/NiO nanoparticles (67 mV/dec) seem to be Equation (5). The Tafel slope of Ni<sub>10</sub>Co-BTC (87 mV/dec) is in between the values of Equations (4) and (5), which makes it difficult to clearly assign it to one of the two reaction steps.

MOFs often act as sacrificial agents to generate structured carbon-based metal oxide materials as efficient electrocatalysts [27,32,35]. To test the stability of the synthesized MOF materials in the alkaline electrolyte Ni<sub>10</sub>Co-BTC, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB and Ni<sub>10</sub>Fe-BTC were soaked in 1 mol/L KOH for 24 h.

The PXRD patterns of all three samples (Figure 6) display transitions of the MOF structures to their (oxy)hydroxides. Ni<sub>10</sub>Co-BTC and Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (Figure 6a) exhibit structural changes to  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (ICDD:38-0715),  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (ICDD:14-0117),  $\beta$ -NiOOH (ICDD:06-0141) and/or  $\gamma$ -NiOOH (ICDD:06-0075) [74]. The relationship between these nickelhydroxides and oxidehydroxides is explained in the Supplementary Information. It is presently not possible, however, to quantify the components in a mixed  $\alpha$ / $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> sample from XPS results [75]. According to literature [75]  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> could be possibly distinguished from each other by FT-IR spectroscopy. FT-IR spectra for the samples after letting them soak in 1 mol/L KOH for 24 h only indicated also the formation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, albeit without being able to differentiate between them (Figure S7 and Table S5 in the SI). The diffraction patterns for  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> and  $\gamma$ -CoOOH match the given Ni(OH)<sub>2</sub> and NiOOH diffraction patterns [76]. Similar to Ni<sub>10</sub>Co-BTC and Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB the PXRD pattern of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC after 24 h in 1 mol/L KOH (Figure 6b) shows a clear loss of crystallinity of the material and indicates formation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (ICDD:38-0715) and/or  $\alpha$ -FeOOH (ICDD: 29-0713) [74,77]. The change in the structure of Ni<sub>10</sub>Co/Fe-BTC to Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub> and/or to NiOOH, CoOOH and/or FeOOH is in agreement to reported observations [78]. The transition to their (oxy)hydroxides fits to the activation which could have been seen through the decrease of their overpotentials (Table S4, SI). Furthermore, transmission electron microscopy (TEM) images were made of the synthesized MOF samples before and after the electrochemical stability tests (1000 CVs). The TEM images (Figures S4–S6, SI) also indicate that a transition of the original MOF morphology takes place. The Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB TEM images (Figure S6, SI) illustrate that the larger MOF particle transformed into nanoparticles. The homogenous Ni<sub>10</sub>Co-BTC MOF particle (Figure S5, SI) changed into a carbon-based material, which contains metal (oxy)hydroxides nanoparticles. The lattice spacings of both NiCo samples (Figures S5d and S6c) could be obtained. The values of the lattice spacings fit to values of reported Ni(OH)<sub>2</sub> [79] and Co(OH)<sub>2</sub>, which was formed during electrochemical tests of the MOF ZIF-67 [80]. For Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (Figure S4, SI) a loss of the former cubic shape of the particle can be observed and out of the resulting new morphology no lattice spacings could be gained. The changed morphology of all samples corroborates the structural changes, which could be seen through the stability test of the synthesized materials in the alkaline electrolyte.



**Figure 6.** PXRD patterns of (a) experimental  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  (orange),  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  (green),  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  after 24 h in 1 mol/L KOH (brown and dark green) and simulated Ni-BTC (black) (CCDC Nr. 802889), (b) experimental  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  (red),  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  after 24 h in 1 mol/L KOH (purple) and simulated Ni-BTC (black) (CCDC Nr. 802889);  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  marked by an asterisk (\*) (ICDD: 38-0715),  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  marked by a diamond (◆) (ICDD:14-0117),  $\beta\text{-NiOOH}$  marked by a circle (●) (ICDD:06-0141) and  $\gamma\text{-NiOOH}$  marked by a triangle (▼) (ICDD:06-0075) and  $\alpha\text{-FeOOH}$  marked by a circle (●) (ICDD: 29-0713).

### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Materials

The used chemicals were obtained from commercial sources and no further purification was carried out. Ketjenblack EC 600 JD was purchased from AkzoNobel, Amsterdam, The Netherlands.

#### 3.2. Synthesis of the Ni-BTC Analogs

**Synthesis of  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ :**  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  was synthesized according to the literature [40]. 48 mg (0.11 mmol)  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 349 mg (1.2 mmol)  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 205 mg (0.98 mmol)  $\text{H}_3\text{BTC}$  and 55 mg (0.67 mmol) 2-MeImH were dissolved in 15 mL DMF at room temperature (RT) and stirred for 30 min. The prepared solution was transferred into a Teflon-lined stainless-steel autoclave and then heated to 170 °C for 48 h. The resulting dark olive-green precipitate was centrifuged (25 min, 5000 rpm). The precipitate was washed one time with DMF and two times with EtOH and centrifuged again (15 min, 6000 rpm). The product was dried overnight in a vacuum drying cabinet at 90 °C and <50 mbar.

Yield ( $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ ): 276 mg

**Synthesis of  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ :**  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  were synthesized according to the literature with some modifications [40]. Varying from this synthesis procedure  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  was used instead of  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  for the synthesis of  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ .

For the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  sample 35 mg (0.12 mmol)  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 349 mg (1.2 mmol),  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 205 mg (0.98 mmol)  $\text{H}_3\text{BTC}$  and 55 mg (0.67 mmol) 2-MeImH were dissolved in 20 mL DMF at RT and stirred for 30 min. For the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  sample the same amounts were used and 70 mg KB additionally added. The prepared solution was transferred into a Teflon-lined stainless-steel autoclave and then heated to 170 °C for 48 h. The resulting dark olive-green ( $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ ) and black ( $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ ) precipitates were centrifuged (25 min, 5000 rpm). The precipitates were washed for one time with DMF and

for two times with EtOH and centrifuged again (15 min, 6000 rpm). The products were dried overnight in a vacuum drying cabinet at 90 °C and <50 mbar.

Yield (Ni<sub>10</sub>Co-BTC): 328 mg

Yield (Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB): 357 mg

### 3.3. Materials Characterization

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed at ambient temperature on a Bruker D2 Phaser powder diffractometer with a power of 300 W and an acceleration voltage of 30 kV at 10 mA using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The diffractograms were obtained on a low background flat silicon sample holder and evaluated with the Match 3.11 software. The samples were measured in the range from 5 to 50° 2 $\theta$  with a scan speed of 2 s/step and 0.057° (2 $\theta$ ) step size.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra were recorded in KBr mode on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer in the range of 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

Nitrogen sorption measurements were performed with a Nova 4000e from Quantachrome at 77 K. The sorption isotherms were evaluated with the NovaWin 11.03 software. Prior to the measurement the materials were first degassed under vacuum (<10<sup>-2</sup> mbar) at 120 °C for 5 h. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas were determined from the N<sub>2</sub>-sorption adsorption isotherms and the pore size distributions were derived by non-local density functional theory (NLDFT) calculations based on N<sub>2</sub> at 77 K on carbon with slit/cylindrical pores.

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus device equipped with an Al crucible with a heating rate of 5 K/min under nitrogen atmosphere.

CHN elemental analyses were conducted with a Vario Micro Cube from Elementar Analysentechnik.

Flame atomic absorption spectroscopy (AAS) was conducted with a PinAAcle 900T from PerkinElmer. Weighted samples were heated to dryness with 15 mL of aqua regia for two times and afterwards stirred with 10 mL of aqua regia overnight. The solution was carefully filtered and diluted with Millipore water to a volume of 25 mL. The resulting solutions were further diluted with Millipore water (1:50) for the AAS measurements.

Scanning electron microscopy (SEM) images were collected with a JEOL JSM-6510 LV QSEM advanced electron microscope with a LaB<sub>6</sub> cathode at 20 kV. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector and the Bruker ESPRIT software for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis which was used to record EDX spectra and EDX mapping. The small amount of Cu, Zn and Au found in the EDX spectra are due to the brass sample holder and the sputtering of the sample with gold prior to the investigation.

Transmission electron microscopy (TEM) images of the MOF samples before the electrochemical tests were recorded on a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage equipped with a Gatan UltraScan 1000P detector. TEM samples were prepared by drop-casting the diluted material on 200  $\mu\text{m}$  carbon-coated copper grids. TEM images of the samples after the electrochemical tests were obtained using a FEI Titan, 80–300 TEM with a C<sub>s</sub> corrector for the objective lens (CEOS GmbH) operated at 300 kV. After the electrochemical test the electrode was rinsed in isopropanol and sonicated until all the layers from the surface of the electrode were dissolved into the solution. Again, the TEM samples were prepared by drop-casting the solution onto the TEM grid. Particle sizes and size distribution were determined manually using the Gatan Digital Micrograph software. For the size distribution over 150 individual particles were analyzed.

### 3.4. Electrocatalytic Measurements

The electrocatalytic OER measurements were conducted with a SP-150 Potentiostat from BioLogic Science Instruments and with a three-electrode setup. As reference electrode a mercury/mercury oxide (Hg/HgO) electrode was used. As counter electrode a Pt wire was used. As working electrode, a rotating disc electrode (RDE), here a glassy

carbon electrode (GCE), was used. For the electrocatalyst inks 8 mg of electrocatalyst was dispersed in 1.5 mL isopropanol, 0.5 mL deionized water, and 20  $\mu\text{L}$  Nafion (5 wt.%) and sonicated for 40 min. Catalyst loading was  $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$  by drop casting 10  $\mu\text{L}$  ink on the GC surface (geometric area of  $0.196 \text{ cm}^2$ ). All the powders dispersed well, forming a stable and homogeneous ink. After drying, the film fully covered the GC electrode. All the electrochemical measurements were conducted in 1 mol/L concentrated Ar-saturated KOH electrolyte, which has been purged with  $\text{O}_2$  for 20 min prior to the OER experiments, with a rotation speed of 1600 rpm at RT. An activation protocol was used before the LSV measurements by cycling the working electrode between 1.0 V and 1.7 V vs. RHE at a scan rate of 100 mV/s for 10 cycles. The LSV polarization curves were recorded in a potential range of 1.0 to 1.7 V vs. RHE at a sweep rate of 5 mV/s without iR correction. The potential applied to the ohmic resistance was extracted later manually. The cycling stability was measured by comparing LSV curves before and after 1000 cycles between 1.0–1.7 V with a scan rate of 100 mV/s.

The measured potentials (vs. Hg/HgO) were converted in potentials vs. RHE with the following Equation (8) [81]:

$$E_{\text{RHE}} = E_{(\text{Hg}/\text{HgO})} + 0.059\text{pH} + E^{\circ}_{(\text{Hg}/\text{HgO})} \quad (8)$$

with  $E_{\text{RHE}}$  = converted potential vs. RHE,  $E_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$  = measured potential and  $E^{\circ}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$  = standard potential of the Hg/HgO reference electrode.

The overpotential was calculated as shown in Equation (1):  $\eta_{\text{OER}} = E_{\text{RHE}} - E^{\circ}$  (1.23 V). To reduce the experimental contingency error, at least three repeated measurements were carried out for a sample and the average curves with their error bars were compared in the figures. The OER performance of MOF samples were compared with commercial Ni/NiO nanoparticles (Alfa Aesar, Heysham, UK; VWR, International GmbH, Darmstadt, Germany) and KB (AkzoNobel, Amsterdam, The Netherlands).

#### 4. Conclusions

Different mixed-metal Ni-BTC analogs with cobalt and iron doping were synthesized, characterized, tested for their performance in the OER and compared to the reference of Ni/NiO nanoparticles and KB. The pristine MOFs  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ , as well as the composite  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}/\text{KB}$  could be prepared easily through a one-step solvothermal reaction. To compensate the shortcoming of low MOF conductivity for electrocatalysis, the highly porous and conductive carbon material KB was added, which can also support the transport of electrolyte ions and evolved gases. The MOF electrocatalysts are not stable under the implemented alkaline conditions for the electrocatalytic measurements, which again emphasizes that MOFs can be regarded as sacrificial agents. Nevertheless, the resulting, stabilized materials all evince good performances in the OER. Comparing the overpotentials of  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  ( $\eta = 378 \text{ mV}$ ) and  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}/\text{KB}$  ( $\eta = 366 \text{ mV}$ ) before the stability test, the composite shows a better performance for the OER, but afterward, the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ -derived electrocatalyst exhibits a lower overpotential (337 mV) than the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}/\text{KB}$ -derived electrocatalyst (347 mV). This illustrates that the conductivity, which could have been increased by introducing KB, is not the key factor limiting the OER activity of the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ -derived electrocatalyst. However, a clearly positive effect of KB in the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}/\text{KB}$ -derived material is a decreased Tafel slope with  $70 \text{ mV dec}^{-1}$  in comparison to the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ -derived material with  $87 \text{ mV dec}^{-1}$ , which indicates a more favorable kinetics of the OER for the composite-derived material. The  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ -derived electrocatalyst remains the most stable material in the electrochemical OER performance ( $\eta = 346 \text{ mV} \rightarrow 344 \text{ mV}$ ) and has the lowest Tafel slope of  $47 \text{ mV dec}^{-1}$ , showing that the activity of Ni-electrocatalysts can be improved to some extent with incorporated iron. The results of the Tafel analysis show that the introduction of KB in the  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  MOF facilitates to overcome the kinetic barrier of the complex four electron-proton coupled OER transfer process. The composite material  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}/\text{KB}$  and the presented protocol give insight into the possibility of combining MOFs, as sacrificial agents, with KB to generate

new MOF-based electrocatalysts for electrocatalytic reactions. Further research should now be conducted to investigate potential other nickel-metal combinations to optimize the electrocatalytic performance.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded online. Table S1. Elemental analysis of the MOF samples. Table S2. Assignments of IR-bands of Ni-BTC analogs ( $\text{cm}^{-1}$ ). Table S3. BET-surface areas and total pore volumes of the Ni-BTC analogs. Table S4. Overpotentials (at  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) and Tafel slopes for  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ ,  $\text{KB}$  and  $\text{Ni/NiO}$  nanoparticles done with a GCE (loading:  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ ) with a scan rate of  $5 \text{ mV/s}$  in a  $1.0 \text{ mol/L KOH}$  electrolyte. Figure S1. TGA curves of (a)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ , (b)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$ , (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  and (d)  $\text{KB}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere with a heating rate of  $5 \text{ K/min}$ . Figure S2. SEM-EDX spectra of (a)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$ , (b)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  and (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$ . Figure S3. (a,b) SEM images and (c) SEM-EDX spectra of  $\text{KB}$ . Figure S4. TEM images of  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  (a) before (shown particle size:  $3.1 \mu\text{m}$ ) and (b–d) after 1000 CVs. Figure S5. TEM images of  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  (a) before and (b–d) after 1000 CVs (shown particle size in (b):  $2.8 \mu\text{m}$ ; displayed particles in (c) give the average diameter of  $20 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$ ; (d) the lattice spacings and grain boundaries are illustrated in red and red lines, respectively). Figure S6. TEM images of  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  (a) before (shown particle size:  $4.4 \mu\text{m}$ ) and (b,c) after 1000 CVs (c) the lattice spacings and grain boundaries are illustrated in red and red lines, respectively) and (d) histogram of  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  after 1000 CVs determined from (b) give the average diameter of  $5 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$  ( $1\sigma$ ). Scheme S1. Schematic relation between  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ,  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ,  $\beta\text{-NiOOH}$  and  $\gamma\text{-NiOOH}$ . Figure S7. FT-IR spectra of (a)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  after 24 h in  $1 \text{ mol/L KOH}$  (dark green) and (b) comparison with  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC}$  (green), (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  after 24 h in  $1 \text{ mol/L KOH}$  (brown) and (d) comparison with  $\text{Ni}_{10}\text{Co-BTC/KB}$  (orange), (e)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  after 24 h in  $1 \text{ mol/L KOH}$  (purple) and (f) comparison with  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-BTC}$  (red). Table S5. Assignments of IR-bands of Ni-BTC analogs after 24 h in  $1 \text{ mol/L KOH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). References [82–84] are cited in the supplementary materials.

**Author Contributions:** Conceptualization, C.J. and L.S.; Methodology, L.S.; Validation, L.S. and M.S.; Formal analysis, L.S.; Investigation, L.S., W.J., M.S., A.S., D.W. and L.R.; Resources, C.J.; Data Curation, L.S.; Writing—Original Draft, L.S.; Writing—Review & Editing, C.J., W.J. and M.S.; Visualization, L.S.; Supervision, C.J.; Project administration, C.J.; Funding acquisition, C.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** The research of C.J. was supported by a joint National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1).

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

**Conflicts of Interest:** The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## References

1. IEA. *CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2019—Highlights*; IEA: Paris, France, 2019.
2. Öztürk, S.; Xiao, Y.-X.; Dietrich, D.; Giesen, B.; Barthel, J.; Ying, J.; Yang, X.-Y.; Janiak, C. Nickel nanoparticles supported on a covalent triazine framework as electrocatalyst for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reactions. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2020**, *11*, 770–781. [[CrossRef](#)]
3. Seh, Z.W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C.F.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J.K.; Jaramillo, T.F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science* **2017**, *355*, eaad4998. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Roger, I.; Shipman, M.A.; Symes, M.D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 3. [[CrossRef](#)]
5. Zheng, S.; Li, X.; Yan, B.; Hu, Q.; Xu, Y.; Xiao, X.; Xue, H.; Pang, H. Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602733. [[CrossRef](#)]
6. Zhuang, L.; Ge, L.; Yang, Y.; Li, M.; Jia, Y.; Yao, X.; Zhu, Z. Ultrathin Iron-Cobalt Oxide Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies for the Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606793. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

7. Han, L.; Dong, S.; Wang, E. Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266–9291. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S.Z. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060–2086. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J.; Wang, Z.L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy* **2017**, *37*, 136–157. [[CrossRef](#)]
10. Bandal, H.; Koteshwara Reddy, K.; Chaugule, A.; Kim, H. Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst. *J. Power Sources* **2018**, *395*, 106–127. [[CrossRef](#)]
11. Wang, J.; Cui, W.; Liu, Q.; Xing, Z.; Asiri, A.M.; Sun, X. Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 215–230. [[CrossRef](#)]
12. Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H.M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Wei, C.; Rao, R.R.; Peng, J.; Huang, B.; Stephens, I.E.L.; Risch, M.; Xu, Z.J.; Shao-Horn, Y. Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806296. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Farid, S.; Ren, S.; Hao, C. MOF-derived metal/carbon materials as oxygen evolution reaction catalysts. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *94*, 57–74. [[CrossRef](#)]
15. Anantharaj, S.; Ede, S.R.; Karthick, K.; Sankar, S.S.; Sangeetha, K.; Karthik, P.E.; Kundu, S. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 744–771. [[CrossRef](#)]
16. Li, Y.; Du, X.; Huang, J.; Wu, C.; Sun, Y.; Zou, G.; Yang, C.; Xiong, J. Recent Progress on Surface Reconstruction of Earth-Abundant Electrocatalysts for Water Oxidation. *Small* **2019**, *15*, 1901980. [[CrossRef](#)]
17. Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A.T.; Takanabe, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801. [[CrossRef](#)]
18. Hamann, C.H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
19. Lee, Y.; Suntivich, J.; May, K.J.; Perry, E.E.; Shao-Horn, Y. Synthesis and Activities of Rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 399–404. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Pi, Y.; Zhang, N.; Guo, S.; Guo, J.; Huang, X. Ultrathin Lamellar Ir Superstructure as Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst in Broad pH Range. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 4424–4430. [[CrossRef](#)]
21. Zhao, P.; Hua, X.; Xu, W.; Luo, W.; Chen, S.; Cheng, G. Metal-organic framework-derived hybrid of Fe<sub>3</sub>C nanorod-encapsulated, N-doped CNIs on porous carbon sheets for highly efficient oxygen reduction and water oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6365–6371. [[CrossRef](#)]
22. Yang, D.; Chen, Y.; Su, Z.; Zhang, X.; Zhang, W.; Srinivas, K. Organic carboxylate-based MOFs and derivatives for electrocatalytic water oxidation. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *428*, 213619. [[CrossRef](#)]
23. Zhu, Y.P.; Guo, C.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z. Surface and Interface Engineering of Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Efficient Energy Conversion Processes. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 915–923. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Xiao, Q.; Zhang, Y.; Guo, X.; Jing, L.; Yang, Z.; Xue, Y.; Yan, Y.-M.; Sun, K. A high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reactions based on electrochemical post-treatment of ultrathin carbon layer coated cobalt nanoparticles. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13019–13022. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Saha, S.; Ganguli, A.K. FeCoNi Alloy as Noble Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction (OER). *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1630–1636. [[CrossRef](#)]
26. Jin, S. How to Effectively Utilize MOFs for Electrocatalysis. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1443–1445. [[CrossRef](#)]
27. Shao, Q.; Yang, J.; Huang, X. The Design of Water Oxidation Electrocatalysts from Nanoscale Metal–Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15143–15155. [[CrossRef](#)]
28. Janiak, C.; Vieth, J.K. MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2688. [[CrossRef](#)]
29. Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724. [[CrossRef](#)]
30. Aiyappa, H.B.; Masa, J.; Andronescu, C.; Muhler, M.; Fischer, R.A.; Schuhmann, W. MOFs for Electrocatalysis: From Serendipity to Design Strategies. *Small Methods* **2019**, *3*, 1800415. [[CrossRef](#)]
31. Jiao, L.; Wang, Y.; Jiang, H.-L.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703663. [[CrossRef](#)]
32. Wang, H.-F.; Chen, L.; Pang, H.; Kaskel, S.; Xu, Q. MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1414–1448. [[CrossRef](#)]
33. Frydendal, R.; Paoli, E.A.; Knudsen, B.P.; Wickman, B.; Malacrida, P.; Stephens, I.E.L.; Chorkendorff, I. Benchmarking the stability of oxygen evolution reaction catalysts: The importance of monitoring mass losses. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 2075–2081. [[CrossRef](#)]

34. Öztürk, S.; Moon, G.-H.; Spiess, A.; Budiyanto, E.; Roitsch, S.; Tüysüz, H.; Janiak, C. A Highly-Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst Derived from a Metal-Organic Framework and Ketjenblack Carbon Material. *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 1106–1115. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Li, Z.; Gu, A.; He, X.; Lv, H.; Wang, L.; Lou, Z.; Zhou, Q. Rod bundle-like nickel cobaltate derived from bimetal-organic coordination complex as robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Solid State Ion.* **2019**, *331*, 37–42. [[CrossRef](#)]
36. Jahan, M.; Liu, Z.; Loh, K.P. A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional Catalyst for HER, OER, and ORR. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5363–5372. [[CrossRef](#)]
37. Li, J.; Zhou, N.; Song, J.; Fu, L.; Yan, J.; Tang, Y.; Wang, H. Cu-MOF-Derived Cu/Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles and Cu<sub>N</sub>X<sub>Y</sub> Species to Boost Oxygen Reduction Activity of Ketjenblack Carbon in Al-Air Battery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 413–421. [[CrossRef](#)]
38. Deng, X.; Öztürk, S.; Weidenthaler, C.; Tuysuz, H. Iron-Induced Activation of Ordered Mesoporous Nickel Cobalt Oxide Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 21225–21233. [[CrossRef](#)]
39. Wang, L.; Wu, Y.; Cao, R.; Ren, L.; Chen, M.; Feng, X.; Zhou, J.; Wang, B. Fe/Ni Metal-Organic Frameworks and Their Binder-Free Thin Films for Efficient Oxygen Evolution with Low Overpotential. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16736–16743. [[CrossRef](#)]
40. Zheng, F.; Zhang, Z.; Xiang, D.; Li, P.; Du, C.; Zhuang, Z.; Li, X.; Chen, W. Fe/Ni bimetal organic framework as efficient oxygen evolution catalyst with low overpotential. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 541–547. [[CrossRef](#)]
41. Li, D.; Liu, H.; Feng, L. A Review on Advanced FeNi-Based Catalysts for Water Splitting Reaction. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 13491–13522. [[CrossRef](#)]
42. Zhai, Z.-M.; Yang, X.-G.; Yang, Z.-T.; Lu, X.-M.; Ma, L.-F. Trinuclear Ni(II) oriented highly dense packing and  $\pi$ -conjugation degree of metal-organic frameworks for efficient water oxidation. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 5862–5866. [[CrossRef](#)]
43. Maniam, P.; Stock, N. Investigation of Porous Ni-Based Metal-Organic Frameworks Containing Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085–5097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Furukawa, H.; Go, Y.B.; Ko, N.; Park, Y.K.; Uribe-Romo, F.J.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Isorecticular Expansion of Metal-Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147–9152. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Forgan, R.S. Modulated self-assembly of metal-organic frameworks. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4546–4562. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Wang, C.; Zhou, M.; Ma, Y.; Tan, H.; Wang, Y.; Li, Y. Hybridized Polyoxometalate-Based Metal-Organic Framework with Ketjenblack for the Nonenzymatic Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chem. Asian, J.* **2018**, *13*, 2054–2059. [[CrossRef](#)]
47. Ramaraghavulu, R.; Rao, V.K.; Devarayapalli, K.C.; Yoo, K.; Nagajyothi, P.C.; Shim, J. Green synthesized AgNPs decorated on Ketjen black for enhanced catalytic dye degradation. *Res. Chem. Intermed.* **2021**, *47*, 637–648. [[CrossRef](#)]
48. Li, K.; Liu, Q.; Cheng, H.; Hu, M.; Zhang, S. Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM. *Spectrochim. Acta Part A* **2021**, *249*, 119286. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
49. Meier, H.; Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T. *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 8th ed.; Georg Thieme: Stuttgart, Germany, 2011.
50. Wu, Y.; Song, X.; Li, S.; Zhang, J.; Yang, X.; Shen, P.; Gao, L.; Wei, R.; Zhang, J.; Xiao, G. 3D-monoclinic M-BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *58*, 296–303. [[CrossRef](#)]
51. Maruthapandian, V.; Kumaraguru, S.; Mohan, S.; Saraswathy, V.; Muralidharan, S. An Insight on the Electrocatalytic Mechanistic Study of Pristine Ni MOF (BTC) in Alkaline Medium for Enhanced OER and UOR. *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 2795–2807. [[CrossRef](#)]
52. Yaghi, O.M.; Li, H.; Groy, T.L. Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096–9101. [[CrossRef](#)]
53. Vuong, G.-T.; Pham, M.-H.; Do, T.-O. Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe<sub>2</sub>Ni-MIL-88B. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9694–9703. [[CrossRef](#)]
54. Vu, H.T.; Nguyen, M.B.; Vu, T.M.; Le, G.H.; Pham, T.T.T.; Nguyen, T.D.; Vu, T.A. Synthesis and Application of Novel Nano Fe-BTC/GO Composites as Highly Efficient Photocatalysts in the Dye Degradation. *Top. Catal.* **2020**, *63*, 1046–1055. [[CrossRef](#)]
55. He, J.; Lu, X.; Yu, J.; Wang, L.; Song, Y. Hierarchical Co(OH)<sub>2</sub> nanostructures/glassy carbon electrode derived from Co(BTC) metal-organic frameworks for glucose sensing. *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 184. [[CrossRef](#)]
56. Gan, Q.; He, H.; Zhao, K.; He, Z.; Liu, S. Morphology-dependent electrochemical performance of Ni-1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic frameworks as an anode material for Li-ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *530*, 127–136. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Wang, L.; Ren, L.; Wang, X.; Feng, X.; Zhou, J.; Wang, B. Multivariate MOF-Templated Pomegranate-Like Ni/C as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen Evolution and Urea Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 4750–4756. [[CrossRef](#)]
58. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special referenceto the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]
59. Wade, C.R.; Dincă, M. Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO<sub>2</sub> adsorption of the isostructural series of metal-organic frameworks M<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7931–7938. [[CrossRef](#)]
60. Israr, F.; Chun, D.; Kim, Y.; Kim, D.K. High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *31*, 93–101. [[CrossRef](#)]
61. Israr, F.; Kim, D.K.; Kim, Y.; Chun, W. Scope of various solvents and their effects on solvothermal synthesis of Ni-BTC. *Quim. Nova* **2016**, *39*, 669–675. [[CrossRef](#)]

62. Long, X.; Ma, Z.; Yu, H.; Gao, X.; Pan, X.; Chen, X.; Yang, S.; Yi, Z. Porous FeNi oxide nanosheets as advanced electrochemical catalysts for sustained water oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14939–14943. [[CrossRef](#)]
63. Wang, Q.; Wei, C.; Li, D.; Guo, W.; Zhong, D.; Zhao, Q. FeNi-based bimetallic MIL-101 directly applicable as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *286*, 92–97. [[CrossRef](#)]
64. Louie, M.W.; Bell, A.T. An Investigation of Thin-Film Ni–Fe Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12329–12337. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Bates, M.K.; Jia, Q.; Doan, H.; Liang, W.; Mukerjee, S. Charge-Transfer Effects in Ni–Fe and Ni–Fe–Co Mixed-Metal Oxides for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 155–161. [[CrossRef](#)]
66. Corrigan, D.A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 377–384. [[CrossRef](#)]
67. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987. [[CrossRef](#)]
68. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Ferrer, I.M.; Chatman, S.M.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357. [[CrossRef](#)]
69. Lee, M.; Oh, H.-S.; Cho, M.K.; Ahn, J.-P.; Hwang, Y.J.; Min, B.K. Activation of a Ni electrocatalyst through spontaneous transformation of nickel sulfide to nickel hydroxide in an oxygen evolution reaction. *Appl. Catal. B* **2018**, *233*, 130–135. [[CrossRef](#)]
70. Möller, S.; Barwe, S.; Masa, J.; Wintrich, D.; Seisel, S.; Baltrusch, H.; Schuhmann, W. Online Monitoring of Electrochemical Carbon Corrosion in Alkaline Electrolytes by Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1585–1589. [[CrossRef](#)]
71. Ji, S.G.; Kim, H.; Lee, W.H.; Oh, H.-S.; Choi, C.H. Real-time monitoring of electrochemical carbon corrosion in alkaline media. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 19834–19839. [[CrossRef](#)]
72. Li, G.; Anderson, L.; Chen, Y.; Pan, M.; Chuang, P.-Y.A. New insights into evaluation catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 237–251. [[CrossRef](#)]
73. Krasilshchikov, A.I. Intermediate stages of oxygen anodic evolution. *Zhurnal Fiz. Khim.* **1963**, *37*, 531–537.
74. Yuan, Y.F.; Xia, X.H.; Wu, J.B.; Yang, J.L.; Chen, Y.B.; Guo, S.Y. Nickel foam-supported porous Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2627–2632. [[CrossRef](#)]
75. Hall, D.S.; Lockwood, D.J.; Bock, C.; MacDougall, B.R. Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A* **2015**, *471*, 20140792. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
76. Huang, J.; Chen, J.; Yao, T.; He, J.; Jiang, S.; Sun, Z.; Liu, Q.; Cheng, W.; Hu, F.; Jiang, Y.; et al. CoOOH Nanosheets with High Mass Activity for Water Oxidation. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 8846–8851. [[CrossRef](#)]
77. Hu, J.; Li, S.; Chu, J.; Niu, S.; Wang, J.; Du, Y.; Li, Z.; Han, X.; Xu, P. Understanding the Phase-Induced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Activity on FeOOH Nanostructures. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10705–10711. [[CrossRef](#)]
78. Sivanantham, A.; Ganesan, P.; Vinu, A.; Shanmugam, S. Surface Activation and Reconstruction of Non-Oxide-Based Catalysts Through in Situ Electrochemical Tuning for Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Media. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 463–493. [[CrossRef](#)]
79. Zhu, J.; Zhou, G.; Ding, Y.; Wang, Z.; Hu, Y.; Zou, M. A Facile Route to Oriented Nickel Hydroxide Nanocolumns and Porous Nickel Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5622–5627. [[CrossRef](#)]
80. Zheng, W.; Liu, M.; Lee, L.Y.S. Electrochemical Instability of Metal–Organic Frameworks: In Situ Spectroelectrochemical Investigation of the Real Active Sites. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 81–92. [[CrossRef](#)]
81. Napporn, T.W.; Holade, Y.; Kokoh, B.; Mitsushima, S.; Mayer, K.; Eichberger, B.; Hacker, V. Electrochemical Measurement Methods and Characterization on the Cell Level. In *Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research*; Hacker, V., Mitsushima, S., Eds.; Elsevier, B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 175–214. [[CrossRef](#)]
82. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten Zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen*, 5th ed., Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010.
83. Young, K.-H.; Wang, L.; Yan, S.; Liao, X.; Meng, T.; Shen, H.; Mays, W.C. Fabrications of High-Capacity Alpha-Ni(OH)<sub>2</sub>. *Batteries* **2017**, *3*, 6. [[CrossRef](#)]
84. Lu, C.-T.; Chiu, Y.-W.; Li, M.-J.; Hsueh, K.-L.; Hung, J.-S. Reduction of the Electrode Overpotential of the Oxygen Evolution Reaction by Electrode Surface Modification. *Int. J. Electrochem.* **2017**, *2017*, 7494571. [[CrossRef](#)]

# Supporting Information

## for

### Nickel-based metal-organic frameworks as electro-catalysts for the oxygen evolution reaction (OER)

Linda Sondermann <sup>1</sup>, Wulv Jiang <sup>2</sup>, Meital Shviro <sup>2,\*</sup>, Alex Spieß <sup>1</sup>, Dennis Woschko <sup>1</sup>, Lars Rademacher <sup>1</sup> and Christoph Janiak <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany; linda.sondermann@hhu.de (L.S.); alex.spiess@hhu.de (A.S.); dennis.woschko@hhu.de (D.W.); lars.rademacher@hhu.de (L.R.)

<sup>2</sup> Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, IEK-14: Electrochemical Process Engineering, 52425 Jülich, Germany; j.wulv@fz-juelich.de

\* Correspondence: m.shviro@fz-juelich.de (M.S.); janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.); Tel.: +49-211-81-12286 (C.J.)

#### Additional experimental data

**Table S1.** Elemental analysis of the MOF samples.<sup>a</sup>

Sample	C [%]	H [%]	N [%]
Ni <sub>10</sub> Fe-BTC	38.43	3.59	5.35
Ni <sub>10</sub> Co-BTC	38.51	3.80	7.13
Ni <sub>10</sub> Co-BTC/KB	51.13	3.04	5.25
Ni-BTC = [Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] calculated	36.63	1.02	--
[Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> NH) <sub>3</sub> ] calculated <sup>b</sup>	39.72	3.75	5.79

<sup>a</sup> Samples have been dried at 120 °C for 12 h under vacuum before analysis. <sup>b</sup> Our syntheses of Ni<sub>10</sub>Fe- and Ni<sub>10</sub>Co-BTC followed the synthesis of Ni-BTC in ref. [1], which was obtained as the dimethylamine adduct with Me<sub>2</sub>NH being a decomposition/hydrolysis product of DMF. In general, CHN elemental analyses of MOFs deviate from the framework formula due to unavoidable residual solvent molecules or re-adsorbed moisture during storage and handling.

**Table S2.** Assignments of IR-bands of Ni-BTC analogs (cm<sup>-1</sup>).

Allocation*	Ni <sub>10</sub> Fe-BTC	Ni <sub>10</sub> Co-BTC	Ni <sub>10</sub> Co-BTC/KB
v(OH) (of for example water) [1,2]	3377	3398	3410
v(C-H) [1,2,3]	2971	2967	3003
	–	2930	2923
v(N-H) [2,4]	2803	2804	2803
	2486	2492	–
v(C=O) (of DMF) [5] / $\delta$ (O-H) [6]	–	1654	1650
v <sub>as</sub> (OCO) [4,7]	1617	–	–
	1556	1563	1562
v <sub>s</sub> (OCO) [4,7]	1435	1438	1439
	1364	1369	1370
v(C-N) (of DMF) [8]	–	1253	1252
v(C-N) (of DMF) [5,9] / v(C-C) <sub>Ar</sub> [4]	1102	1103	1098
	1046	–	1064
$\rho$ (C-H) <sub>Ar</sub> [8]	1023	1025	1026
v(CN-CHO) (of DMF) [5,10]	932	935	937
	904	908	908
	882	–	–
$\delta$ (C-H) <sub>Ar</sub> [1,4,8] / v(C-C) <sub>Ar</sub> [4]	768	766	764
	718	720	721
v(Fe <sub>2</sub> Ni-O) [11], v(Co-O) [12]	718	720	721
	–	665	666
v(Ni-O) [6]	573	577	–
	461	466	467

\* v = stretching vibration (v<sub>as</sub> = asymmetric, v<sub>s</sub> = symmetric vibration);  $\delta$  = bending vibration ( $\rho$  = in plane,  $\gamma$  = out of plane vibration); Ar = aromatic vibration

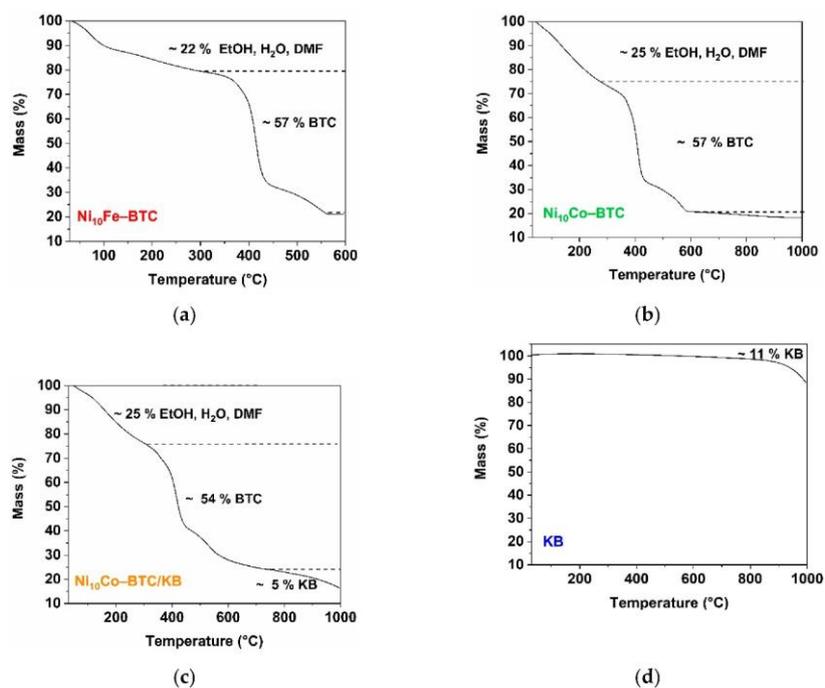
**Table S3.** BET-surface areas and total pore volumes of the Ni-BTC analogs.

	Ni <sub>10</sub> Fe-BTC	Ni <sub>10</sub> Co-BTC	Ni <sub>10</sub> Co-BTC/KB	KB
BET-surface area (m <sup>2</sup> /g)	555	303	596	1415
Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)*	0.24	0.15	0.45	1.59

\*The total pore volumes were determined at p/p<sub>0</sub> = 0.90 from the adsorption branch for pores  $\leq$  23 nm.

**Table S4.** Overpotentials (at 10 mA/cm<sup>2</sup>) and Tafel slopes for Ni<sub>10</sub>Fe-BTC, Ni<sub>10</sub>Co-BTC, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB, KB and Ni/NiO nanoparticles done with a GCE (loading: 0.2 mg/cm<sup>2</sup>) with a scan rate of 5 mV/s in a 1.0 mol/L KOH electrolyte.

electrocatalyst	$\eta$ (at $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ , vs. RHE) (mV)		Tafel slope (mV dec <sup>-1</sup> )
	before 1000 cycles	after 1000 cycles	
Ni <sub>10</sub> Fe-BTC	346	344	47
Ni <sub>10</sub> Co-BTC	378	337	87
Ni <sub>10</sub> Co-BTC/KB	366	347	70
KB	376	422	93
Ni/NiO	370	358	67



**Figure S1.** TGA curves of (a) Ni<sub>10</sub>Fe-BTC, (b) Ni<sub>10</sub>Co-BTC, (c) Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB and (d) KB under N<sub>2</sub> atmosphere with a heating rate of 5 K/min.

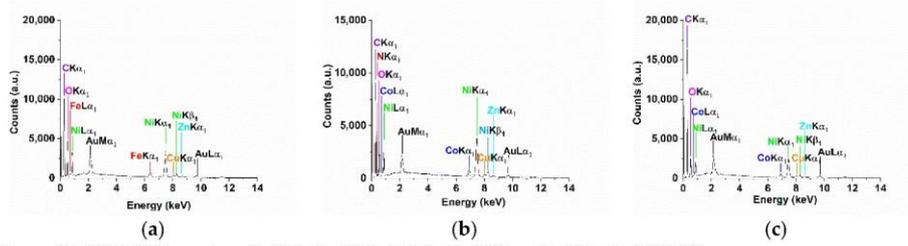


Figure S2. SEM-EDX spectra of (a) Ni<sub>10</sub>Fe-BTC, (b) Ni<sub>10</sub>Co-BTC and (c) Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB.

The small amount of gold, copper and zinc found in the SEM-EDX spectra (Figure S2, Figure S3) is due to the brass sample holder and the sputtering of the sample with gold prior to the investigation. Nitrogen can be traced to 2-MeImH and/or to incorporated DMF solvent molecules. It has been reported that solvent molecules such as DMF can occupy the axial positions of the metal centers in HKUST-1 based structures [1,3].

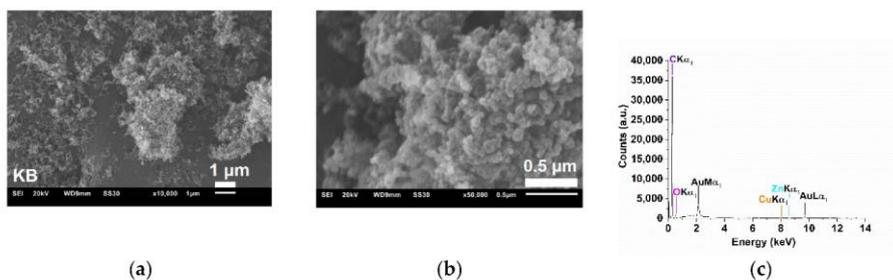


Figure S3. (a,b) SEM images and (c) SEM-EDX spectra of KB.

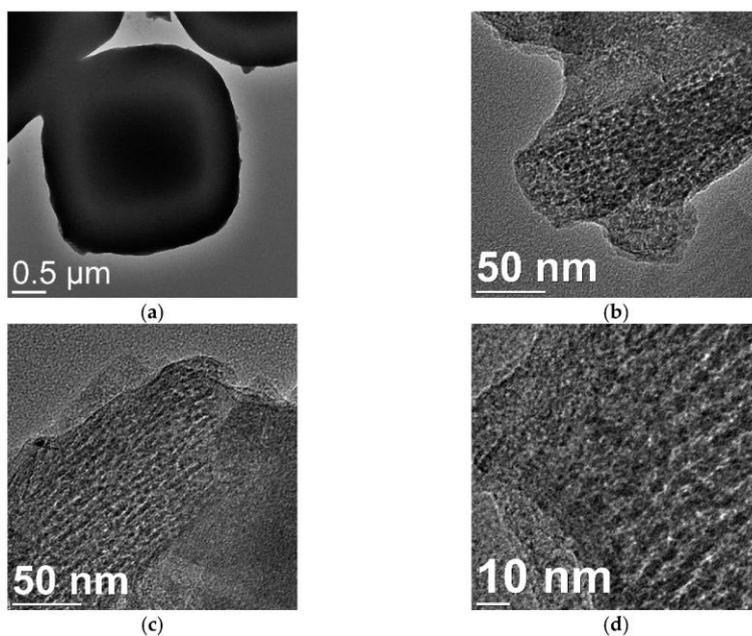
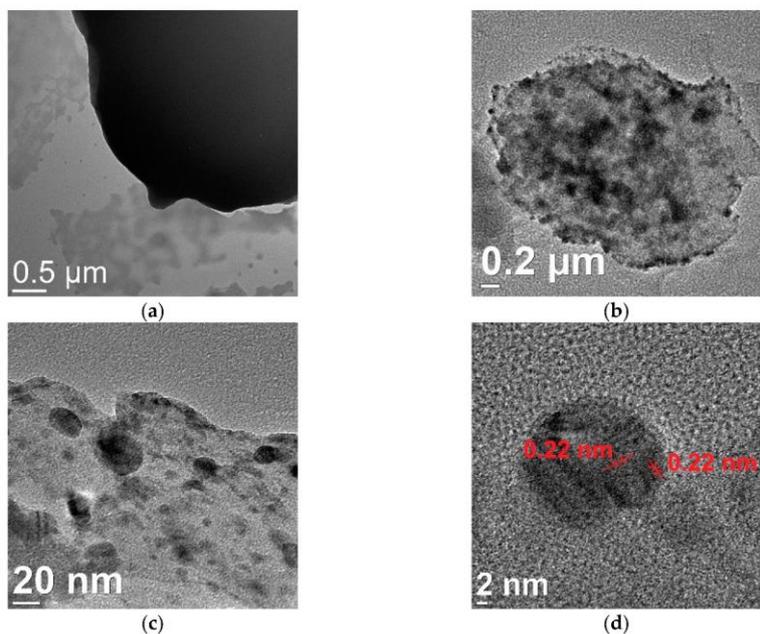
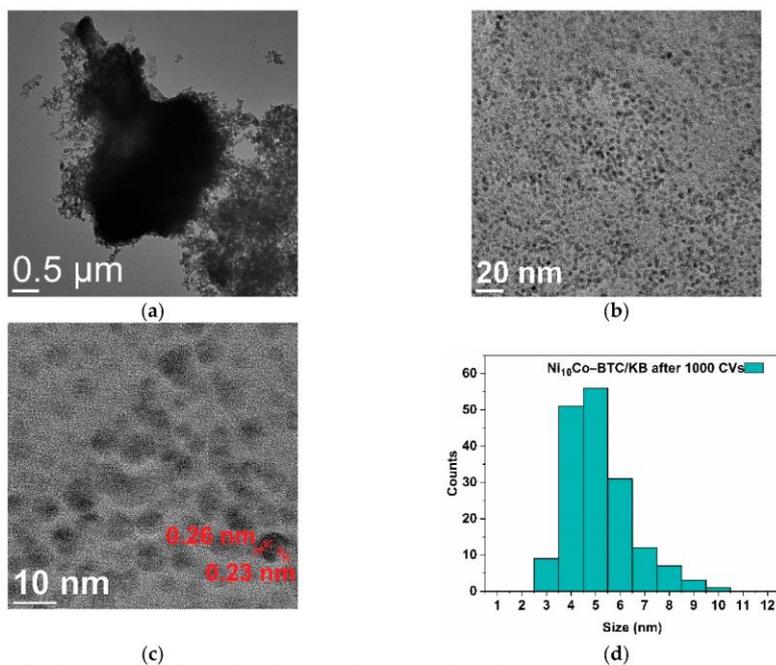


Figure S4. TEM images of Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (a) before (shown particle size: 3.1 μm) and (b-d) after 1000 CVs.

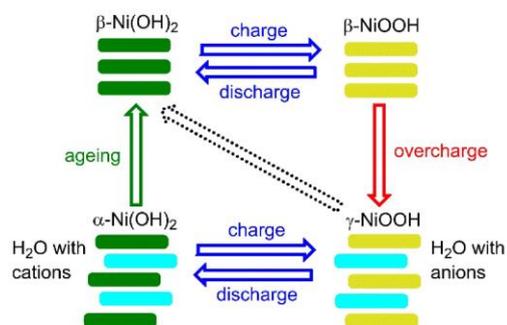


**Figure S5.** TEM images of Ni<sub>10</sub>Co-BTC (a) before and (b-d) after 1000 CVs (shown particle size in (b): 2.8 μm; displayed particles in (c) give the average diameter of 20 nm ± 9 nm; (d) the lattice spacings and grain boundaries are illustrated in red and red lines, respectively).



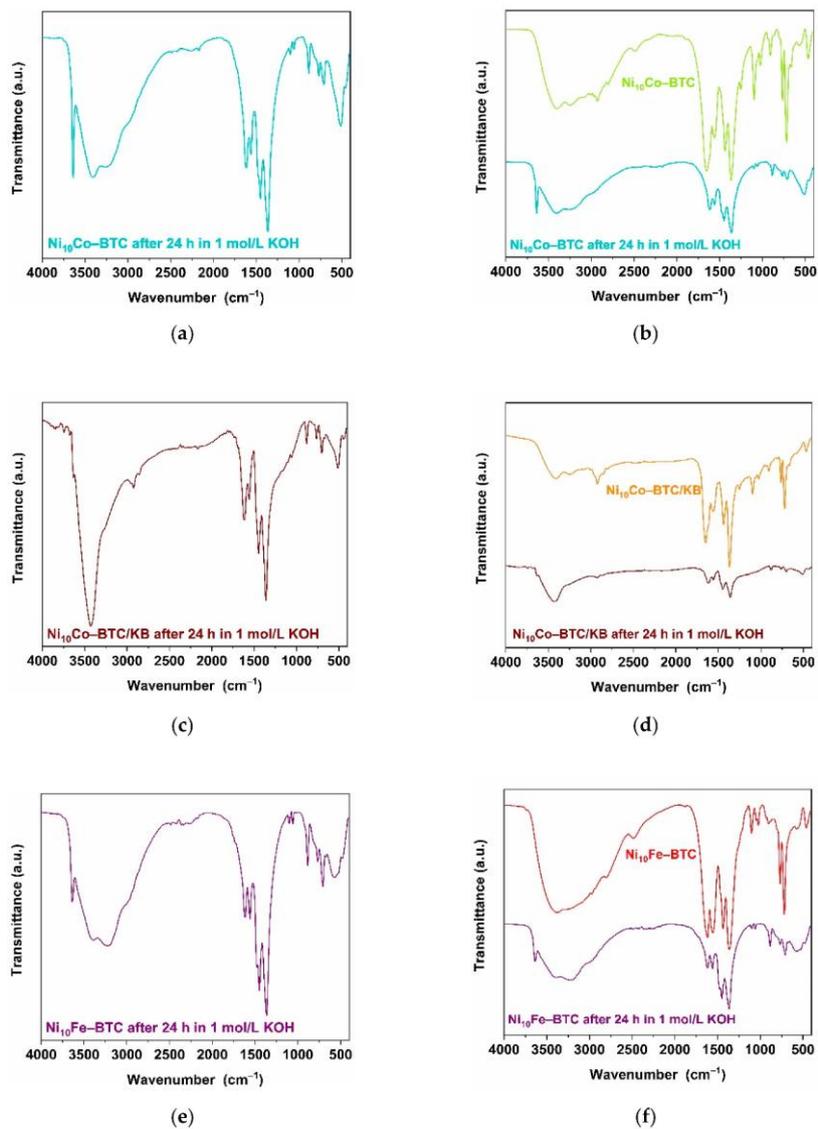
**Figure S6.** TEM images of Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (a) before (shown particle size: 4.4 μm) and (b,c) after 1000 CVs ((c) the lattice spacings and grain boundaries are illustrated in red and red lines, respectively.) and (d) histogram of Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB after 1000 CVs determined from (b) give the average diameter of 5 nm ± 1 nm (1σ).

S6



**Scheme S1.** Schematic relation between  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -NiOOH and  $\gamma$ -NiOOH.

$\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> is unstable and can transform into the thermodynamically favored  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> over time (chemical ageing process) [13]. The difference between  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> is that  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> consists of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> layers, intercalated by water (and possibly additional other) molecules and has a turbostratic structure [13,14]. In an electrochemical process  $\alpha/\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> can be converted into  $\gamma/\beta$ -NiOOH, while  $\beta$ -NiOOH also can change into  $\gamma$ -NiOOH [13,14]. Considering that the oxygen evolution reaction (OER) takes place while charging in an electrochemical process, would strengthen the assumption, that  $\beta$ -NiOOH and  $\gamma$ -NiOOH are also likely present inside the MOF-derived materials after the electrochemical measurements, which could also be seen in the XRD diffraction patterns of the samples after soaking for 24 h in 1 mol/L KOH (Figure 6) [15].



**Figure S7.** FT-IR spectra of (a) Ni<sub>10</sub>Co-BTC after 24 h in 1 mol/L KOH (dark green) and (b) comparison with Ni<sub>10</sub>Co-BTC (green), (c) Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB after 24 h in 1 mol/L KOH (brown) and (d) comparison with Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB (orange), (e) Ni<sub>10</sub>Fe-BTC after 24 h in 1 mol/L KOH (purple) and (f) comparison with Ni<sub>10</sub>Fe-BTC (red).

**Table S5.** Assignments of IR-bands of Ni-BTC analogs after 24 h in 1 mol/L KOH (cm<sup>-1</sup>).<sup>a</sup>

Allocation* <sup>[13]</sup>		Ni <sub>10</sub> Fe-BTC after 24 h in 1 mol/L KOH	Ni <sub>10</sub> Co-BTC after 24 h in 1 mol/L KOH	Ni <sub>10</sub> Co-BTC/KB after 24 h in 1 mol/L KOH
$\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>			
-	-	-	-	3845
-	-	-	-	3743
-	A <sub>2u</sub> (LO) O-H stretch	-	-	3677
O-H stretch, lattice OH/layer H <sub>2</sub> O	A <sub>2u</sub> (TO) O-H stretch / disordered (TO) O-H stretch	3637	3639	3631
O-H stretch, free H <sub>2</sub> O	O-H stretch	3391	3403	3429
O-H stretch, free H <sub>2</sub> O	-	3215	3262	2955
-	-	2487	2486	2923
-	-	2421	2421	2856
-	-	2363	-	2351
-	-	2336	-	-
-	-	2266	2262	-
-	-	2172	2170	2167
-	-	-	-	1738
O-H bend, free H <sub>2</sub> O	O-H bend, free H <sub>2</sub> O	1618	1616	1616
-	-	1560	1560	1559
O-H bend, lattice OH	-	1478	-	-
-	-	1450	1450	1448
O-H bend, lattice OH	-	1366	1364	1361
-	-	1101	1102	1105
combination lattice mode	E <sub>u</sub> (LO) O-H bend	1060	1059	1057
combination lattice mode	-	885	885	880
-	-	768	769	763
-	-	708	709	702
lattice mode	E <sub>u</sub> (LO) O-H bend	672	-	670
-	E <sub>u</sub> (TO) O-H bend	570	512	510
lattice mode	E <sub>u</sub> (LO)/A <sub>2u</sub> (LO) lattice modes	480	458	446

<sup>a</sup> All major IR bands are listed for the decomposition product of Ni<sub>10</sub>Fe/Co-BTC after 24 h in 1 mol/L KOH. The bands which are presumably derive from  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> were assigned. \* LO = longitudinal optical component; TO = transverse optical component; <sub>u</sub> = odd vibrational mode (u for the German "ungerade")

## References

- Maniam, P.; Stock, N. Investigation of Porous Ni-Based Metal-Organic Frameworks Containing Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085-5097. DOI:10.1021/ic200381f
- Meier, H.; Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8 ed., Georg Thieme, Stuttgart, Germany, **2011**.

3. Wade, C. R.; Dincă, M. Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO<sub>2</sub> adsorption of the isostructural series of metal–organic frameworks M<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7931-7938. DOI:10.1039/c2dt30372h
4. Wu, Y.; Song, X.; Li, S.; Zhang, J.; Yang, X.; Shen, P.; Gao, L.; Wei, R.; Zhang, J.; Xiao, G. 3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 58, 296-303. DOI:10.1016/j.jiec.2017.09.040
5. Israr, F.; Kim, D. K.; Kim, Y.; Chun, W. Scope of various solvents and their effects on solvothermal synthesis of Ni-BTC. *Quim. Nova* **2016**, 39, 669-675. DOI:10.5935/0100-4042.20160068
6. Maruthapandian, V.; Kumaraguru, S.; Mohan, S.; Saraswathy, V.; Muralidharan, S. An Insight on the Electrocatalytic Mechanistic Study of Pristine Ni MOF (BTC) in Alkaline Medium for Enhanced OER and UOR. *ChemElectroChem* **2018**, 5, 2795-2807. DOI:10.1002/celec.201800802
7. Yaghi, O. M.; Li, H.; Groy, T. L. Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096-9101. DOI:10.1021/ja960746q
8. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten Zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5th ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, **2010**.
9. Gan, Q.; He, H.; Zhao, K.; He, Z.; Liu, S. Morphology-dependent electrochemical performance of Ni-1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic frameworks as an anode material for Li-ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 530, 127-136. DOI:10.1016/j.jcis.2018.06.057
10. Israr, F.; Chun, D.; Kim, Y.; Kim, D. K. High yield synthesis of Ni-BTC metal–organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, 31, 93-101. DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.12.007
11. Vuong, G.-T.; Pham, M.-H.; Do, T.-O. Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe<sub>2</sub>Ni-MIL-88B. *CrystEngComm* **2013**, 15, 9694-9703. DOI:10.1039/c3ce41453a
12. He, J.; Lu, X.; Yu, J.; Wang, L.; Song, Y. Hierarchical Co(OH)<sub>2</sub> nanostructures/glassy carbon electrode derived from Co(BTC) metal–organic frameworks for glucose sensing. *J. Nanopart. Res.* **2016**, 18, 184. DOI:10.1007/s11051-016-3489-8
13. Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Bock, C.; MacDougall, B. R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A* **2015**, 471, 20140792. DOI:10.1098/rspa.2014.0792
14. Young, K.-H.; Wang, L.; Yan, S.; Liao, X.; Meng, T.; Shen, H.; Mays, W.C. Fabrications of High-Capacity Alpha-Ni(OH)<sub>2</sub>. *Batteries* **2017**, 3, 6. DOI:10.3390/batteries3010006
15. Lu, C.-T.; Chiu, Y.-W.; Li, M.-J.; Hsueh, K.-L.; Hung, J.-S. Reduction of the Electrode Overpotential of the Oxygen Evolution Reaction by Electrode Surface Modification. *Int. J. Electrochem.* **2017**, 2017, 7494571. DOI:10.1155/2017/7494571

### 3.2 Mechanochemical synthesis and application of mixed-metal copper-ruthenium HKUST-1 metal-organic frameworks in the electrocatalytic oxygen evolution reaction

Linda Sondermann, Quentin Smith, Till Strothmann, Annette Vollrath, Thi Hai Yen Beglau and Christoph Janiak

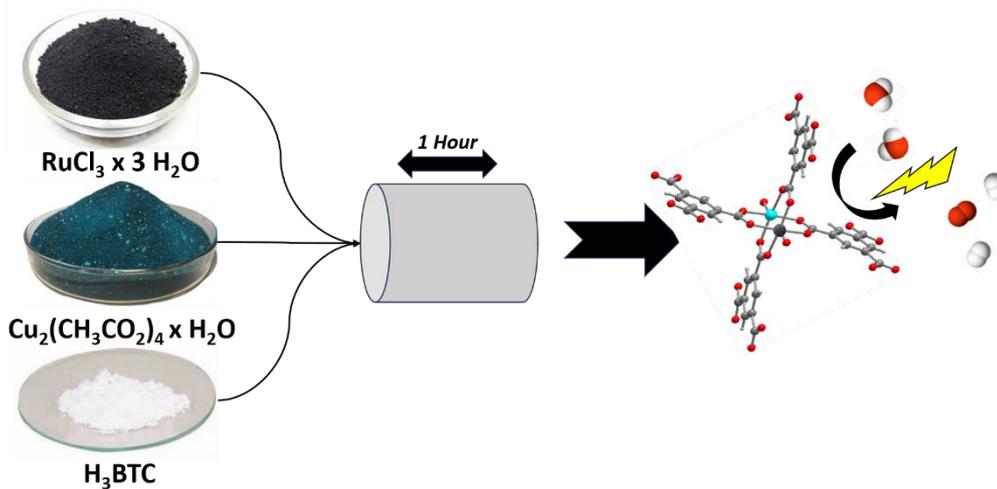
*RSC Mechanochem.* **2024**, *1*, 296–307.

DOI: 10.1039/d4mr00021h; Referenz: [75]

(CC BY 3.0 *Unported Licence*)

Kurzfassung:

Neue Elektrodenmaterialien werden für die elektrokatalytische Wasserstoffherstellung untersucht, um die Aktivität darin verwendeter teurer Edelmetallkomponenten zu steigern. In dieser Veröffentlichung wurden Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) basierend auf der HKUST-1 Struktur (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*, mit der Formel  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , (BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat)) mit verschiedenen Metallverhältnissen von Kupfer und Ruthenium, definiert als  $\text{Cu}_x\text{Ru-BTC}$ , über eine mechanochemische Synthese hergestellt. Durch die mechanochemische Synthese konnten die gemischt Metall-MOFs im Gramm Maßstab innerhalb von einer Stunde erhalten werden. Die Bildung eines MOFs mit der HKUST-1 Topologie, wenn auch mit einer geringeren Oberfläche im Vergleich zum ursprünglichen HKUST-1, wurde mittels Charakterisierung über Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), Stickstoff-Adsorptionsmessungen, Rasterelektronenmikroskopie (REM), thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) bewiesen. Die synthetisierten MOFs wurden als Vorstufen für Katalysatoren in der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) untersucht und zeigten eine vergleichbare Leistung mit dem industriell verwendeten Standard Rutheniumoxid ( $\text{RuO}_2$ ). Der erhaltene Katalysator aus  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  wies auf der Nanoskala eine enge Verteilung von Kupfer und Ruthenium auf und erreichte eine Überspannung ( $\eta$ ) von 314 mV ( $\text{RuO}_2$   $\eta$  = 312 mV), eine Tafel-Steigung ( $b$ ) von 55 mV/dec ( $\text{RuO}_2$   $b$  = 47 mV/dec), einen Ladungstransferwiderstand ( $R_{\text{CT}}$ ) von 13,6  $\Omega$  ( $\text{RuO}_2$   $R_{\text{CT}}$  = 52,8  $\Omega$ ), eine Faraday'sche Effizienz (FE) von 70% ( $\text{RuO}_2$  FE = 66%). Mit diesen Ergebnissen der elektrochemischen Parameter belegte der erhaltene Katalysator aus  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  seine Effektivität in Bezug auf die OER trotz seines geringeren Anteils an Ruthenium im Vergleich zu  $\text{RuO}_2$ . Alle erhaltenen Katalysatoren aus den  $\text{Cu}_x\text{Ru-BTC}$ -Proben und  $\text{RuO}_2$  bewiesen eine gute Stabilität in einer chronopotentiometrischen Messung über 12 Stunden.



Anteile an der Publikation:

- Eigenverantwortliche Konzeption des Forschungsvorhabens und Durchführung der Literaturrecherche.
- Synthese und Charakterisierung der MOFs mittels PXRD und Stickstoffsorptionsmessungen, sowie Durchführung der elektrochemischen Messungen mit Unterstützung von Herrn Quentin Smith im Rahmen des DAAD Rise Germany Projektes 2023 für Bachelorstudierende aus USA, Kanada, Großbritannien und Irland.
- Durchführung der REM-, REM-EDX-Messungen durch Frau Annette Vollrath.
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Till Strothmann.
- Durchführung der XPS-Messungen durch Frau Dr. Thi Hai Yen Beglau. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte selbstständig.
- Selbständige Auswertung und Darstellung aller Rohdaten und Ergebnissen.
- Anfertigung eines Manuskripts für eine wissenschaftliche Publikation basierend auf den experimentellen Ergebnissen und Gestaltung der graphischen Kurzfassung des Manuskripts mit Unterstützung von Herrn Quentin Smith im Rahmen des DAAD Rise Germany Projektes 2023 für Bachelorstudierende aus USA, Kanada, Großbritannien und Irland.
- Anpassung des Manuskripts nach den Kommentaren der Co-Autoren.
- Die Publikation wurde im internationalen Journal „RSC Mechanochemistry“ mit Prof. Dr. Christoph Janiak eingereicht.
- Überarbeitung des Manuskripts und Anfertigung des Revisionsbriefes in Kooperation mit Prof. Dr. Christoph Janiak.

Cite this: *RSC Mechanochem.*, 2024, 1, 296

## Mechanochemical synthesis and application of mixed-metal copper–ruthenium HKUST-1 metal–organic frameworks in the electrocatalytic oxygen evolution reaction†

Linda Sondermann,<sup>a</sup> Quentin Smith,<sup>ab</sup> Till Strothmann,<sup>b</sup> Annette Vollrath,<sup>a</sup> Thi Hai Yen Beglau<sup>a</sup> and Christoph Janiak<sup>b\*</sup>

Novel electrode materials for electrocatalytic hydrogen generation are investigated for increasing the activity of expensive noble-metal components. Here various mixed-metal copper–ruthenium combinations of the metal–organic framework (MOF) HKUST-1 (HKUST = Hong Kong University of Science and Technology, with the formula  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate) as  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC were synthesized through a mechanochemical method. This mechanochemical method allowed for gram-scale synthesis of the mixed-metal MOFs in a one-hour synthesis time. Characterization through powder X-ray diffraction (PXRD),  $\text{N}_2$ -adsorption, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy confirmed the formation of a MOF with the HKUST-1 topology, albeit with lower porosity compared to neat HKUST-1. The synthesized MOFs were tested as precursor materials for catalysts for the oxygen evolution reaction (OER) and performed comparably to the industry standard ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ). An overpotential ( $\eta$ ) of 314 mV ( $\text{RuO}_2$   $\eta$  = 312 mV), a Tafel slope ( $b$ ) of 55  $\text{mV dec}^{-1}$  ( $\text{RuO}_2$   $b$  = 47  $\text{mV dec}^{-1}$ ) was achieved which in combination with a charge-transfer resistance ( $R_{\text{CT}}$ ) of 13.6  $\Omega$  ( $\text{RuO}_2$   $R_{\text{CT}}$  = 52.8  $\Omega$ ) and a faradaic efficiency (FE) of 70% ( $\text{RuO}_2$  FE = 66%) supports the derived catalyst from  $\text{Cu}_{10}\text{Ru}$ -BTC with an intimate mixture of copper and ruthenium at the nanoscale to be effective for the OER having lower ruthenium content than  $\text{RuO}_2$ . All derived catalysts from the  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC samples and  $\text{RuO}_2$  showed good stability in a chronopotentiometric measurement over 12 h.

Received 14th March 2024  
Accepted 13th May 2024

DOI: 10.1039/d4mr00021h

rsc.li/RSCMechanochem

### Introduction

Global warming has heavily influenced the research and development of renewable energy sources like wind and solar, making them more efficient and affordable, with solar energy alone seeing an increase in efficiency from 10% in 2010 to over 23% in 2023.<sup>1,2</sup> However, the intermittent nature of renewable energy sources causes fluctuations in energy production and makes it difficult to meet the energy demands at times.<sup>3</sup> It is clear then that excess clean energy must be stored for later use when production does not reach demand. The definition of green hydrogen has arisen in response to these recent developments. Hydrogen is capable of being both a zero-emission

fuel and a general energy storage medium. Green hydrogen is produced through the electrolysis of water using renewable energy sources such as solar or wind.<sup>4</sup> Water electrolysis is thermodynamically a very energy-intensive process and consists of two half-reactions: the hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen evolution reaction (OER), whose chemical reactions in alkaline media can be given as follows, HER:  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$ , OER:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$  with  $\Delta E^\circ = 1.23$  V. In practice, the voltage required to achieve a practical current density (*e.g.*  $\sim 10$   $\text{mA cm}^{-2}$ ) is higher than 1.23 V, the difference is defined as the overpotential. The overpotential needed to overcome the kinetic activation energy increases the theoretically needed energy input. To maximize hydrogen production from renewable energy, limiting the overpotential of both half-reactions is important. The OER is particularly inefficient and slow due to its four-electron transfer, resulting in a large energy loss in the reaction.<sup>5–7</sup> Ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) or iridium oxide ( $\text{IrO}_2$ ) catalyze the OER with low overpotential.<sup>8–10</sup> Although effective, the large-scale application of these materials is infeasible due to the concomitant large amount of precious metals necessary.

<sup>a</sup>Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute and State University, 24061 Blacksburg, USA

† Electronic supplementary information (ESI) available: EDX spectra, SEM images, PXRD, TGA, IR, porosity parameters, XPS, electrochemical data, PXRD after KOH treatment, elemental analysis. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4mr00021h>



Efforts to make more cost-effective water-splitting electrocatalysts have included, *inter alia*, metal-organic frameworks (MOFs).<sup>11–14</sup> MOFs are highly variable coordination networks consisting of organic linkers and metal nodes.<sup>14</sup> MOFs are also of interest for many applications like gas storage and separation, vapor sorption, catalysis, biomedical applications, chemical sensors and devices involving electronic and ionic conduction.<sup>15</sup> However, many of these MOFs are very difficult to apply on a large scale due to difficulties in scaling up the synthesis. Mechanochemical synthesis of MOFs offers a promising way to prepare MOFs with little to no solvent and significantly less time.<sup>16–18</sup> Currently, the three predominant forms of mechanochemical synthesis are neat grinding, liquid-assisted grinding, and ion-liquid-assisted grinding. Neat grinding (NG) simply involves the milling of reactants with no added solvent. Liquid-assisted grinding (LAG) incorporates a small amount of solvent into the mixture to drive the reaction. Ion-liquid assisted grinding (iLAG) uses a small amount of liquid and salt to enable the reaction.<sup>16,19–22</sup> In the mechanochemical synthesis of MOFs, LAG and iLAG are most prevalent.<sup>23</sup> The liquid medium in LAG and iLAG assists in the deprotonation of the linkers stabilizes intermediates and the pores of the MOF.<sup>24,25</sup> It has been reported that mechanochemical synthesis of MOFs can greatly reduce reaction times from several hours or days to 15 min.<sup>26</sup> In addition, a mechanochemical experiment by Gao *et al.* found that up to 20 g of the MOF Zn-atz-ipa could be produced in a single batch in just 20 min.<sup>27</sup> This yield is much greater than the usual amount obtained through a solvothermal batch synthesis with standard reaction vessels. This increased space-time-yield elevates the potential for MOFs in industrial applications.<sup>28</sup> The mechanochemical synthesis of the prototypical MOF HKUST-1 (HKUST = Hong Kong University of Science and Technology) with the formula  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate) has been well-established.

HKUST-1 (also named Cu-BTC or MOF-199) is a MOF composed of  $\{\text{Cu}_2(\text{OOC})_4\}$  paddle-wheel clusters as secondary building units (SBUs) with the  $\text{Cu}_2$  units coordinated by four BTC linkers.<sup>29–34</sup> Labile solvent molecules coordinate the two axial positions at the  $\text{Cu}_2$  handle. HKUST-1 comprises two kinds of pores and windows in a cubic 3D network which is traversed by channels along the *a*, *b*, and *c* axis (Fig. S1†). However, HKUST-1 displays low activity in the OER.<sup>35</sup> Mixed-metal analogues of MOFs have shown promising results in catalyzing water oxidation, with small amounts of Ru incorporated into the structure greatly lowering the overpotential and increasing the efficiency of the reaction when compared to their parent MOFs.<sup>36–38</sup> Electrode materials derived from mixed-metal MOFs offer a way to reduce the amount of precious metal necessary and are of interest due to the synergy of uniformly distributed two or more metal ion types at the nanoscale.<sup>39</sup> Both Ru(II) and Ru(III) can form carboxylate-bridged paddle-wheel units and can, thus, be incorporated in the HKUST-1 framework.<sup>40–42</sup> For charge-neutrality, Ru(III) would have a terminal hydroxido or chlorido ligand. Here, we describe the mechanochemical synthesis of Ru containing HKUST-1 and tested these compounds as precatalysts in various electrochemical experiments to determine their activity in the OER.

## Results and discussion

The HKUST-1 and  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC MOFs were mechanochemically synthesized through liquid-assisted grinding (LAG). The reactants were loaded into two 25 mL ball mill vessels with two 10 mm zinc oxide (ZnO) balls and 400  $\mu\text{L}$  of methanol each (see experimental section for details). The vessels were placed into the ball mill and allowed to run for 60 min at a frequency of 30 Hz (Fig. 1).

The synthesis of mixed-metal MOFs typically results in the incorporation of metals at a different ratio than what was set with the stoichiometry of the reactants. This makes it important to determine the metal ratio post-synthetically, *e.g.*, through atomic absorption spectroscopy (AAS) (Table 1). Often scanning electron microscopy energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) (Table 1 and Fig. 2) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are also used for element quantification. The EDX spectra (Fig. S2†) and the XPS survey scan spectra (Fig. S16†) revealed the presence of the elements C, O, Cu and Ru and with XPS also Cl (in EDX the  $\text{RuL}_{23}$  peak overlaps with  $\text{ClK}_{23}$ ). Both methods are, however, surface weighted. In EDX the emitted X-rays give a 1–2  $\mu\text{m}$  depth analysis. In XPS the detected photoelectrons can only escape from a 1–10 nm (70–110 Å) thin surface layer of the sample. Further, EDX as an X-ray spectroscopy needs standards for peak identification and quantification due to stronger matrix effects. For XPS the ratio of the elements is best determined at the same orbital level. Otherwise, if determined from different orbital levels their relative amounts have to be determined with empirical relative sensitive factors (RSF) which increases the error.<sup>43</sup>

According to the AAS measurements, the intended 10 : 1, 8 : 1 and 6 : 1 Cu : Ru ratio were indeed incorporated into the samples within the margin of error. The close to theoretical Cu : Ru ratios found in the samples is explained by a similar reactivity, that is reaction rate of the used metal salts with  $\text{H}_3\text{BTC}$  to form the metal-carboxylate linkages and paddle-wheel units. The lower incorporation ratio of the 8 : 1 Cu : Ru sample can be rationalized by the smaller size of the  $\text{Ru}^{3+}$  ions causing strain in the framework and making it less favorable for Ru atoms to be integrated. This was supported by the AAS results (Table 1) as well as previous literature pertaining to mixed-metal MOFs. SEM-EDX shows a homogeneous distribution of Cu and Ru inside the samples (Fig. 2).

The sample names are based on the experimentally found incorporated molar ratios from the AAS measurements. An attempted synthesis with a 3 : 1 Cu : Ru ratio resulted in an amorphous product (Fig. S10†).

The structure of the synthesized compounds was confirmed through powder X-ray diffraction (PXRD). The diffractograms of the  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC samples in Fig. 3 match with the diffractogram of mechanochemically synthesized HKUST-1 and its simulation. The slightly higher noise in the diffractograms of the  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC samples indicates smaller crystallite sizes and/or coordination defects (see below). The PXRDs give no indication of residual (crystalline) metal salts or ligand remaining from the starting materials in the products (Fig. S11†). The





Fig. 1 Schematic representation of the synthesis of the mixed-metal  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC MOFs.

lower intensity of the  $\{002\}$  reflection at  $6.7^\circ$ , can be explained (i) from the flat sample holder and the Bragg–Brentano geometry for the measurement. At low angle this geometry broadens the X-ray beam spot on the sample such that only a fraction of the diffracted radiation reaches the detector giving lower than expected intensities for reflection below  $\sim 7^\circ$ . (ii) The  $(002) = (020) = (200)$  lattice planes pass through and stems from the Cu atoms (Fig. S1d†). It is conceivable that the incorporation of Ru will slightly distort the lattice such that the metal atoms will lie above and below this lattice plane. (iii) The encapsulation of nano guests in the pores of HKUST-1 may decrease the intensity of the low angle peak as was seen for the  $(110)$  peak of ZIF-8 at  $2\theta = 7.3^\circ$  with gradually higher loading of  $\text{C}_{60}@\text{ZIF-8}$ .<sup>44</sup> Schlichte *et al.* also observed a lowered intensity of the first reflex depending on the variations in the degree of hydration of HKUST-1.<sup>30</sup> Additionally, Kathuria *et al.* found that the reduced intensity or even missing first reflex in the PXRD pattern is in relation to the loss of the fcc crystal structure of HKUST-1.<sup>45</sup> Through our CH elemental analysis (Table S2†) we know that solvent molecules are in our MOF samples and it would be possible that mechanochemically synthesized MOFs with the incorporation of Ru into the structure could slightly distort the lattice as indicated above in (ii).

Thermogravimetric analysis (TGA) of the as-synthesized samples shows an initial mass loss before  $100^\circ\text{C}$  that can be attributed to the loss of (coordinated) solvent from the pores of the structure. For the TGA the samples had not been activated before.

Table 1 AAS, SEM-EDX and XPS results of the molar Cu : Ru metal ratios

Sample	Theor. from synthesis	AAS <sup>a</sup>	SEM-EDX <sup>b</sup>	XPS <sup>b,c</sup>
$\text{Cu}_{10}\text{Ru}$ -BTC	10 : 1	10 : 1	11 : 1	6 : 1
$\text{Cu}_7\text{Ru}$ -BTC	8 : 1	7 : 1	8 : 1	4 : 1
$\text{Cu}_6\text{Ru}$ -BTC	6 : 1	6 : 1	7 : 1	3 : 1

<sup>a</sup> Atomic absorption spectroscopy (AAS): Weighted samples were dissolved in aqua regia. The solution was filtered carefully and diluted with ultrapure water to a volume of 25 mL for the AAS. For the determination of the Ru content 1 mL of a  $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  solution ( $c = 10 \text{ g L}^{-1}$  in 10% HCl) was added to 9 mL of the analysis solution. To determine the Cu content the analyses solutions (without addition of  $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  solution) were further diluted with ultrapure water (1 : 50) for the AAS measurements. The experimental concentration values are given in Table S3. <sup>b</sup> Surface-weighted spectroscopies, see text. <sup>c</sup> Based on Cu 2p and Ru 3p orbitals together with relative sensitive factors (RSF) because of the different orbitals.<sup>43</sup>

A second mass loss step occurs around  $300^\circ\text{C}$ , which agrees with literature values (see Fig. S12† and accompanying text for details).<sup>34</sup>

The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra (Fig. S13†) of the as-synthesized mixed-metal MOFs align well with the mechanochemically synthesized HKUST-1 and with the literature spectra of HKUST-1 from solvothermal synthesis.<sup>32</sup> The broad band from  $3600 \text{ cm}^{-1}$  to  $3000 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to O–H vibrations from coordinated water or methanol solvent in the structure, coming from the crystal water of the reactants or the methanol for LAG. There was no sample activation for FT-IR.

Using  $\text{N}_2$ -adsorption and desorption isotherms (Fig. 4a) at 77 K the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) and the porosity of the synthesized MOFs were determined. The isotherms are a composite of IUPAC type I and probably type II with an H3 or H4 hysteresis loop (there is no characteristic plateau as for type IV).<sup>46</sup> The pronounced uptake at low relative pressure stems from the filling of the micropores. The type II branch is given by non- or macroporous adsorbents and derives here from the texture effect of the physisorption in the meso- and macroporous voids of the aggregated crystallites which are obtained in the mechanochemical procedure (*cf.* Fig. 2). The larger HKUST-1 crystals from solvothermal synthesis give the expected type I isotherm.<sup>29</sup> H3 loops are given by aggregates and

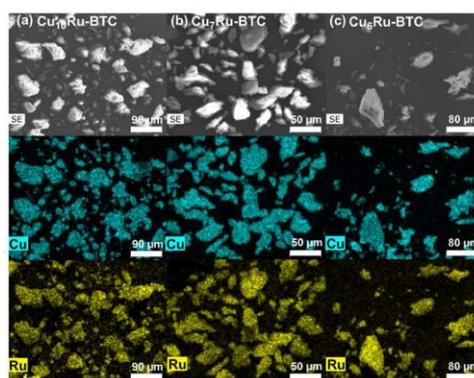


Fig. 2 SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Cu (second row) and Ru (third row) for (a)  $\text{Cu}_{10}\text{Ru}$ -BTC, (b)  $\text{Cu}_7\text{Ru}$ -BTC and (c)  $\text{Cu}_6\text{Ru}$ -BTC. Further SEM images and the SEM-EDX spectra are displayed in Fig. S2 to S6†.



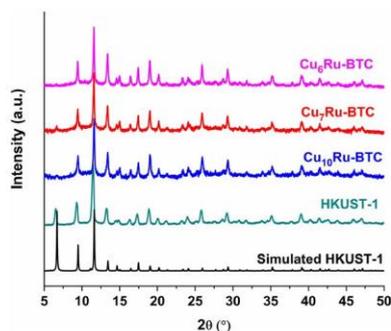
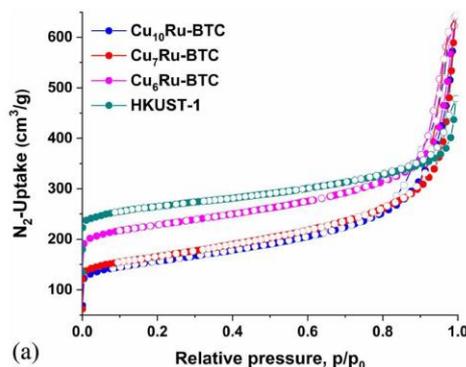


Fig. 3 PXRD patterns of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , mechanochemically synthesized HKUST-1 and simulated HKUST-1 (CCDC no. 112954).

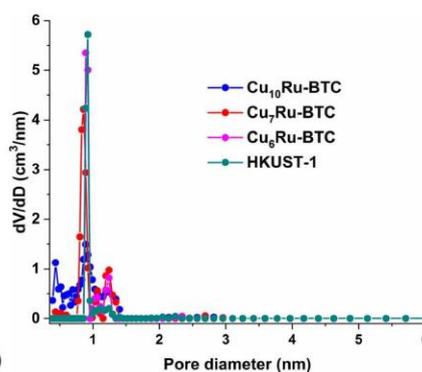
also if the macropores are not completely filled with the pore condensate.<sup>46</sup> The mechanochemically synthesized HKUST-1 exhibited a BET surface area of  $1027 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , which falls within the range of previously solvothermal and mechanochemically synthesized HKUST-1 ( $S_{\text{BET}} = 630\text{--}1720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>47–50</sup> The mixed-metal analogues all exhibited surface areas lower than that of HKUST-1. The values were  $603 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $611 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , and  $859 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$  and  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$  respectively. The trend of a decreasing  $S_{\text{BET}}$  with integration of Ru into the HKUST-1 structure was rationalized by Gotthardt *et al.*<sup>32</sup> to arise from coordination defects also because of the size difference between Ru(m) and Cu(n). The total pore volumes based on the adsorption were found to be  $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $0.55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (at  $p/p_0 = 0.90$ ) for  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ , and  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$  respectively. The total pore volume of mechanochemically synthesized HKUST-1 was determined to  $0.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . The main pore size distribution maxima below  $1 \text{ nm}$  ( $10 \text{ \AA}$ ) (Fig. 4b) are in agreement with the pore window size of  $9 \text{ \AA}$  (Fig. S1†). The small maxima above  $2 \text{ nm}$  indicate some mesopore contribution. The coordination defects in the  $\text{Cu}_x\text{Ru-BTC}$  samples will also lead to smaller crystallites as was indicated through the noise of the diffractograms (Fig. 3).

Based on work from Gotthardt *et al.* we assume that Cu can be exchanged with Ru and there is a partial substitution of  $\text{Cu}^{2+}$  with  $\text{Ru}^{3+}$  ions resulting in mixed-metal paddle-wheel structures.<sup>32</sup> If Ru fragments would be only incorporated into the pores, the expectation would be that the BET surface area and pore volume of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$  with the highest Ru content should have been the lowest, which was not the case. Further, matrix-assisted laser-desorption/ionization time-of-flight-mass spectroscopy (MALDI-TOF-MS) revealed fragments containing  $\text{Cu}_x\text{Ru}$  isotope patterns ( $x = 1\text{--}3$ ) (Fig. S14 and S15†).

To determine the oxidation states of the metals XPS was carried out. High-resolution XPS spectra (HR-XPS spectra) of C, O, Cl, Cu and Ru were recorded (Fig. 5, S17 and S18†). HR-XPS spectra of the Cu 3p region (Fig. S17†) and closer analysis of the Cu 3p<sub>3/2</sub> orbital (Fig. S18a†) confirm the sole presence of Cu in oxidation state +2 ( $\text{Cu}^{2+}$  species) in all samples.<sup>51</sup> The spectral region for C 1s and Ru 3d<sub>3/2</sub> and Ru 3d<sub>5/2</sub> overlap and



(a)



(b)

Fig. 4 (a)  $\text{N}_2$ -sorption isotherms at 77 K (adsorption filled circles; desorption empty circles) and (b) NLDFT-derived pore size distributions of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  and mechanochemically synthesized HKUST-1 (model cylindrical pores at metal oxide).

deconvoluted spectra of C 1s and Ru 3d (Fig. 5a) show peaks at 288.1, 285.6 and 284.3 eV for HKUST-1, which were assigned to the linker BTC.<sup>52</sup> For the  $\text{Cu}_x\text{Ru-BTC}$  mixed-metal samples an additional peak at  $\sim 286.8 \text{ eV}$  for Ru 3d<sub>3/2</sub> is added to the fit and a (shoulder) peak at around 282.5 eV can be attributed to  $\text{Ru}^{3+}$  3d<sub>5/2</sub> with the C 1s peaks all shifted to slightly higher binding energies.<sup>52,53</sup> The HR-XPS spectra of Ru 3p orbital states in the binding energy region from 460 to 490 eV further support the incorporation of Ru solely in the oxidation state +3 ( $\text{Ru}^{3+}$ ) into the structure (Fig. 5b). The peaks at 486.3 and 464.1 eV correspond to  $\text{Ru}^{3+}$  3p<sub>1/2</sub> and  $\text{Ru}^{3+}$  3p<sub>3/2</sub> species.<sup>52,53</sup> Peaks for Ru(II) would be expected at 281.7–280.2 eV for 3d<sub>5/2</sub>, 285.5 eV for 3d<sub>3/2</sub> and 462.5–461.2 eV for 3p<sub>3/2</sub>.<sup>52,54</sup>

## Electrochemical data

To test the effectiveness of the samples catalyzing the oxygen evolution reaction, OER, multiple experiments were performed. Nickel foam (NF) was used as a support material for the working electrode. A NF sheet was accurately cut into  $1 \times 1 \text{ cm}$  pieces.



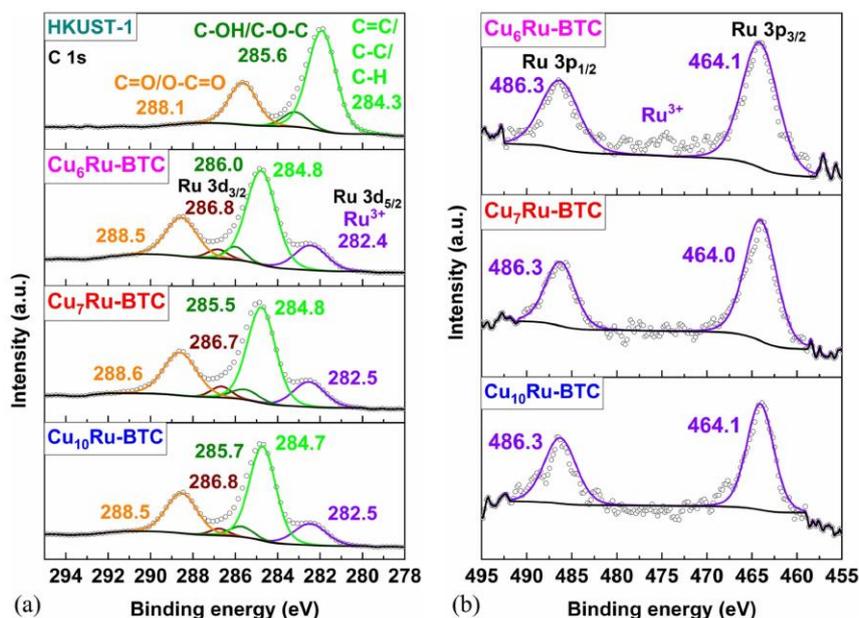


Fig. 5 HR-XPS spectra of (a) C 1s and Ru 3d and (b) Ru 3p for Cu<sub>10</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>6</sub>Ru-BTC and mechanochemically synthesized HKUST-1.

The NF pieces were used without any pretreatment as a substrate for the sample-containing ink. In the following it is implied that the Cu<sub>x</sub>Ru-BTC MOFs are precursor materials to the catalytic species which form in the alkaline medium where many MOFs are of low stability.<sup>39,55</sup> The decomposition of MOFs in an alkaline aqueous medium usually leads to metal oxides/hydroxides.<sup>56–58</sup> MOFs are seen as good precursor materials to these active metal oxide/hydroxide electrocatalyst to achieve a defined mixed-metal composition with a uniform distribution of the metals on the nano-level.<sup>39,57–59</sup>

The overpotential ( $\eta$ ) was derived from the linear sweep voltammetry (LSV) plots in Fig. 6a, which showed the Cu<sub>10</sub>Ru-BTC sample performed best, *i.e.*, had the lowest overpotential before the stability test. The stability of the electrocatalysts was also tested by both 1000 cyclic voltammetry cycles (CVs) and 12 h of chronopotentiometry (Fig. S19†). Following 1000 CVs the Cu<sub>10</sub>Ru-BTC sample decreased slightly in current density, giving a slight increase in overpotential, while the Cu<sub>7</sub>Ru-BTC and Cu<sub>6</sub>Ru-BTC samples improved considerably in performance. This can be attributed to the samples still being activated during the stability test cycles. The small peak seen around 1.4 V vs. RHE for each sample can most likely be attributed to nickel oxidation ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ ) present from the NF. As mentioned previously a current density of 10 mA cm<sup>-2</sup> was the benchmark for determining the overpotential of the samples. This value corresponds to the current density of a 10% efficient solar-to-fuel conversion device under sun

illumination.<sup>57</sup> A comparison of the overpotentials of each sample both before and after the stability test is as follows: Cu<sub>10</sub>Ru-BTC ( $\eta = 308 \text{ mV} \rightarrow 314 \text{ mV}$ ), Cu<sub>7</sub>Ru-BTC ( $\eta = 339 \text{ mV} \rightarrow 319 \text{ mV}$ ), Cu<sub>6</sub>Ru-BTC ( $\eta = 376 \text{ mV} \rightarrow 327 \text{ mV}$ ), and HKUST-1 ( $\eta = 432 \text{ mV} \rightarrow 325 \text{ mV}$ ) (Fig. 6b and Table S5†). Comparing these samples to RuO<sub>2</sub> revealed promising results. In our experiment the overpotentials of RuO<sub>2</sub> before and after the stability test ( $\eta = 344 \text{ mV} \rightarrow 312 \text{ mV}$ ) were in accordance with literature values<sup>60</sup> and the “after” values were highly comparable to those of the Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and Cu<sub>7</sub>Ru-BTC samples.

Fig. 6c displays the Tafel plots for the samples. The Tafel slope shows the applied voltage increase necessary to increase the current density by a factor of ten and also gives insight into the mechanism of the reaction by indicating the rate determining step according to eqn (1)–(4) ( $M = \text{active site}$ ).<sup>58</sup> The Tafel slope  $b$  is calculated using the Tafel equation ( $\eta = a + b \times \log(j)$ ).<sup>64</sup> The values for  $b$  were as follows: Cu<sub>10</sub>Ru-BTC 55 mV dec<sup>-1</sup>, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC 53 mV dec<sup>-1</sup>, Cu<sub>6</sub>Ru-BTC 63 mV dec<sup>-1</sup>, HKUST-1 54 mV dec<sup>-1</sup> and RuO<sub>2</sub> 47 mV dec<sup>-1</sup>. For the Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and the Cu<sub>7</sub>Ru-BTC sample the rate determining step with Tafel slopes of 55 mV dec<sup>-1</sup> and 53 mV dec<sup>-1</sup> is in between those of eqn (2) and (3) values. For the Cu<sub>6</sub>Ru-BTC sample ( $b = 63 \text{ mV dec}^{-1}$ ) the rate determining step is the metal hydroxide deprotonation (respectively hydroxide adsorption/water desorption) according to eqn (2). The value gathered for RuO<sub>2</sub> ( $b = 47 \text{ mV dec}^{-1}$ ) is slightly higher than the literature value ( $b =$



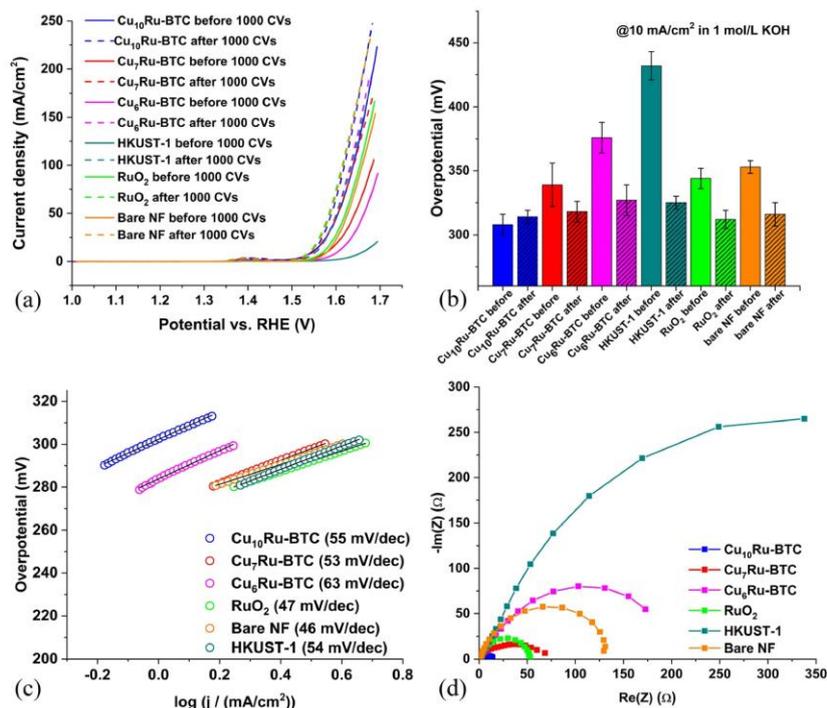
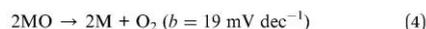
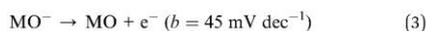
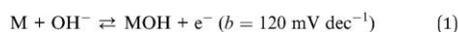


Fig. 6 (a) LSV curves before and after 1000 CVs of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , HKUST-1, bare NF, and  $\text{RuO}_2$ . (b) Overpotentials calculated from LSV curves in (a). (c) Tafel plots for  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , HKUST-1, bare NF, and  $\text{RuO}_2$ . (d) Nyquist plots gathered from EIS for  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , HKUST-1, bare NF and  $\text{RuO}_2$ .

40  $\text{mV dec}^{-1}$ ), which suggests that the rate determining step for the  $\text{RuO}_2$  catalyst the metal oxide oxidation given in eqn (3).<sup>62</sup>



Using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a value for the charge transfer resistance of the electrocatalyst can be found. Charge transfer resistance ( $R_{\text{CT}}$ ) is a metric that shows the resistance to transfer electrons during a redox reaction. This value is inversely proportional to the charge transfer rate, making it important for a good catalyst to have a low  $R_{\text{CT}}$ .<sup>63</sup> The values gathered for the mixed-metal samples varied drastically by the amount of Ru incorporated into the structure. The Nyquist plot (Fig. 6d) was gathered in the frequency range of 0.01 Hz to 10 kHz at an alternating current (AC) potential amplitude of 10 mV at 1.5 V (vs. RHE).

The plot was fitted to the simple Randle cell model to determine the  $R_{\text{CT}}$ .<sup>64</sup> The  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$  sample performed the worst from the mixed-metal samples with a  $R_{\text{CT}}$  of 204.5  $\Omega$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$  performed better with a  $R_{\text{CT}}$  of 56.1  $\Omega$ , and  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  performed much better with a  $R_{\text{CT}}$  of 13.6  $\Omega$ . The value for  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  was also found to be lower than the  $\text{RuO}_2$  sample with an  $R_{\text{CT}}$  of 52.8  $\Omega$ , which matches closely with literature values.<sup>65</sup>

Fig. 7a shows CV plots of  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  used for the determination of the electrochemical surface area (ECSA) and Fig. 7b displays the current vs. scan rate plot gathered from the CV plots in Fig. 7a. The ECSA of a catalyst can give insight into the OER and super capacitive performance of a given catalyst. A higher ECSA for a catalyst correlates with a higher number of redox-active sites making it more effective in the OER.<sup>66</sup> The ECSA was obtained using the double-layer capacitance method where the current of the sample in a non-faradaic range was collected at varying scan rates. The current at 1.10 V was then plotted against the scan rate and the slope of this graph resulted in the double layer capacitance ( $C_{\text{DL}}$ ).<sup>66</sup> The ECSA is calculated from eqn (5), with the specific capacitance ( $C_s$ ) being 40  $\mu\text{F cm}^{-2}$  in 1 mol  $\text{L}^{-1}$  KOH solution according to the literature.<sup>67</sup>



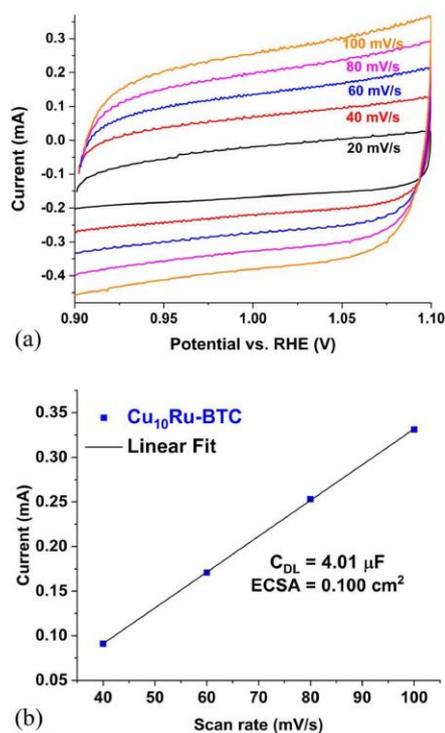


Fig. 7 (a) CV plots of Cu<sub>10</sub>Ru-BTC with different scan rates used for the calculation of the ECSA; (b) current vs. scan rate plot obtained from the CVs in (a) (C<sub>DL</sub> = double layer capacitance, ECSA = electrochemical surface area).

The mechanochemically synthesized samples recorded an ECSA of 0.091, 0.096, and 0.100 cm<sup>2</sup> for Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, and Cu<sub>10</sub>Ru-BTC, respectively (Table S6<sup>†</sup>). The Cu<sub>10</sub>Ru-BTC sample performed similarly to the RuO<sub>2</sub> sample which recorded an ECSA of 0.094 cm<sup>2</sup>.

$$\text{ECSA} = C_{\text{DL}}/C_s \quad (5)$$

The faradaic efficiency (FE) was calculated by the method of Galán-Mascarós *et al.*<sup>68</sup> (see Experimental section for details). Cu<sub>10</sub>Ru-BTC reached the highest FE with 70% from the tested samples, but the others are closely following with Cu<sub>7</sub>Ru-BTC FE = 68%, Cu<sub>6</sub>Ru-BTC FE = 66%, HKUST-1 FE = 64%, RuO<sub>2</sub> FE = 66% and bare NF FE = 61% (Table S7<sup>†</sup>).

In consideration of the obtained electrocatalytic results a positive, synergistic effect between copper and ruthenium can be seen. This synergistic effect between copper and ruthenium was also observed in materials used in other applications like Li-CO<sub>2</sub> batteries, low-temperature ammonia oxidation and

propylene epoxidation.<sup>69–71</sup> Petrucci *et al.*<sup>72</sup> has shown that incorporating copper in a ruthenium catalyst enhances the capacitive response of the materials, promotes electron transfer reversibility and exhibits an increased corrosion resistance.

From the tested samples the catalyst derived from Cu<sub>10</sub>Ru-BTC exhibits the highest activity for the OER, even though it has a lower amount of ruthenium than other samples. It was also shown from Zhang *et al.*<sup>73</sup> that a too heavy loading of RuO<sub>2</sub> would not result in an advantage in capacitance anymore, which leads us to believe that for our samples the best performing ratio of copper and ruthenium was achieved with Cu<sub>10</sub>Ru-BTC.

It is common for MOFs to act as sacrificial precursor catalysts in electrochemical reactions, in particular in an aqueous alkaline medium, with transformation of the MOF to a metal oxide/hydroxide in or on a carbon framework.<sup>39,56–58</sup> This not only gives an intimate metal alloying in the oxide/hydroxide but also introduces varying and tunable morphologies into the structure that allows for increased access to active sites in the catalyst material. Therefore, it is important to investigate the structure of the substance after being introduced to the chemical conditions during the electrochemical study. To achieve this, the MOF powder samples were soaked in 1 mol L<sup>-1</sup> KOH for 24 h and the product investigated by PXRD. As seen in Fig. 8 and S24<sup>†</sup>, in aqueous KOH HKUST-1 and the Cu<sub>x</sub>Ru-BTC samples deconstructed to form a sample which contained reflexes that align well with CuO simulated reflexes.

To assess the possible fate of the Ru component from the Cu<sub>x</sub>Ru-BTC samples, we soaked the educt RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O in the 1 mol L<sup>-1</sup> KOH electrolyte for 24 h to test how it will change similar to as we did with the mechanochemically synthesized Cu<sub>x</sub>Ru-BTC MOFs (in which the Ru content was too low for post-mortem PXRD detection). The comparison of the resulting diffractogram with the simulations for different RuO<sub>2</sub> polymorphs suggests the formation of tetragonal RuO<sub>2</sub> (Fig. S25<sup>†</sup>).

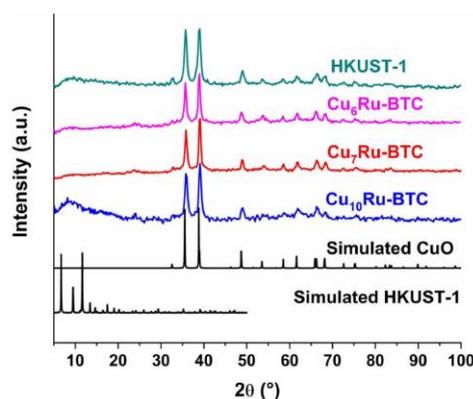


Fig. 8 PXRD patterns of mechanochemically synthesized HKUST-1, Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC, following 24 h in 1 mol L<sup>-1</sup> KOH solution, simulated CuO (COD: 15-26990) and simulated HKUST-1 (CCDC no. 112954).



In order to address the effect of the second metal at the nanoscale in the OER performance of bimetallic Cu<sub>x</sub>Ru-BTC, we also compared the activity for the electrocatalyst derived from a physical mixture of CuO and RuO<sub>2</sub>, which probably form from Cu<sub>x</sub>Ru-BTC in KOH. CuO : RuO<sub>2</sub> mixtures at molar ratios of 10 : 1, 8 : 1 and 6 : 1 were prepared from commercial CuO and the "RuO<sub>2</sub>" obtained from the respective KOH treatments and tested electrochemically. From the LSV curves (Fig. S21a†) and the resulting overpotentials at 10 mA cm<sup>-2</sup> and 50 mA cm<sup>-2</sup> before and after 1000 CVs (Fig. S21b and Table S8†) it can be seen that the physical mixtures of the oxides performed worse than the electrocatalysts resulting from the mechanochemically synthesized MOFs. The magnitude of activation, indicated by the difference in the overpotential of the samples, was less than in the case of the MOFs. The Tafel slopes of the physical oxide mixtures were also higher (Fig. S21c and Table S8†) and the charge transfer resistance was much higher for the physical oxide mixtures (Fig. S21d and Table S8†), than the Cu<sub>x</sub>Ru-BTC MOF derived materials (Table S5†) which indicates a reduced activity in comparison to the MOF samples. In case of the performed chronopotentiometry (Fig. S22†) all physically-mixed metal oxide samples showed an increasing potential over the measurement time of 12 h, suggesting that the physical mixtures are not as stable as the resulting products from the mechanochemically synthesized samples. The arising ECSAs were also lower for the physical mixtures than in the MOF samples (Fig. S23, Tables S8 and S5†).

Our study and comparison demonstrate that a bimetallic MOF improves the electrocatalytic performance of the derived catalyst by giving an intimate and uniform mixture of the involved metals at the nanoscale. One thing to note here again is that the 10 : 1 CuO : RuO<sub>2</sub> physical mixture seems to be the sample with the highest activity, similar to what we observed for the MOF-derived samples. Following the electrochemical results, we recorded the faradaic efficiency (FE) for the 10 : 1 CuO to RuO<sub>2</sub> mixture (FE<sub>with correction</sub> = 50%, FE<sub>without correction</sub> = 66%). The FE was even however even lower than for bare nickel foam, which prompted us to not further determine the FE for the other mixtures.

## Experimental

### Synthesis of HKUST-1

The synthesis of HKUST-1 used copper acetate, [Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O] (1.62 g, 8.11 mmol) and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H<sub>3</sub>BTC) (0.86 g, 4.09 mmol). The reactants were placed into two 25 mL ball mill vessels with two 10 mm ZnO balls each. Then, 400 μL of methanol was added to each of the vessels, and the contents were thoroughly mixed through shaking the closed vessels by hand until the fluid was worked in (Fig. S26b†). This was done to prevent clumping during the ball milling. The vessels were then mounted in the ball mill and allowed to run for 60 min at a frequency of 30 Hz. The by-product acetic acid was identified by its smell. The product was allowed to dry in air before washing with methanol (30 mL) and dried again in air. A yield of 1.66 g (67%) was achieved. For the CH analysis and estimation of the solvent content see Table S2†.

### Synthesis of Cu<sub>10</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC and Cu<sub>6</sub>Ru-BTC

The preparation of the mixed metal MOFs was identical to that of HKUST-1, but with a 10 : 1, 8 : 1 or 6 : 1 molar ratio of Cu : Ru. Therefore, 1.180 g, 1.155 g or 1.114 g [Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O] (5.92 mmol, 5.79 mmol or 5.58 mmol) and 0.133 g, 0.163 g or 0.209 g RuCl<sub>3</sub> × 3H<sub>2</sub>O (0.59 mmol, 0.72 mmol or 0.93 mmol) were mixed. The mixture reacted under identical conditions resulting in dark blue powders and the smell of acetic acid. Once again, the powders were allowed to dry in air, then washed with methanol (30 mL) and dried again in air. Yield Cu<sub>10</sub>Ru-BTC: 1.43 g (66%); yield Cu<sub>7</sub>Ru-BTC: 1.39 g (64%); yield Cu<sub>6</sub>Ru-BTC: 1.29 g (59%). For the CH analysis and estimation of the solvent content see Table S2†.

## Instrumentation

The mechanochemical syntheses were performed using a Retsch MM400 mixer mill (Fig. S26†). We used 25 mL stainless-steel vessels (Fig. 1 and S17b†) because they were the only available option which we had for the larger amounts we put into the synthesis. We did not detect any chromium residue and only small amounts of iron residue by SEM-EDX (Fig. S2†) and TEM-EDX (Fig. S7–S9†).

PXRDs were gathered using a Bruker D2 Phaser powder diffractometer with a power of 300 W and acceleration voltage of 30 kV at 10 mA using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The diffractograms were collected on a low background flat silicon sample holder and analyzed using the Match 3.11 software. The measurement range for the samples was from 5 to 50° 2 $\theta$  with a scan speed of 2 s per step and 0.057° (2 $\theta$ ) step size.

FT-IR spectra were recorded on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer in KBr from 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>.

N<sub>2</sub>-sorption measurements were performed with a micro200B automatic volumetric gas sorption analyzer from 3P at 77 K. The sorption isotherms were evaluated with the PAS\_3P\_10.06.06 software. Prior to the measurements the materials were activated under vacuum (<10<sup>-3</sup> kPa) at 120 °C for 5 h. BET surface areas were determined from the N<sub>2</sub>-adsorption isotherms and the pore size distributions were derived by non-local density functional theory (NLDFT) calculations based on N<sub>2</sub> at 77 K with the model "cylindrical pores at metal oxide".

TGA was gathered on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus device equipped with an aluminum crucible. A heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> under a N<sub>2</sub> atmosphere was used.

CH elemental analyses were collected with a Vario Micro Cube from Elementar Analysentechnik.

AAS was conducted with a PinAAcle 900T from PerkinElmer. Exactly weighted samples (~7 mg) were dissolved in 4 mL of aqua regia in a microwave-assisted digestion and then diluted with ultrapure water to a volume of 25 mL. For the determination of the Ru content 1 mL of a LaCl<sub>3</sub> × 7H<sub>2</sub>O solution ( $c = 10 \text{ g L}^{-1}$  in 10% HCl) was added to 9 mL of the analysis solution. To determine the Cu content the analyses solutions (without addition of LaCl<sub>3</sub> × 7H<sub>2</sub>O solution) were further diluted with ultrapure water (1 : 50) for the AAS measurements.



SEM images were obtained with a JEOL JSM-6510 LV QSEM advanced electron microscope with a LaB<sub>6</sub> cathode at 20 kV. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector and the Bruker ESPRIT software for EDX analysis. The Al and Au found in the EDX spectra can be attributed to the Al sample holder and the sputtering of the sample with gold before the investigation.

Transmission electron microscopy (TEM) images of the MOF samples before the electrochemical tests were recorded on a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage equipped with a Gatan UltraScan 1000P detector. TEM samples were prepared by drop-casting the dispersed (in ethanol) material on 200 μm carbon-coated gold grids.<sup>74</sup>

XPS was done with a ULVAC-PHI VersaProbe II microfocus spectrometer with an Al-Kα X-ray source (1486.8 eV). As reference for the binding energy scale the Cu 2p<sub>3/2</sub> signal at 932.4 eV of a Cu standard was used, since the commonly used C 1s signal and the Ru 3d signal overlap. Only for the HKUST-1 sample the C 1s signal at 284.4 eV was used as reference for the binding energy scale. The spectra were evaluated using the Casa XPS software, version 2.3.19PR1.0.

Matrix-assisted laser-desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectra were measured on a Bruker UltrafleXtreme with Dithranol (DIT) as the matrix.

The electrochemical measurements were performed with a SP-50e Potentiostat from BioLogic Science Instruments and having a three-electrode setup. The reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE) from Gaskatel (Kassel, Germany), the counter electrode was a Pt plate, and the working electrode was ink-coated nickel foam (NF). A NF sheet was accurately cut into 1 × 1 cm pieces. The NF pieces were used without any pretreatment. The activity of the samples was tested by drop casting the MOF sample onto the NF *via* a prepared ink. The ink consisted of 2.5 mg of MOF sample, 0.5 mL of EtOH and 20 μL of Nafion (5 wt%) and was sonicated for 30 min. 0.1 mL of the ink was drop-casted onto the NF to give a catalyst loading of 0.5 mg cm<sup>-2</sup>. The RuO<sub>2</sub> electrode as a benchmark was prepared using the same method. The OER measurements were conducted in 1 mol L<sup>-1</sup> KOH electrolyte that was purged with N<sub>2</sub> for 10 min. The samples were activated by cycling the working electrode between 1.0 V and 1.7 V *vs.* RHE at a scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>. The cycling stability was measured by comparing the LSV curves after the activation protocol of 1000 cycles. The potential applied to the ohmic resistance was automatically corrected by the SP-50e Potentiostat. The voltage range for all LSV measurements was from 1.0 V to 1.7 V *vs.* RHE with a scan rate of 2 mV s<sup>-1</sup>. EIS data was gathered in a frequency range of 0.01 Hz to 10 kHz at a potential of 1.5 V *vs.* RHE. ECSA was measured by collecting the CV plots of each sample at varying scan rates of 20 mV s<sup>-1</sup>, 40 mV s<sup>-1</sup>, 60 mV s<sup>-1</sup>, 80 mV s<sup>-1</sup>, and 100 mV s<sup>-1</sup>. At least three measurements were done for each sample to determine the overpotentials, Tafel slopes, R<sub>CT</sub> and ECSA in order to reduce the experimental contingency error and the averaged results were displayed in the figures and tables.

Chronopotentiometry was conducted following the above electrochemical measurements. The current density was held at 10 mA cm<sup>-2</sup> for 12 h. The FE was calculated according to the

method of Galán-Mascarós *et al.*,<sup>68</sup> with the exception of using a constant current of 50 mA cm<sup>-2</sup> instead of 10 mA cm<sup>-2</sup>. An Ocean Optics NeoFOX sensor system coupled with a FOSPOR probe was used to monitor the O<sub>2</sub> level in the electrochemical cell. A two-point calibration was used for the FOSPOR probe with N<sub>2</sub> atmosphere (0% O<sub>2</sub>) as one calibration point and ambient air (21% O<sub>2</sub>) as the other calibration point. Initially dissolved O<sub>2</sub> in the electrolyte was removed by continuous purging with N<sub>2</sub> gas for at least 1 h before beginning the chronopotentiometry measurement. Eqn (6) was used to calculate the molar amount of O<sub>2</sub> evolved during the chronopotentiometric measurement, which presumes the applicability of the ideal gas law for the analyzed gas mixture at atmospheric pressure:

$$n_{\text{O}_2, \text{exp}} = (\% \text{O}_{2, \text{det}} \times P_{\text{total}} \times V_{\text{gas}} / R \times T) / 100 \quad (6)$$

where, % O<sub>2, det</sub> is the detected percentage of oxygen in the developed gaseous mixture determined by the FOSPOR probe (corrected by the detected percentage of oxygen from a measurement without any applied current to consider the oxygen leakage from ambient air); P<sub>total</sub> is the pressure of the gas mixture (1 atm); V<sub>gas</sub> (L) is the developed gas volume at atmospheric pressure; R is the universal gas constant (0.082 atm × L K<sup>-1</sup> × mol); and T is the absolute temperature (293 K).

The theoretically generated faradaic oxygen is determined by eqn (7):

$$n_{\text{O}_2, \text{far}} = Q / n_e \times F \quad (7)$$

where, Q (measured in Coulomb, C) represents the total electric charge transferred within the system; n<sub>e</sub> denotes the needed molar amount of electrons to produce one mol of O<sub>2</sub> (equals to 4), and F is the Faraday constant (96 485 C mol<sup>-1</sup>). The FE (expressed in percentage) is obtained through the subsequent eqn (8):

$$\text{FE} = 100 \times n_{\text{O}_2, \text{exp}} / n_{\text{O}_2, \text{far}} \quad (8)$$

## Conclusions

To summarize, Ru-containing analogues of HKUST-1 were synthesized using a mechanochemical approach and tested for their activity in the OER in comparison to RuO<sub>2</sub>. Through the mechanochemical method a fast gram-scale synthesis of the mixed-metal MOFs in just one-hour synthesis time could be achieved. The catalyst derived from Cu<sub>10</sub>Ru-BTC had an overpotential of η = 314 mV as well as a low charge-transfer resistance, R<sub>CT</sub> of 13.6 Ω which outperforms the RuO<sub>2</sub> reference sample, which had an overpotential of η = 312 mV after the stability test as well as a R<sub>CT</sub> of 52.8 Ω. The Tafel slope of the Cu<sub>10</sub>Ru-BTC sample did not perform as well, achieving a value of 55 mV dec<sup>-1</sup> (RuO<sub>2</sub> b = 47 mV dec<sup>-1</sup>) indicating a lower performance at higher current densities. Incorporation of Ru into the HKUST-1 structure through mechanochemical methods proved to lead to an effective precursor to the actual



Cu/Ru-oxide/hydroxide electrocatalyst that can be produced in bulk with reduced precious metal usage. As smaller amounts of Ru proved to be better for the derived electrocatalyst properties we will continue to investigate the incorporation of even lower Ru quantities into HKUST-1. Further research into the mechanochemical synthesis of OER electrocatalysts offers a promising alternative to low scale solvothermal batch chemistry.

## Author contributions

Conceptualization, C. J. and L. S.; methodology, L. S.; validation, L. S. and Q. S.; formal analysis, L. S. and Q. S.; investigation, L. S., Q. S., A. V., T. S. and T. H. Y. B., resources, C. J.; data curation, L. S.; writing—original draft, L. S. and Q. S.; writing—review & editing, C. J.; visualization, L. S.; supervision, C. J.; project administration, C. J.; funding acquisition, C. J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Note added after first publication

This article replaces the version published on 14 May 2024, which contained an error in Figure 6.

## Acknowledgements

We thank Ms. Birgit Tommes for IR and Ms. Annette Ricken for the AAS measurements, Mr Lukas Eisenhuth and Mr Jonas Fabrizi for the TEM images as well as the Center for Molecular and Structural Analytics at Heinrich Heine University (CeMSA@HHU) for recording the mass spectrometric data. The research was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Priority Program SPP 1928/2 COORNETs (grant Ja466/43-1).

## References

- S. Corona, *Innovative Solutions in the Rooftop Photovoltaic Field: Techno-Economical Feasibility and Scenarios Simulation*, Master thesis, Politecnico di Torino, 2023.
- X. Qian, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, **2044**, 012042, DOI: [10.1088/1742-6596/2044/1/012042](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2044/1/012042).
- K. van der Wiel, L. P. Stoop, B. R. H. van Zuijlen, R. Blackport, M. A. van den Broek and F. M. Seltens, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2019, **111**, 261–275, DOI: [10.1016/j.rser.2019.04.065](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.065).
- A. K. Sarker, A. K. Azad, M. G. Rasul and A. T. Doppalapudi, *Energies*, 2023, **16**, 1556, DOI: [10.3390/en16031556](https://doi.org/10.3390/en16031556).
- M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R. D. Braatz, M. Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn and H. Schäfer, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 4583–4762, DOI: [10.1039/d0cs01079k](https://doi.org/10.1039/d0cs01079k).
- X. Wang, H. Zhong, S. Xi, W. S. V. Lee and J. Xue, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, 2107956, DOI: [10.1002/adma.202107956](https://doi.org/10.1002/adma.202107956).
- S. Abdpour, L. Rademacher, M. N. A. Fetzer, T. H. Y. Beglau and C. Janiak, *Solids*, 2023, **4**, 181–200, DOI: [10.3390/solids4030012](https://doi.org/10.3390/solids4030012).
- K. P. J. Gustafson, A. Shatskiy, O. Verho, M. D. Kärkäs, B. Schlusshass, C.-W. Tai, B. Åkermark, J.-E. Bäckvall and E. V. Johnston, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 293–299, DOI: [10.1039/c6cy02121b](https://doi.org/10.1039/c6cy02121b).
- M. N. Iqbal, A. F. Abdel-Magied, H. N. Abdelhamid, P. Olsén, A. Shatskiy, X. Zou, B. Åkermark, M. D. Kärkäs and E. V. Johnston, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 9651–9656, DOI: [10.1021/acssuschemeng.7b02845](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02845).
- A. Mills, P. A. Duckmanton and J. Reglinski, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2397–2398, DOI: [10.1039/b925784e](https://doi.org/10.1039/b925784e).
- R. Jaryal, R. Kumar and S. Khullar, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **464**, 214542, DOI: [10.1016/j.ccr.2022.214542](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214542).
- K. Meyer, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1923–1937, DOI: [10.1039/c5ee00161g](https://doi.org/10.1039/c5ee00161g).
- S. Navalón, A. Dhakshinamoorthy, M. Álvaro, B. Ferrer and H. García, *Chem. Rev.*, 2023, **123**, 445–490, DOI: [10.1021/acs.chemrev.2c00460](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00460).
- C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366–2388, DOI: [10.1039/c0nj00275e](https://doi.org/10.1039/c0nj00275e).
- R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscińska, M. Kalmutzki, U. Lächelt, E. Ploetz, C. S. Diercks and S. Wuttke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 23971–24001, DOI: [10.1002/anie.202106259](https://doi.org/10.1002/anie.202106259).
- D. Chen, J. Zhao, P. Zhang and S. Dai, *Polyhedron*, 2019, **162**, 59–64, DOI: [10.1016/j.poly.2019.01.024](https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024).
- T. Stolar and K. Užarević, *CrystEngComm*, 2020, **22**, 4511–4525, DOI: [10.1039/d0ce00091d](https://doi.org/10.1039/d0ce00091d).
- S. Główniak, B. Szczęśniak, J. Choma and M. Jaroniec, *Mater. Today*, 2021, **46**, 109–124, DOI: [10.1016/j.mattod.2021.01.008](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.008).
- T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3493–3510, DOI: [10.1039/c2cs15332g](https://doi.org/10.1039/c2cs15332g).
- N. Shan, F. Toda and W. Jones, *Chem. Commun.*, 2002, 2372–2373, DOI: [10.1039/b207369m](https://doi.org/10.1039/b207369m).
- T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi and W. Jones, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 418–426, DOI: [10.1039/b815174a](https://doi.org/10.1039/b815174a).
- T. Friščić, C. Mottillo and H. M. Titti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 1018–1029, DOI: [10.1002/anie.201906755](https://doi.org/10.1002/anie.201906755).
- T. Friščić, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 7599–7605, DOI: [10.1039/c0jm00872a](https://doi.org/10.1039/c0jm00872a).
- J. R. Mason, J. N. Weyrich and H. Yang, *Sustainability*, 2022, **14**, 9150, DOI: [10.3390/su14159150](https://doi.org/10.3390/su14159150).
- T. Stolar, L. Batzdorf, S. Lukin, D. Žilić, C. Mottillo, T. Friščić, F. Emmerling, I. Halasz and K. Užarević, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 6599–6608, DOI: [10.1021/acs.inorgchem.7b00707](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00707).
- C.-A. Tao and J.-F. Wang, *Crystals*, 2021, **11**, 15, DOI: [10.3390/cryst11010015](https://doi.org/10.3390/cryst11010015).
- T. Gao, H.-J. Tang, S.-Y. Zhang, J.-W. Cao, Y.-N. Wu, J. Chen, Y. Wang and K.-J. Chen, *J. Solid State Chem.*, 2021, **303**, 122547, DOI: [10.1016/j.jssc.2021.122547](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122547).



- 28 P. A. Julien, C. Mottillo and T. Friščić, *Green Chem.*, 2017, **19**, 2729–2747, DOI: [10.1039/c7gc01078h](https://doi.org/10.1039/c7gc01078h).
- 29 S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148–1150, DOI: [10.1126/SCIENCE.283.5405.1148](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.283.5405.1148).
- 30 K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 81–88, DOI: [10.1016/j.micromeso.2003.12.027](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.027).
- 31 P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde and S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.*, 2006, **8**, 293–296, DOI: [10.1002/adem.200500223](https://doi.org/10.1002/adem.200500223).
- 32 M. A. Gotthardt, R. Schoch, S. Wolf, M. Bauer and W. Kleist, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2052–2056, DOI: [10.1039/c4dt02491e](https://doi.org/10.1039/c4dt02491e).
- 33 F. Gul-E-Noor, B. Jee, M. Mendt, D. Himsl, A. Pöppel, M. Hartmann, J. Haase, H. Krautscheid and M. Bertmer, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 20866–20873, DOI: [10.1021/jp3054857](https://doi.org/10.1021/jp3054857).
- 34 M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann and F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216–5221, DOI: [10.1021/cm1012119](https://doi.org/10.1021/cm1012119).
- 35 H. Liu, L.-G. Gong, C.-X. Wang, C.-M. Wang, K. Yu and B.-B. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 13161–13169, DOI: [10.1039/d1ta01503f](https://doi.org/10.1039/d1ta01503f).
- 36 D. Liu, C. Wang, Z. Zhou, C. Ye, R. Yu, C. Wang and Y. Du, *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9**, 6158–6166, DOI: [10.1039/d2qf01764d](https://doi.org/10.1039/d2qf01764d).
- 37 T. Noor, L. Yaqoob and N. Iqbal, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 447–483, DOI: [10.1002/celec.202001441](https://doi.org/10.1002/celec.202001441).
- 38 X. Zhao, B. Pattengale, D. Fan, Z. Zou, Y. Zhao, J. Du, J. Huang and C. Xu, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 2520–2526, DOI: [10.1021/acscenergylett.8b01540](https://doi.org/10.1021/acscenergylett.8b01540).
- 39 S. Abdpour, M. N. A. Fetzer, R. Oestreich, T. H. Y. Beglau, I. Boldog and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2024, **53**, 4937–4951, DOI: [10.1039/d3dt03695b](https://doi.org/10.1039/d3dt03695b).
- 40 J. Xia, X. Liu, H. Zhou, L. Pu, J. Zhang, X. Li, F. Li, L. Long, S. Li and Y. He, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 7905–7913, DOI: [10.1039/d1cy01505b](https://doi.org/10.1039/d1cy01505b).
- 41 M. G. B. Drew, P. Higgins and G. M. McCann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1385–1387, DOI: [10.1039/C39870001385](https://doi.org/10.1039/C39870001385).
- 42 W. R. Heinz, D. Staude, D. Mayer, H. Bunzen and R. A. Fischer, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 5226–5235, DOI: [10.1039/d1dt00118c](https://doi.org/10.1039/d1dt00118c).
- 43 A. G. Shard, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 2020, **38**, 041201, DOI: [10.1116/1.5141395](https://doi.org/10.1116/1.5141395).
- 44 V. Martinez, B. Karadeniz, N. Biliškov, I. Lončarić, S. Muratović, D. Žilić, S. M. Avdoshenko, M. Roslova, A. A. Popov and K. Užarević, *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 10628–10640, DOI: [10.1021/acs.chemmater.0c03796](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03796).
- 45 A. Kathuria, M. G. Abiad and R. Auras, *Polym. Int.*, 2013, **62**, 1144–1151, DOI: [10.1002/pi.4478](https://doi.org/10.1002/pi.4478).
- 46 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069, DOI: [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).
- 47 Y. Chen, X. Mu, E. Lester and T. Wu, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2018, **28**, 584–589, DOI: [10.1016/j.pnsc.2018.08.002](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.08.002).
- 48 W. W. Lestari, M. Adreane, C. Purnawan, H. Fansuri, N. Widiastuti and S. B. Rahardjo, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2016, **107**, 012030, DOI: [10.1088/1757-899X/107/1/012030](https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012030).
- 49 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969, DOI: [10.1021/cr200304e](https://doi.org/10.1021/cr200304e).
- 50 K.-S. Lin, A. K. Adhikari, C.-N. Ku, C.-L. Chiang and H. Kuo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 13865–13871, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.04.105](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.105).
- 51 M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.*, 2017, **49**, 1325–1334, DOI: [10.1002/sia.6239](https://doi.org/10.1002/sia.6239).
- 52 P. Guo, H. Cheng, X. Zeng, L. Tao, B. Peng, S. Zhang, R. A. Fischer and M. Muhler, *ChemPlusChem*, 2022, **87**, e202200303, DOI: [10.1002/cplu.202200303](https://doi.org/10.1002/cplu.202200303).
- 53 *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2000, DOI: [10.18434/T4T88K](https://doi.org/10.18434/T4T88K), (retrieved [27.12.2023]).
- 54 D. J. Morgan, *Surf. Interface Anal.*, 2015, **47**, 1072–1079, DOI: [10.1002/sia.5852](https://doi.org/10.1002/sia.5852).
- 55 J. Huo, Y. Wang, L. Yan, Y. Xue, S. Li, M. Hu, Y. Jiang and Q.-G. Zhai, *Nanoscale*, 2020, **12**, 14514–14523, DOI: [10.1039/d0nr02697b](https://doi.org/10.1039/d0nr02697b).
- 56 S. Öztürk, G.-h. Moon, A. Spieß, E. Budiyo, S. Roitsch, H. Tüysüz and C. Janiak, *ChemPlusChem*, 2021, **86**, 1106–1115, DOI: [10.1002/cplu.202100278](https://doi.org/10.1002/cplu.202100278).
- 57 L. Sondermann, W. Jiang, M. Shviro, A. Spieß, D. Woschko, L. Rademacher and C. Janiak, *Molecules*, 2022, **27**, 1241, DOI: [10.3390/molecules27041241](https://doi.org/10.3390/molecules27041241).
- 58 T. H. Y. Beglau, L. Rademacher, R. Oestreich and C. Janiak, *Molecules*, 2023, **28**, 4464, DOI: [10.3390/molecules28114464](https://doi.org/10.3390/molecules28114464).
- 59 L. Yang, G. Zhu, H. Wen, X. Guan, X. Sun, H. Feng, W. Tian, D. Zheng, X. Cheng and Y. Yao, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 8771–8776, DOI: [10.1039/c9ta00819e](https://doi.org/10.1039/c9ta00819e).
- 60 T. Qiu, Z. Liang, W. Guo, S. Gao, C. Qu, H. Tabassum, H. Zhang, B. Zhu, R. Zou and Y. Shao-Horn, *Nano Energy*, 2019, **58**, 1–10, DOI: [10.1016/j.nanoen.2018.12.085](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.085).
- 61 T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza and K. Takanabe, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 13801, DOI: [10.1038/srep13801](https://doi.org/10.1038/srep13801).
- 62 R. L. Doyle, I. J. Godwin, M. P. Brandon and M. E. G. Lyons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13737–13783, DOI: [10.1039/c3cp51213d](https://doi.org/10.1039/c3cp51213d).
- 63 Y. P. Sánchez, A. Santos and P. R. Bueno, *J. Phys. Chem. C*, 2022, **126**, 3151–3162, DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c07801](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07801).
- 64 S. Anantharaj and S. Noda, *ChemElectroChem*, 2020, **7**, 2297–2308, DOI: [10.1002/celec.202000515](https://doi.org/10.1002/celec.202000515).
- 65 C. Zhou, X. Chen, S. Liu, Y. Han, H. Meng, Q. Jiang, S. Zhao, F. Wei, J. Sun, T. Tan and R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 2694–2704, DOI: [10.1021/jacs.1c11675](https://doi.org/10.1021/jacs.1c11675).
- 66 A. Roy, A. Ray, S. Saha, M. Ghosh, T. Das, M. Nandi, G. Lal and S. Das, *Int. J. Energy Res.*, 2021, **45**, 16908–16921, DOI: [10.1002/er.6885](https://doi.org/10.1002/er.6885).
- 67 P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser and W. Jaegermann, *Z. Phys. Chem.*, 2020, **234**, 979–994, DOI: [10.1515/zpch-2019-1514](https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514).
- 68 J. Yu, S. Giancola, B. Khezri, D. Nieto-Castro, J. Redondo, F. Schiller, S. Barja, M. C. Spadaro, J. Arbiol, F. A. Garcés-Pineda and J. R. Galán-Mascarós, *EES Catal.*, 2023, **1**, 765–773, DOI: [10.1039/d3ey00101f](https://doi.org/10.1039/d3ey00101f).



- 69 Z. Zhang, C. Yang, S. Wu, A. Wang, L. Zhao, D. Zhai, B. Ren, K. Cao and Z. Zhou, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1802805, DOI: [10.1002/aenm.201802805](https://doi.org/10.1002/aenm.201802805).
- 70 D. Chakraborty, C. Danvad Damsgaard, H. Silva, C. Conradsen, J. Lind Olsen, H. W. P. Carvalho, B. Mutz, T. Bligaard, M. J. Hoffmann, J.-D. Grunwaldt, F. Studt and I. Chorkendorff, *Angew. Chem.*, 2017, **129**, 8837–8841, DOI: [10.1002/anie.201703468](https://doi.org/10.1002/anie.201703468).
- 71 W. Long, Q. Zhai, J. He, Q. Zhang, W. Deng and Y. Wang, *ChemPlusChem*, 2012, **77**, 27–30, DOI: [10.1002/cplu.201100050](https://doi.org/10.1002/cplu.201100050).
- 72 E. Petrucci, F. Porcelli, M. Orsini, S. De Santis and G. Sotgiu, *Metals*, 2022, **12**, 316, DOI: [10.3390/met12020316](https://doi.org/10.3390/met12020316).
- 73 C. Zhang, Y. Xie, M. Zhao, A. E. Pentecost, Z. Ling, J. Wang, D. Long, L. Ling and W. Qiao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 9751–9759, DOI: [10.1021/am502173x](https://doi.org/10.1021/am502173x).
- 74 M. Luysberg, M. Heggen and K. Tillmann, *J. Large-Scale Res. Facil.*, 2016, **2**, A77, DOI: [10.17815/jlsrf-2-138](https://doi.org/10.17815/jlsrf-2-138).

Open Access Article. Published on 14 May 2024. Downloaded on 11/10/2025 8:31:31 AM.  
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



### Electronic Supplementary Information (ESI)

#### **Mechanochemical synthesis and application of mixed-metal copper-ruthenium HKUST-1 metal-organic frameworks in the electrocatalytic oxygen evolution reaction**

Linda Sondermann,<sup>a</sup> Quentin Smith,<sup>a,b</sup> Till Strothmann,<sup>a</sup> Annette Vollrath,<sup>a</sup> Thi Hai Yen Beglau,<sup>a</sup> and Christoph Janiak <sup>\*a</sup>

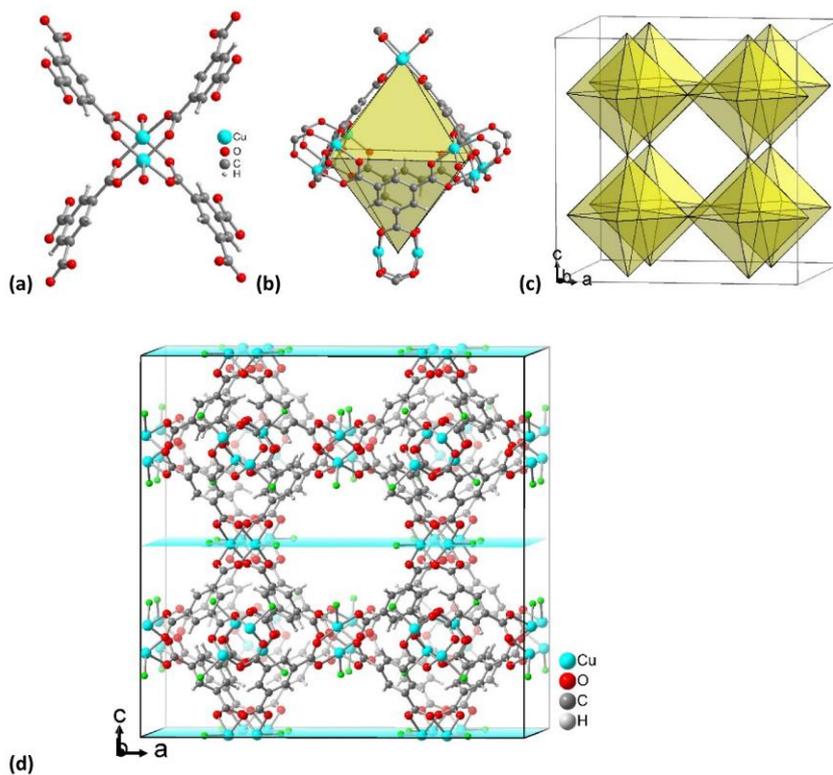
<sup>a</sup>. Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

<sup>b</sup>. Department of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061, USA

\* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.)

Email addresses: linda.sondermann@hhu.de, qsmith1713@vt.edu, till.strothmann@hhu.de, annette.vollrath@hhu.de, beglau@hhu.de

**Brief HKUST-1 structure description**



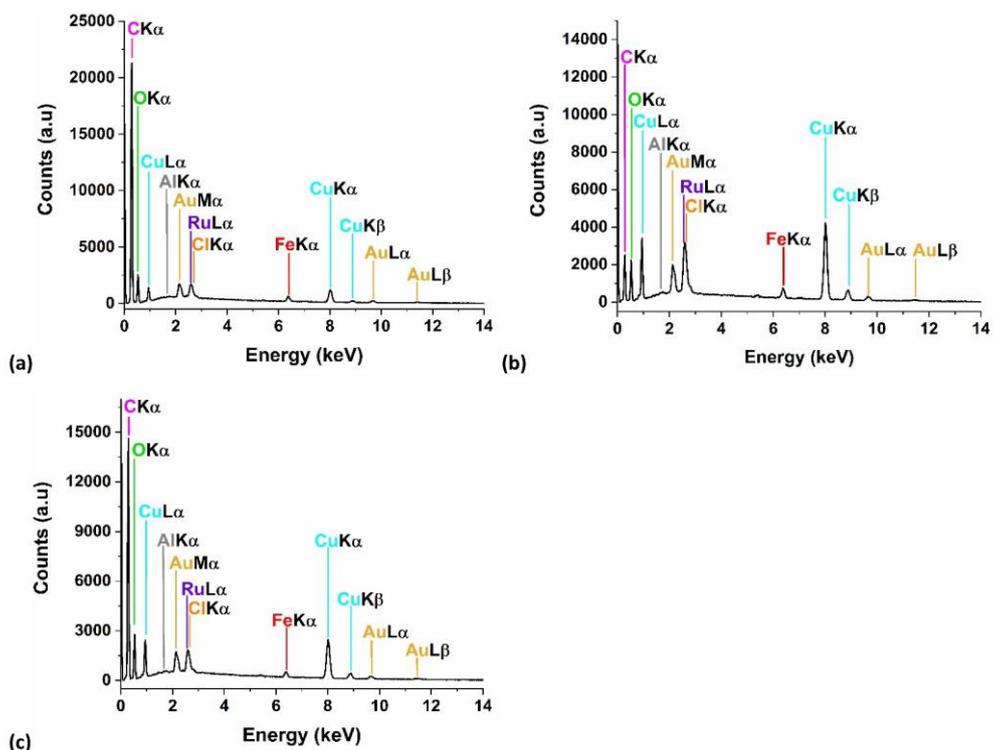
**Fig. S1** (a)  $\{\text{Cu}_2(\text{btc})_4\}$  "paddle-wheel" unit in Cu-BTC (HKUST-1).

(b) The  $\{\text{Cu}_2\}$  dumbbells sit at the corners of an octahedron. Four btc ligands span opposite four of the eight faces of the octahedron, forming octahedral side (A) cavities (5 Å) which are connected to the main channels by triangular windows (3.5 Å).

(c) These octahedra form a porous cubic 3D network via vertex linkage. Inside eight octahedra are larger cuboctahedral pores (11 Å, B and C cages depending on the position of the labile axial ligand), which are surrounded by eight octahedral faces and 12 paddle-wheel subunits. These cuboctahedral pores are connected through square-shaped windows (9 Å) giving channels along the *a*, *b*, and *c* axis. The specific surface area reaches ~1300-1500 m<sup>2</sup>/g.

(d) The unit cell packing in HKUST-1 with the (002) lattice planes shown in cyan. In the cubic crystal system, the lattice planes (002) = (020) = (200) are equivalent to by the symmetry of the lattice. The possible aqua ligands on Cu are depicted in green for differentiation to the carboxylate O atoms.

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) from scanning electron microscopy (SEM)



**Fig. S2** SEM-EDX spectra of (a)  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ , (b)  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$  and (c)  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ . The Al and Au signals in the EDX spectra can be attributed to the Al sample holder and the sputtering of the sample with gold before the measurement.

Scanning electron microscopy (SEM)

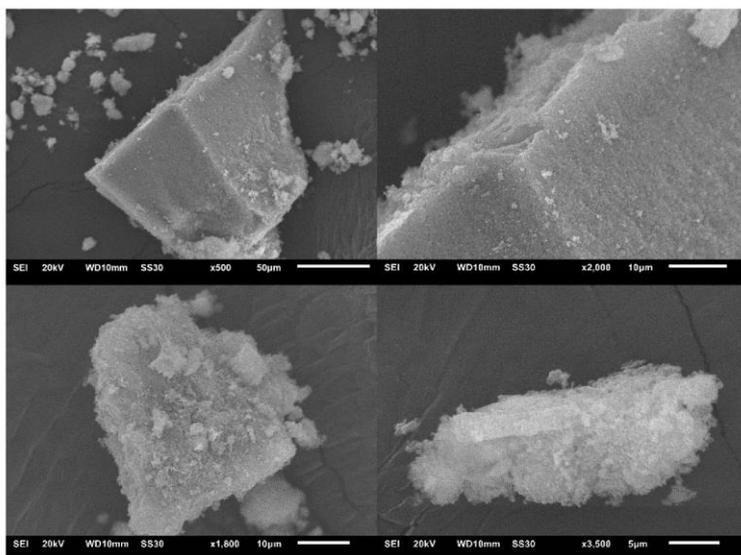


Fig. S3 Mechanochemically synthesized HKUST-1 SEM images.

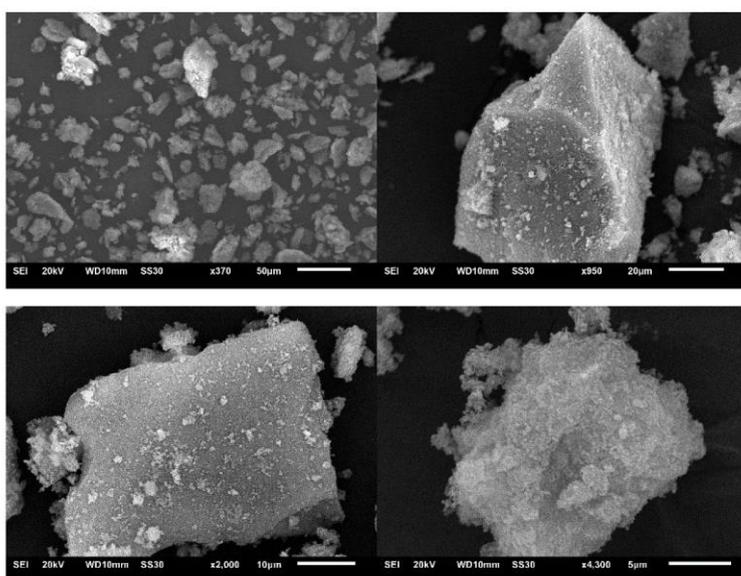


Fig. S4 Cu<sub>6</sub>Ru-BTC SEM images.

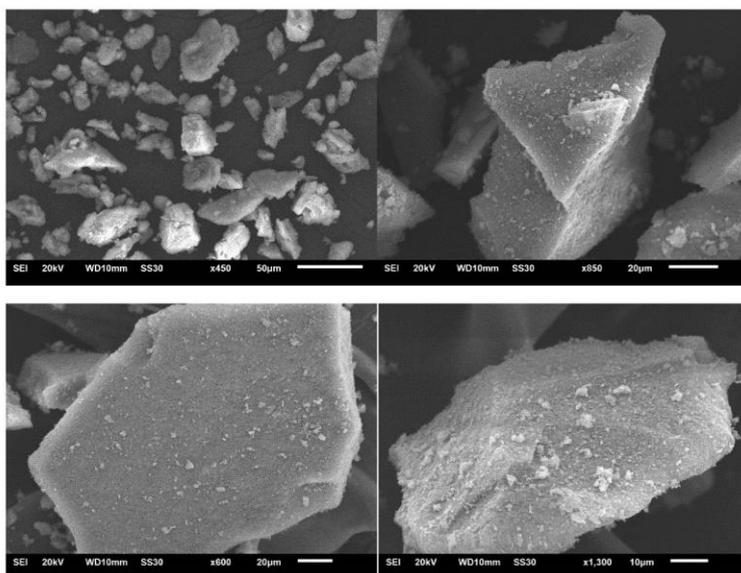


Fig. S5  $\text{Cu}_7\text{Ru}$  SEM images.

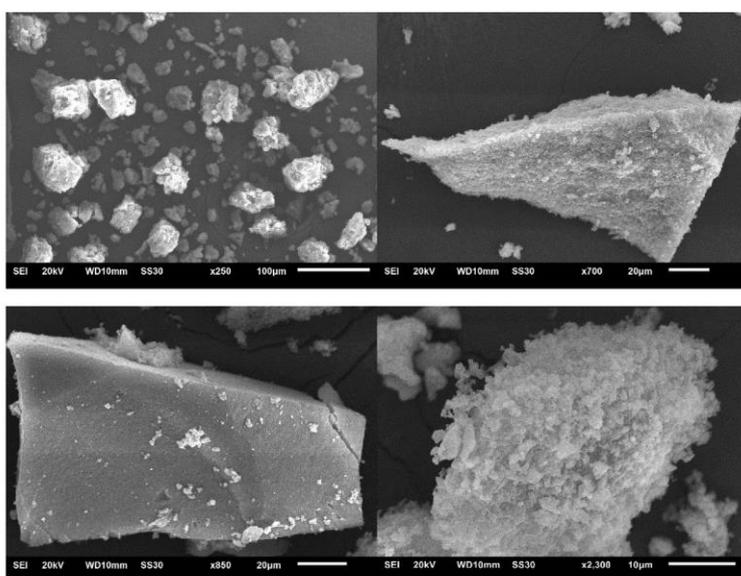


Fig. S6  $\text{Cu}_{10}\text{Ru}$  SEM images.

Transmission electron microscopy (TEM) images with EDX

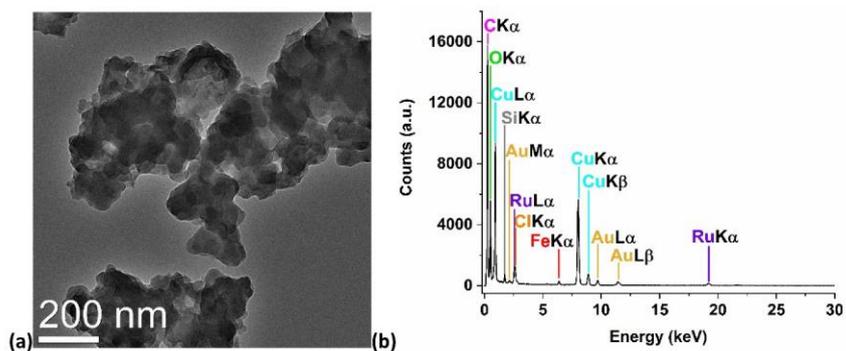


Fig. S7 (a) Transmission electron microscopy (TEM) image of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ , (b) TEM-EDX of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ .

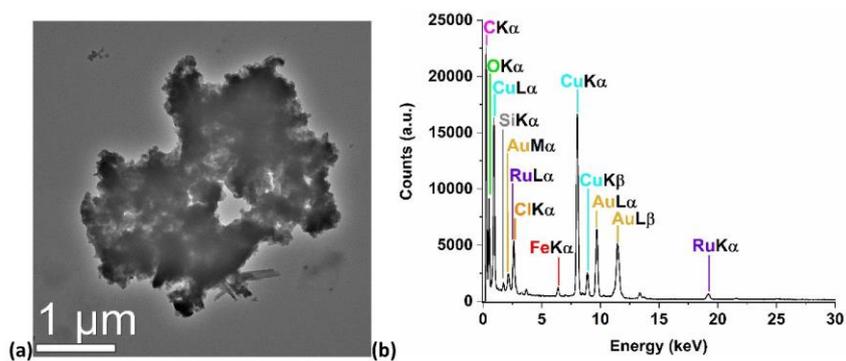


Fig. S8 (a) TEM image of  $\text{Cu}_8\text{Ru-BTC}$ , (b) TEM-EDX of  $\text{Cu}_8\text{Ru-BTC}$ .

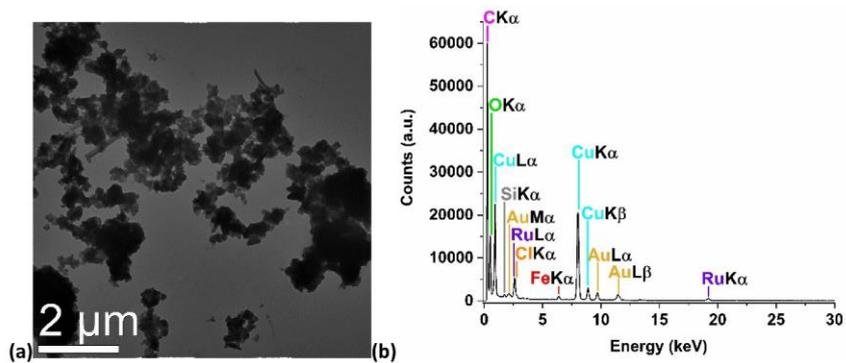


Fig. S9 (a) TEM image of  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , (b) TEM-EDX of  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ .

Powder X-ray diffraction (PXRD)

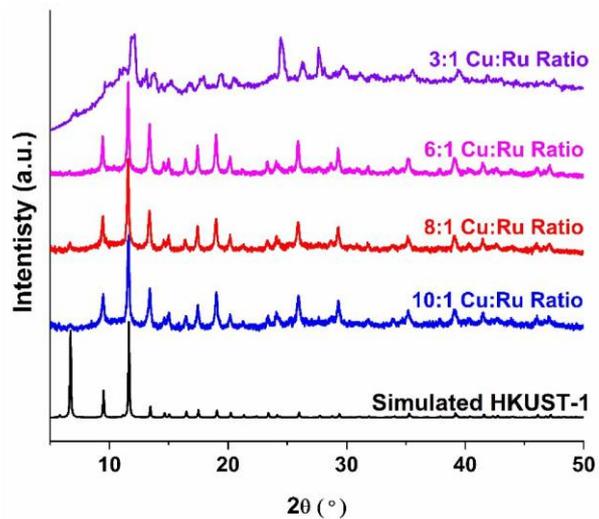


Fig. S10 PXRD patterns of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$  (6:1 Cu:Ru),  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$  (8:1 Cu:Ru),  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  (10:1 Cu:Ru), simulated HKUST-1 (CCDC no. 112954) and the attempted 3:1 Cu:Ru sample.

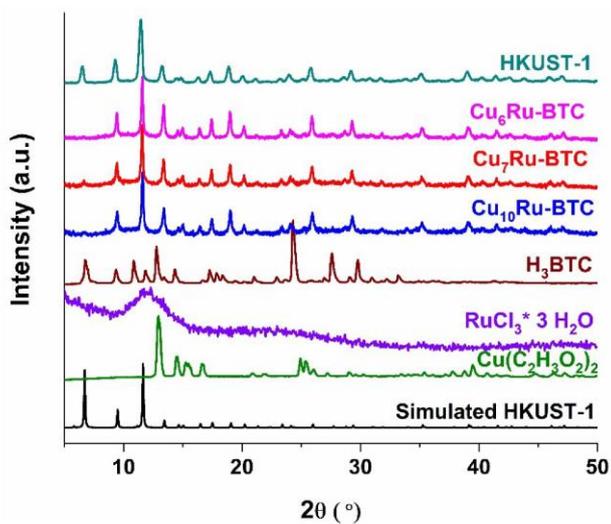
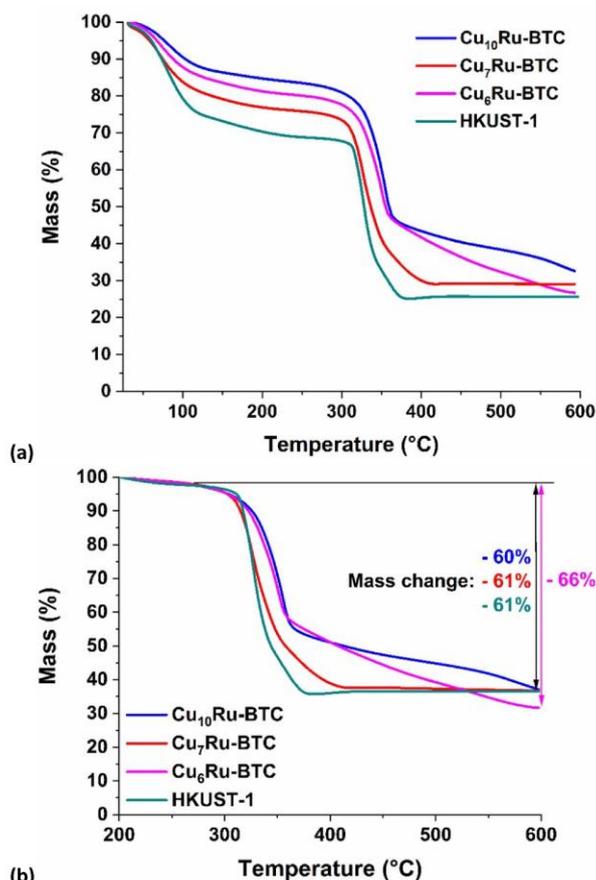


Fig. S11 PXRD patterns of  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , mechanochemically synthesized HKUST-1, simulated HKUST-1 (CCDC no. 112954) and their educts.

Thermogravimetric analysis (TGA)



**Fig. S12** (a) TGA data of Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and mechanochemically synthesized HKUST-1. For the TGA, the samples were used as-synthesized and had not been activated. (b) Rescaled TGA data of (a) by setting the value at 200 °C to 100%. A heating rate of 10 K/min under a N<sub>2</sub> atmosphere was used.

The residual mass of the TGA was slightly higher than the theoretical mass for Cu metal of 31.5 wt% and slightly higher for Cu<sub>x</sub>Ru, which is probably due to the formation of CuO in a mixture with Cu and Cu<sub>2</sub>O (respectively Ru/RuO<sub>x</sub>), from the Cu(Ru)-O bonds in the framework, which was also seen by Chen *et al.* even while measuring under high purity nitrogen atmosphere.<sup>1</sup> For simplicity we have only calculated with the formation of CuO. The expected theoretical residual mass of CuO for HKUST-1 would be 39.5 wt%. To correlate the mass loss of the linker to the residual metal oxide mass, the TGA is replotted by starting after the solvent loss at 200 °C with 100%. The values for the linker to the metal oxide mass loss are collected in Table S1. When the mass loss of the linker between ~280-600 °C is related to the residual mass (set as CuO), molar linker:metal ratios in the range of 1.8:3.2 to 2.0:2.7 are

obtained. The theoretical molar BTC:Cu ratio in HKUST-1 is 2:3, corresponding to 60.5 wt% BTC and 39.5 wt% CuO.

**Table S1** TGA values for the linker mass loss and residual mass and the resulting linker (BTC) to metal (Cu) molar ratio.<sup>a</sup>

	BTC (wt%)	CuO (residual wt%)	molar linker to metal ratio
<b>Cu<sub>10</sub>Ru-BTC</b>	60.1	39.9	1.83:3.17
<b>Cu<sub>7</sub>Ru-BTC</b>	60.7	39.3	1.85:3.12
<b>Cu<sub>6</sub>Ru-BTC</b>	65.7	34.3	2.00:2.72
<b>HKUST-1</b>	60.8	39.2	1.85:3.11
<b>[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] calculated</b>	60.5	39.5	2:3

<sup>a</sup> For the Cu<sub>n</sub>Ru-BTC samples, the values for HKUST-1 are used for comparison and the residual wt% was taken as CuO only. No individual % calculations to estimate the BTC loss and residual Cu/Ru-oxide content was done for simplicity. Also the probably formation of a mixture of Cu(Ru), Cu<sub>2</sub>O and CuO (Ru-oxides) is not taken into account.

### Elemental analysis

We analyzed the samples via CH elemental analysis and the results can be found in Table S2 below. As an example, the found values for HKUST-1 ([Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]) were 30.43% C and 3.34% H. This matches the mass% of C and H for, e.g., [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O 10 MeOH with 30.42% C and 3.29% H, which approximates the content of solvent molecules in this sample (Table S2<sup>†</sup>). Further, from the mass loss in the TGA up to 200 °C, the solvent content in the samples lies between 10-30 wt% which correlates with the approximations from CH analysis (Table S2<sup>†</sup>).

**Table S2** CH elemental analysis of the MOF samples.<sup>a</sup>

	exp. values		calculated to estimate solvent content <sup>b</sup>			wt% solvent from TGA (cf. Fig. S12a)
	C (%)	H (%)	[Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ]·xsolvent (wt% solvent)	C (%)	H (%)	
<b>Cu<sub>10</sub>Ru-BTC</b>	29.14	3.62	[Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] · 8 H <sub>2</sub> O 0.5 MeOH (21)	29.04	2.97	9 (100 °C) 15 (200°C)
<b>Cu<sub>7</sub>Ru-BTC</b>	31.54	3.04	[Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] · 5.5 H <sub>2</sub> O 1.5 MeOH (20)	31.14	2.49	16 (100 °C) 23 (200°C)
<b>Cu<sub>6</sub>Ru-BTC</b>	32.37	3.13	[Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] · 5 H <sub>2</sub> O 3 MeOH (24)	31.88	2.43	12 (100 °C) 18 (200°C)
<b>HKUST-1</b>	30.43	3.34	[Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] · 8 H <sub>2</sub> O 5 MeOH (33)	30.38	3.00	21 (100 °C) 30 (200°C)
<b>[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] calculated</b>	35.74	1.00				

<sup>a</sup> Methanol (MeOH) was used in the mechanochemical synthesis and water (H<sub>2</sub>O) can be due to crystal water from the educts, which were used in the mechanochemical synthesis, and adsorbed as moisture from the air. <sup>b</sup> In the % calculations to estimate the solvent content the Ru content or the exchange of 14 mol% (in Cu<sub>6</sub>Ru) to 9 mol% (in Cu<sub>10</sub>Ru) with the higher mass or Ru (101.07 g/mol) vs. Cu (63.55 g/mol) was neglected for simplicity.

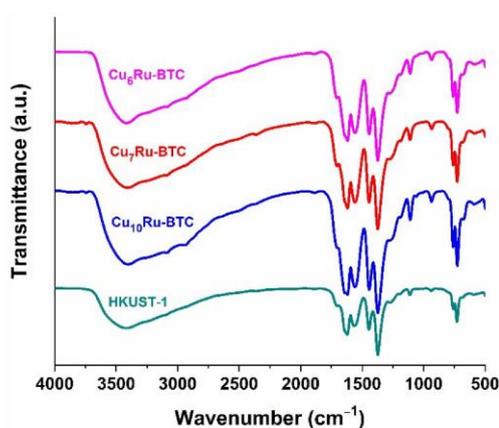
S9

**Table S3** Cu and Ru analysis from AAS.

	Measured Cu (mg/L)	Calculated Cu (mg/L) <sup>a</sup>	Cu (mol/L)	Measured Ru (mg/L)	Calculated Ru (mg/L) <sup>b</sup>	Ru (mol/L)
<b>Cu<sub>10</sub>Ru-BTC</b>	0.800	40.00	$6.30 \times 10^{-4}$	5.601	6.220	$6.20 \times 10^{-5}$
<b>Cu<sub>7</sub>Ru-BTC</b>	0.767	38.35	$6.04 \times 10^{-4}$	7.467	8.300	$8.22 \times 10^{-5}$
<b>Cu<sub>6</sub>Ru-BTC</b>	0.729	36.45	$5.74 \times 10^{-4}$	8.162	9.070	$8.98 \times 10^{-6}$

<sup>a</sup> In sample solution before 1:50 (v:v) dilution for the measurement; the Cu calibration curve was straight line going through the point of origin (0; 0). <sup>b</sup> In sample solution before 9:1 (v:v) dilution for the measurement of Ru, the dilution was brought about by the addition of 1 mL of a LaCl<sub>3</sub> × 7 H<sub>2</sub>O solution (c = 10 g/L in 10% HCl) added to 9 mL of the analysis solution; the Ru calibration curve was going through the point of origin (0; 0).

### Infrared spectroscopy (IR)



**Fig. S13** FT-IR spectra for Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and mechanochemically synthesized HKUST-1.

### Porosity related parameters derived from N<sub>2</sub>-sorption measurements

**Table S4** Porosity related parameters for all samples derived from N<sub>2</sub>-sorption measurements.

	BET surface area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Main pore width maximum <sup>c</sup> (nm)
			NLDFT
<b>Cu<sub>10</sub>Ru-BTC</b>	603	0.46	0.89
<b>Cu<sub>7</sub>Ru-BTC</b>	611	0.47	0.86
<b>Cu<sub>6</sub>Ru-BTC</b>	866	0.55	0.89
<b>HKUST-1</b>	1027	0.54	0.92

<sup>a</sup> From N<sub>2</sub>-sorption measurements at 77 K (Figure 4a), calculated BET area based on the adsorption points between p/p<sub>0</sub> = 0.01–0.1. <sup>b</sup> Determined based on the adsorption at p/p<sub>0</sub> = 0.9. <sup>c</sup> Calculated by non-local density functional theory (NLDFT) with the model “cylindrical pores at metal oxide”.

Matrix-assisted laser-desorption/ionization time-of-flight-mass spectrometry (MALDI-TOF-MS)

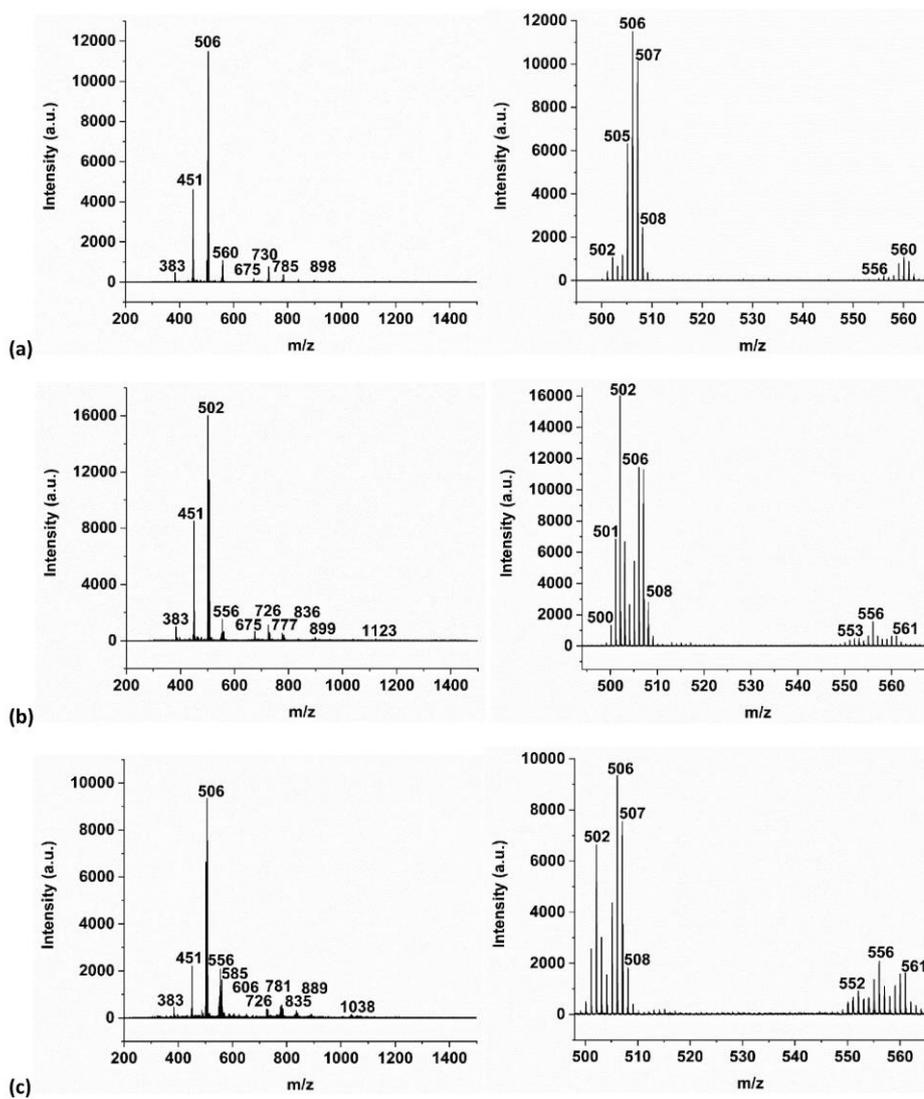


Fig. S14 MALDI-TOF-MS of (a)  $\text{Cu}_6\text{Ru-BTC}$ , (b)  $\text{Cu}_7\text{Ru-BTC}$  and (c)  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ .

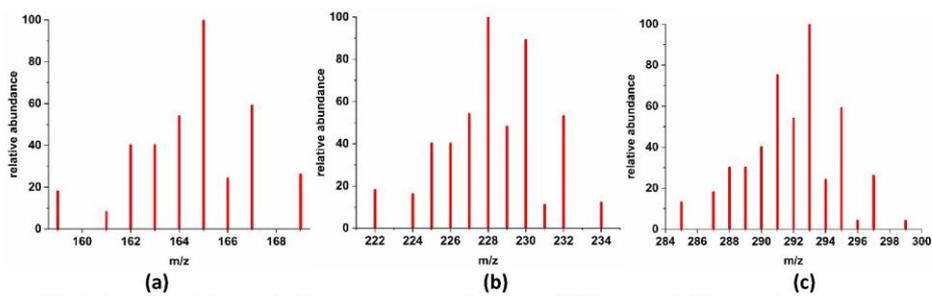


Fig. S15 Calculation of theoretical isotope pattern of (a) CuRu, (b) Cu<sub>2</sub>Ru and (c) Cu<sub>3</sub>Ru.<sup>2</sup>

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

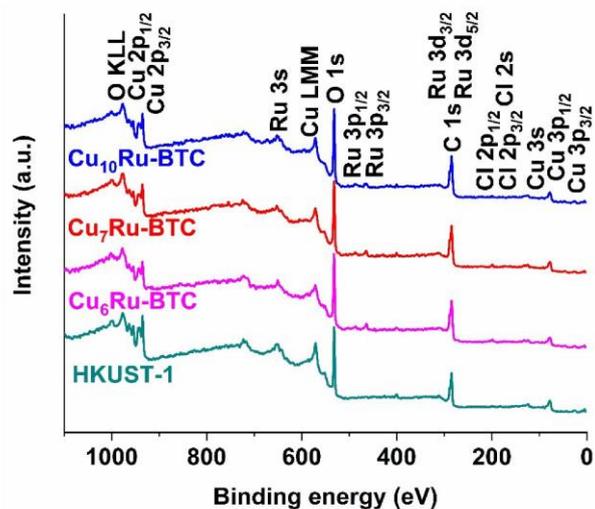


Fig. S16 XPS survey scans for Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and mechanochemically synthesized HKUST-1.

High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)

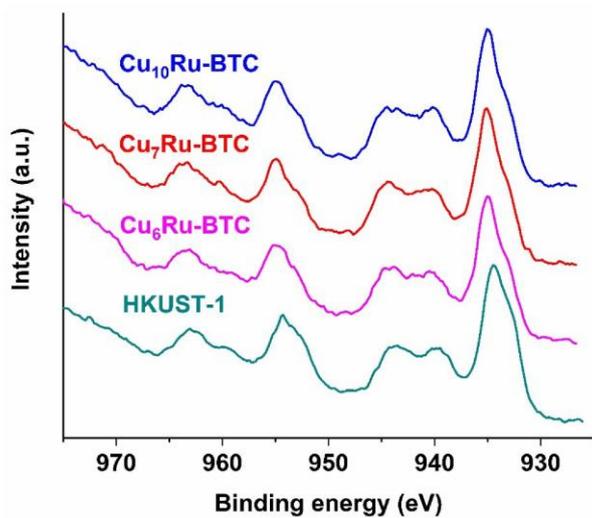
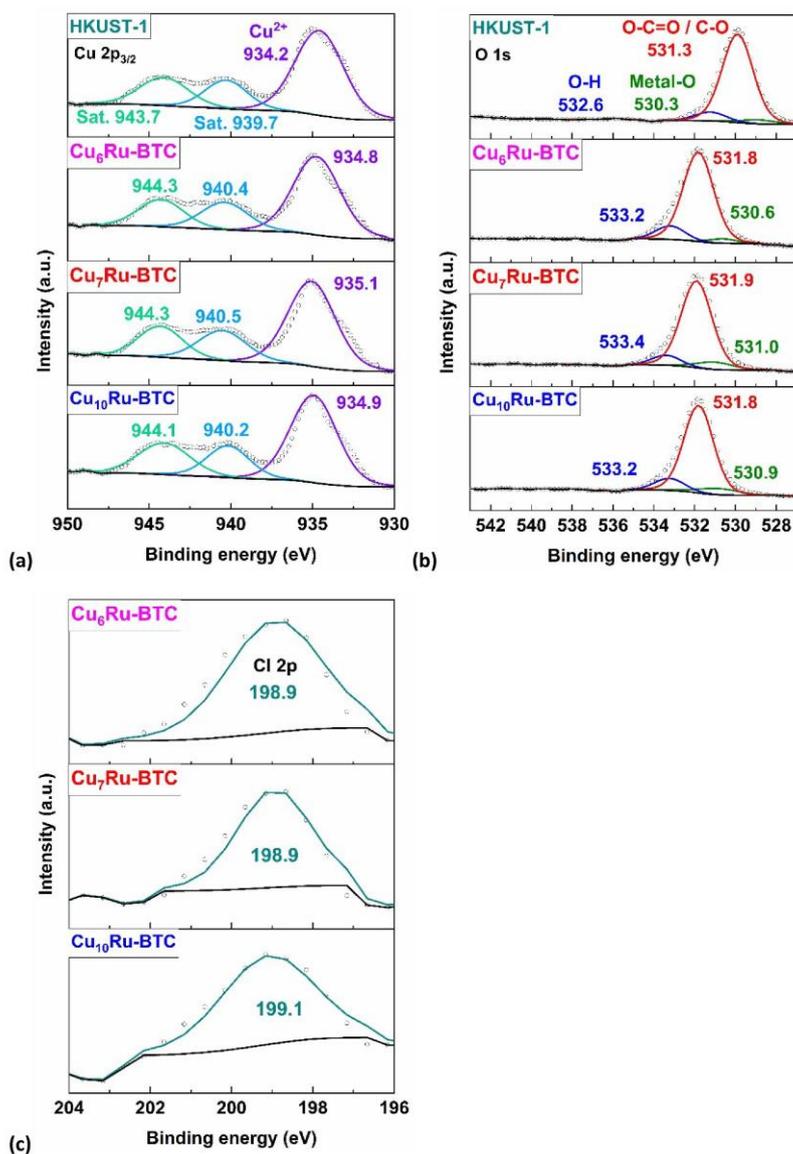


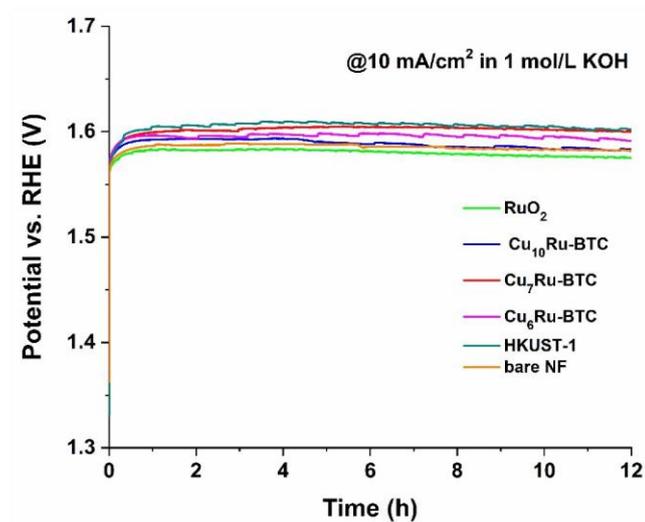
Fig. S17 HR-XPS spectra for the full measurement range of Cu for Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and mechanochemically synthesized HKUST-1.



**Fig. S18** HR-XPS spectra of (a) Cu 2p<sub>3/2</sub>, (b) O 1s and (c) Cl 2p for Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC and mechanochemically synthesized HKUST-1.

## Electrochemical Data

### Chronopotentiometry



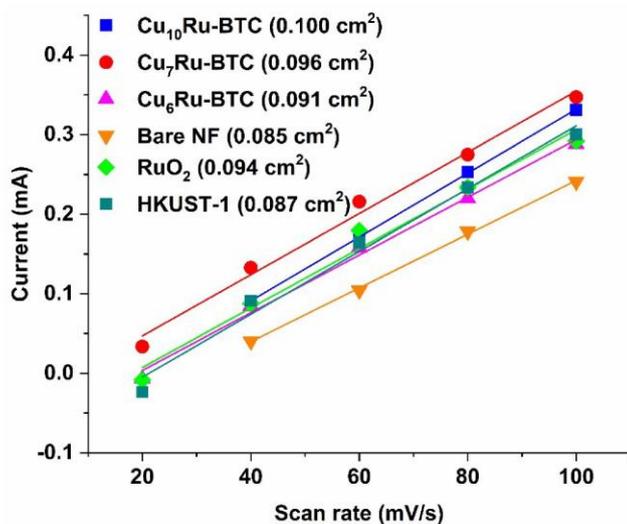
**Fig. S19** Chronopotentiometry of Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC, mechanochemically synthesized HKUST-1, RuO<sub>2</sub> and bare NF for 12 h at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/L KOH.

### Overpotentials, Tafel slopes and charge-transfer resistances

**Table S5** Overpotentials at 10 mA/cm<sup>2</sup> and 50 mA/cm<sup>2</sup>, Tafel slope and R<sub>CT</sub> for all samples tested.

Sample	$\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup> (mV) before → after 1000 cycles	$\eta$ @ 50 mA/cm <sup>2</sup> (mV) before → after 1000 cycles	Tafel slope (mV/dec)	R <sub>CT</sub> (Ω)
Cu <sub>10</sub> Ru-BTC	308 → 314	363 → 361	55	13.6
Cu <sub>7</sub> Ru-BTC	339 → 319	397 → 364	53	56.1
Cu <sub>6</sub> Ru-BTC	376 → 327	436 → 376	63	204.5
HKUST-1	432 → 325	N/A → 372	54	542.4
RuO <sub>2</sub>	344 → 312	395 → 357	47	52.8
Bare NF	353 → 316	400 → 360	46	134.2

#### Electrochemical surface areas (ECSAs)



**Fig. S20** Scan rate vs. current plot of Cu<sub>6</sub>Ru-BTC, Cu<sub>7</sub>Ru-BTC, Cu<sub>10</sub>Ru-BTC, mechanochemically synthesized HKUST-1, RuO<sub>2</sub> and bare NF with their corresponding ECSAs.

**Table S6** Double-layer capacitance and ECSA as derived from the current vs. scan rate plot (Fig. S20)

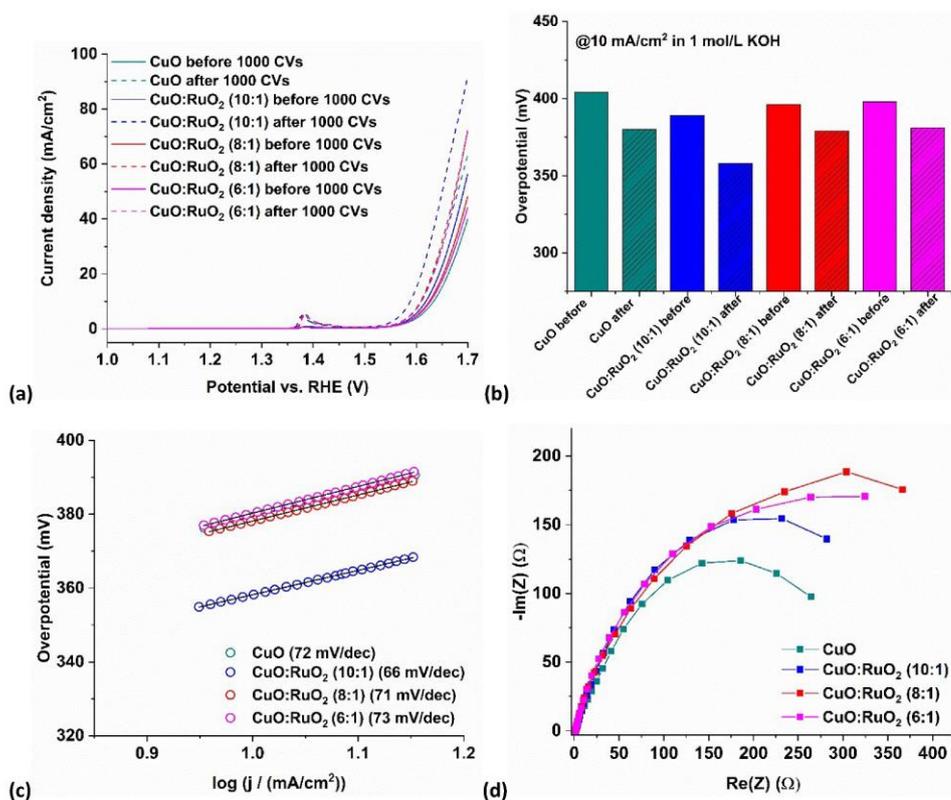
	Cu <sub>10</sub> Ru-BTC	Cu <sub>7</sub> Ru-BTC	Cu <sub>6</sub> Ru-BTC	HKUST-1	RuO <sub>2</sub>	Bare NF
C <sub>DL</sub> (μF)	4.01	3.85	3.63	3.48	3.74	3.66
ECSA (cm <sup>2</sup> )	0.100	0.096	0.091	0.087	0.094	0.085

#### Faradaic efficiencies (FE)

**Table S7** FE without and with correction by the detected percentage of oxygen from a measurement without any applied current to consider the oxygen portion coming from ambient air, which is ascribed to a potential leak in the system.

	Cu <sub>10</sub> Ru-BTC	Cu <sub>7</sub> Ru-BTC	Cu <sub>6</sub> Ru-BTC	HKUST-1	RuO <sub>2</sub>	Bare NF
FE (%) without correction	86	84	82	80	82	77
FE (%) with correction	70	68	66	64	66	61

Physical mixtures of CuO : RuO<sub>2</sub> at different molar ratios



**Fig. S21** (a) LSV curves before and after 1000 CVs of CuO and the physical mixtures of CuO:RuO<sub>2</sub> (molar ratio 10:1), CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1) and CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1) as an ink on nickel foam (NF). (b) Overpotentials calculated from the LSV curves in (a). (c) Tafel plots for CuO and the physical mixtures of CuO:RuO<sub>2</sub> (molar ratio 10:1), CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1) and CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1). (d) Nyquist plots gathered from EIS for CuO and the physical mixtures of CuO:RuO<sub>2</sub> (molar ratio 10:1), CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1) and CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1).

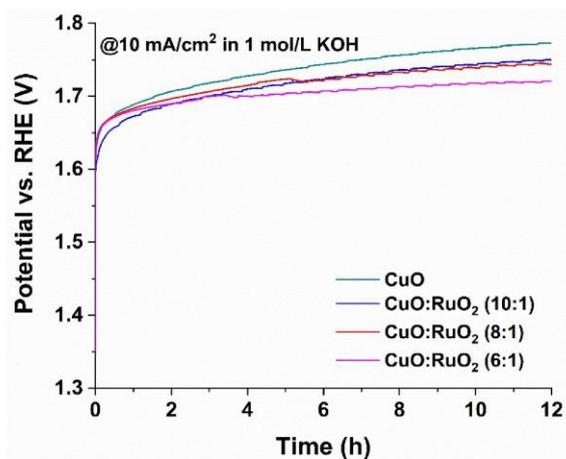


Fig. S22 Chronopotentiometry of CuO and the physical mixtures of CuO:RuO<sub>2</sub> (molar ratio 10:1), CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1) and CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1) for 12 h at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/L KOH.

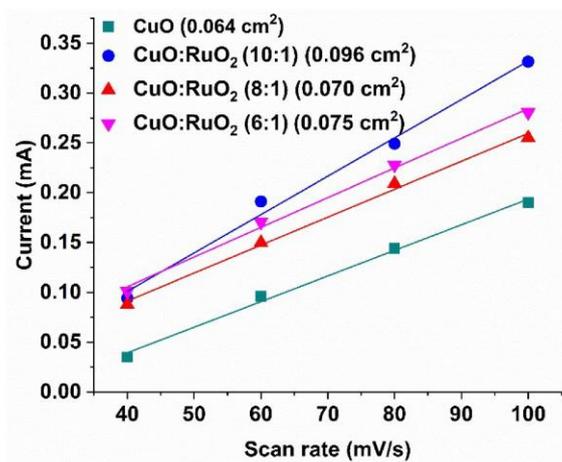


Fig. S23 Current vs. scan rate plot of CuO and the physical mixtures of CuO:RuO<sub>2</sub> (molar ratio 10:1), CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1) and CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1) with their corresponding electrochemical surface areas, ECSAs.

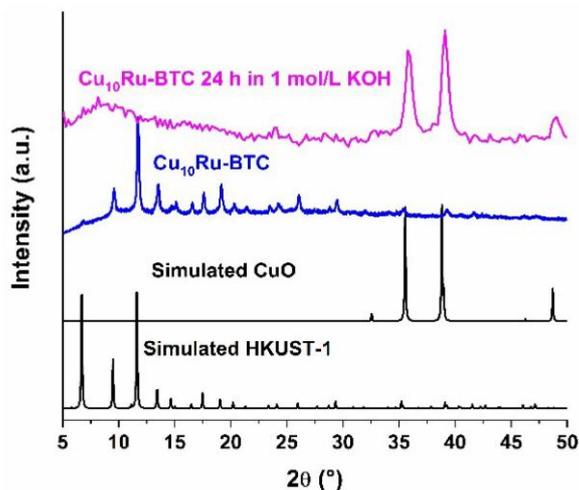
**Table S8** Overpotentials at 10 mA/cm<sup>2</sup> and 50 mA/cm<sup>2</sup>, Tafel slope and R<sub>CT</sub> for CuO and the physical mixtures of CuO:RuO<sub>2</sub> (molar ratio 10:1), CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1) and CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1).

Sample	$\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup> (mV) before → after 1000 cycles	$\eta$ @ 50 mA/cm <sup>2</sup> (mV) before → after 1000 cycles	Tafel slope (mV/dec)	R <sub>CT</sub> (Ω)
<b>CuO</b>	404 → 380	N/A → 451	72	369.5
<b>CuO:RuO<sub>2</sub> (10:1)</b>	389 → 358	462 → 421	66	407.5
<b>CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1)</b>	396 → 379	N/A → 445	71	516.2
<b>CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1)</b>	398 → 381	N/A → 447	73	470.5

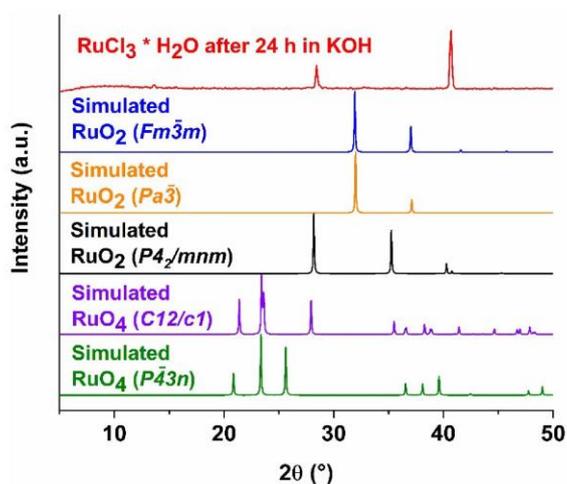
**Table S9** Double-layer capacitance and ECSA as derived from the current vs. scan rate plot (Fig. S23†).

	<b>CuO</b>	<b>CuO:RuO<sub>2</sub> (10:1)</b>	<b>CuO:RuO<sub>2</sub> (8:1)</b>	<b>CuO:RuO<sub>2</sub> (6:1)</b>
<b>C<sub>DL</sub> (μF)</b>	2.57	3.85	2.80	2.98
<b>ECSA (cm<sup>2</sup>)</b>	0.064	0.096	0.070	0.075

Post-mortem powder X-ray diffraction (PXRD) of  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  and  $\text{RuCl}_3$  in KOH solution



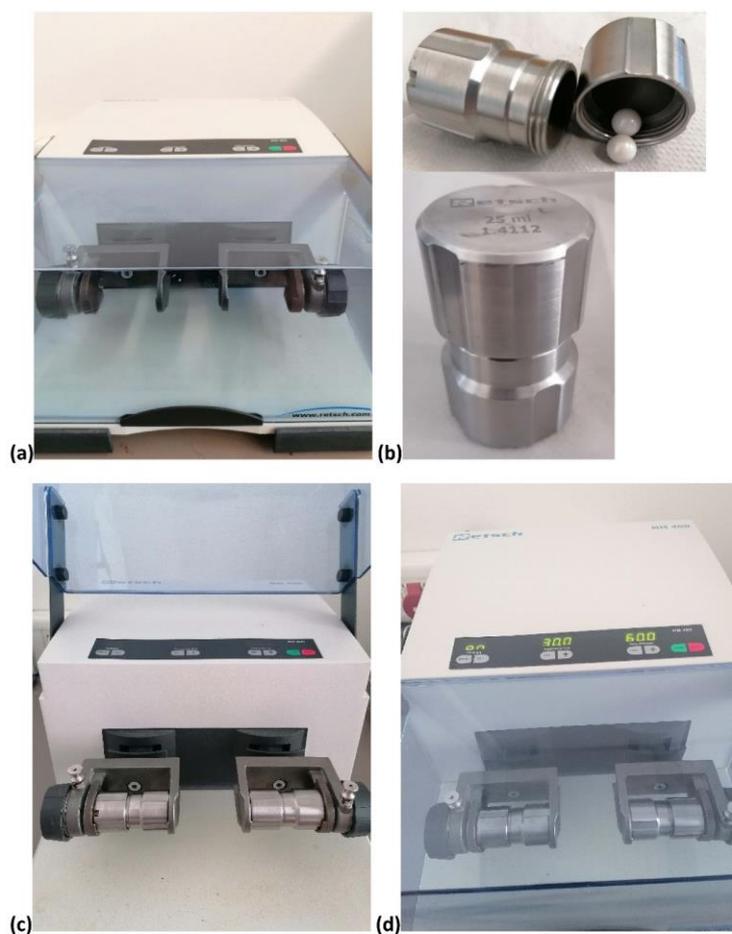
**Fig. S24** PXRD patterns of  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$  following 24 h in 1 mol/L KOH solution, synthesized  $\text{Cu}_{10}\text{Ru-BTC}$ , simulated CuO (COD no. 15-26990) and simulated HKUST-1 (CCDC no. 112954).



**Fig. S25** PXRD patterns of  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  following the immersion for 24 h in 1 mol/L KOH solution and simulated patterns for different polymorphs of  $\text{RuO}_2$  (CCDC/ICSD no. 236962, 236965 and 251564) and  $\text{RuO}_4$  (CCDC/ICSD no. 415303 and 415306). Then the pattern for tetragonal  $\text{RuO}_2$  (space group  $P4_2/mnm$ ) is simulated with preferred orientation along (110) or (010) only the peak at 28° or 40°  $2\theta$ , respectively, is seen (March-Dollase parameter 0.1 in both cases). Thus, the experimentally obtained  $\text{RuO}_2$  from the KOH treatment of  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystallizes predominantly in the (010) preferred orientations and less in the (110) orientation.

S20

### Mechanochemical synthesis set-up



**Fig. S26** (a) Retsch MM400 mixer mill without vessels; (b) open and closed 25 mL vessel; (c) Retsch MM400 mixer mill with vessels; (d) Retsch MM400 mixer mill with vessels and input synthesis parameters.

### References

- 1 Y. Chen, X. Mu, E. Lester and T. Wu, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2018, **28**, 584-589, DOI: 10.1016/j.pnsc.2018.08.002.
- 2 M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender and H. Singer, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 5738-5744, DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00941.

### 3.3 Comparison of In Situ and Postsynthetic Formation of MOF-Carbon Composites as Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction (OER)

Linda Sondermann, Laura Maria Voggenauer, Annette Vollrath, Till Strothmann und Christoph Janiak

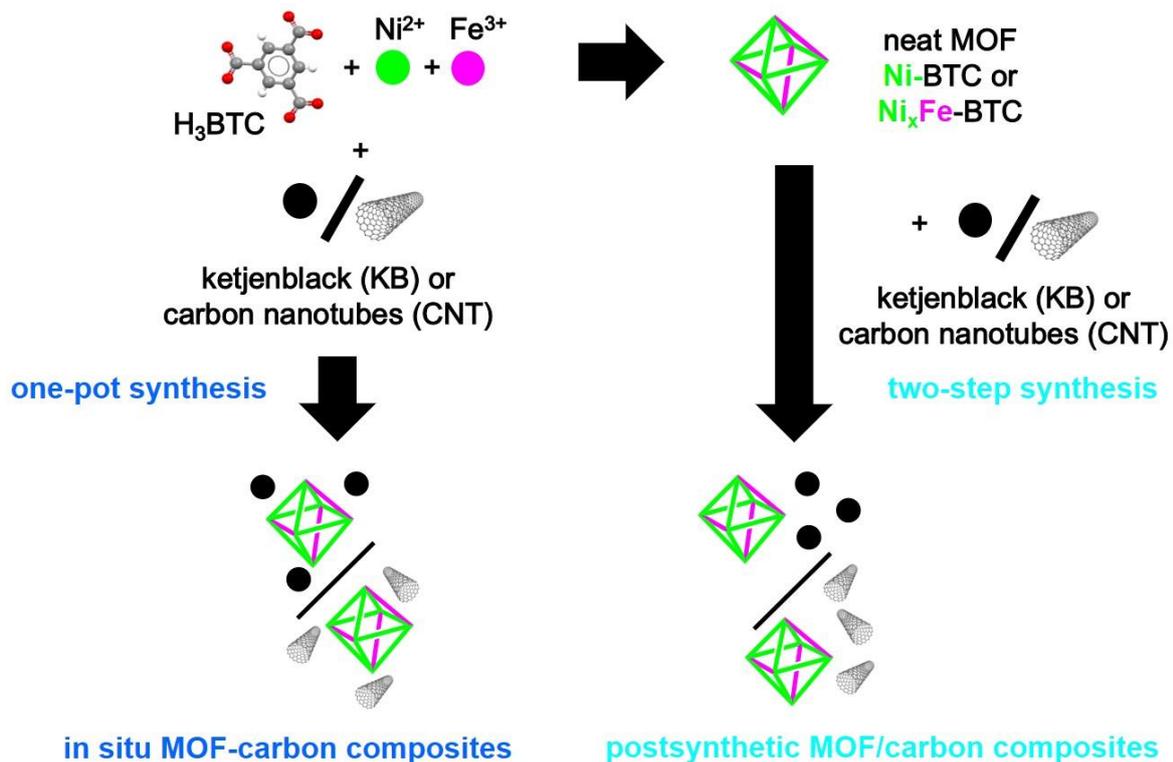
*Molecules*, **2025**, *30*, 208.

DOI: 10.3390/molecules30020208; Referenz: [85]

(CC BY 4.0 *International Licence*)

Kurzfassung:

Gemischt-Metall-Materialien, die Nickel und Eisen enthalten ( $\text{Ni}_x\text{Fe}$ ), ziehen als kostengünstige Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), aufgrund ihrer auf der Erde reichlich vorkommenden Elemente, die Aufmerksamkeit auf sich. In dieser Veröffentlichung wurden Nickel und Gemischt-Metall (Nickel und Eisen) Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) und ihre Komposite mit den Kohlenstoffmaterialien Ketjenblack (KB) und Kohlenstoffnanoröhren (CNT) in situ in einer einstufigen, solvothermalen Synthesereaktion hergestellt. Als Vergleich zu den in situ hergestellten Kompositen wurden postsynthetische Mischungen durch das Vermahlen von den ursprünglichen MOFs mit KB oder CNT erhalten, um physisch gemischte Komposite zu erhalten. Die in situ und postsynthetischen MOF/Kohlenstoff-Proben wurden im Vergleich zueinander auf ihre Leistung als Vorstufen für Katalysatoren für die OER untersucht. Die meisten Proben schnitten in ihrer Leistung besser ab als der  $\text{RuO}_2$  Standard. Abhängig vom Kohlenstoffmaterial und Metallverhältnis erwiesen die in situ- oder die postsynthetische Komposite bessere Leistungen bezüglich der OER. Dies weist auf einen Einfluss auf die OER-Aktivität je nach der Herstellungsmethode des Komposits hin. Das beste Material,  $\text{Ni}_5\text{Fe-CNT}$ , wurde durch eine in situ Synthese erhalten und erreichte eine Überspannung ( $\eta$ ) von 301 mV ( $\text{RuO}_2 \eta = 354$  mV), eine Tafel-Steigung ( $b$ ) von 58 mV/dec ( $\text{RuO}_2 b = 91$  mV/dec), einen Ladungstransferwiderstand ( $R_{\text{CT}}$ ) von 7  $\Omega$  ( $\text{RuO}_2 R_{\text{CT}} = 39$   $\Omega$ ) und eine Faraday'sche Effizienz (FE) von 95% ( $\text{RuO}_2 \text{ FE} = 91\%$ ). Durch Stabilitätstests im alkalischen Elektrolyten konnten strukturelle Veränderungen in den Materialien nachgewiesen werden. Zudem zeigten chronopotentiometrische Messungen über 12 Stunden, dass die erhaltenen Elektrokatalysatoren und  $\text{RuO}_2$  eine gute Stabilität aufweisen.



**Which route gives the better electrocatalyst? Find out in the article.**

Anteile an der Publikation:

- Eigenverantwortliche Konzeption des Forschungsvorhabens und Durchführung der Literaturrecherche.
- Synthese und Charakterisierung der MOFs und deren Komposite mittels PXRD und Stickstoffsorptionsmessungen, sowie Durchführung der elektrochemischen Messungen mit Unterstützung von Frau Laura Maria Voggenauer im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.
- Durchführung der REM-, REM-EDX-Messungen durch Frau Annette Vollrath.
- Durchführung der TGA-Messungen durch Herrn Till Strothmann.
- Selbständige Auswertung und Darstellung aller Rohdaten und Ergebnisse.
- Anfertigung eines Manuskripts für eine wissenschaftliche Publikation basierend auf den experimentellen Ergebnissen.
- Anpassung des Manuskripts nach den Kommentaren der Co-Autoren.
- Gestaltung der graphischen Kurzfassung des Manuskripts in Kooperation mit Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Die Publikation wurde im internationalen Journal „*Molecules*“ mit Prof. Dr. Christoph Janiak eingereicht.
- Überarbeitung des Manuskripts und Anfertigung des Revisionsbriefes in Kooperation mit Prof. Dr. Christoph Janiak.

Article

# Comparison of In Situ and Postsynthetic Formation of MOF-Carbon Composites as Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction (OER)

 Linda Sondermann, Laura Maria Voggenauer, Annette Vollrath , Till Strothmann  and Christoph Janiak \* 

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany; linda.sondermann@hhu.de (L.S.); lavog108@uni-duesseldorf.de (L.M.V.); annette.vollrath@uni-duesseldorf.de (A.V.); till.strothmann@hhu.de (T.S.)

\* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de; Tel.: +49-211-81-12286

**Abstract:** Mixed-metal nickel-iron, Ni<sub>x</sub>Fe materials draw attention as affordable earth-abundant electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). Here, nickel and mixed-metal nickel-iron metal-organic framework (MOF) composites with the carbon materials ketjenblack (KB) or carbon nanotubes (CNT) were synthesized in situ in a one-pot solvothermal reaction. As a direct comparison to these in situ synthesized composites, the neat MOFs were postsynthetically mixed by grinding with KB or CNT, to generate physical mixture composites. The in situ and postsynthetic MOF/carbon samples were comparatively tested as (pre-)catalysts for the OER, and most of them outperformed the RuO<sub>2</sub> benchmark. Depending on the carbon material and metal ratio, the in situ or postsynthetic composites performed better, showing that the method to generate the composite can influence the OER activity. The best material Ni<sub>5</sub>Fe-CNT was synthesized in situ and achieved an overpotential ( $\eta$ ) of 301 mV (RuO<sub>2</sub>  $\eta$  = 354 mV), a Tafel slope ( $b$ ) of 58 mV/dec (RuO<sub>2</sub>  $b$  = 91 mV/dec), a charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of 7  $\Omega$  (RuO<sub>2</sub>  $R_{ct}$  = 39  $\Omega$ ), and a faradaic efficiency (FE) of 95% (RuO<sub>2</sub> FE = 91%). Structural changes in the materials could be seen through a stability test in the alkaline electrolyte, and chronopotentiometry over 12 h showed that the derived electrocatalysts and RuO<sub>2</sub> have good stability.

**Keywords:** metal-organic frameworks (MOFs); electrocatalysis; oxygen evolution reaction (OER); nickel; iron; carbon nanotubes; ketjenblack; carbon paper; in situ; postsynthetic



Received: 6 December 2024  
 Revised: 30 December 2024  
 Accepted: 1 January 2025  
 Published: 7 January 2025

**Citation:** Sondermann, L.; Voggenauer, L.M.; Vollrath, A.; Strothmann, T.; Janiak, C. Comparison of In Situ and Postsynthetic Formation of MOF-Carbon Composites as Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction (OER). *Molecules* **2025**, *30*, 208. <https://doi.org/10.3390/molecules30020208>

**Copyright:** © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Nickel-based materials have emerged as promising electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER), one of the two half-reactions in electrochemical water splitting (OER, alkaline conditions:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\circ = 1.23$  V vs. the reversible hydrogen electrode, RHE) [1–3]. The OER is the bottleneck of electrochemical water splitting and requires a higher activation energy than the hydrogen evolution reaction (HER, alkaline conditions:  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$ ,  $E^\circ = 0.00$  V vs. RHE) [2]. To produce one oxygen molecule in the OER, four electron-proton coupled reaction steps, which require a larger applied potential than the theoretical potential of 1.23 V for electrochemical water splitting, have to be gone through [3,4]. The difference between the applied potential ( $E$ ) and the theoretical potential of  $E^\circ = 1.23$  V, which still needs to be corrected for the internal resistance (IR) because of the ohmic drop, is called overpotential  $\eta$  ( $\eta = E - E^\circ$  (1.23 V) – IR) [5]. The overpotential is a parameter used to check the efficiency of an electrocatalyst and is determined at a defined current density, with often 10 mA/cm<sup>2</sup> being used as a reference point [2,6].

Currently, noble-metal-based catalysts like ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) and iridium oxide ( $\text{IrO}_2$ ) are seen as benchmark electrocatalysts for the OER [7,8].  $\text{RuO}_2$  is known to efficiently drive the OER in alkaline and acidic media [9–11]. However, the high costs due to the scarcity of the noble metals impede large-scale industrial utilization of these electrocatalysts [12]. Nickel presents an attractive option for the OER due to its abundance, lower cost, and electrocatalytic activity [3,12,13].  $\text{Ni}^{3+}$  is assumed to be the main active site in nickel-based materials, leading to improved conductivity and accelerated reaction kinetics [8,12,14,15]. The incorporation of iron into nickel-based materials can be advantageous for electrocatalytic water splitting because iron promotes the nickel oxidation from  $\text{Ni}^{2+}$  to  $\text{Ni}^{3+}$  [15–17]. In recent years, various nickel(-iron)-based materials, including oxides, (oxy)hydroxides, phosphides, sulfides, nitrides and metal-organic frameworks (MOFs), have been extensively studied for their electrocatalytic ability in the OER [1,3,18]. MOFs usually act as pre-catalysts that only form the active phase under the electrochemical reaction conditions [19]. The resulting electrocatalysts, often metal (oxy)hydroxides, can potentially retain some of the porosity of the MOFs, which helps in lessening diffusion limitations and increasing the electrocatalytic activity of the material [12,19–21]. For mixed-metal MOFs, the intimate and uniform mixture of the involved metals is retained at the nanoscale in the derived electrocatalyst.

MOFs and also the derived metal (oxy)hydroxide electrocatalysts have low electrical conductivity, which needs to be increased through the combination with a carbon material [22–24]. The admixture of a carbon material, that is, the formation of a MOF/carbon composite, improves the efficiency of charge transfer processes in electrochemical applications [25]. Ketjenblack (KB) or carbon nanotubes (CNTs) are often utilized to produce composite materials. KB is a carbon black material and displays good electrical conductivity, a high surface area and thermal stability [22,26–28]. CNTs are cylindrical nanostructures composed of carbon atoms arranged in a hexagonal lattice, forming seamless tubes with diameters typically on the order of nanometers. CNTs have good mechanical stability, high thermal stability, and high electrical and thermal conductivities, which make them interesting to use as an alternative to carbon black materials in composites [25,29–31]. Preceding research presented different highly active MOF-composite-derived materials for the alkaline OER [32–35].

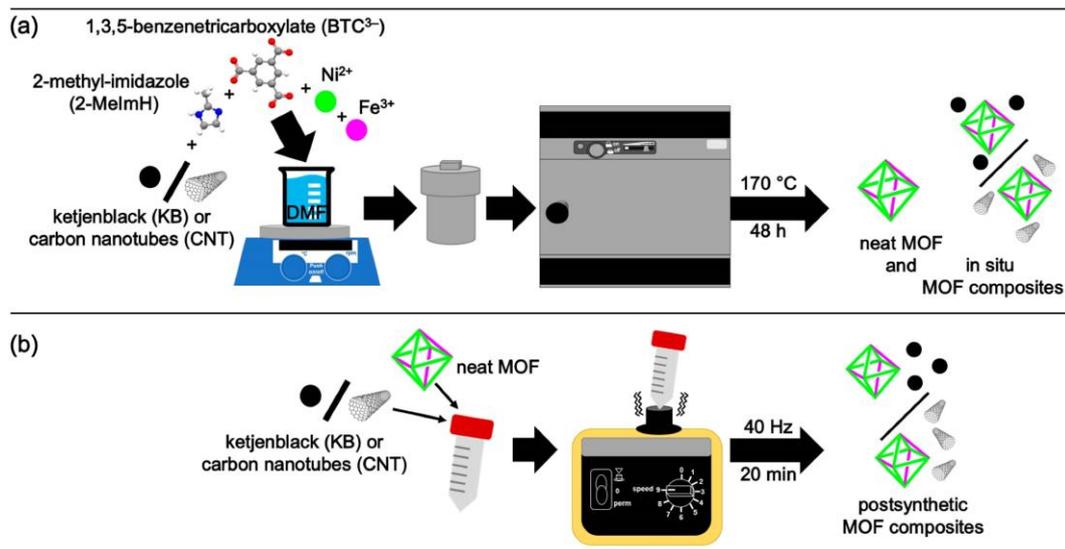
The MOF and the carbon material can be combined in situ, that is, by carrying out the MOF synthesis in the presence of the carbon material, or postsynthetically, that is, by combining the separately prepared MOF with the carbon material through physical mixing [36]. Both routes are used in the literature but mostly without direct comparison. Studies on in situ prepared Ni-MOF/carbon composites [37] are, of course, difficult to compare with studies on postsynthetically prepared physical mixtures [38]. Few Ni-MOF/carbon works on OER include a comparison of both routes [39].

Here, we present the direct comparison of Ni(Fe)-MOF/carbon composites that were prepared in situ and postsynthetically with the same weight percent of carbon with respect to their electrocatalytic activity as electrode material in the oxygen evolution reaction. The parent MOF was Ni-BTC, with the formula  $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Me}_2\text{NH})_3] \cdot (\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_4$  (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide) [40]. The parent MOF Ni-BTC has the same structure as HKUST-1 (HKUST-1 = Hong Kong University of Science and Technology-1), also known as Cu-BTC or MOF-199 [41,42]. In both MOFs, dinuclear metal(II)  $\{\text{M}_2(\text{OOC-})_4\}$  paddle-wheel secondary building units (SBUs) with the  $\text{M}_2$  units coordinated by four carboxylate groups from four BTC linkers are assembled into a three-dimensional network, as depicted in Supplementary Figure S1 [40–42].

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Synthesis and Characterization of the MOF Composites

For the in situ synthesis, the nickel and nickel-iron MOF composites were synthesized by a simple one-pot solvothermal reaction at 170 °C for 48 h from  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or a mixture of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (molar Ni:Fe ratio 10:1 or 5:1), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), 2-methylimidazole (2-MeImH), and ketjenblack (KB) or carbon nanotubes (CNT) in *N,N*-dimethylformamide (DMF) (Figure 1a). The amount of carbon materials was set to give about 10% of KB or CNT in the composite.



**Figure 1.** Schematic illustration of the (a) in situ MOF composite synthesis and (b) postsynthetic MOF composite formation. The building unit and packing diagram of the parent Ni-MOF (Ni-BTC) are shown in Supplementary Figure S1. In the structures of  $\text{BTC}^{3-}$  and 2-MeImH the carbon atoms are depicted gray, nitrogen blue, hydrogen white and oxygen red.

For the postsynthetic admixture, the neat Ni-,  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ , and  $\text{Ni}_5\text{Fe}$ -MOFs were generated through the same procedure as noted above [40], but without the presence of a carbon material. The neat MOFs were physically mixed with 10 wt% of KB or CNT with respect to the MOF amount using a vortex mixer at 40 Hz for 20 min (Figure 1b).

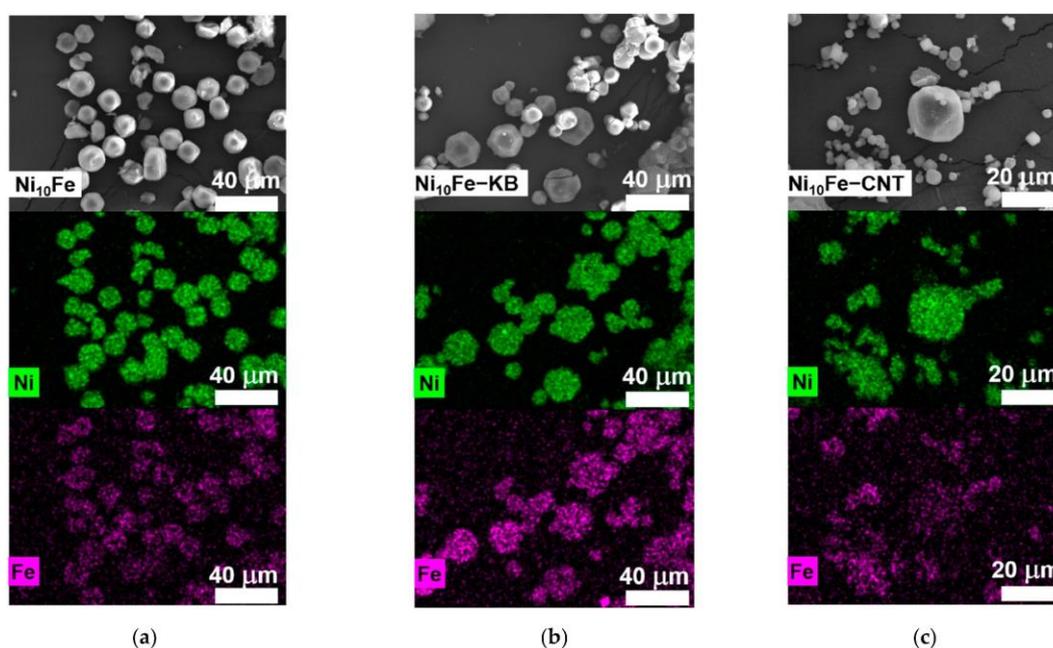
A hyphen is used for the in situ MOF composites, i.e.,  $\text{Ni}_x\text{Fe}$ -CNT or  $\text{Ni}_x\text{Fe}$ -KB depending on the used carbon material. A slash indicates the postsynthetically physically mixed MOFs/carbon materials, i.e.,  $\text{Ni}_x\text{Fe}/\text{CNT}$  or  $\text{Ni}_x\text{Fe}/\text{KB}$ .

To assess the influence of iron on the electrocatalytic performance, the Ni-only MOF and its carbon composites were prepared and investigated in comparison to the  $\text{Ni}_x\text{Fe}$  materials.

The verification of the MOF synthesis had to be carried out for the neat MOFs and for the in situ prepared MOF-carbon composites. For the latter, it had to be determined if and to what extent the presence of carbon would influence the MOF crystallinity and porosity. The crystallinity was assessed by powder X-ray diffraction (PXRD), and the surface area determination and porosity were calculated by BET and NLDFT on the volumetric gas sorp-

tion isotherms. For the postsynthetically admixed MOF/carbon composites, PXRD and gas sorption measurements confirmed the superposition of the MOF and carbon contributions.

It was verified by energy-dispersive X-ray spectroscopy in the scanning electron microscope (SEM-EDX) of the reaction products that the used molar 10:1 and 5:1 nickel-to-iron ratios in the in situ synthetic procedure were also present in the nickel-iron containing MOFs and their composites (Supplementary Table S1). SEM-EDX element mapping displays a homogeneous distribution of Ni and Fe inside the samples (Figure 2 and Supplementary Figures S2–S4). The morphology of the MOF particles ranges from an octahedral to a cuboctahedral shape. The change in shape was also seen by Qiao et al. and correlated with the iron content in their samples [43]. Noteworthy, the average particle size for the in situ MOF-CNT composites ( $\varnothing(\text{Ni-CNT}) = 16 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing(\text{Ni}_{10}\text{Fe-CNT}) = 6 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing(\text{Ni}_5\text{Fe-CNT}) = 6 \mu\text{m}$ ) is smaller than for the neat MOF ( $\varnothing(\text{Ni}) = 27 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing(\text{Ni}_{10}\text{Fe}) = 15 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing(\text{Ni}_5\text{Fe}) = 7 \mu\text{m}$ ) and the in situ MOF-KB composites ( $\varnothing(\text{Ni-KB}) = 27 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing(\text{Ni}_{10}\text{Fe-KB}) = 14 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing(\text{Ni}_5\text{Fe-KB}) = 15 \mu\text{m}$ ) (Figures 2 and S2–S9).



**Figure 2.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a) Ni<sub>10</sub>Fe, (b) Ni<sub>10</sub>Fe-KB, and (c) Ni<sub>10</sub>Fe-CNT. Further SEM images and the SEM-EDX spectra are displayed in Supplementary Figures S2–S9. Note the smaller scale for the CNT composite vs. the neat MOF and MOF-KB composite.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the neat MOFs, the in situ, and postsynthetically formed composites present the same reflexes as the simulated pattern of the structurally authenticated Ni-MOF (Ni-BTC) in Figures S1, S10 and S11 (see Supplementary Figure S1 for the building unit and packing diagram of the parent MOF Ni-BTC). Thereby, the in situ incorporation of KB had less influence on the MOF crystallinity than did CNT. The width of the reflections and signal-to-noise ratio of the KB samples was similar to those in the neat MOF diffractograms. For the in situ CNT samples, the reflexes were broader and the noise increased. The lower crystallinity of the in situ CNT samples correlates

with the seemingly smaller crystallites which formed in the presence of CNT (Figure 2, Supplementary Figures S2–S9). In addition, there could be more defects in the MOF-CNT composite samples [44–47]. Mazlan et al. reviewed recent works on the growth of MOFs in the presence of graphene oxide and also showed that depending on the MOF, the functional groups of the graphene oxide (GO), and the synthesis method of the composite, the crystal growth of the MOFs could be influenced to result in ordered or disordered (nanosized) MOF-GO structures [47]. No additional reflexes other than those for Ni-BTC were detected in the Ni<sub>x</sub>Fe-MOF samples, which indicates that iron was well incorporated into the structure of the Ni-MOF. KB presented three broad diffraction peaks at 8, 26 and 44° matching the (100), (002), and (101) planes of graphitized carbon, respectively [22,48]. CNT displayed its two broad diffraction peaks at 26° (002) and 44° (101) [49].

Thermogravimetric analysis (TGA) of the neat MOFs and their in situ composites was performed on the as-synthesized samples without activation and under N<sub>2</sub> atmosphere (Supplementary Figure S12a–c). Two major mass loss steps were recorded, where the first one at 350 °C can be attributed to the evaporation of coordinated and crystal solvent molecules from the porous Ni-BTC structure (~20–30% mass loss) [40,50–53]. The second mass loss step after 350 °C can be ascribed to the decomposition of the BTC-linker and the disintegration of the MOF structure (~45–55% mass loss) [40,50–53]. The carbon materials KB and CNT show good stability until 600 °C under the measurement conditions (Supplementary Figure S12d). In general, the residual masses of the MOFs without any carbon material are lower than their corresponding composites, which can be used to calculate the amount of carbon material inside the in situ composites via subtraction of the residual mass of the neat MOFs from the residual mass of their composites (Supplementary Table S2).

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra (Supplementary Figure S13) of the in situ composite materials display the characteristic bands of the neat Ni-BTC MOF (Supplementary Table S3). All spectra show a broad band in the region of 3600–3000 cm<sup>-1</sup>, which can be ascribed to the stretching vibration of the hydroxy group from adsorbed or coordinated water (Supplementary Figure S1) [40,54,55]. The samples were not activated before the FT-IR measurement. The bands around 1629–1559 cm<sup>-1</sup> and 1440–1345 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of carboxylate groups [24,51,54,56]. Characteristic metal–oxygen bond vibrations can be seen for a mixed-metal–oxygen (FeNi–O, Fe<sub>2</sub>Ni–O) bond around 722–713 cm<sup>-1</sup> (Lit. ~720 cm<sup>-1</sup> [57,58]) and a Fe/Ni–O bond around 589–453 cm<sup>-1</sup> (Lit. 587–461 cm<sup>-1</sup> [24,35,57,59]) in all spectra.

To examine the porosity of the materials, N<sub>2</sub>-sorption measurements were conducted. The N<sub>2</sub>-adsorption isotherms at 77 K were used to calculate the specific Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas (S(BET)) and pore volumes of the materials (Figures S14–S17), and they are summarized in Supplementary Tables S4 and S5.

The isotherm shape of the neat Ni-MOF and Ni<sub>10</sub>Fe-MOFs is close to type I, with a slight type II increase with pressure and a slight H4 hysteresis. The distinct uptake at low relative pressure originates from the filling of the micropores. The type II branch and the hysteresis loops derive here from the texture effect of the physisorption in the meso- and macroporous voids of the aggregated crystallites [60,61]. Ni<sub>5</sub>Fe demonstrates a steeper uptake approaching a relative pressure of 1 with a more pronounced H3 hysteresis loop than the other neat MOF samples, which could be due to a stronger capillary condensation in this sample and is an indication that the sample exhibits more aggregates and larger pores from defects, which are not completely filled with pore condensate [61].

The isotherms of the neat carbon materials are displayed in Figure S14d. KB is a mesoporous carbon material (S(BET) = 1415 m<sup>2</sup>/g, pore volume: 1.59 cm<sup>3</sup>/g, pore size: ~4 ± 2 nm, Supplementary Figure S15d). KB shows a mixed adsorption isotherm consisting

of an IUPAC type I and II branch at low and high relative pressure, respectively, with an H3 hysteresis at  $p/p_0 > 0.9$  and H4 hysteresis between  $0.4 < p/p_0 < 0.9$  [61]. CNT is a carbon material, where the inner surface area of the tubes is not accessible and only their outer surface area was measured ( $S(\text{BET}) = 117 \text{ m}^2/\text{g}$ , Supplementary Figure S6d) [62]. CNT gives a type III isotherm with a slight H3 hysteresis, characteristic of nonporous or macroporous materials [61].

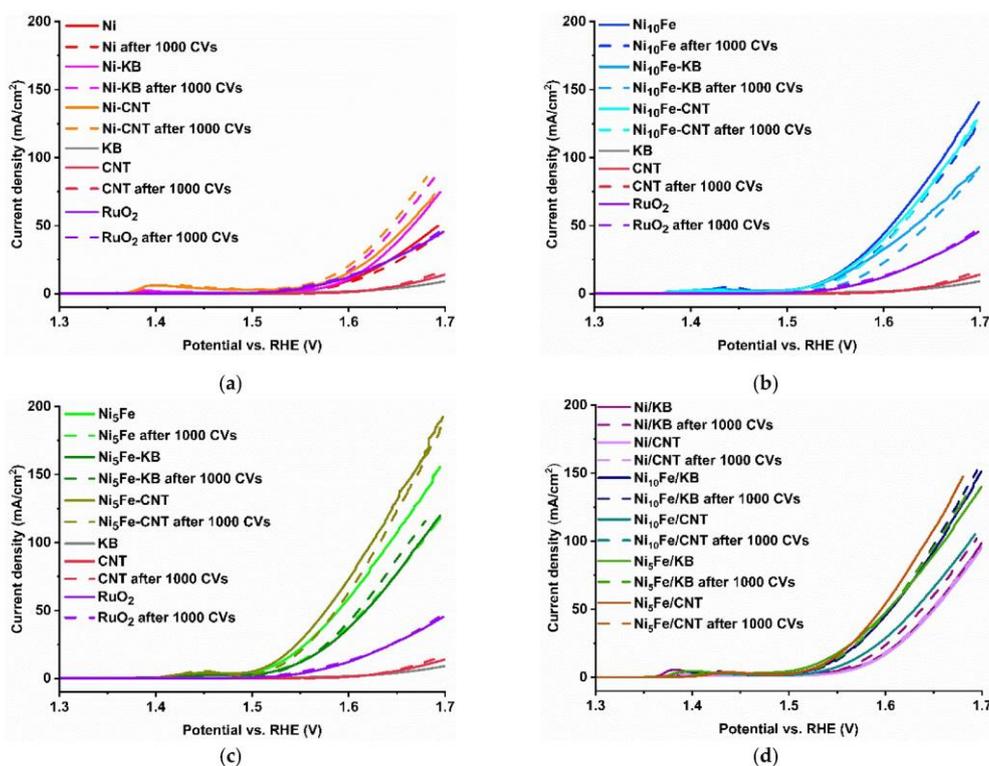
The MOF-KB isotherms are evidently a superposition of the neat MOF and KB isotherms and have the same KB-characteristic type II branch at high relative pressure with the H3 and H4 hysteresis upon desorption. There are also bimodal pore size distributions with maxima at  $\sim 2 \text{ nm}$  and  $\sim 4 \text{ nm}$  (Supplementary Figures S15 and S17). The BET surface areas for the MOF samples and their in situ composites fit into the range of published values for Ni-BTC and their analogs (Lit.  $86\text{--}596 \text{ m}^2/\text{g}$  [35,59,63], Ni-MOF:  $648 \text{ m}^2/\text{g}$ , Ni-KB:  $414 \text{ m}^2/\text{g}$ , Ni-CNT:  $301 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ :  $859 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-KB}$ :  $526 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Fe-CNT}$ :  $387 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Fe}$ :  $698 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Fe-KB}$ :  $599 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Fe-CNT}$ :  $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [28]. The sorption isotherms of the postsynthetic composites show a similar curvature as the in situ synthesized composites (Supplementary Figure S16, Table S5).

## 2.2. Electrocatalytic Results

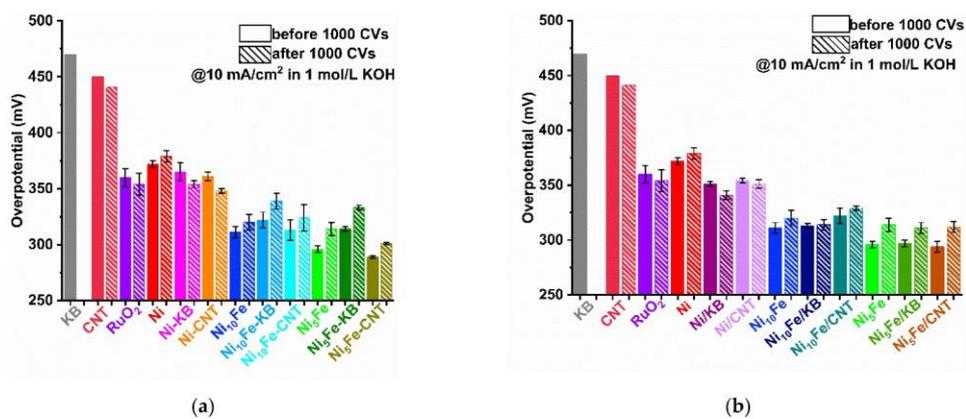
Multiple electrochemical measurements were performed to assess the electrocatalytic ability of the neat MOF, in situ, and postsynthetically mixed carbon composite samples in the alkaline (1 mol/L KOH electrolyte,  $\text{pH} = 14$ ) towards the oxygen evolution reaction (OER). A three-electrode setup with an ink-coated carbon paper as the working electrode was utilized (see experimental section for details). MOFs are usually of low stability in alkaline medium, where they form metal hydroxides. Metal hydroxides are recognized as electrocatalytically active species. Mixed-metal MOFs allow achieving a defined mixed-metal hydroxide composition with a uniform distribution of the metals on the nano level [64–67]. From activated linear sweep voltammetry (LSV) measurements (Figure 3) the electrochemical parameters overpotential ( $\eta$ ) (Figures 4 and 5 and Supplementary Figure S26) and Tafel slope ( $b$ ) (Figure 6 and Supplementary Figure S27a) were derived. A comparison of the overpotentials before and after 1000 cyclic voltammetry cycles (CVs) and a 12 h chronopotentiometry (Supplementary Figure S31) was carried out to test the stability of the electrocatalysts. The electrochemical parameter charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) was achieved through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (Figure 7 and Supplementary Figure S27b). Measurement details are given in the experimental section.

The electrocatalytic performance of the electrocatalysts derived from the neat MOFs, the in situ synthesized MOF-carbon composites, and the postsynthetic mixtures of Ni-MOF,  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ , and  $\text{Ni}_5\text{Fe}$  were contrasted with the performance of the  $\text{RuO}_2$  benchmark.

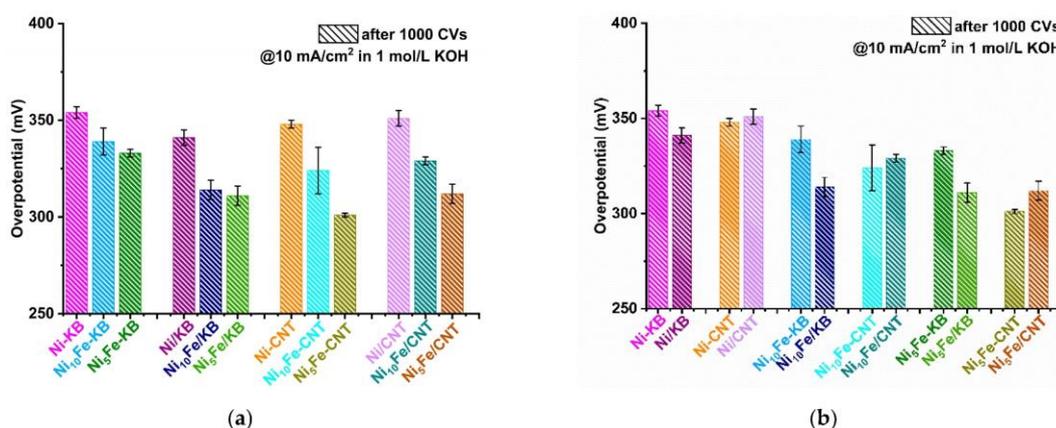
The LSV plots in Figure 3 demonstrate that  $\text{Ni}_5\text{Fe-CNT}$  achieves the highest current density ( $j$ ) of all samples before and after the stability test. All samples except for Ni-MOF reached higher current densities than the commercial  $\text{RuO}_2$  and the neat carbon materials KB and CNT. Regarding the current density, a higher iron content in the composites allows attaining higher current densities at a given potential. Regarding the type of carbon material, in the case of the postsynthetically mixed  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$  composites, KB managed to gain a slightly higher current density than CNT, but in the case of the  $\text{Ni}_5\text{Fe-BTC}$  composites, the CNT composite reaches a higher current density (Figure S25). For most samples, the current densities before and after the stability test were similar or only slightly lower after 1000 CV cycles, except for the Ni-MOF composites, where higher current densities were attained after the 1000 CV cycles. The oxidation of  $\text{Ni}^{2+}$  to  $\text{Ni}^{3+}$  is visible by the peak around and above 1.4 V vs. RHE (Figure 3), and shifts to higher potentials when iron is included in the samples, which indicates a stabilization of the  $\text{Ni}^{2+}$  state [57,68].



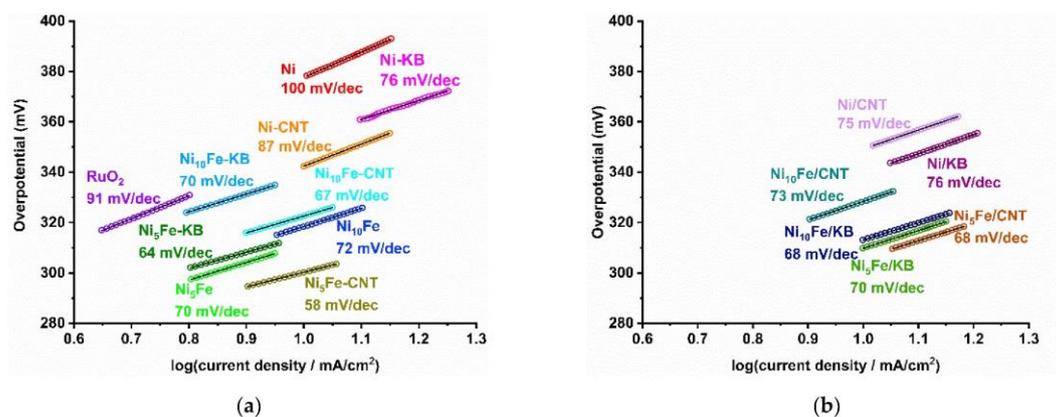
**Figure 3.** LSV plots before and after 1000 CVs of (a) Ni-MOF (Ni), (b) Ni<sub>10</sub>Fe, (c) Ni<sub>5</sub>Fe with their in situ carbon composites compared to KB, CNT, and RuO<sub>2</sub>, (d) postsynthetic physical mixtures of Ni- and Ni<sub>x</sub>Fe-MOFs with KB or CNT.



**Figure 4.** Overpotentials  $\eta_{10}$  calculated from LSV curves in Figure 3a–d of (a) MOFs and in situ MOF-carbon samples, (b) MOFs and postsynthetic MOF/carbon mixtures; each with KB, CNT, and RuO<sub>2</sub> for comparison. No  $\eta_{10}$  value of KB could be determined after 1000 CVs because KB did not reach 10 mA/cm<sup>2</sup> anymore. Error bars are derived from the highest and lowest achieved  $\eta_{10}$  value in multiple measurements.

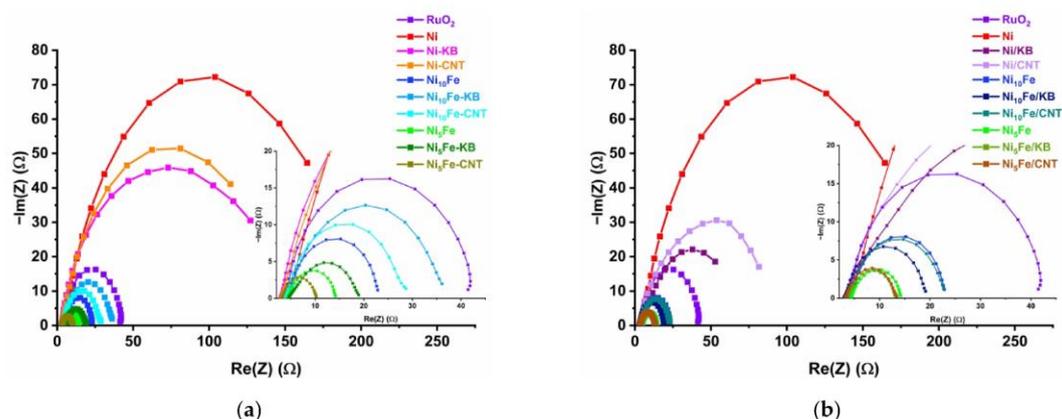


**Figure 5.** Overpotentials  $\eta_{10}$  calculated from LSV curves in Figure 3 of the in situ MOF-carbon samples and the postsynthetic MOF/carbon mixtures for comparison: (a) grouped according to the same three KB and CNT composites each, (b) grouped according to Ni-MOF, Ni<sub>10</sub>Fe, and Ni<sub>5</sub>Fe and their composites. For clarity, only the data after 1000 CVs are presented (see Supplementary Figure S26 for the additional data before the 1000 CVs and Figure S24 for LSV plots grouped according to the carbon composites). Error bars are derived from the highest and lowest achieved  $\eta_{10}$  value in the multiple measurements.



**Figure 6.** Tafel plots with Tafel slope  $b$  (given in mV/dec) of (a) MOFs, in situ MOF-carbon samples, and RuO<sub>2</sub> and (b) postsynthetically mixed MOF/carbon composites.

From the potential at the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> ( $E_{10}$ ), which is often chosen for comparison, the overpotential ( $\eta_{10}$ ) is derived by subtracting the standard potential of 1.23 V, i.e.,  $\eta_{10} = E_{10} - 1.23$  V. The overpotentials before and after the 1000 CV cycle stability test are summarized in the bar diagrams in Figure 4 (values are listed in Supplementary Table S6). The initial overpotential of Ni-MOF is 372 mV, and after the stability test, it has slightly increased to 379 mV. With the addition of a carbon material, the overpotential for Ni-MOF decreases, and unexpectedly is lowered further after the CV cycles, both in situ and more so when postsynthetically mixed [35,69].



**Figure 7.** Nyquist plots of RuO<sub>2</sub>, pristine MOFs, and (a) in situ and (b) postsynthetically mixed composites. The inset is a magnification between Re(Z) = 0–40 Ω.

In general, the addition of Fe into the Ni-MOF at a 5:1 molar Ni:Fe ratio led to a significant and anticipated [68,70] decrease of the overpotential, down to below 300 mV before the activation cycles (Ni<sub>5</sub>Fe:  $\eta_{10}$  = 296 mV, Ni<sub>5</sub>Fe/KB: 297 mV, Ni<sub>5</sub>Fe-CNT  $\eta_{10}$  = 289 mV, Ni<sub>5</sub>Fe/CNT: 294 mV) (Figure 4 and Supplementary Table S6). Activation with 1000 CV cycles then gives the normally seen increase in overpotential to values between 300 and 340 mV. Still, all Ni<sub>x</sub>Fe-MOF-carbon samples outperformed the benchmark RuO<sub>2</sub> ( $\eta_{10}$  = 360 mV, before to 354 mV, after activation). The overall lowest overpotential, i.e., highest activity for OER, is given by Ni<sub>5</sub>Fe-CNT with  $\eta_{10}$  = 289 mV, before to 301 mV, after activation. It can be clearly seen that an increase in Fe content from the Ni<sub>10</sub>Fe to the Ni<sub>5</sub>Fe series is advantageous, with the latter giving lower overpotentials (Figure 5a).

Judged by the lower overpotential, the in situ synthesized CNT composites perform better than the in situ KB composites (Figure 4a, Supplementary Table S6). Comparing the in situ and the respective postsynthetically mixed composites, for KB, the postsynthetic ones, and for CNT, the in situ ones have the lower overpotential (Figure 5b).

The correlation of the overpotential from the LSV curves in Figure 3 with the decadic logarithm of the current density is the Tafel plot (Figures 6 and S27a), in which the data points can be fitted by the linear Tafel equation ( $\eta = a + b \times \log(j)$ ) with slope  $b$  (tabulated in Supplementary Table S6) [71]. For the Tafel lines, we tried to choose regions around the overpotentials needed to reach 10 mA/cm<sup>2</sup>, while ensuring clear linearity in the Tafel coordinates. A smaller Tafel slope  $b$  represents a steeper increase in current density together with a smaller increase in overpotential. Both suggest a faster reaction rate and better electrocatalytic performance [72]. The Tafel plots of RuO<sub>2</sub> and the MOF samples are presented in Figure 6. The Tafel plot of KB and CNT is displayed in Supplementary Figure S27a. The smallest Tafel slope is seen for Ni<sub>5</sub>Fe-CNT with 58 mV/dec, but for all MOFs and their carbon composites, the Tafel slopes lie in a narrow range of 64 to 76 mV/dec, except for neat Ni-MOF (100 mV/dec) and Ni-CNT (87 mV/dec). Thus, the Tafel slopes of the Ni<sub>x</sub>Fe-MOF carbon composites, both in situ and postsynthetically mixed, are much smaller than for RuO<sub>2</sub> ( $b$  = 91 mV/dec [60]) or the neat carbon materials (KB  $b$  = 134 mV/dec, CNT  $b$  = 137 mV/dec). The Tafel slopes from our study agree with published values of comparable materials such as Ni(Fe)(OH)<sub>2</sub>/KB  $b$  = 66 mV/dec [28], FeNiNH<sub>2</sub>BDC MOF@2–6 wt% CNT  $b$  = 69–84 mV/dec [57], and Ni-BTC  $b$  = 114 mV/dec [73]. Yet, Tafel values must be seen critically with regard to the characterization of the catalyst because the values can be

influenced depending on the chosen data range. Therefore, the entire current-potential data in Tafel coordinates are presented in Supplementary Figures S28–S30.

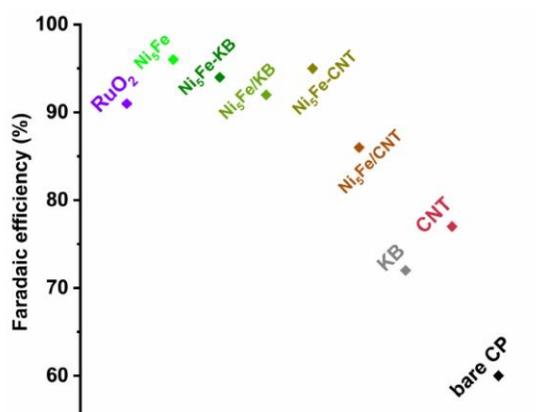
The Tafel slope also provides information on the rate-determining step (rds) according to Equations (1)–(4) ( $M$  = active site) when assuming Krasil'shchikov's OER mechanism [71,74]. The Tafel slope of 58 mV/dec for Ni<sub>5</sub>Fe-CNT and the range of Tafel slopes of 64 to 76 mV/dec for the other Ni<sub>x</sub>Fe-MOF composites suggest that the metal hydroxide deprotonation reaction (Equation (2)) with  $b = 60$  mV/dec is the rate-limiting step.



We used the widely common analysis and interpretation of the Tafel slopes as one parameter of many to define the electrocatalytic activity of our materials. Tafel slopes alone are not sufficient to clearly state that one catalyst is better than the another. Other parameters like overpotential at a defined current density, charge transfer resistance, and faradaic efficiency are needed to better understand the electrocatalytic activity of a sample, and the Tafel slope values support the aforementioned more relevant OER parameters. The charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) provides insight into the OER kinetics. A low  $R_{ct}$  indicates a fast charge transfer rate during a redox reaction [75]. The  $R_{ct}$  values were obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which was conducted at 1.5 V vs. RHE in a frequency range of 0.01 Hz to 10 kHz at an alternating current (AC) with a potential amplitude of 10 mV. The resulting Nyquist plots, fitted to a simple Randles cell model, are presented in Figure 7 and Supplementary Figure S27b [76]. The diameter of the displayed semi-circles gives insight into the  $R_{ct}$  value; a smaller semi-circle indicates a lower  $R_{ct}$  and, following, faster OER kinetics [20,77].

The mixed-metal Ni<sub>x</sub>Fe-MOF samples and their carbon composites exhibit much lower  $R_{ct}$  values (<33 Ω) than neat Ni-MOF and its composites ( $R_{ct}$  80 Ω, Supplementary Table S7). The mixed-metal Ni<sub>x</sub>Fe-MOF samples and their carbon composites differ primarily by the Ni:Fe ratio, with the Ni<sub>10</sub>Fe materials between 17–33 Ω and the Ni<sub>5</sub>Fe materials between 7–15 Ω, such that the carbon composites vary around the value of the neat MOF (Ni<sub>10</sub>Fe,  $R_{ct} = 20$  Ω and Ni<sub>5</sub>Fe,  $R_{ct} = 10$  Ω). Overall, the in situ synthesized Ni<sub>5</sub>Fe-CNT has the lowest  $R_{ct} = 7$  Ω, corroborating our low overpotential and low Tafel-slope results that assign Ni<sub>5</sub>Fe-CNT the highest electrocatalytic OER activity. RuO<sub>2</sub> has an  $R_{ct}$  of 39 Ω, which matches the literature (RuO<sub>2</sub>  $R_{ct} = 40$  Ω [78]).

Since the mixed-metal samples with the highest amount of iron (Ni<sub>5</sub>Fe) have the best OER performance, they were further characterized with their faradaic efficiencies (FE) (using the method of Galán-Mascarós et al. [79]; see Section 3.4 for details). Ni<sub>5</sub>Fe-BTC achieved the highest FE with 96%, closely followed by Ni<sub>5</sub>Fe-CNT with FE = 95% and Ni<sub>5</sub>Fe-KB with FE = 94% (Supplementary Table S7). The postsynthetically mixed Ni<sub>5</sub>Fe/KB reached an FE of 92%, and Ni<sub>5</sub>Fe/CNT an FE of 86%. All samples, with the exception of Ni<sub>5</sub>Fe/CNT (FE = 86%), attained a higher FE than RuO<sub>2</sub> (FE = 91%) (Lit. FE ~93% [80]). The neat carbon materials KB achieved an FE of 72%, and CNT an FE of 77%. A graphical illustration of the FEs is displayed in Figure 8.



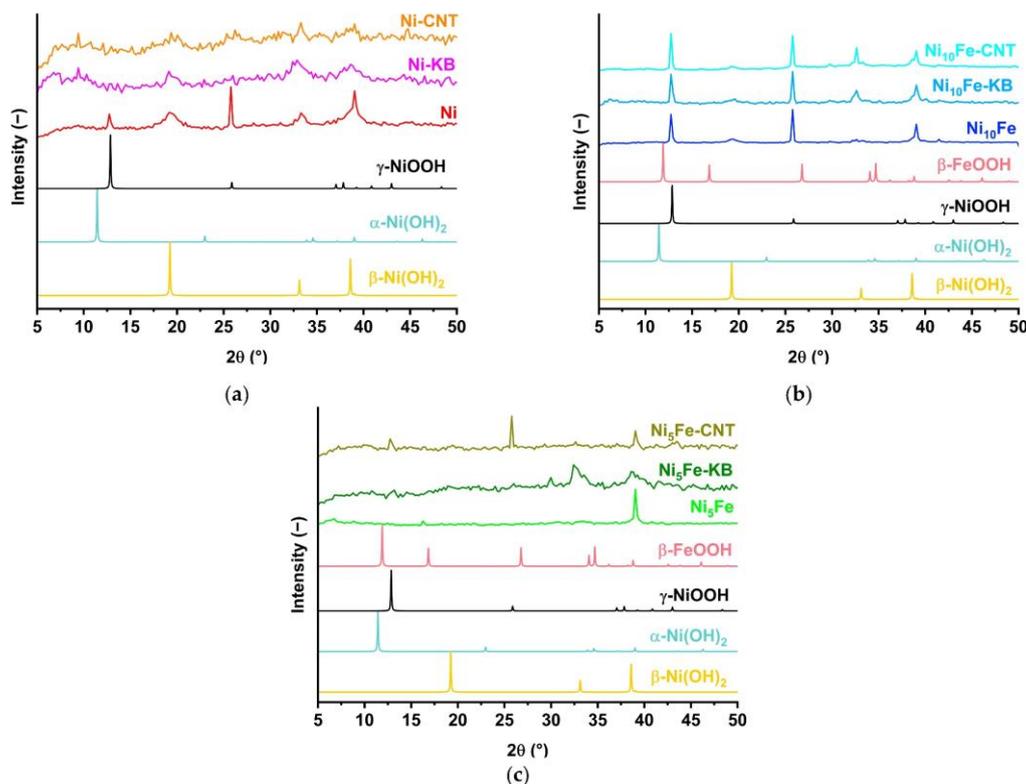
**Figure 8.** Faradaic efficiencies of RuO<sub>2</sub>, Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe-KB, Ni<sub>5</sub>Fe/CB, Ni<sub>5</sub>Fe-CNT, Ni<sub>5</sub>Fe/CNT, KB, CNT (with correction, see Table S7), and bare carbon paper (CP) (without correction, see Table S7).

As mentioned in the introduction and at the beginning of this electrochemical section, MOFs typically act as pre-catalysts that form the active phase (often metal (oxy)hydroxides) in the alkaline electrolyte and under the electrochemical reaction conditions due to their instability in the electrolyte medium [12,19–21]. The behavior of the MOFs and their carbon composites in the alkaline electrolyte was investigated through soaking the materials in 1 mol/L KOH for 24 h. In the PXRD patterns of all samples (Figure 9), a change from the MOF structure to their metal (oxy)hydroxides can be observed through reflexes, which fit to  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (ICSD: 169978) and/or  $\gamma$ -NiOOH (COD: 9012319). Similar structural changes and loss of crystallinity of Ni<sub>x</sub>Fe-MOFs and their composites were already observed in the reported literature [14,20,28,35]. Noteworthy, the crystallinity of the hydrolysis products varies strongly, from largely amorphous for the Ni-MOF-carbon composites and Ni<sub>5</sub>Fe-KB to well crystalline for the Ni<sub>10</sub>Fe-MOF and its carbon composites. In a 12 h chronopotentiometric measurement, good stability of all derived electrocatalysts and RuO<sub>2</sub> was shown.

In order to assess the advantage of using sacrificial mixed-metal MOFs to derive mixed-metal hydroxide composites, we also compared the activity of the electrocatalyst derived from a physical mixture of Ni(OH)<sub>2</sub> and FeOOH (molar Ni:Fe ratio 10:1 or 5:1).

Commercially available Ni(OH)<sub>2</sub> and freshly precipitated FeOOH (from 40 mg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O added to 20 mL of a 1 mol/L KOH solution) were then mixed in a 10:1 or 5:1 (Ni:Fe) molar ratio. Together with a neat Ni(OH)<sub>2</sub> sample, the obtained mixed-metal hydroxide mixtures were used for the electrochemical measurements. From the LSV plots before and after 1000 CVs (Supplementary Figure S32a), these metal hydroxides yielded the following: for Ni(OH)<sub>2</sub>:FeOOH 10:1,  $\eta_{10}$  = 423 mV before and 427 mV after activation; for Ni(OH)<sub>2</sub>:FeOOH 5:1,  $\eta_{10}$  = 410 mV before and 411 mV after activation. Yet, these overpotentials are significantly higher than those obtained from the catalyst derived from Ni<sub>10</sub>Fe-MOF (311 mV before, 320 mV after) and Ni<sub>5</sub>Fe-MOF (296 mV before, 314 mV after). This clearly shows, once again [60], that the use of mixed-metal MOFs provides for an advantageous intimate metal mixture on the nanoscale in the derived hydroxides. Ni(OH)<sub>2</sub> even reached, before activation, only a current density of 8 mA/cm<sup>2</sup> with  $\eta_8$  = 470 mV, and after activation, the current density did not come close to 10 mA/cm<sup>2</sup> anymore (Figure S32a,b, Supplementary Table S8). Whereas the catalyst from the Ni-MOF had  $\eta_{10}$  = 372 mV before and 379 mV after activation. Similar to the MOF samples, a higher iron content in the metal hydroxide samples led to a

smaller overpotential and a smaller Tafel slope value  $b$ : for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $b = 140$  mV/dec; for  $\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{FeOOH}$  10:1,  $b = 130$  mV/dec; for  $\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{FeOOH}$  5:1,  $b = 119$  mV/dec (Figure S32c–f, Supplementary Table S8, Section S8.5 Metal hydroxides).



**Figure 9.** PXRD patterns of (a) Ni-MOF, (b)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ , (c)  $\text{Ni}_5\text{Fe}$ , and their carbon composites after 24 h in 1 mol/L KOH, and the simulated diffractograms of  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (COD: 9012316),  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (ICSD: 169978),  $\gamma\text{-NiOOH}$  (COD: 9012319), and  $\beta\text{-FeOOH}$  (ICSD: 167358).

### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Materials

The chemicals used were obtained from commercial sources and no further purification was carried out. The carbon nanotubes were multi-walled carbon nanotubes (OD: 10–30 nm; L: 5–15  $\mu\text{m}$ ; 95+%) from IOLITEC Ionic Liquids Technologies GmbH (Heilbronn, Germany). Ketjenblack EC 600 JD was purchased from AkzoNobel, Amsterdam, The Netherlands. The MOFs Ni-BTC,  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Fe}$ , and their carbon composites were synthesized according to our previous work on the  $\text{Ni}_x\text{Co}$ -MOF with some modifications [35].

#### 3.2. Synthesis of the In Situ MOF-Composites

For the Ni-BTC sample, 378 mg (1.3 mmol)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 205 mg (0.98 mmol)  $\text{H}_3\text{BTC}$ , and 55 mg (0.67 mmol) 2-MeImH were dissolved in 15 mL of DMF at RT and stirred for 30 min [40]. For the in situ Ni-KB or CNT samples, the same amounts were used, and 10 wt% KB or CNT with respect to the educts for the MOF were added.

For the Ni<sub>10</sub>Fe sample, 349 mg (1.2 mmol) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 48 mg (0.11 mmol) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 205 mg (0.98 mmol) H<sub>3</sub>BTC, and 55 mg (0.67 mmol) 2-MelmH were dissolved in 15 mL of DMF at RT and stirred for 30 min. For the in situ Ni<sub>10</sub>Fe-KB or -CNT samples, the same amounts were used, and 10 wt% CNT or KB in regards to the weighted educts for the MOF were added.

For the Ni<sub>5</sub>Fe sample, 314 mg (1.08 mmol) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 89 mg (0.22 mmol) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 205 mg (0.98 mmol) H<sub>3</sub>BTC, and 55 mg (0.67 mmol) 2-MelmH were dissolved in 15 mL of DMF at RT and stirred for 30 min. For the in situ Ni<sub>5</sub>Fe-KB or -CNT samples, the same amounts were used, and 10 wt% CNT or KB in regards to the weighted educts for the MOF were added.

The prepared solutions were transferred into a Teflon-lined stainless-steel autoclave and heated to 170 °C for 48 h. The resulting dark green (Ni-MOF), dark olive-green (Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe), and black (Ni<sub>x</sub>Fe-KB or -CNT) precipitates were separated by centrifugation (15 min, 6000 rpm). The precipitates were washed once with DMF (15 mL, 5 h) and twice with EtOH (15 mL each, 10 h) and centrifuged again (15 min, 6000 rpm). The products were dried overnight in a vacuum drying cabinet at 120 °C and a reduced pressure of less than 50 mbar.

Yields:

Ni-MOF: 277 mg; Ni-KB: 353 mg; Ni-CNT: 318 mg

Ni<sub>10</sub>Fe: 320 mg; Ni<sub>10</sub>Fe-KB: 434 mg; Ni<sub>10</sub>Fe-CNT: 358 mg

Ni<sub>5</sub>Fe: 366 mg; Ni<sub>5</sub>Fe-KB: 430 mg; Ni<sub>5</sub>Fe-CNT: 472 mg

For the postsynthetically mixed MOF/carbon composites, the synthesized neat MOFs were physically mixed with 10 wt% KB or CNT in regards to the weighted neat MOF amount. Specifically, 50 mg of the neat MOFs and 5.5 mg of the carbon material (KB or CNT) were mixed at 40 Hz for 20 min with a vortex mixer.

### 3.3. Materials Characterization

A Bruker D2 Phaser powder diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) with a power of 300 W and an acceleration voltage of 30 kV at 10 mA using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) was used for the PXRD measurements at ambient temperature. The diffractograms were gathered on a low background flat silicon sample holder and evaluated with the Match 3.11 software. The measuring range was from 5 to 50° 2 $\theta$  with a scan speed of 2 s/step and a 0.057° (2 $\theta$ ) step size.

The FT-IR spectra were measured in KBr mode on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer (Bruker, Rosenheim, Germany) in the range of 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

Nitrogen sorption isotherms were recorded with a Nova 4000e from Quantachrome (Anton Paar QuantaTec, Boynton Beach, FL, USA) at 77 K. The sorption isotherms were analyzed with the NovaWin 11.03 software. Before the measurements, the samples were activated for 5 h under vacuum (<10<sup>-2</sup> mbar) at 120 °C. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas were determined from the adsorption branches of the isotherms, and the pore size distributions were derived by non-local density functional theory (NLDFT) calculations based on N<sub>2</sub> at 77 K on carbon with slit/cylindrical pores.

TGA was performed with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus device (Erich NETZSCH B.V. & Co. Holding KG, Selb, Germany) equipped with an Al crucible. A heating rate of 10 K/min under a N<sub>2</sub> atmosphere was applied for the measurements.

SEM images were acquired with a JEOL JSM-6510 LV QSEM advanced electron microscope (Jeol, Akishima, Japan) with a LaB<sub>6</sub> cathode at 20 kV. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector (Bruker, Berlin, Germany) for the EDX analysis. The Au, Cu, and Zn detected in the EDX spectra can be attributed to the sputtering

of the sample with gold prior to the investigation and the brass sample holder, which was utilized.

The vortex mixer used to generate the postsynthetic composites is a REAX 2000 from Heidolph (Heidolph Scientific Products GmbH, Schwabach, Germany).

#### 3.4. Electrocatalytic Measurements

A three-electrode setup was used for the electrocatalytic measurements, which were recorded with a SP-50e potentiostat from BioLogic (BioLogic Science Instruments, Göttingen, Germany). The counter electrode was a Pt plate, the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE) from Gaskatel (Kassel, Germany), and the working electrode was ink-coated carbon paper. A carbon paper sheet was cut into  $2 \times 1$  cm pieces. The electrocatalyst inks contained 2.5 mg of electrocatalyst, 0.5 mL ethanol, and 20  $\mu$ L Nafion (5 wt.%) and were sonicated for 30 min. One hundred  $\mu$ L of ink was drop-cast onto a defined  $1 \times 1$  cm part of the prepared carbon paper piece (geometric area of  $1 \text{ cm}^2$ ), which resulted in a catalyst loading of  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ . The ink-coated part of the carbon paper piece was immersed in the electrolyte. The non-coated part was fixed in a clamp containing a platinum plate contacted to a gold pin, which was connected with clamps to the potentiostat (see three-electrode setup in Supplementary Figure S33). The loading of the electrocatalyst onto the carbon paper was additionally checked with the weight gain of the carbon paper piece, which also showed a catalyst loading of  $0.5 \text{ mg}_{\text{sample}}/\text{g}_{\text{carbon paper}}$ .

SEM images of the carbon paper with and without ink-coating before and after the electrochemical measurements for the mixed-metal samples in Supplementary Figures S18–S23 show good adherence of the materials to the carbon paper substrate. A 1 mol/L KOH solution was utilized as the electrolyte for all electrocatalytic measurements, which had been purged with  $\text{N}_2$  for 10 min before the electrocatalytic experiments. The samples were activated by cycling the working electrode between 1.0 V and 1.7 V vs. RHE at a scan rate of 100 mV/s for 10 cycles. The LSV polarization curves were measured in a potential range of 1.0 to 1.7 V vs. RHE at a scan rate of 5 mV/s. The cycling stability was measured by comparing activated LSV curves before and after 1000 CV cycles between 1–1.7 V with a scan rate of 100 mV/s. EIS data were collected in a frequency range of 0.01 Hz to 10 kHz at a potential of 1.5 V vs. RHE. Chronopotentiometry was conducted following the above-mentioned electrocatalytic measurements. The current density was held at  $10 \text{ mA/cm}^2$  for 12 h. The overpotential  $\eta$  was calculated according to:  $\eta = E - E^\circ (1.23 \text{ V}) - \text{IR}$ . The OER performance of the MOF samples and their composites were compared with commercial  $\text{RuO}_2$  (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), multi-walled CNTs (OD: 10–30 nm; L: 5–15  $\mu$ m; 95+%; IOLITEC Ionic Liquids Technologies GmbH, Heilbronn, Germany), and KB (AkzoNobel, The Netherlands). At least two measurements were done for each sample to determine the overpotentials, Tafel slopes, and  $R_{\text{ct}}$  in order to reduce experimental contingency error, and the averaged results were displayed in the figures and tables. All electrochemical measurements were automatically corrected with the IR.

To determine the FE, the method of Galán-Mascarós et al. was followed [79]. A chronopotentiometric measurement was conducted at a fixed current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$ , while an Ocean Optics NeoFOX sensor system (Ocean Optics B. V., Ostfildern, Germany) coupled with a FOSPOR probe (Ocean Optics B. V., Ostfildern, Germany) was used to record the  $\text{O}_2$  level in the headspace of the electrochemical cell. The calibration of the FOSPOR probe was done through a two-point calibration with  $\text{N}_2$  atmosphere (0%  $\text{O}_2$ ) as one calibration point and ambient air (21%  $\text{O}_2$ ) as the other calibration point. Before the chronopotentiometric test, the electrolyte underwent thorough deaeration by continuous

purging with N<sub>2</sub> for at least 1 h. To calculate the molar amount of O<sub>2</sub> evolved during the electrochemical measurement, Equation (5) was used, which considers ideal gas behavior:

$$n_{\text{O}_2,\text{exp}} = (\% \text{O}_{2,\text{det}} \times P_{\text{total}} \times V_{\text{gas}}/R \times T)/100 \quad (5)$$

where % O<sub>2,det</sub> is the detected percentage of oxygen measured by the FOSPOR probe (corrected by the % O<sub>2,det</sub> from a measurement without any applied current to consider the oxygen leakage from ambient air); P<sub>total</sub> is 1 atm; V<sub>gas</sub> (L) is the developed gas volume at atmospheric pressure; R is the universal gas constant (0.082 atm × L/K × mol); and T is the absolute temperature (293 K). The theoretically generated faradaic oxygen is obtained through Equation (6):

$$n_{\text{O}_2,\text{far}} = Q/n_e \times F \quad (6)$$

where Q (measured in Coulombs, C) stands for the total electric charge passed through the system; n<sub>e</sub> represents the needed molar amount of electrons to produce one mol of O<sub>2</sub> (equals to 4), and F is the Faraday constant (96,485 C/mol). The FE (expressed in percentage) is determined by Equation (7):

$$\text{FE} = 100 \times n_{\text{O}_2,\text{exp}}/n_{\text{O}_2,\text{far}} \quad (7)$$

#### 4. Conclusions

In this work, a series of Ni-, mixed-metal Ni<sub>x</sub>Fe-MOFs and their composites with the carbon materials ketjenblack (KB) and carbon nanotubes (CNT) were synthesized both in situ through a simple one-pot solvothermal reaction containing the MOF precursors and the carbon material, or postsynthetically mixed from the prepared MOF and carbon material. The in situ synthesized MOF-carbon composites were fully characterized concerning the successful MOF formation in the presence of carbon. As seen before, in the alkaline electrochemical environment, the MOFs act as precursors to the actual metal (oxide)hydroxide catalysts and provide an intimate mixture of the mixed metals and the carbon material on the nanoscale in the derived metal hydroxide catalyst material when compared with a physical mixture of Ni(OH)<sub>2</sub> and FeOOH. The carbon materials KB and CNT increase the low electrical conductivity of the derived metal (oxide)hydroxide electrocatalysts. All of the tested Ni<sub>10</sub>Fe- and Ni<sub>5</sub>Fe-MOF-carbon electrocatalysts outperformed the RuO<sub>2</sub> benchmark, whereas the nickel-only Ni-BTC and its carbon composite were similar to or worse than RuO<sub>2</sub>. Thus, with an increasing amount of Fe, the electrocatalytic activity regarding the OER could be improved. Concerning the assessed comparison of the in situ and postsynthetic preparation of the MOF mixtures with KB and CNT, for KB the postsynthetic materials and for CNT the in situ ones have the lower overpotential, while the Tafel slopes, charge transfer resistance (R<sub>ct</sub>) and faradaic efficiency are rather similar. Evidently, no clear advantage can be seen for one type of MOF-carbon composite formation over the other, although a large number of experiments were carried out. The similar electrocatalytic behavior of the in situ and postsynthetic MOF composites may derive from the MOF precursor function and the inherent metal hydroxide formation in the 1 mol/L KOH electrolyte, which alleviates differences in the initial MOF-carbon composites.

At the same time, the addition of Fe to neat Ni-BTC had a significant effect on reducing the overpotential, Tafel slope and charge transfer resistance. In the bimetallic NiFe-MOFs, the Fe component can promote the reversible transformation from α-/β-NiCo(OH)<sub>2</sub> to β-/γ-NiCoOOH during the electrocatalytic charging/discharging according to the Bode scheme [81], and, thereby, the synergistic effect between the two metals at the nanoscale can improve the OER performance, lower reaction resistance, and enhance intrinsic activity [82].

The best performing MOF-derived electrocatalyst came from the in situ synthesized Ni<sub>5</sub>Fe-CNT, with an overpotential ( $\eta$ ) of 301 mV (RuO<sub>2</sub>  $\eta$  = 354 mV), a Tafel slope ( $b$ ) of 58 mV/dec (RuO<sub>2</sub>  $b$  = 91 mV/dec), a charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of 7  $\Omega$  (RuO<sub>2</sub>  $R_{ct}$  = 39  $\Omega$ ) and a faradaic efficiency (FE) of 95% (RuO<sub>2</sub> FE = 91%). The postsynthetic materials Ni<sub>5</sub>Fe/KB and Ni<sub>5</sub>Fe/CNT were close behind. The higher OER activity of the Ni<sub>5</sub>Fe-MOF composites vs. Ni-MOF and Ni<sub>10</sub>Fe is clearly due to the presence and larger amount of iron. Noteworthy, the Ni:Fe ratio of 5:1 is much lower than the OER optimum of 32:1, where the maximum current density was obtained for NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures (between Ni:Fe = 64:1 and 1:1, with also neat NiO and neat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) loaded on nickel foam [82]. Yet, for the composite of Ni<sub>10</sub>Fe with KB, the postsynthetic mixture performed significantly better in terms of overpotential and  $R_{ct}$  than the in situ material (314 vs. 339 mV and 17 vs. 33  $\Omega$ , respectively), which shows that the type of mixing can still present an additional improvement. Future research could take into account the effect on OER activity of in situ and postsynthetically mixed composites with a higher amount of KB or CNT, and other carbon materials could be further added to the comparison.

**Supplementary Materials:** <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules30020208/s1>, Section S1: Ni-BTC structure; Section S2: Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) from scanning electron microscopy (SEM); Section S3: Scanning electron microscopy (SEM); Section S4: Powder X-ray diffraction (PXRD); Section S5: Thermogravimetric analysis (TGA); Section S6: Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy; Section S7: Porosity-related parameters derived from N<sub>2</sub>-sorption measurements; Section S8: Electrochemical Data; Section S9: References.

**Author Contributions:** Conceptualization, C.J. and L.S.; Methodology, L.S.; Validation, L.S.; Formal analysis, L.S.; Investigation, L.S., L.M.V., A.V. and T.S.; Resources, C.J.; Data Curation, L.M.V. and L.S.; Writing—Original Draft, L.S.; Writing—Review and Editing, C.J.; Visualization, L.S.; Supervision, C.J.; Project administration, C.J.; Funding acquisition, C.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** The research was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Priority Program SPP 1928/2 COORNETs (grant Ja466/43-1).

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

**Acknowledgments:** The authors thank Birgit Tommes for carrying out the FTIR experiments.

**Conflicts of Interest:** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## References

1. Xin, Y.; Hua, Q.; Li, C.; Zhu, H.; Gao, L.; Ren, X.; Yang, P.; Liu, A. Enhancing electrochemical performance and corrosion resistance of nickel-based catalysts in seawater electrolysis: Focusing on OER and HER. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 23147–23178. [[CrossRef](#)]
2. Wei, C.; Rao, R.R.; Peng, J.; Huang, B.; Stephens, I.E.L.; Risch, M.; Xu, Z.J.; Shao-Horn, Y. Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806296. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Chen, Y.; Rui, K.; Zhu, J.; Dou, S.X.; Sun, W. Recent Progress on Nickel-Based Oxide/(Oxy)Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 703–713. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Zhang, K.; Zou, R. Advanced Transition Metal-Based OER Electrocatalysts: Current Status, Opportunities, and Challenges. *Small* **2021**, *17*, 2100129. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Over, H. Fundamental Studies of Planar Single-Crystalline Oxide Model Electrodes (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) for Acidic Water Splitting. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8848–8871. [[CrossRef](#)]

6. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Ferrer, I.M.; Chatman, S.M.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357. [CrossRef]
7. Sun, H.; Jung, W. Recent advances in doped ruthenium oxides as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15506–15521. [CrossRef]
8. Zhao, Z.; Shao, Q.; Xue, J.; Huang, B.; Niu, Z.; Gu, H.; Huang, X.; Lang, J. Multiple structural defects in ultrathin NiFe-LDH nanosheets synergistically and remarkably boost water oxidation reaction. *Nano Res.* **2022**, *15*, 310–316. [CrossRef]
9. Liang, Q.; Bieberle-Hütter, A.; Brocks, G. Anti-Ferromagnetic RuO<sub>2</sub>: A Stable and Robust OER Catalyst over a Large Range of Surface Terminations. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 1337–1345. [CrossRef]
10. Cong, N.; Han, Y.; Tan, L.; Zhai, C.; Chen, H.; Han, J.; Fang, H.; Zhou, X.; Zhu, Y.; Ren, Z. Nanoporous RuO<sub>2</sub> characterized by RuO(OH)<sub>2</sub> surface phase as an efficient bifunctional catalyst for overall water splitting in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *881*, 114955. [CrossRef]
11. Wang, C.; Jin, L.; Shang, H.; Xu, H.; Shiraishi, Y.; Du, Y. Advances in engineering RuO<sub>2</sub> electrocatalysts towards oxygen evolution reaction. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2108–2116. [CrossRef]
12. Xie, S.; Yan, Y.; Lai, S.; He, J.; Liu, Z.; Gao, B.; Javanbakht, M.; Peng, X.; Chu, P.K. Ni<sup>3+</sup>-enriched nickel-based electrocatalysts for superior electrocatalytic water oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *605*, 154743. [CrossRef]
13. Cherevkoa, S.; Geigera, S.; Kasiana, O.; Kulyka, N.; Grote, J.-P.; Savan, A.; Ratna Shrestha, B.; Merzlikin, S.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catal. Today* **2016**, *262*, 170–180. [CrossRef]
14. Beglau, T.H.Y.; Rademacher, L.; Oestreich, R.; Janiak, C. Synthesis of Ketjenblack Decorated Pillared Ni(Fe) Metal-Organic Frameworks as Precursor Electrocatalysts for Enhancing the Oxygen Evolution Reaction. *Molecules* **2023**, *28*, 4464. [CrossRef]
15. Burke, M.S.; Enman, L.J.; Batchellor, A.S.; Zou, S.; Boettcher, S.W. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7549–7558. [CrossRef]
16. Martirez, J.M.P.; Carter, E.A. Unraveling Oxygen Evolution on Iron-Doped β-Nickel Oxyhydroxide: The Key Role of Highly Active Molecular-like Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 693–705. [CrossRef]
17. Wartner, G.; Hein, D.; Bergmann, A.; Wendt, R.; Roldan Cuenya, B.; Seidel, R. Insights into the electronic structure of Fe–Ni thin-film catalysts during the oxygen evolution reaction using *operando* resonant photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 8066–8080. [CrossRef]
18. Mohammed-Ibrahim, J. A review on NiFe-based electrocatalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction. *J. Power Sources* **2020**, *448*, 227375. [CrossRef]
19. Zheng, W.; Lee, L.Y.S. Metal–Organic Frameworks for Electrocatalysis: Catalyst or Precatalyst? *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2838–2843. [CrossRef]
20. Abdpour, S.; Fetzer, M.N.A.; Oestreich, R.; Beglau, T.H.Y.; Boldog, I.; Janiak, C. Bimetallic CPM-37(Ni,Fe) metal–organic framework: Enhanced porosity, stability and tunable composition. *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 4937–4951. [CrossRef] [PubMed]
21. Son, Y.J.; Kim, S.; Leung, V.; Kawashima, K.; Noh, J.; Kim, K.; Marquez, R.A.; Carrasco-Jaim, O.A.; Smith, L.A.; Celio, H.; et al. Effects of Electrochemical Conditioning on Nickel-Based Oxygen Evolution Electrocatalysts. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 10384–10399. [CrossRef]
22. Lee, J.-S.; Park, G.S.; Lee, H.I.; Kim, S.T.; Cao, R.; Liu, M.; Cho, J. Ketjenblack Carbon Supported Amorphous Manganese Oxides Nanowires as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solutions. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5362–5366. [CrossRef] [PubMed]
23. Lin, C.; He, X.; Li, H.; Zou, J.; Que, M.; Tian, J.; Qian, Y. Tunable metal–organic framework nanoarrays on carbon cloth constructed by a rational self-sacrificing template for efficient and robust oxygen evolution reactions. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 7090–7096. [CrossRef]
24. Arul, P.; Abraham John, S. Size controlled synthesis of Ni-MOF using polyvinylpyrrolidone: New electrode material for the trace level determination of nitrobenzene. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *829*, 168–176. [CrossRef]
25. Pérez-López, B.; Merkoçi, A. Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences. *Microchim. Acta* **2012**, *179*, 1–16. [CrossRef]
26. Li, J.; Zhou, Z.; Liu, K.; Li, F.; Peng, Z.; Tang, Y.; Wang, H. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co-N-C modified ketjenblack carbon as an advanced electrocatalyst for Al-air batteries. *J. Power Sources* **2017**, *343*, 30–38. [CrossRef]
27. Pritchard, G. *Plastic Additives*; Springer-Science + Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 1998. [CrossRef]
28. Öztürk, S.; Moon, G.; Spieß, A.; Budiyanto, E.; Roitsch, S.; Tüysüz, H.; Janiak, C. A Highly-Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst Derived from a Metal-Organic Framework and Ketjenblack Carbon Material. *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 1106–1115. [CrossRef] [PubMed]
29. Kinloch, I.A.; Suhr, J.; Lou, J.; Young, R.J.; Ajayan, P.M. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science* **2018**, *362*, 547–553. [CrossRef]
30. Dinadayalane, T.C.; Leszczynski, J. Remarkable diversity of carbon–carbon bonds: Structures and properties of fullerenes, carbon nanotubes, and graphene. *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 1155–1169. [CrossRef]

31. Sonia, S.K.; Thomasa, B.; Karb, V.R. A comprehensive review on CNTs and CNT-reinforced composites: Syntheses, characteristics and applications. *Mater. Today Commun.* **2020**, *25*, 101546. [CrossRef]
32. Li, C.; Zhang, H.; Liu, M.; Lang, F.-F.; Pang, J.; Bu, X.-H. Recent progress in metal–organic frameworks (MOFs) for electrocatalysis. *Ind. Chem. Mater.* **2023**, *1*, 9–38. [CrossRef]
33. Li, S.; Gao, Y.; Li, N.; Ge, L.; Bu, X.; Feng, P. Transition metal-based bimetallic MOFs and MOF-derived catalysts for electrochemical oxygen evolution reaction. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 1897–1927. [CrossRef]
34. Zhou, Y.; Abazari, R.; Chen, J.; Tahir, M.; Kumar, A.; Ramadhan Ikreedeeh, R.; Rani, E.; Singh, H.; Kirillov, A.M. Bimetallic metal–organic frameworks and MOF-derived composites: Recent progress on electro- and photoelectrocatalytic applications. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *451*, 214264. [CrossRef]
35. Sondermann, L.; Jiang, W.; Shviro, M.; Spieß, A.; Woschko, D.; Rademacher, L.; Janiak, C. Nickel-based metal-organic frameworks as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). *Molecules* **2022**, *27*, 1241. [CrossRef]
36. Wang, Z.; Huang, J.; Mao, J.; Guo, Q.; Chen, Z.; Lai, Y. Metal–organic frameworks and their derivatives with graphene composites: Preparation and applications in electrocatalysis and photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2934–2961. [CrossRef]
37. Kiran, S.; Yasmeen, G.; Shafiq, Z.; Abbas, A.; Manzoor, S.; Hussain, D.; Adel Pashameah, R.; Alzahrani, E.; Alanazi, A.K.; Naeem Ashiq, M. Nickel-based nitrodopamine MOF and its derived composites functionalized with multi-walled carbon nanotubes for efficient OER applications. *Fuel* **2023**, *331*, 125881. [CrossRef]
38. Azadfalsh, M.; Sedghi, A.; Hosseini, H.; Saber Mirhosseini, S. Synergic effect of physically-mixed metal organic framework based electrodes as a high efficient material for supercapacitors. *J. Energy Storage* **2021**, *44*, 103248. [CrossRef]
39. Yin, H.-J.; Yuan, K.; Zheng, Y.-L.; Sun, X.-C.; Zhang, Y.W. In Situ Synthesis of NiO/CuO Nanosheet Heterostructures Rich in Defects for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 16516–16523. [CrossRef]
40. Maniam, P.; Stock, N. Investigation of Porous Ni-Based Metal-Organic Frameworks Containing Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085–5097. [CrossRef]
41. Chui, S.S.Y.; Lo, S.M.F.; Charmant, J.P.H.; Orpen, A.G.; Williams, I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. *Science* **1999**, *283*, 1148–1150. [CrossRef] [PubMed]
42. Zhao, T.; Nie, S.; Luo, M.; Xiao, P.; Zou, M.; Chen, Y. Research progress in structural regulation and applications of HKUST-1 and HKUST-1 based materials. *J. Alloys Compd.* **2024**, *974*, 172897. [CrossRef]
43. Qiao, H.; Yang, Y.; Dai, X.; Zhao, H.; Yong, J.; Yu, L.; Luan, X.; Cui, M.; Zhang, X.; Huang, X. Amorphous (Fe)Ni-MOF-derived hollow (bi)metal/oxide@N-graphene polyhedron as effectively bifunctional catalysts in overall alkaline. *Electrochim. Acta* **2019**, *318*, 430–439. [CrossRef]
44. Kodjie, S.L.; Li, L.; Li, B.; Cai, W.; Li, C.Y.; Keating, M. Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite. *J. Macromol. Sci. B* **2006**, *45*, 231–245. [CrossRef]
45. Wang, C.; Zhou, M.; Ma, Y.; Tan, H.; Wang, Y.; Li, Y. Hybridized Polyoxometalate-Based Metal Organic Framework with Ketjenblack for the Nonenzymatic Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chem. Asian, J.* **2018**, *13*, 2054–2059. [CrossRef]
46. Carpenter, B.P.; Talosig, A.R.; Rose, B.; Di Palma, G.; Patterson, J.P. Understanding and controlling the nucleation and growth of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 6918–6937. [CrossRef]
47. Mazlan, N.A.; Butt, F.S.; Lewis, A.; Yang, Y.; Yang, S.; Huang, Y. The Growth of Metal–Organic Frameworks in the Presence of Graphene Oxide: A Mini Review. *Membranes* **2022**, *12*, 501. [CrossRef] [PubMed]
48. Li, K.; Liu, Q.; Cheng, H.; Hu, M.; Zhang, S. Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM. *Spectrochim. Acta Part A* **2021**, *249*, 119286. [CrossRef] [PubMed]
49. Li, Z.Q.; Lu, C.J.; Xia, Z.P.; Zhou, Y.; Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **2007**, *45*, 1686–1695. [CrossRef]
50. Wade, C.R.; Dincă, M. Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO<sub>2</sub> adsorption of the isostructural series of metal–organic frameworks M<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7931–7938. [CrossRef]
51. Zhang, M.; Hu, D.; Xu, Z.; Liu, B.; Boubeche, M.; Chen, Z.; Wang, Y.; Luo, H.; Yan, K. Facile synthesis of Ni-, Co-, Cu-metal organic frameworks electrocatalyst boosting for hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *72*, 172–179. [CrossRef]
52. Manyani, N.; Siwath, P.; Rana, S.; Sharma, K.; Tripathi, S.K. Study of electrochemical behaviour of binder-free nickel metal-organic framework derived by benzene-1,3,5-tricarboxylic acid for supercapacitor electrode. *Mater. Res. Bull.* **2023**, *165*, 112320. [CrossRef]
53. Israr, F.; Chun, D.; Kim, Y.; Kim, D.K. High yield synthesis of Ni-BTC metal–organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *31*, 93–101. [CrossRef] [PubMed]
54. Meier, H.; Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T. *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 9th ed.; Georg Thieme: Stuttgart, Germany, 2016.
55. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen*, 5th ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010.

56. Wu, Y.; Song, X.; Li, S.; Zhang, J.; Yang, X.; Shen, P.; Gao, L.; Wei, R.; Zhang, J.; Xiao, G. 3D-monoclinic M-BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *58*, 296–303. [CrossRef]
57. Yaqoob, L.; Noor, T.; Iqbal, N.; Nasir, H.; Zaman, N.; Talha, K. Electrochemical synergies of Fe–Ni bimetallic MOF CNTs catalyst for OER in water splitting. *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156583. [CrossRef]
58. Vuong, G.-T.; Pham, M.-H.; Do, T.-O. Synthesis and engineering porosity of a mixed metal Fe<sub>2</sub>Ni MIL-88B metal–organic framework. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 550–557. [CrossRef]
59. Chau, N.T.K.; Chung, Y.-M. Ethylene oligomerization over mesoporous FeNi-BTC catalysts: Effect of the textural properties of the catalyst on the reaction performance. *Mol. Catal.* **2023**, *541*, 113094. [CrossRef]
60. Beglau, T.H.Y.; Fei, Y.; Janiak, C. Microwave-Assisted Ultrafast Synthesis of Bimetallic Nickel-Cobalt Metal-Organic Frameworks for Application in the Oxygen Evolution Reaction. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401644. [CrossRef] [PubMed]
61. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [CrossRef]
62. Eletskii, A.V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Physics–Uspekhi* **2004**, *47*, 1119–1154. [CrossRef]
63. Gan, Q.; He, H.; Zhao, K.; He, Z.; Liu, S. Morphology-dependent electrochemical performance of Ni-1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic frameworks as an anode material for Li-ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *530*, 127–136. [CrossRef]
64. Yang, L.; Zhu, G.; Wen, H.; Guan, X.; Sun, X.; Feng, H.; Tian, W.; Zheng, D.; Cheng, X.; Yao, Y. Constructing a highly oriented layered MOF nanorarray from a layered double hydroxide for efficient and long-lasting alkaline water oxidation electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 8771–8776. [CrossRef]
65. Dolgoplova, E.A.; Brandt, A.J.; Ejegbavwo, O.A.; Duke, A.S.; Maddumapatabandi, T.D.; Galhenage, R.P.; Larson, B.W.; Reid, O.G.; Ammal, S.C.; Heyden, A.; et al. Electronic Properties of Bimetallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): Tailoring the Density of Electronic States through MOF Modularity. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5201–5209. [CrossRef]
66. Zhao, S.; Wang, Y.; Dong, J.; He, C.-T.; Yin, H.; An, P.; Zhao, K.; Zhang, X.; Gao, C.; Zhang, L.; et al. Ultrathin metal–organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16184. [CrossRef]
67. Senthil Raja, D.; Lin, H.-W.; Lu, S.-Y. Synergistically well-mixed MOFs grown on nickel foam as highly efficient durable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting at high current densities. *Nano Energy* **2019**, *57*, 1–13. [CrossRef]
68. Wu, Y.; Zhao, M.-J.; Li, F.; Xie, J.; Li, Y.; He, J.-B. Trace Fe Incorporation into Ni-(oxy)hydroxide Stabilizes Ni<sup>3+</sup> Sites for Anodic Oxygen Evolution: A Double Thin-Layer Study. *Langmuir* **2020**, *36*, 5126–5133. [CrossRef] [PubMed]
69. Li, X.; Wei, D.; Li, M.; Wang, Y. Unveiling the real active sites of Ni based metal organic framework electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **2020**, *354*, 136682. [CrossRef]
70. Enman, L.J.; Burke, M.S.; Batchellor, A.S.; Boettcher, S.W. Effects of Intentionally Incorporated Metal Cations on the Oxygen Evolution Electrocatalytic Activity of Nickel (Oxy)hydroxide in Alkaline Media. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2416–2423. [CrossRef]
71. Beglau, T.H.Y.; Fetzter, M.N.A.; Boldog, I.; Heinen, T.; Suta, M.; Janiak, C.; Yücesan, G. Exceptionally Stable And Super-Efficient Electrocatalysts Derived From Semiconducting Metal Phosphonate Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202302765. [CrossRef] [PubMed]
72. Raveendran, A.; Chandran, M.; Dhanusuraman, R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 3843–3876. [CrossRef]
73. Naik Shreyanka, S.; Theerthagiri, J.; Lee, S.J.; Yu, Y.; Choi, M.Y. Multiscale design of 3D metal–organic frameworks (M-BTC, M: Cu, Co, Ni) via PLAL enabling bifunctional electrocatalysts for robust overall water splitting. *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137045. [CrossRef]
74. Matsumoto, Y.; Sato, E. Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 397–426. [CrossRef]
75. Sánchez, Y.P.; Santos, A.; Bueno, P.R. Quantum Mechanical Meaning of the Charge Transfer Resistance. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 3151–3162. [CrossRef]
76. Simić, M.; Stavrakis, A.K.; Stojanović, G.M. A Low-Complexity Method for Parameter Estimation of the Simplified Randles Circuit with Experimental Verification. *IEEE Sens. J.* **2021**, *21*, 24209–24217. [CrossRef]
77. Anantharaj, S.; Noda, S. Appropriate Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Water Splitting Electrocatalysis. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2297–2308. [CrossRef]
78. Ma, H.; Liu, C.; Liao, J.; Su, Y.; Xue, X.; Xing, W. Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *247*, 7–13. [CrossRef]
79. Yu, J.; Giancola, S.; Khezri, B.; Nieto-Castro, D.; Redondo, J.; Schiller, F.; Barja, S.; Spadaro, M.C.; Arbiol, J.; Garcés-Pineda, F.A.; et al. A survey of Earth-abundant metal oxides as oxygen evolution electrocatalysts in acidic media (pH < 1). *EES Catal.* **2023**, *1*, 765–773. [CrossRef]
80. Jiang, R.; Tran, D.T.; Li, J.; Chu, D. Ru@RuO<sub>2</sub> Core-Shell Nanorods: A Highly Active and Stable Bifunctional Catalyst for Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *Energy Environ. Mater.* **2019**, *2*, 201–208. [CrossRef]

81. Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode—I. Über das Nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochim. Acta* **1966**, *11*, 1079–1087. [[CrossRef](#)]
82. Yu, M.; Moon, G.; Bill, E.; Tüysüz, H. Optimizing Ni-Fe Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction by Using Hard Templating as a Toolbox. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1199–1209. [[CrossRef](#)]

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

## Supporting Information

for

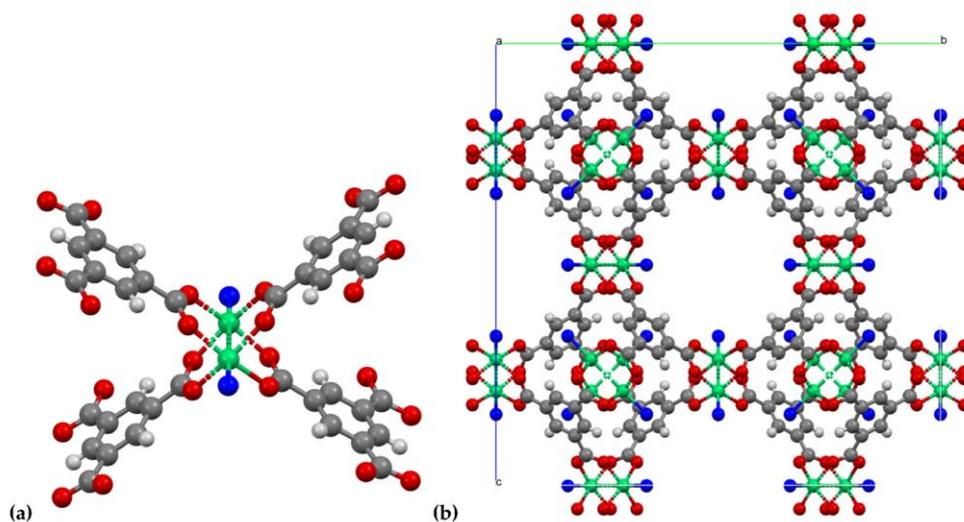
### Comparison of in situ and postsynthetic formation of MOF-carbon composites as electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction (OER)

Linda Sondermann <sup>1</sup>, Laura Maria Voggenauer <sup>1</sup>, Annette Vollrath <sup>1</sup>, Till Strothmann <sup>1</sup> and Christoph Janiak <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany; linda.sondermann@hhu.de (L.S.), lavog108@uni-duesseldorf.de (L.V.), annette.vollrath@hhu.de (A.V.), till.strothmann@hhu.de (T.S.)

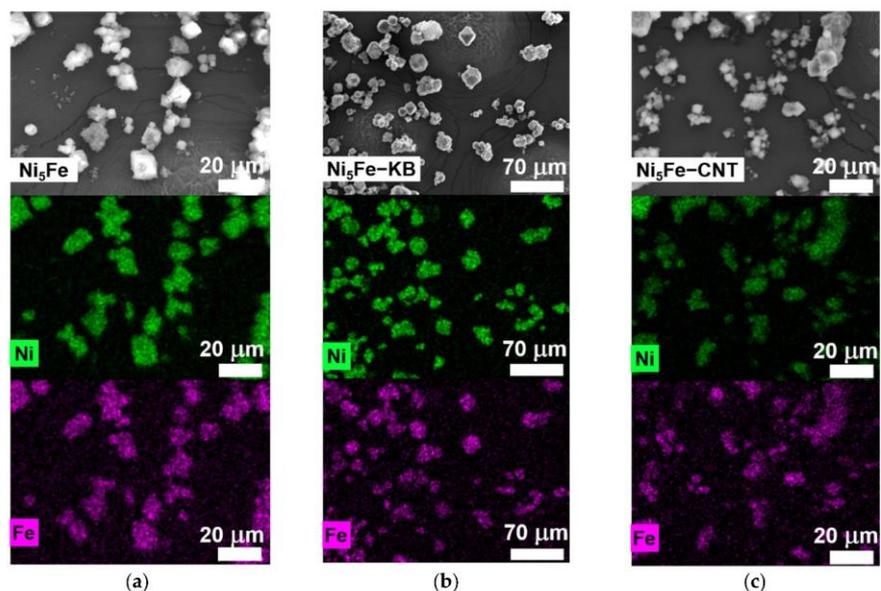
\*Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de, Tel.: +49-211-81-12286 (C.J.)

Section S1. Ni-BTC structure

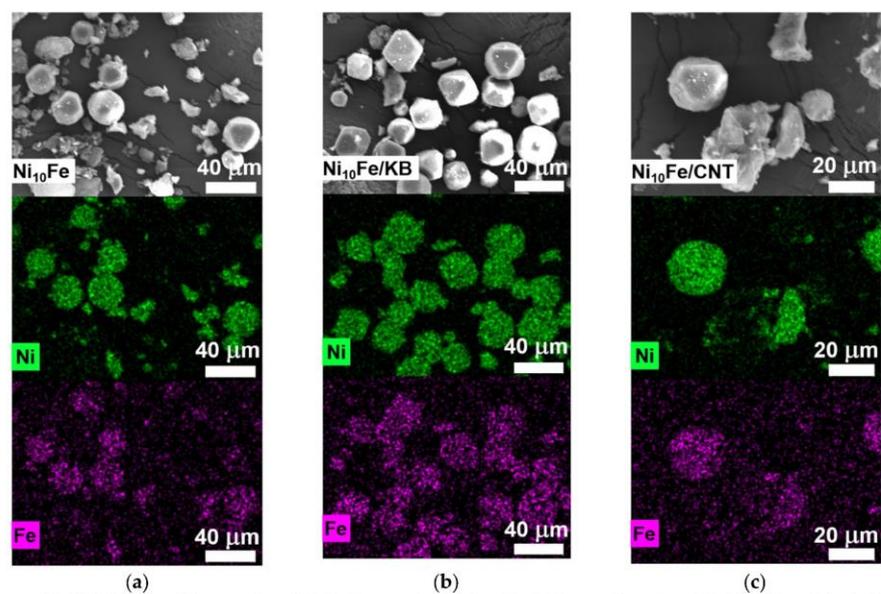


**Figure S1.** (a)  $[\text{Ni}_2(\text{BTC})_4]$  "paddle-wheel" unit in Ni-BTC,  $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Me}_2\text{NH})_3](\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ .  
(b) The cubic unit cell packing in Ni-BTC without the crystal solvent molecules. From the disordered dimethylamine ligand on Ni only the nitrogen atom is shown. Color code: Ni green, O red, N blue, C dark gray, H light gray. The structure was drawn from the deposited cif file with CCDC no. 802889 [1].

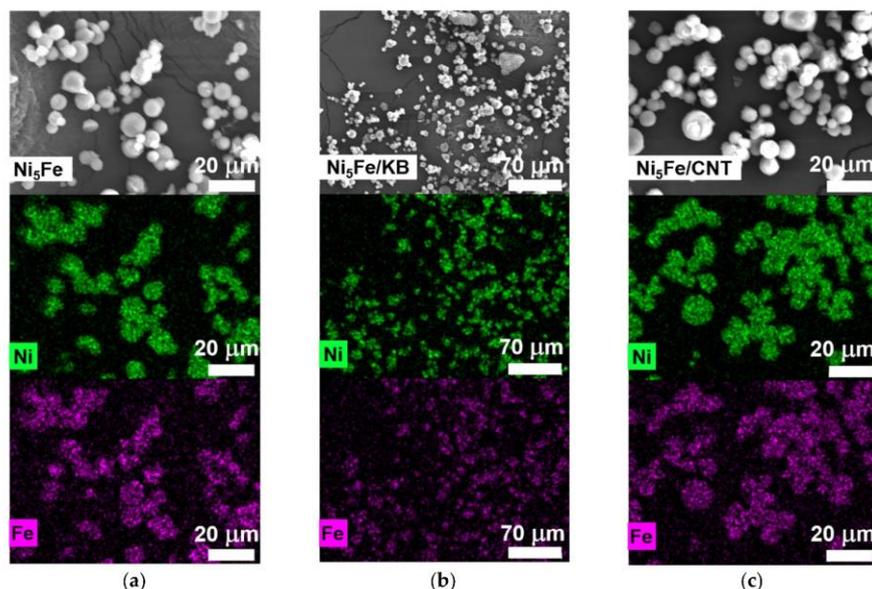
Section S2. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) from scanning electron microscopy (SEM)



**Figure S2.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a)  $\text{Ni}_5\text{Fe}$ , (b)  $\text{Ni}_5\text{Fe-KB}$  and (c)  $\text{Ni}_5\text{Fe-CNT}$ . Further SEM images and the SEM-EDX spectra are displayed in Fig. 2 and S3 to S9. Note the larger scale for the KB composites.



**Figure S3.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}$ , (b)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe/KB}$  and (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe/CNT}$ . Further SEM images and the SEM-EDX spectra are displayed in Fig. 2 and S2 to S9. Note the smaller scale for the CNT composites.



**Figure S4.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a) Ni<sub>5</sub>Fe, (b) Ni<sub>5</sub>Fe/KB and (c) Ni<sub>5</sub>Fe/CNT. Further SEM images and the SEM-EDX spectra are displayed in Fig. 2 and S2 to S9. Note the larger scale for the KB composites.

**Table S1.** SEM-EDX results of the molar Ni:Fe metal ratios.

Sample <sup>1</sup>	theor. from synthesis	SEM-EDX <sup>1</sup>
Ni <sub>10</sub> Fe	10:1	11:1, 10:1 <sup>2</sup>
Ni <sub>10</sub> Fe-KB	10:1	11:1
Ni <sub>10</sub> Fe-CNT	10:1	10:1
Ni <sub>5</sub> Fe	5:1	5:1, 4:1 <sup>2</sup>
Ni <sub>5</sub> Fe-KB	5:1	5:1
Ni <sub>5</sub> Fe-CNT	5:1	5:1
Ni <sub>10</sub> Fe/KB	10:1	9:1
Ni <sub>10</sub> Fe/CNT	10:1	9:1
Ni <sub>5</sub> Fe/KB	5:1	4:1
Ni <sub>5</sub> Fe/CNT	5:1	4:1

<sup>1</sup> EDX is a surface-weighted spectroscopy, see text. <sup>2</sup> Measurements from two different samples which shows the variance in the sample preparation together with the EDX measurement.

With SEM-EDX (Table S1, Figure 2, Figure S2 to S4) elements of the samples can be quantified. In the EDX spectra (Figure S5 and S6) C, O, Ni and Fe were shown to be present. EDX is a surface-weighted method and its emitted X-rays give a 1–2 μm depth analysis. Furthermore, due to stronger matrix effects EDX as an X-ray spectroscopy requires standards for peak identification and quantification.

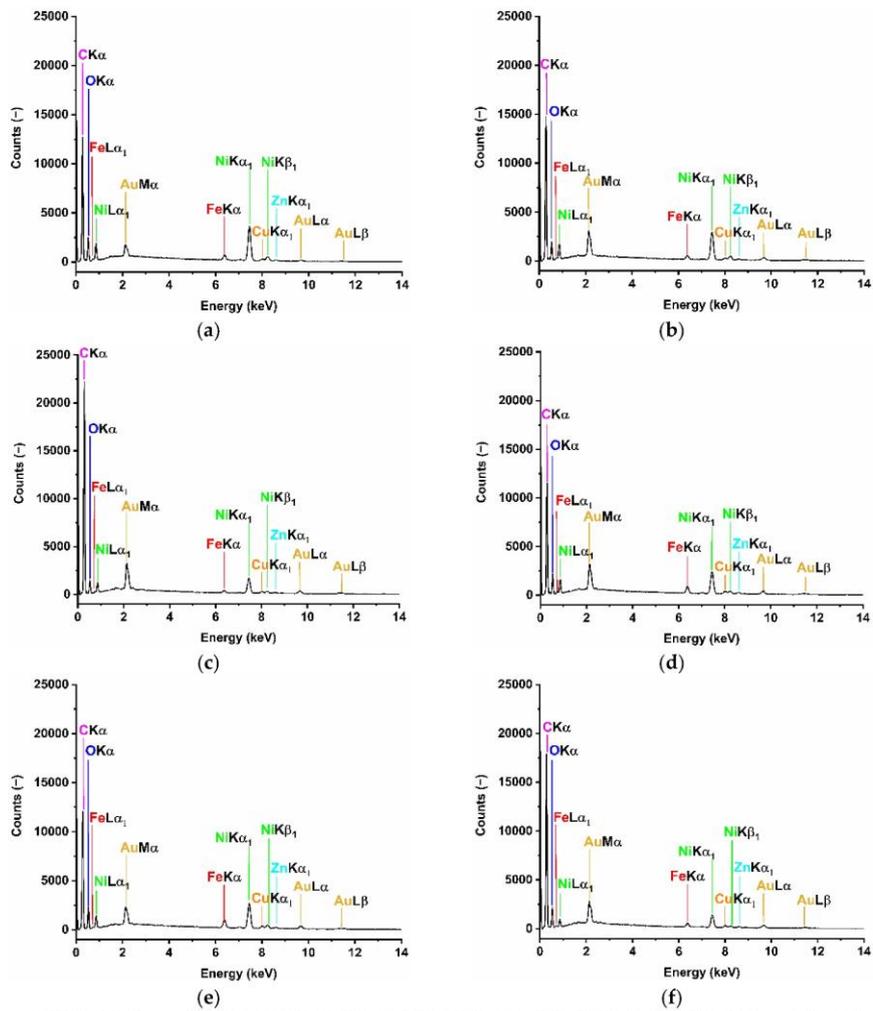
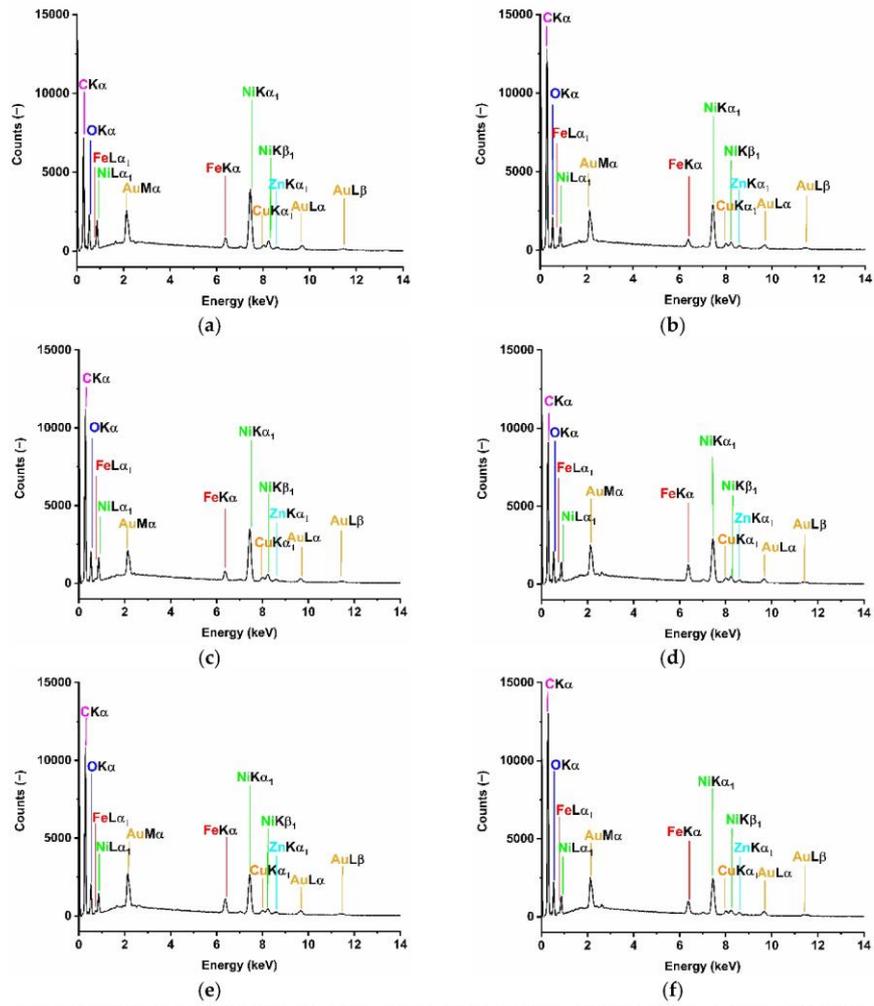


Figure S5. SEM-EDX spectra of (a) Ni<sub>10</sub>Fe, (b) Ni<sub>10</sub>Fe-KB, (c) Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (d) Ni<sub>5</sub>Fe, (e) Ni<sub>5</sub>Fe-KB, and (f) Ni<sub>5</sub>Fe-CNT. The Cu, Zn and Au signals in the EDX spectra can be attributed to the brass sample holder and the sputtering of the sample with gold before the measurement.



**Figure S6.** SEM-EDX spectra of (a) Ni<sub>10</sub>Fe, (b) Ni<sub>10</sub>Fe/KB, (c) Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, (d) Ni<sub>5</sub>Fe, (e) Ni<sub>5</sub>Fe/KB and (f) Ni<sub>5</sub>Fe/CNT. The Cu, Zn and Au signals in the EDX spectra can be attributed to the brass sample holder and the sputtering of the sample with gold before the measurement.

Section S3. Scanning electron microscopy (SEM)

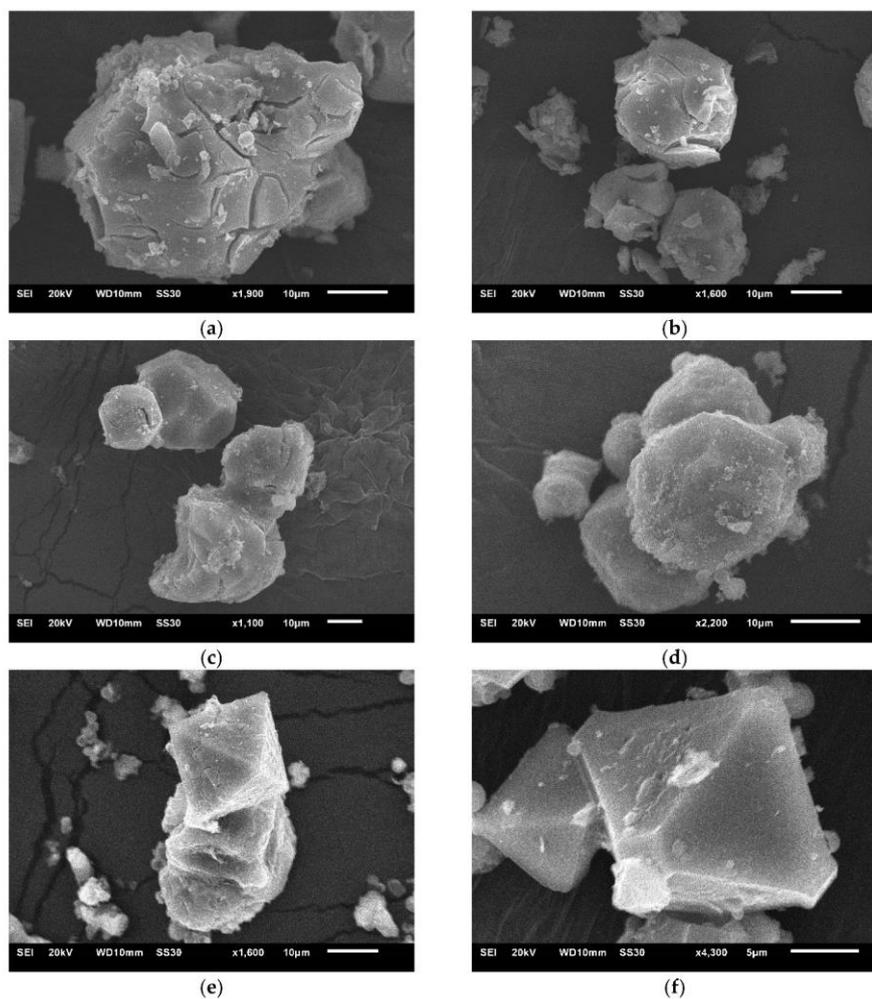


Figure S7. SEM images of (a,b) Ni-MOF, (c,d) Ni-KB and (e,f) Ni-CNT.

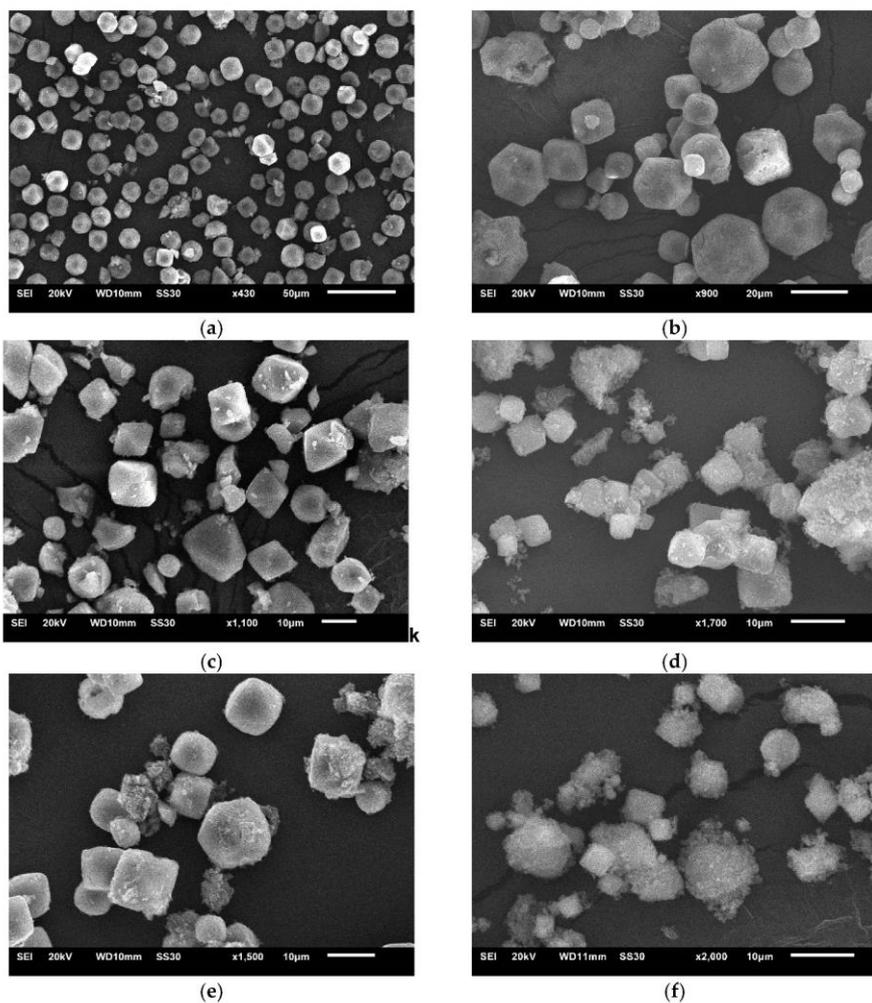


Figure S8. SEM images of (a)  $Ni_{10}Fe$ , (b)  $Ni_{10}Fe-KB$ , (c)  $Ni_{10}Fe-CNT$ , (d)  $Ni_5Fe$ , (e)  $Ni_5Fe-KB$  and (f)  $Ni_5Fe-CNT$ .

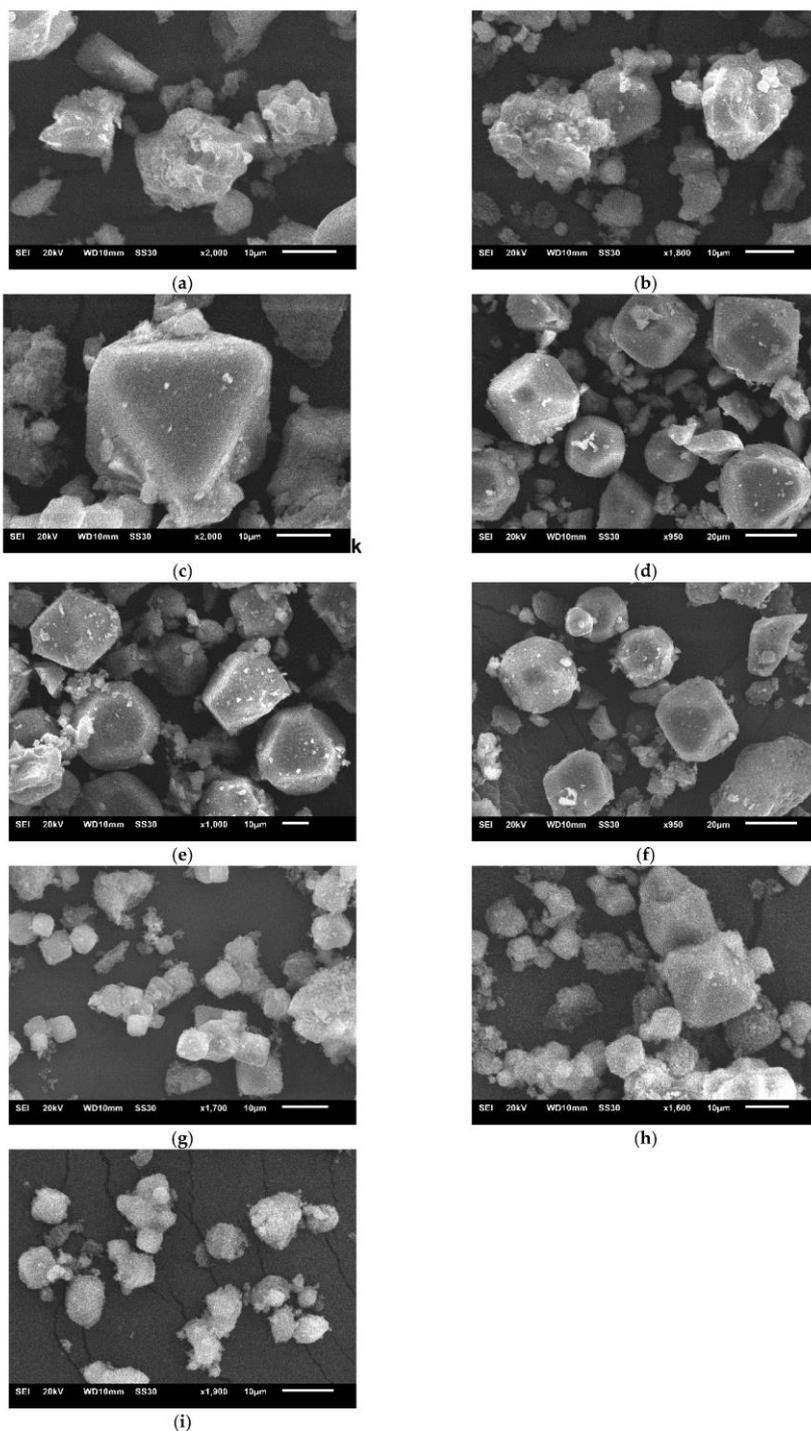
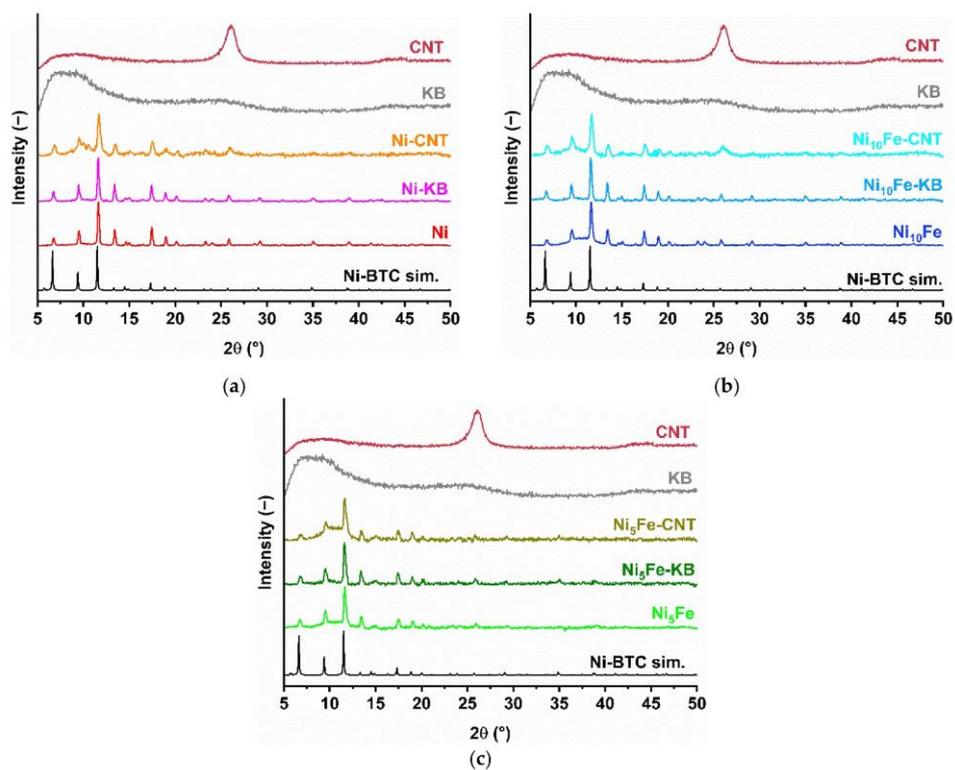
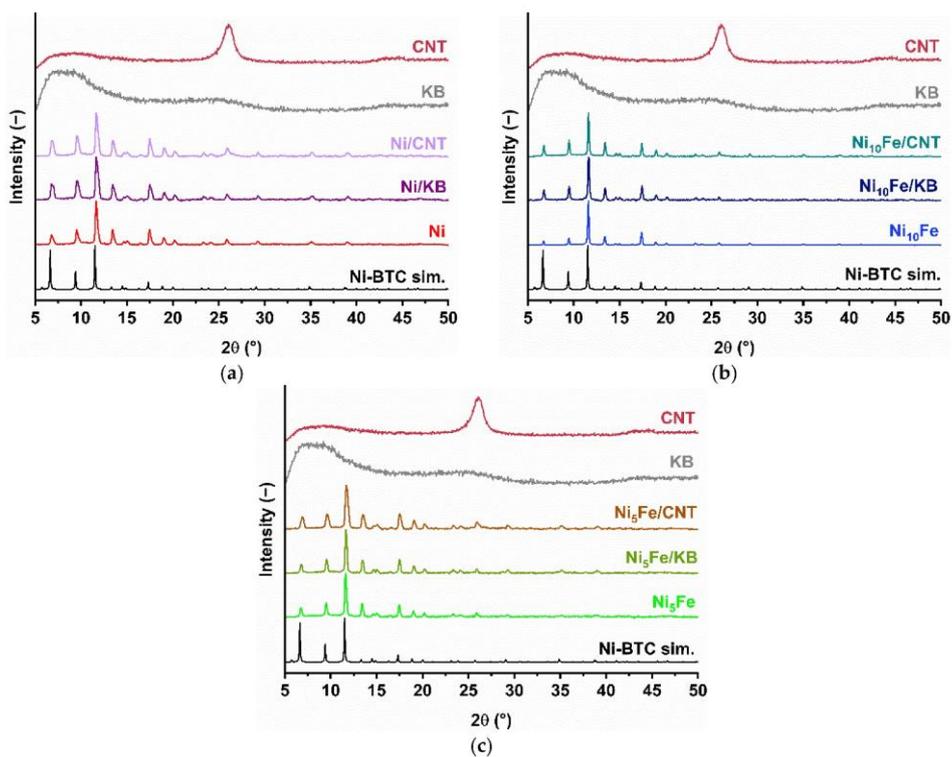


Figure S9. SEM images of (a) Ni-MOF, (b) Ni/KB, (c) Ni/CNT, (d) Ni<sub>10</sub>Fe, (e) Ni<sub>10</sub>Fe/KB, (f) Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, (g) Ni<sub>5</sub>Fe, (h) Ni<sub>5</sub>Fe/KB and (i) Ni<sub>5</sub>Fe/CNT.

Section S4. Powder X-ray diffraction (PXRD)



**Figure S10.** PXRD patterns of neat MOFs and their in situ composites together with the experimental diffractograms for CNT, KB and the simulated one for Ni-BTC (CCDC Nr. 802889). (a) Ni-MOF, Ni-KB, Ni-CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe-KB, Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (c) Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Fe-KB, Ni<sub>3</sub>Fe-CNT. The low intensity of reflections at  $2\theta < 7^\circ$  is due to strong broadening of the beam spot on the flat sample holder such that only a fraction of the diffracted radiation reaches the detector.



**Figure S11.** PXRD patterns of neat MOFs and their postsynthetic composites together with the experimental diffractograms for CNT, KB and the simulated one for Ni-BTC (CCDC Nr. 802889). **(a)** Ni-MOF, Ni/CNT, Ni/CNT, **(b)** Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, **(c)** Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe/CNT, Ni<sub>5</sub>Fe/CNT. The low intensity of reflections at  $2\theta < 7^\circ$  is due to strong broadening of the beam spot on the flat sample holder such that only a fraction of the diffracted radiation reaches the detector.

Section S5. Thermogravimetric analysis (TGA)

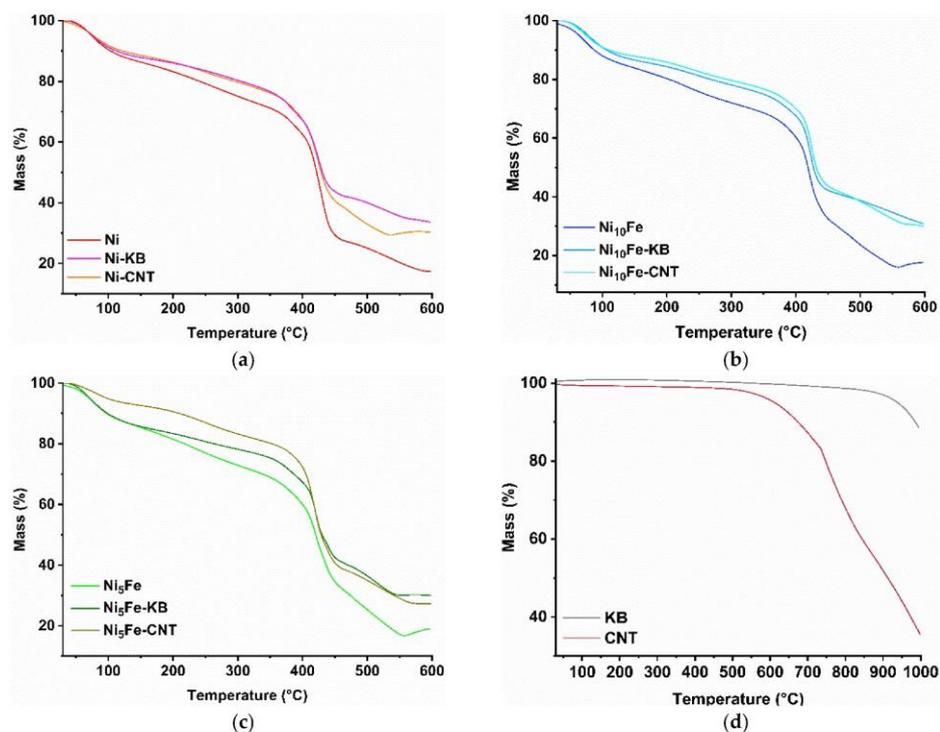


Figure S12. TGA curves neat MOFs and their in situ composites. (a) Ni, Ni-KB, Ni-CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe-KB, Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (c) Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe-KB, Ni<sub>5</sub>Fe-CNT, (d) KB and CNT. For the TGA, the samples were used as-synthesized and had not been activated. A heating rate of 10 K/min under a N<sub>2</sub> atmosphere was used.

**Table S2.** Residual mass of pristine MOFs, their composites and the resulting carbon material amount.

Sample	Residual mass composite (wt%) <sup>1</sup>	Residual mass MOF (wt%) <sup>1,2</sup>	Carbon material amount (wt%) <sup>3</sup>	
			KB	CNT
Ni-MOF	—	17	—	—
Ni-KB	34	—	17	—
Ni-CNT	30	—	—	13
Ni <sub>10</sub> Fe	—	18	—	—
Ni <sub>10</sub> Fe-KB	31	—	13	—
Ni <sub>10</sub> Fe-CNT	30	—	—	12
Ni <sub>5</sub> Fe	—	19	—	—
Ni <sub>5</sub> Fe-KB	30	—	11	—
Ni <sub>5</sub> Fe-CNT	27	—	—	8

<sup>1</sup> At 600 °C under a N<sub>2</sub> atmosphere.

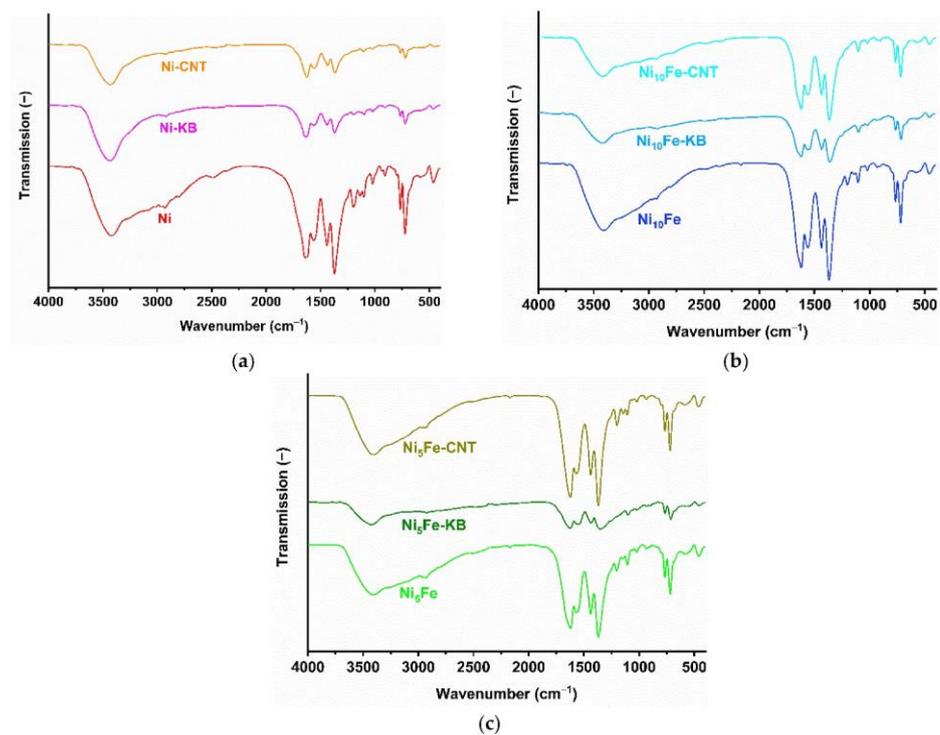
<sup>2</sup> The residual MOF mass of 17-19% at 600 °C is near the theoretical Ni mass of 16.2% for Ni-BTC of formula [Ni<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>NH)<sub>3</sub>](DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (*M* = 1090.02 g mol<sup>-1</sup>). If part of the DMF and H<sub>2</sub>O crystal solvent had been lost during handling before the TGA, then the residual Ni mass will be higher. For Ni-BTC of formula [Ni<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>NH)<sub>3</sub>](DMF)<sub>4</sub> the residual Ni mass would be 17.3%. The residual mass would also be higher if in part NiO would be formed with the oxygen atom from the carboxylate donor groups. From [Ni<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>NH)<sub>3</sub>](DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> the theoretical NiO mass would be 20.6%.

<sup>3</sup> The mass percentage of carbon material can be obtained via subtraction of the residual mass of the neat MOFs from the residual mass of their composites (Equation S1, Table S2, S1):

$$m_{\text{carbon material}} (\%) = m_{\text{composite}} (\%) - m_{\text{MOF}} (\%) \quad (\text{S1})$$

The theoretical amounts of KB and CNT from the starting materials should have been 10 wt%.

Section S6. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy



**Figure S13.** FT-IR spectra of neat MOFs and their in situ composites. (a) Ni-MOF, Ni-KB, Ni-CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe-KB, Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (c) Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe-KB and Ni<sub>5</sub>Fe-CNT.

**Table S3.** Assignments of FT-IR-bands of neat MOFs and their composites (cm<sup>-1</sup>)

Assignment <sup>1</sup>	Ni-BTC	Ni-BTC-KB	Ni-BTC-CNT	Ni <sub>10</sub> Fe-BTC	Ni <sub>10</sub> Fe-BTC-KB	Ni <sub>10</sub> Fe-BTC-CNT	Ni <sub>5</sub> Fe-BTC	Ni <sub>5</sub> Fe-BTC-KB	Ni <sub>5</sub> Fe-BTC-CNT
<b>v(OH)</b> (of e.g. water) <sup>[1,2,3]</sup>	3424	3437	3433	3411	3425	3420	3405	3428	3404
<b>v(C-H)</b> <sup>[1-4]</sup>	2964 2929	2924 2855	2959 2924 2858	2970 2933	— 2925	2967 2930	2963 2930	— 2924	2967 2934
<b>v(N-H)</b> <sup>[2,3,5]</sup>	2805 2490 2367 —	2803 — — —	2806 2480 — —	— 2497 2363 2167	2803 2489 — —	2803 2485 2362 —	— 2509 — 2168	2798 2480 2346 2294	— — — 2167
<b>v<sub>as</sub>(OCO)</b> <sup>[2-6,12]</sup>	1625 1563	1629 1562	1625 1561	1621 1562	1624 1561	1622 1563	1621 1567	1625 1559	1623 1568
<b>v<sub>s</sub>(OCO)</b> <sup>[2-6,12]</sup>	1440 1372	1439 1371	1436 1367	1437 1369	1436 1362	1437 1366	1438 1369	1434 1345	1438 1370
<b>v(C-N)</b> (of DMF) <sup>[3,4]</sup>	1198 1136	1198 —	— —	1203 1144	— —	— —	1204 1148	— —	1201 1144
<b>v(C-C)<sub>Ar</sub></b> <sup>[3,4]</sup>	1102	1101	1104	1106	1103	1104	1105	1101	1107
<b>ρ(C-H)<sub>Ar</sub></b> <sup>[3,7]</sup>	—	—	—	1061	1063	1062	1062	—	1062
<b>v(CN-CHO)</b> (of DMF) <sup>[3,8]</sup>	1021 934	1022 934	1021 931	1021 934	1022 934	1021 933	1022 934	1019 931	1021 935
<b>δ(C-H)<sub>Ar</sub></b> <sup>[1,3,5,9]</sup>	907 799	905 —	905 —	909 —	907 802	906 —	908 —	903 803	— 798
<b>v(C-C)<sub>Ar</sub></b> <sup>[3,5,9]</sup>	765	765	766	766	766	767	766	765	766
<b>v(Fe<sub>2</sub>Ni-O)</b> <sup>[3,10,11]</sup>	722	721	719	720	717	719	718	713	719
<b>γ(C-C)<sub>Ar</sub></b> <sup>[5]</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>v(Fe/Ni-O)</b> <sup>[3,9,12]</sup>	585 463	— 465	561 453	581 462	577 461	572 461	583 459	567 456	589 463

<sup>1</sup> v = stretching vibration (v<sub>as</sub> = asymmetric, v<sub>s</sub> = symmetric vibration); δ = bending vibration (ρ = in plane, γ = out of plane vibration); Ar = aromatic vibration

Section S7. Porosity related parameters derived from N<sub>2</sub>-sorption measurements

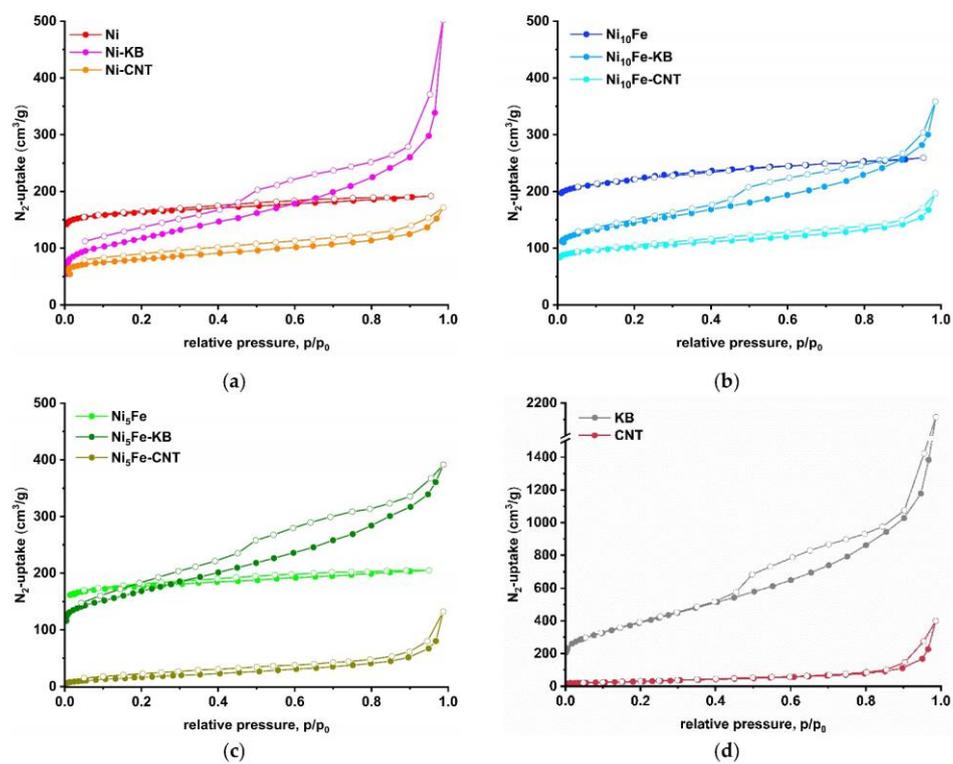
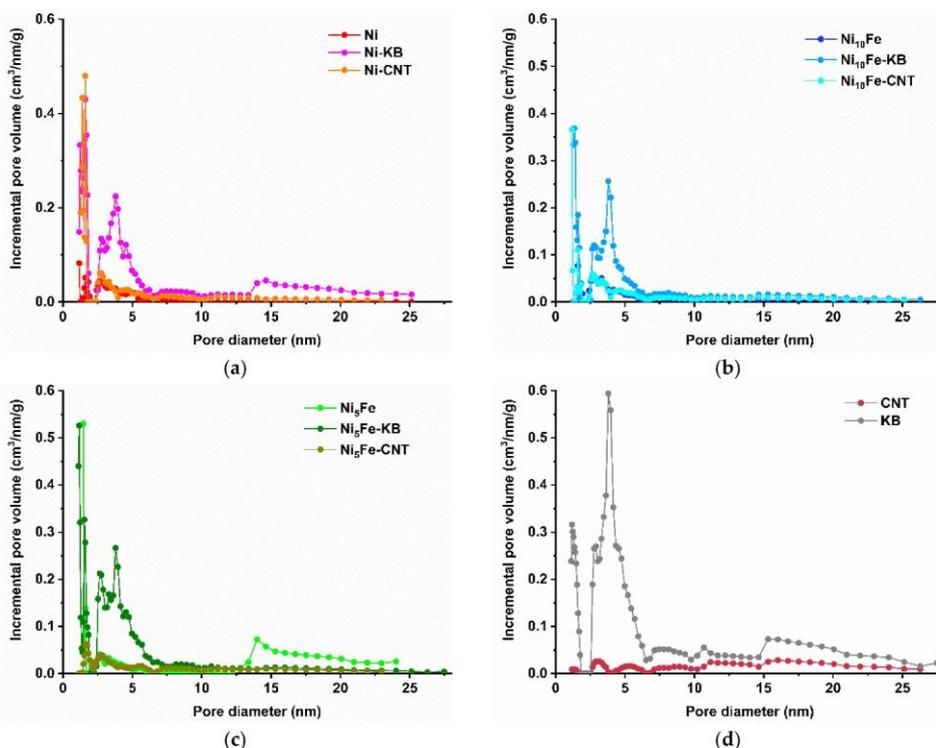


Figure S14. N<sub>2</sub>-sorption isotherms neat MOFs and their in situ composites at 77 K (adsorption: filled circles; desorption: empty circles) (a) Ni-MOF, Ni-KB, Ni-CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe-KB, Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (c) Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe-KB, Ni<sub>5</sub>Fe-CNT, (d) KB and CNT.

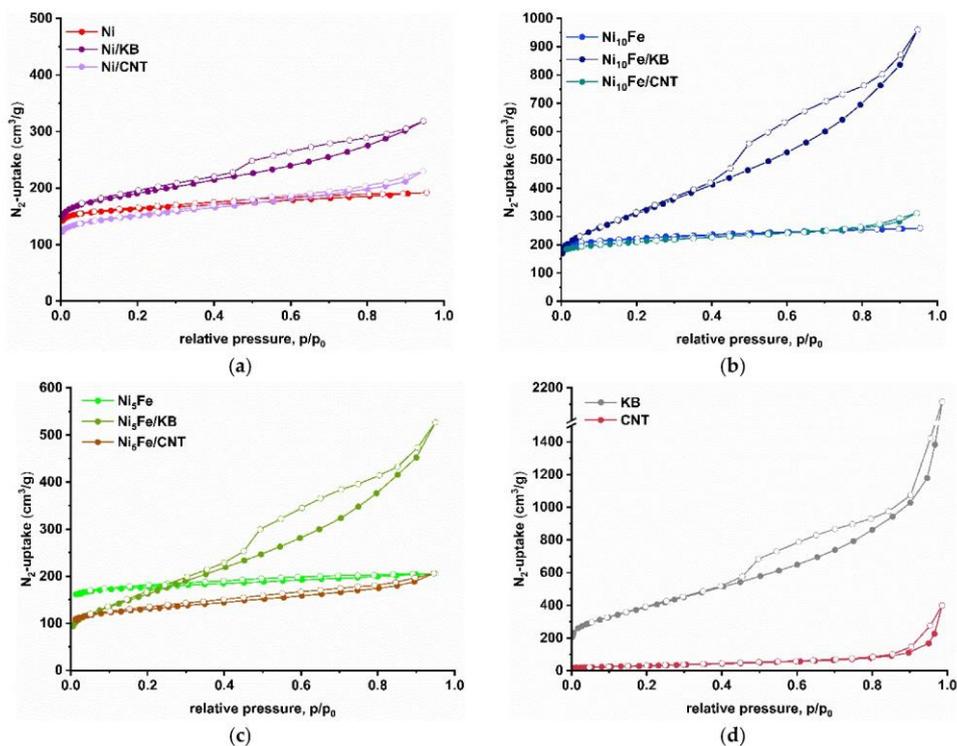


**Figure S15.** Pore size distributions of (a) Ni-MOF, Ni-KB, Ni-CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe-KB, Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (c) Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe-KB, Ni<sub>5</sub>Fe-CNT, (d) KB and CNT.

**Table S4.** Porosity related parameters for all in situ Ni-MOF-carbon and Ni<sub>x</sub>Fe-carbon samples derived from N<sub>2</sub>-sorption measurements.

Sample (in situ syntheses)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup>	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g) <sup>2</sup>	Main pore width maximum (nm) <sup>3</sup>
			NLDFT
Ni-MOF	648	0.29	1.2
Ni-KB	414	0.46	1.6
Ni-CNT	301	0.21	1.6
Ni <sub>10</sub> Fe	859	0.40	1.6
Ni <sub>10</sub> Fe-KB	526	0.44	1.4
Ni <sub>10</sub> Fe-CNT	387	0.24	1.6
Ni <sub>5</sub> Fe	698	0.32	1.5
Ni <sub>5</sub> Fe-KB	599	0.53	1.2
Ni <sub>5</sub> Fe-CNT	67	0.10	1.7
KB	1415	1.59	3.8
CNT	117	0.17	—

<sup>1</sup> From N<sub>2</sub>-sorption measurements at 77 K (Figure 5), calculated BET area based on the adsorption points between  $p/p_0 = 0.01-0.1$ . <sup>2</sup> Determined based on the adsorption at  $p/p_0 = 0.95$ . <sup>3</sup> Calculated by non-local density functional theory (NLDFT) with the model carbon with slit/cylindrical pores.



**Figure S16.**  $N_2$ -sorption isotherms neat MOFs and their postsynthetic composites at 77 K (adsorption: filled circles; desorption: empty circles) (a) Ni-MOF, Ni/KB, Ni/CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe/KB, Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, (c) Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Fe/KB, Ni<sub>3</sub>Fe/CNT, (d) KB and CNT.

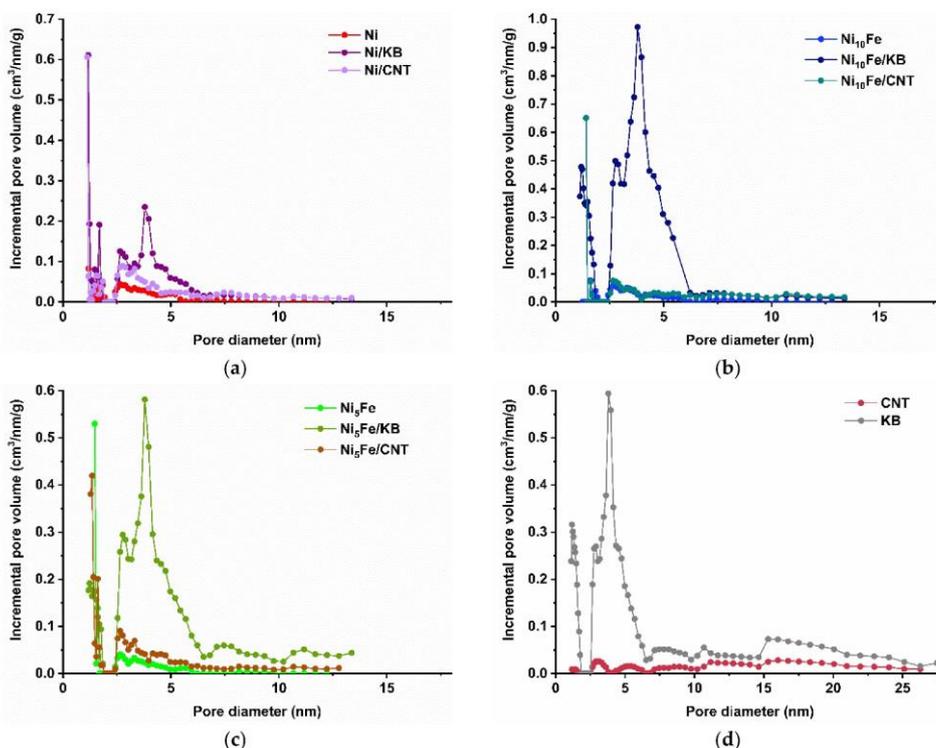


Figure S17. Pore size distributions of (a) Ni, Ni/KB, Ni/CNT, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe/KB, Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, (c) Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Fe/KB, Ni<sub>3</sub>Fe/CNT, (d) KB and CNT.

Table S5. Porosity related parameters for all postsynthetic Ni-MOF/carbon and Ni<sub>3</sub>Fe/carbon samples derived from N<sub>2</sub>-sorption measurements.

Sample (postsynthetic mixtures)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup>	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g) <sup>2</sup>	Main pore width maximum (nm) <sup>3</sup>
			NLDFT
Ni-MOF	648	0.29	1.2
Ni/KB	712	0.47	1.2
Ni/CNT	570	0.33	1.1
Ni <sub>10</sub> Fe	859	0.40	1.6
Ni <sub>10</sub> Fe/KB	1060	1.29	1.2
Ni <sub>10</sub> Fe/CNT	797	0.44	1.4
Ni <sub>3</sub> Fe	698	0.32	1.5
Ni <sub>3</sub> Fe/KB	604	0.69	1.2
Ni <sub>3</sub> Fe/CNT	490	0.29	1.4
KB	1415	1.59	3.8
CNT	117	0.17	—

<sup>1</sup> From N<sub>2</sub>-sorption measurements at 77 K (Figure S14), calculated BET area based on the adsorption points between p/p<sub>0</sub> = 0.01–0.1. <sup>2</sup> Determined based on the adsorption at p/p<sub>0</sub> = 0.95. <sup>3</sup> Calculated by non-local density functional theory (NLDFT) with the model carbon with slit/cylindrical pores.

Section S8. Electrochemical Data

Section S8.1. SEM and SEM-EDX for electrochemistry

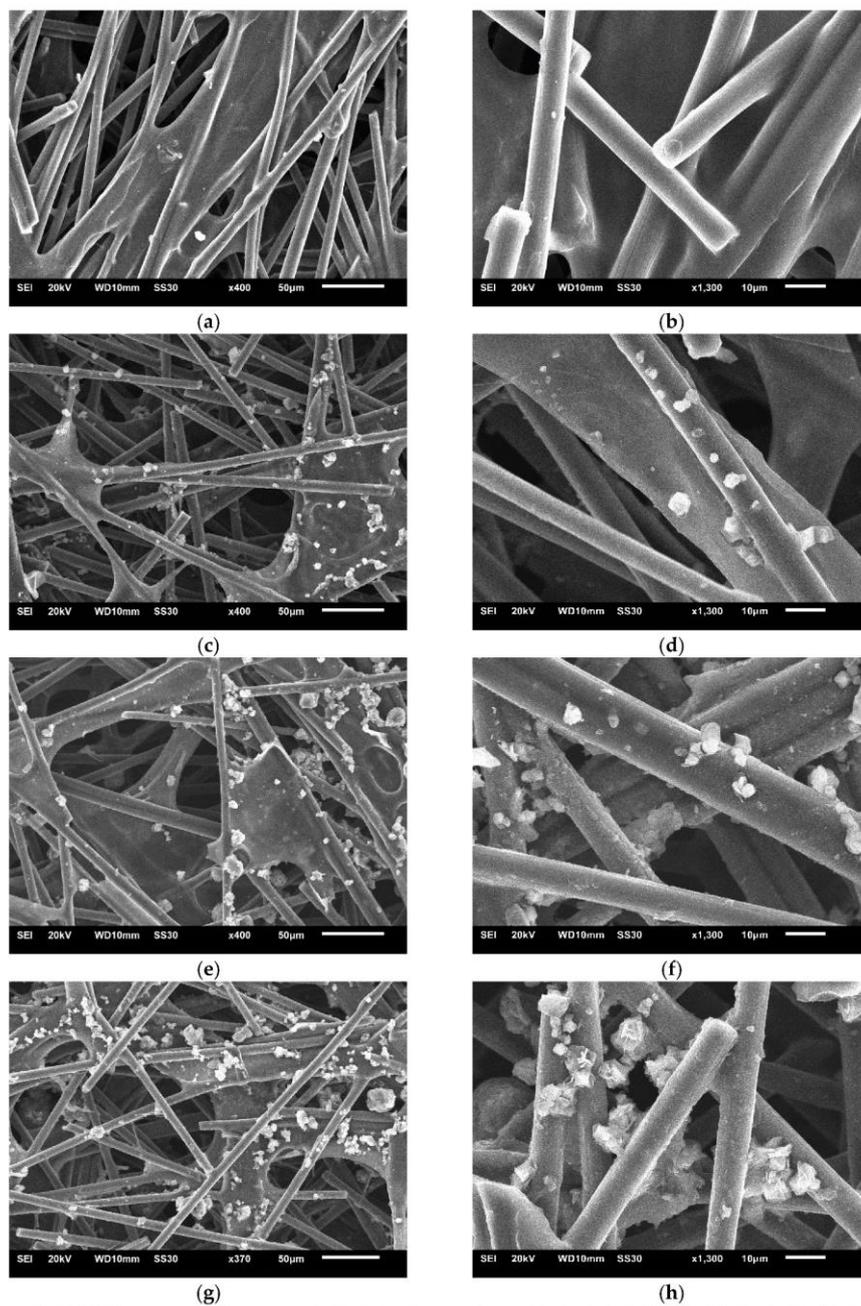
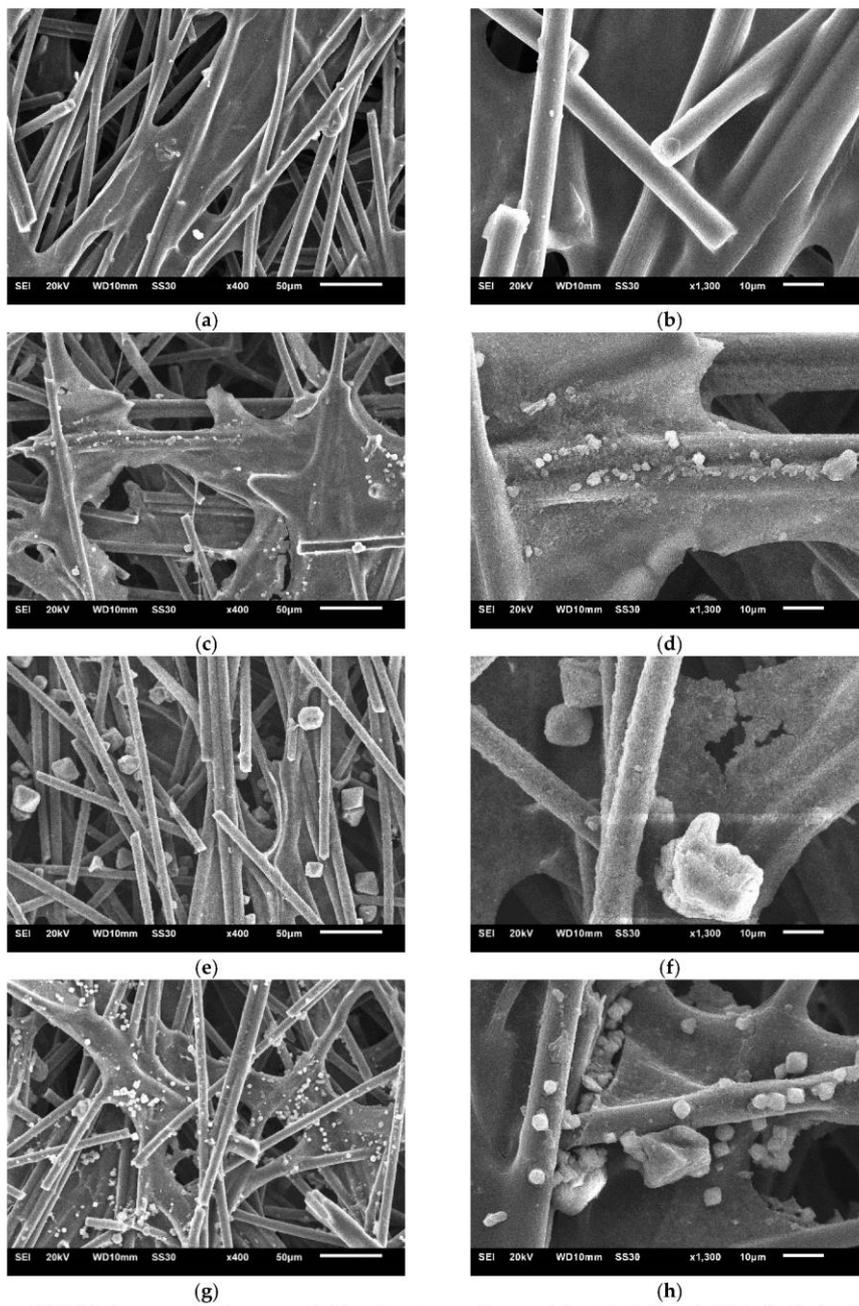
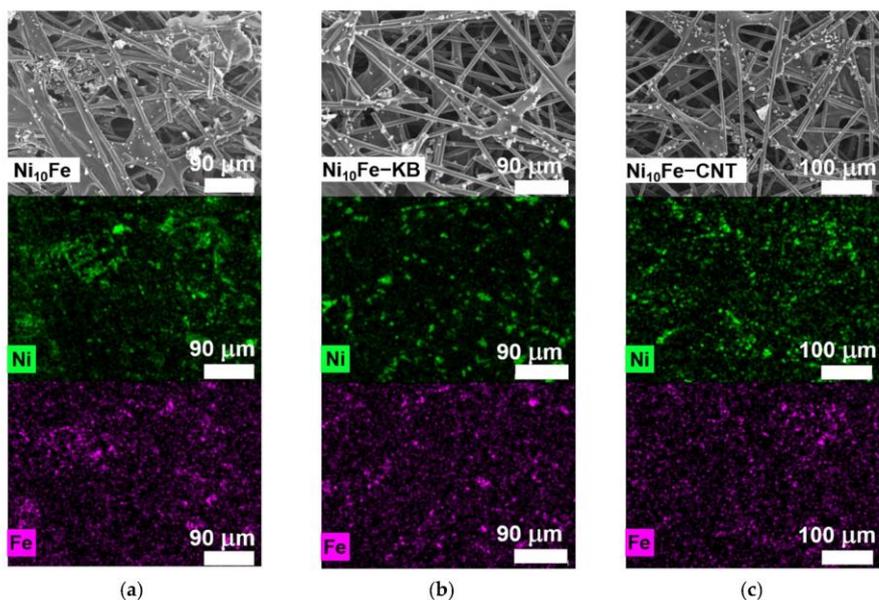


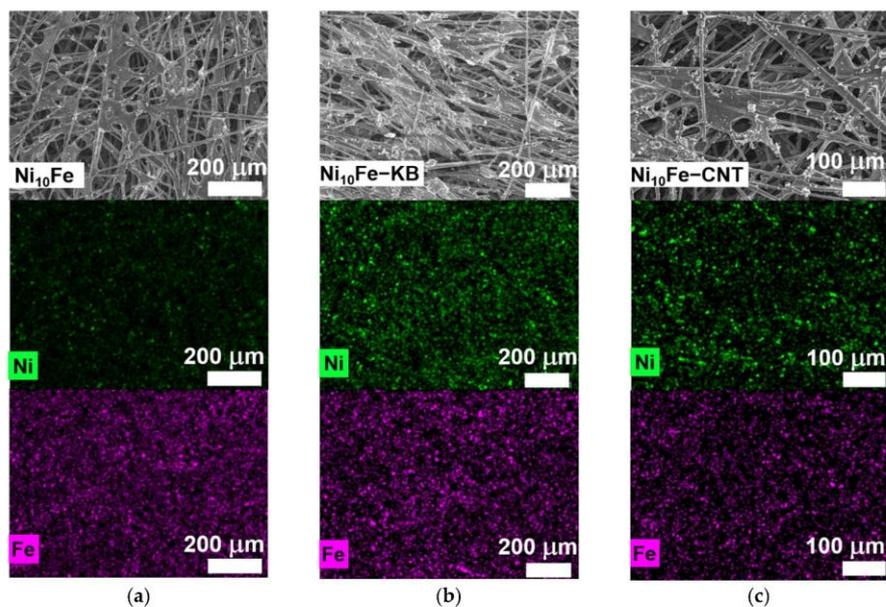
Figure S18. SEM images of carbon paper (a-b) without a sample containing ink, (c-d) with Ni<sub>10</sub>Fe, (e-f) with Ni<sub>10</sub>Fe-KB and (g-h) with Ni<sub>10</sub>Fe-CNT containing ink before the electrochemical measurements.



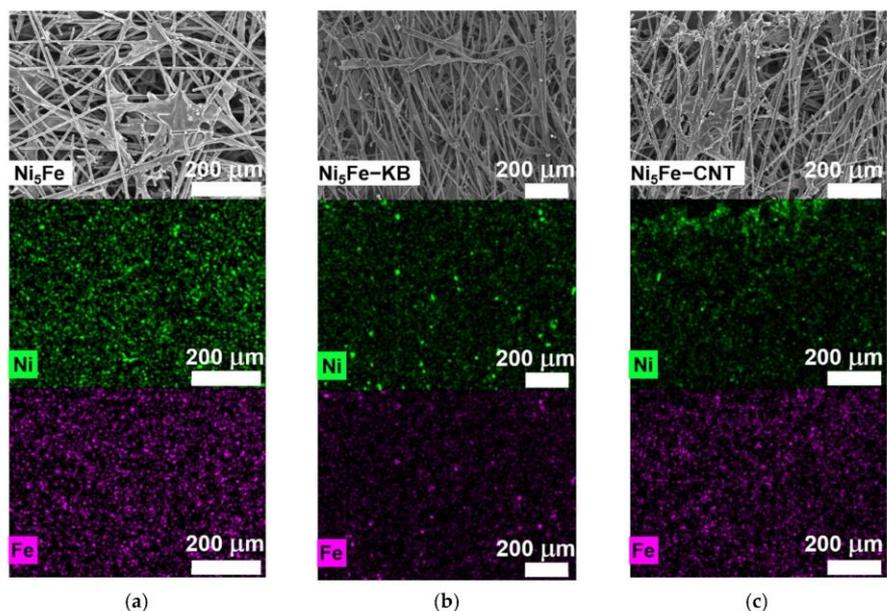
**Figure S19.** SEM images of carbon paper (a-b) without a sample containing ink, (c-d) with Ni<sub>3</sub>Fe, (e-f) with Ni<sub>3</sub>Fe-KB and (g-h) with Ni<sub>3</sub>Fe-CNT containing ink before the electrochemical measurements.



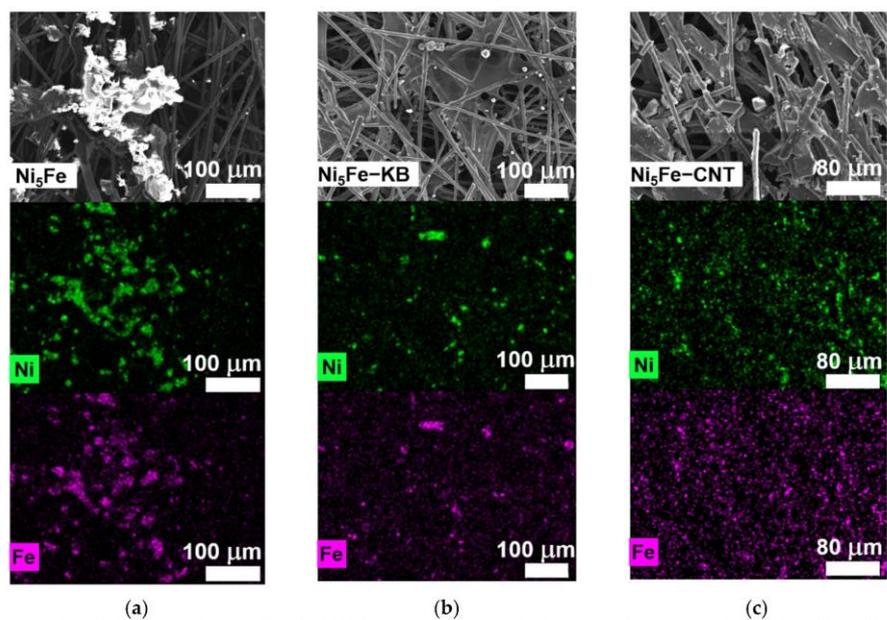
**Figure S20.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a) Ni<sub>10</sub>Fe, (b) Ni<sub>10</sub>Fe-KB and (c) Ni<sub>10</sub>Fe-CNT on carbon paper before the electrochemical measurements.



**Figure S21.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a) Ni<sub>10</sub>Fe, (b) Ni<sub>10</sub>Fe-KB and (c) Ni<sub>10</sub>Fe-CNT on carbon paper after the electrochemical measurements.



**Figure S22.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a) Ni<sub>5</sub>Fe, (b) Ni<sub>5</sub>Fe-KB and (c) Ni<sub>5</sub>Fe-CNT on carbon paper before the electrochemical measurements.



**Figure S23.** SEM images (first row) and EDX elemental mapping for Ni (second row) and Fe (third row) for (a) Ni<sub>5</sub>Fe, (b) Ni<sub>5</sub>Fe-KB and (c) Ni<sub>5</sub>Fe-CNT on carbon paper after the electrochemical measurements.

Section S8.2. Overpotentials, Tafel slopes and charge transfer resistances

Table S6. Overpotentials at 10 mA/cm<sup>2</sup>, Tafel slope and R<sub>CT</sub>.

Sample <sup>1</sup>	$\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup> (mV) before → after 1000 cycles <sup>2</sup>	Tafel slope (mV/dec)	R <sub>CT</sub> (Ω)
<b>Ni-MOF</b>	372±3 → 379±5	100	201
Ni-KB	365±8 → 354±3	76	133
Ni-CNT	361±4 → 348±2	87	150
<b>Ni<sub>10</sub>Fe</b>	311±5 → 320±7	72	20
Ni <sub>10</sub> Fe-KB	322±7 → 339±7	70	33
Ni <sub>10</sub> Fe-CNT	313±9 → 324±12	67	25
<b>Ni<sub>5</sub>Fe</b>	296±3 → 314±6	70	10
Ni <sub>5</sub> Fe-KB	314±6 → 333±2	64	15
Ni <sub>5</sub> Fe-CNT	289±1 → 301±1	58	7
Ni/KB	351±2 → 341±4	76	82
Ni/CNT	354±2 → 351±4	75	90
Ni <sub>10</sub> Fe/KB	313±2 → 314±5	68	17
Ni <sub>10</sub> Fe/CNT	322±7 → 329±2	73	21
Ni <sub>5</sub> Fe/KB	297±3 → 311±5	70	10
Ni <sub>5</sub> Fe/CNT	294±5 → 312±5	68	10
<b>KB</b>	470 → N/A	134	235
<b>CNT</b>	450 → 441	137	1507
<b>RuO<sub>2</sub></b>	360±8 → 354±10	91	39

<sup>1</sup> The neat MOF samples are highlighted for clarity. <sup>2</sup> Error bars are derived from the highest and lowest achieved  $\eta_{10}$  value in the multiple measurements.

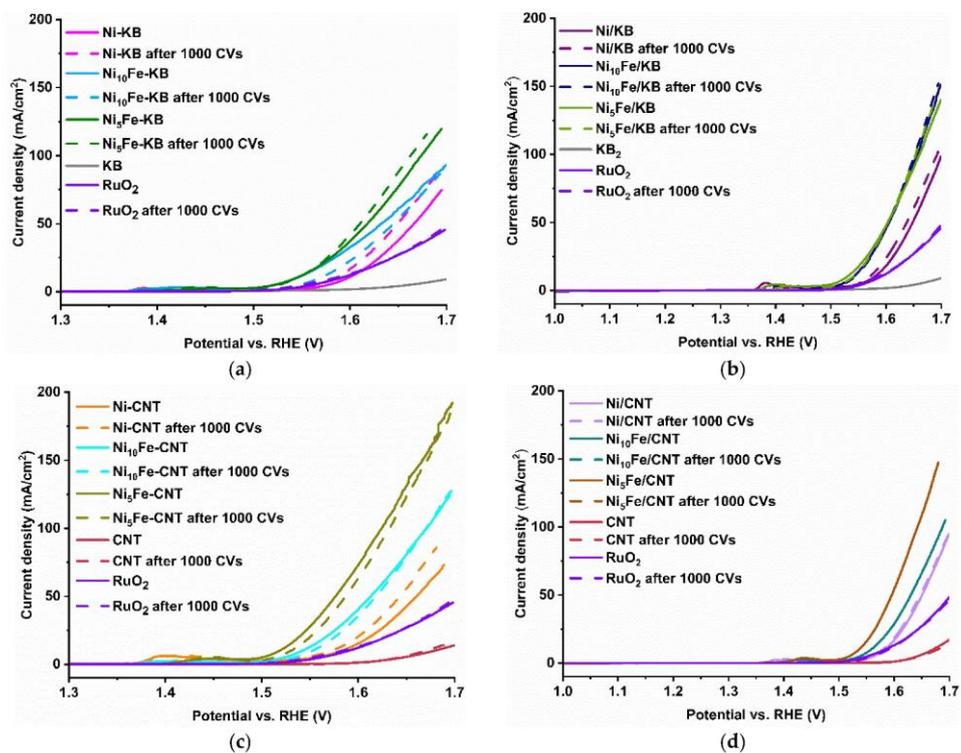


Figure S24. LSV plots before and after 1000 CVs of (a) the in situ and (b) the postsynthetic KB composites compared to KB and RuO<sub>2</sub> and (c) the in situ and (d) the postsynthetic CNT composites compared to CNT and RuO<sub>2</sub>.

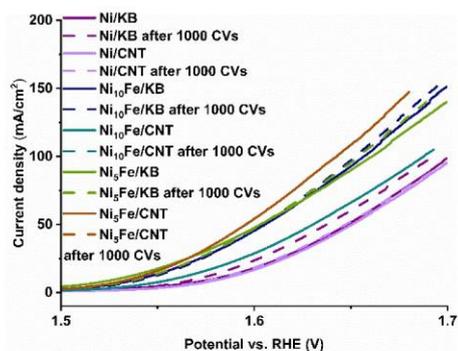
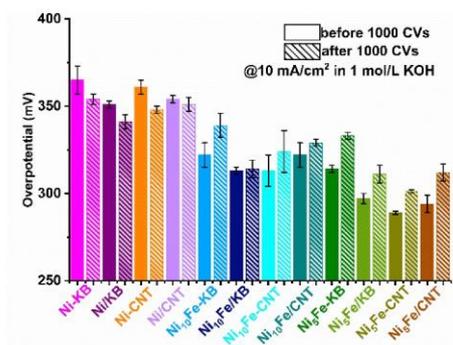
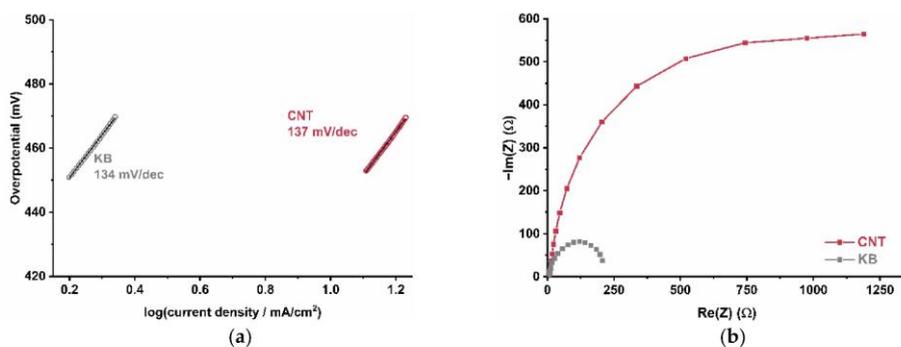


Figure S25. Enlargement of LSV plot before and after 1000 CVs of postsynthetic physical mixtures of Ni- and Ni<sub>5</sub>Fe-MOFs with KB or CNT.



**Figure S26.** Overpotentials  $\eta_{10}$  calculated from LSV curves in Figure 3 (a-d) of in situ MOF-carbon samples and postsynthetic MOF/carbon mixtures for comparison. Error bars are derived from the highest and lowest achieved  $\eta_{10}$  value in the multiple measurements.



**Figure S27.** (a) Tafel plots and (b) Nyquist plots of KB and CNT.

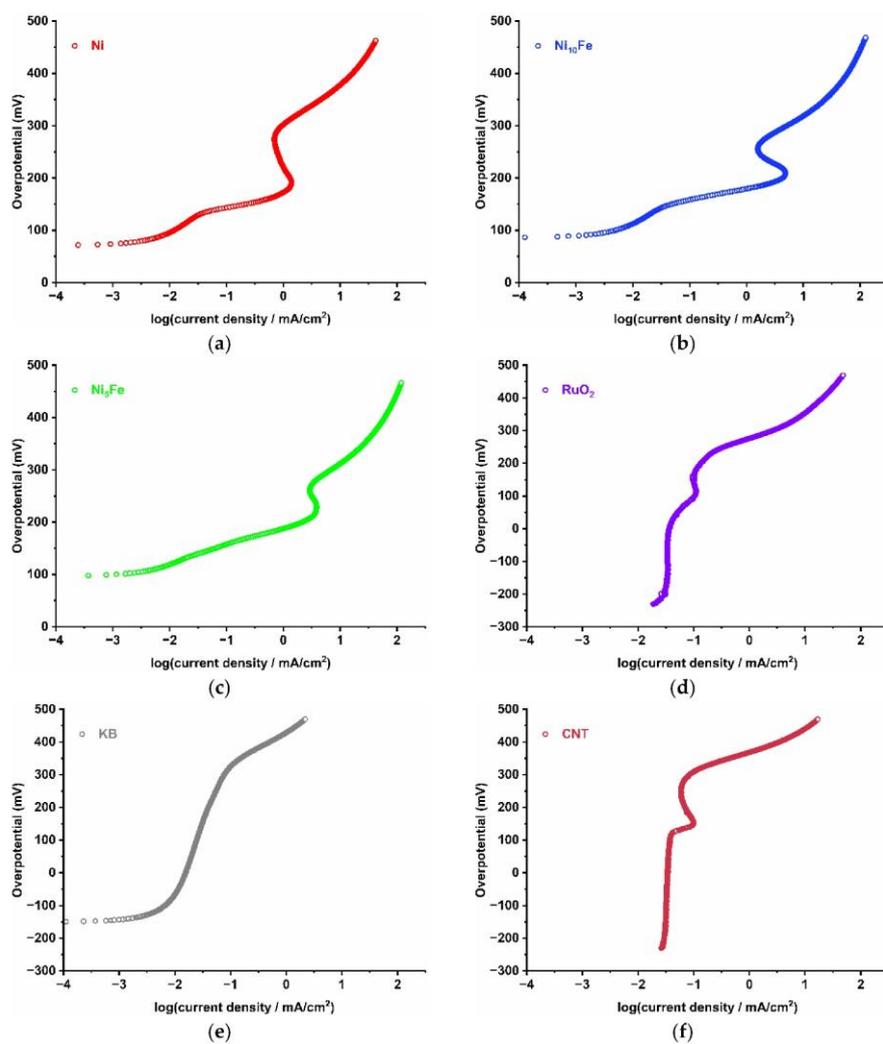


Figure S28. Tafel plots with the entire current-overpotential data of the MOFs, (a) Ni, (b) Ni<sub>10</sub>Fe, (c) Ni<sub>5</sub>Fe and of (d) RuO<sub>2</sub>, (e) KB and (f) CNT. The plot for each sample is presented individually to be able to see the full dataset without any overlap from other samples.

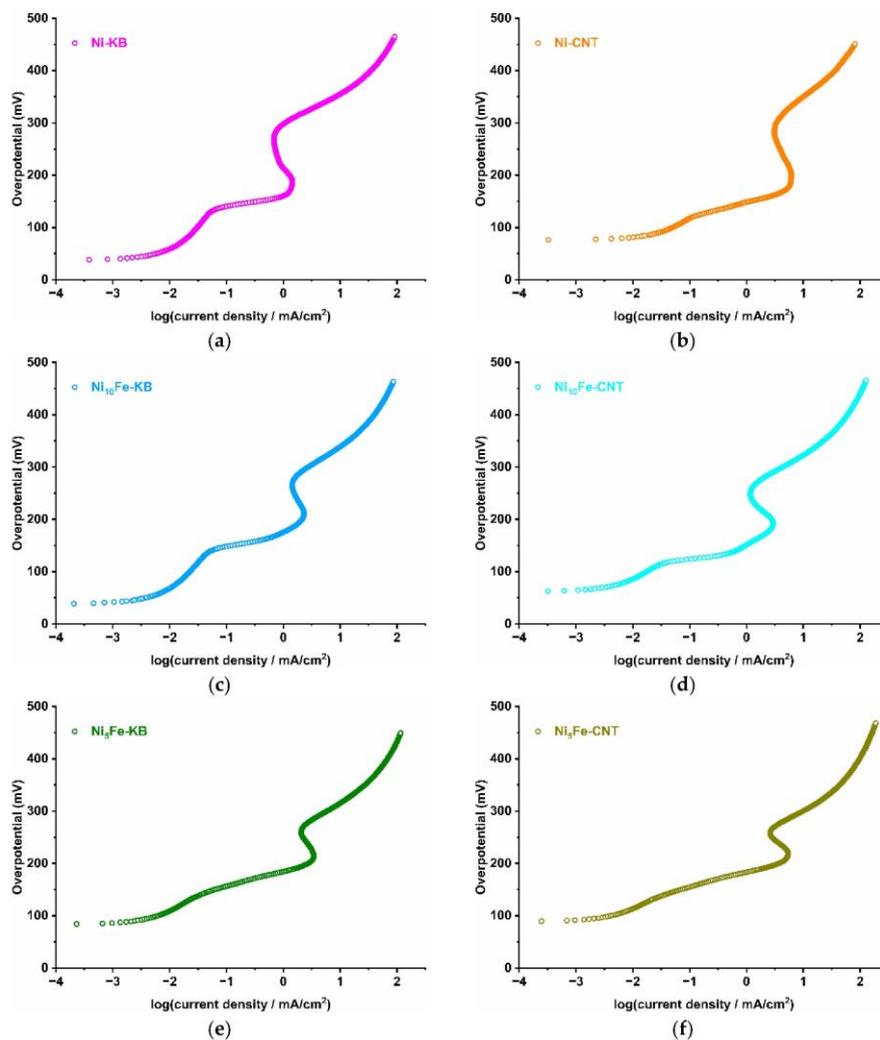


Figure S29. Tafel plots with the entire current-overpotential data of the in situ MOF-carbon composites: (a) Ni-KB, (b) Ni-CNT, (c) Ni<sub>10</sub>Fe-KB, (d) Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, (e) Ni<sub>5</sub>Fe-KB, (f) Ni<sub>5</sub>Fe-CNT. The plot for each sample is presented individually to be able to see the full dataset without any overlap from other samples.

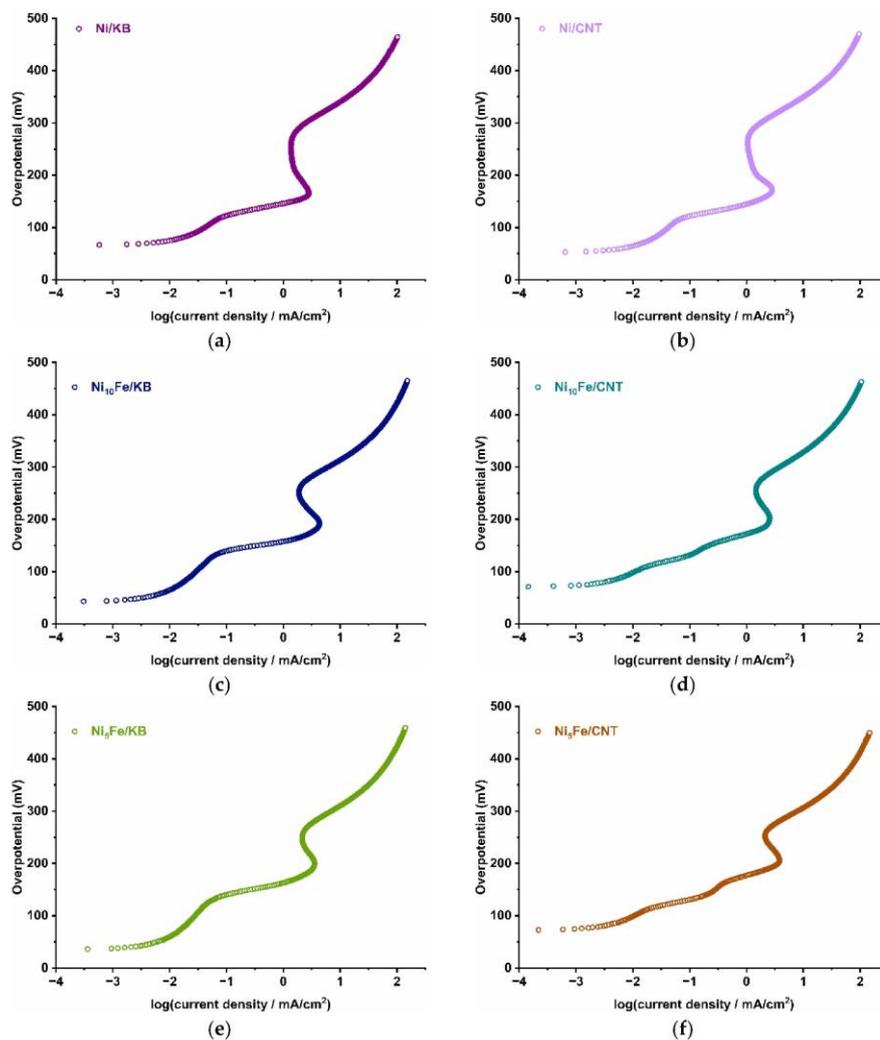


Figure S30. Tafel plots with the entire current-overpotential data of the postsynthetically mixed MOF/carbon composites: (a) Ni/KB, (b) Ni/CNT, (c) Ni<sub>10</sub>Fe/KB, (d) Ni<sub>10</sub>Fe/CNT, (e) Ni<sub>5</sub>Fe/KB, (f) Ni<sub>5</sub>Fe/CNT. The plot for each sample is presented individually to be able to see the full dataset without any overlap from other samples.

### Section S8.3. Chronopotentiometry

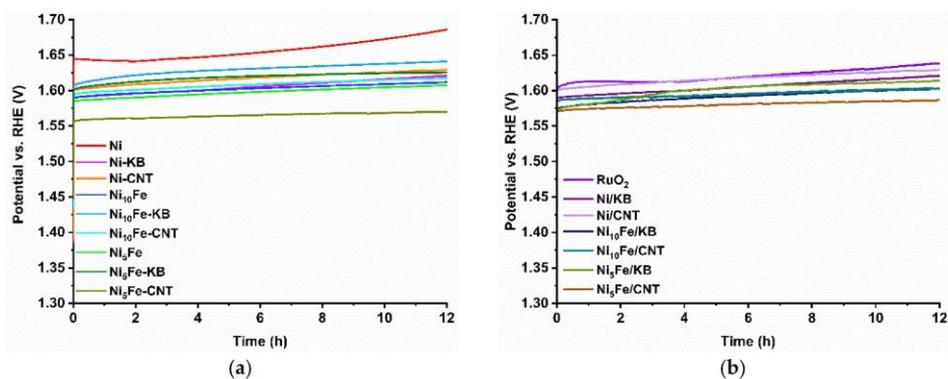


Figure S31. Chronopotentiometry of (a) Ni-MOF, Ni-KB, Ni-CNT, Ni<sub>10</sub>Fe, Ni<sub>10</sub>Fe-KB, Ni<sub>10</sub>Fe-CNT, Ni<sub>5</sub>Fe, Ni<sub>5</sub>Fe-KB, Ni<sub>5</sub>Fe-CNT, (b) RuO<sub>2</sub> and postsynthetic mixtures of Ni-MOF, Ni<sub>10</sub>Fe and Ni<sub>5</sub>Fe.

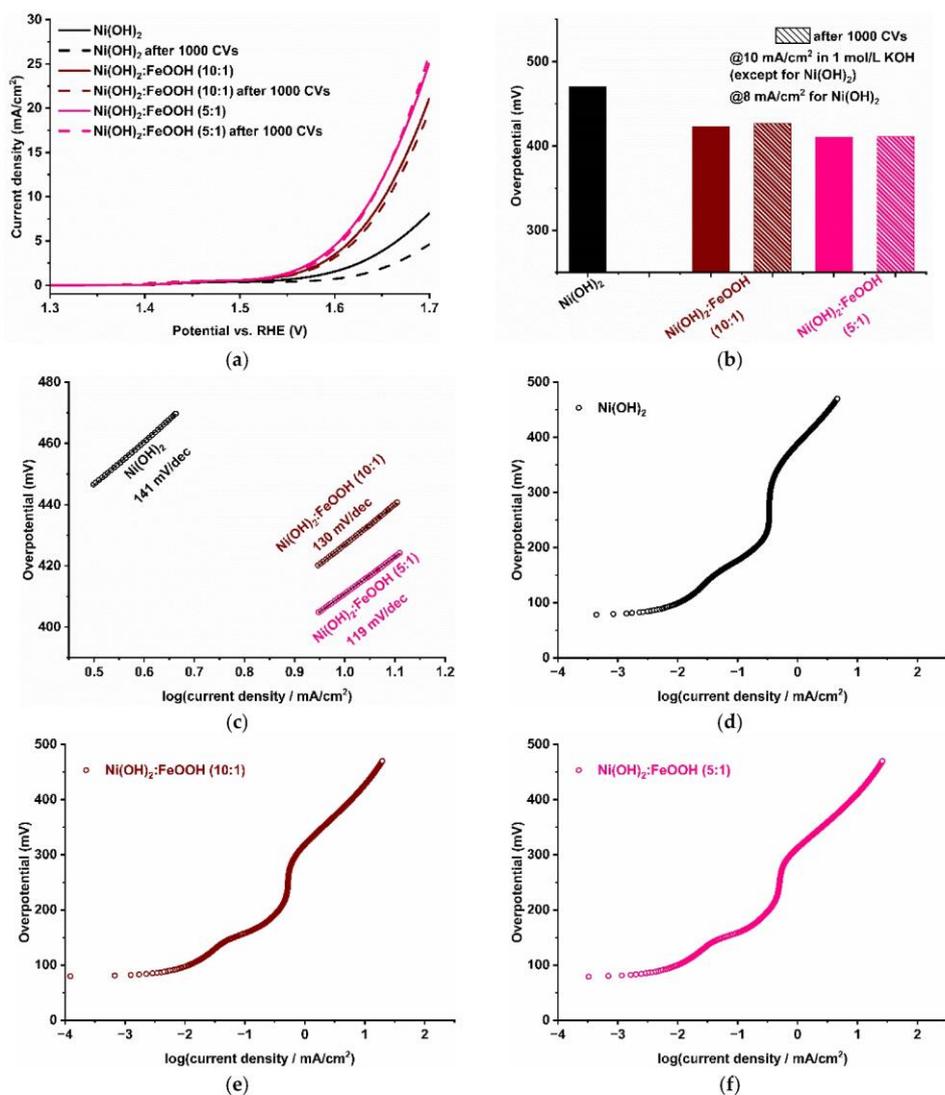
### Section S8.4. Faradaic efficiencies (FE)

Table S7. Faradaic efficiencies.

Sample	FE (%)	
	without correction	with correction <sup>1</sup>
Ni <sub>5</sub> Fe	> 100	96
Ni <sub>5</sub> Fe-KB	> 100	94
Ni <sub>5</sub> Fe/KB	> 100	92
Ni <sub>5</sub> Fe-CNT	> 100	95
Ni <sub>5</sub> Fe/CNT	> 100	86
KB	> 100	72
CNT	> 100	77
RuO <sub>2</sub>	> 100	91
Bare carbon paper	60	0

<sup>1</sup> With correction by the detected percentage of oxygen from a measurement without any applied current to determine the oxygen portion coming from ambient air due to leaks in the system.

Section S8.5. Metal hydroxides



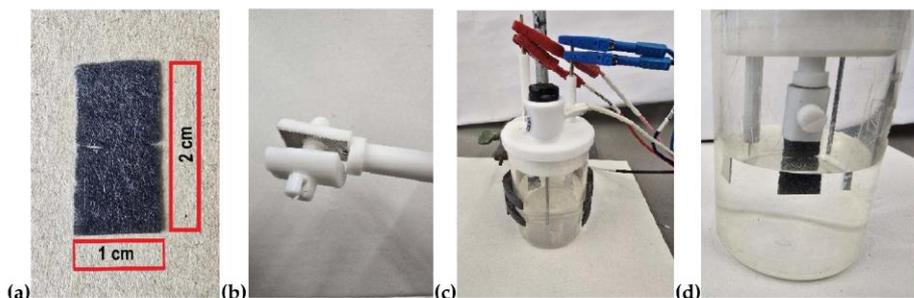
**Figure S32.** (a) LSV plot before and after 1000 CVs of Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>:FeOOH (10:1) and Ni(OH)<sub>2</sub>:FeOOH (5:1) mixtures. (b) Overpotentials  $\eta_{10}$  (except for Ni(OH)<sub>2</sub> with  $\eta_8$ ) calculated from LSV curves in Figure S32a. Tafel plots (c) with Tafel slope  $b$  (given in mV/dec) and (d-f) with the entire current-overpotential data of the metal hydroxides.

**Table S8.** Overpotentials at 10 mA/cm<sup>2</sup> and Tafel slopes of the metal hydroxides.

Sample	$\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup> (mV) <sup>1</sup>		Tafel slope (mV/dec)
	before	after 1000 cycles	
Ni(OH) <sub>2</sub>	470	N/A <sup>1</sup>	141
Ni(OH) <sub>2</sub> :FeOOH 10:1	423	427	130
Ni(OH) <sub>2</sub> :FeOOH 5:1	410	411	119

<sup>1</sup> Except for Ni(OH)<sub>2</sub> where  $\eta$  is given at 8 mA/cm<sup>2</sup>; N/A = not available

### Section S8.6. Three-electrode setup



**Figure S33.** (a) 2x1 cm carbon paper piece with a cut at 1 cm from both sides to define two 1x1 cm areas, (b) platinum-metal contact containing clamp, (c) three-electrode setup, (d) close-up picture of the electrochemical cell.

### Section S9. References

1. Maniam, P.; Stock, N. Investigation of Porous Ni-Based Metal-Organic Frameworks Containing Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085-5097. DOI: 10.1021/ic200381f
2. Meier, H.; Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9th ed., Georg Thieme, Stuttgart, Germany, **2016**.
3. Sondermann, L.; Jiang, W.; Shviro, M.; Spieß, A.; Woschko, D.; Rademacher, L.; Janiak, C. Nickel-based metal-organic frameworks as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). *Molecules* **2022**, *27*, 1241. DOI: 10.3390/molecules27041241
4. Wade, C. R.; Dincă, M. Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO<sub>2</sub> adsorption of the isostructural series of metal-organic frameworks M<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7931-7938. DOI: 10.1039/c2dt30372h
5. Wu, Y.; Song, X.; Li, S.; Zhang, J.; Yang, X.; Shen, P.; Gao, L.; Wei, R.; Zhang, J.; Xiao, G. 3D-monoclinic M-BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *58*, 296-303. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.09.040
6. Zhang, M.; Hu, D.; Xu, Z.; Liu, B.; Boubeche, M.; Chen, Z.; Wang, Y.; Luo, H.; Yan, K. Facile synthesis of Ni-, Co-, Cu-metal organic frameworks electrocatalyst boosting for hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *72*, 172-179. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.09.028
7. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten Zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5th ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, **2010**.
8. Israr, F.; Chun, D.; Kim, Y.; Kim, D. K. High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *31*, 93-101. DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.12.007
9. Chau, N. T. K.; Chung, Y.-M. Ethylene oligomerization over mesoporous FeNi-BTC catalysts: Effect of the textural properties of the catalyst on the reaction performance *Mol. Catal.* **2023**, *541*, 113094. DOI: 10.1016/j.mcat.2023.113094
10. Vuong, G.-T.; Pham, M.-H.; Do, T.-O. Synthesis and engineering porosity of a mixed metal FeNi MIL-88B metal-organic framework. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 550-557. DOI: 10.1039/c2dt32073h
11. Yaqoob, L.; Noor, T.; Iqbal, N.; Nasir, H.; Zaman, N.; Talha, K. Electrochemical synergies of Fe-Ni bimetallic MOF CNTs catalyst for OER in water splitting. *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156583. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156583
12. Arul, P.; Abraham John, S. Size controlled synthesis of Ni-MOF using polyvinylpyrrolidone: New electrode material for the trace level determination of nitrobenzene. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *829*, 168-176. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.10.014

### 3.4 Co-Autor Veröffentlichungen

#### **Unravelling gas sorption in the aluminum metal-organic framework CAU-23: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> sorption isotherms, enthalpy of adsorption and mixed-adsorptive calculations**

Christian Jansen, Niels Tannert, Dirk Lenzen, Marco Bengsch, Simon Millan, Anna Goldman, Dustin Nils Jordan, Linda Sondermann, Norbert Stock and Christoph Janiak

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202200170. DOI: 10.1002/zaac.202200170

Kurzfassung:

In dieser Veröffentlichung erfolgt die erste breitere Einordnung der Gassorptionseigenschaften von CAU-23 für die Adsorptive CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub>. Unter den aluminiumbasierten MOFs besitzt CAU-23 eine mittlere Oberfläche. Die Reihung der spezifischen BET-Oberflächen, der für diese Veröffentlichung relevanten Al-MOFs, ist MIL-100 > MIL-53 > CAU-23 > MIL-160 > MIL-53-TDC > Aluminiumfumarat > CAU-10-H und bezüglich des absoluten Porenvolumens MIL-100 > MIL-53 > CAU-23 > Aluminiumfumarat = MIL-160 > MIL-53-TDC > CAU-10-H. CAU-23 besitzt die zweitbeste CO<sub>2</sub>- (3,97 mmol/g, 293 K) und H<sub>2</sub>-Aufnahme (10,25 mmol/g, 77 K) und ist nur minimal geringer als die Aufnahmen von MIL-160. Im Vergleich zu den anderen Al-MOFs ist die CH<sub>4</sub>-Aufnahme von CAU-23 (0,89 mmol/g, 293 K) unerheblich. Die SO<sub>2</sub>-Aufnahme (8,4 mmol/g, 293 K) folgt der Porosität der MOFs und höhere SO<sub>2</sub>-Aufnahmen wurden nur für MIL-53 und MIL-100 beobachtet. Mit einer CO<sub>2</sub>-Aufnahme von 33 Gew.% bei 20 bar und 293 K ist CAU-23 eines der besten Al-MOFs für die Hochdrucksorption von CO<sub>2</sub>. Gassorptionmessungen bei zwei verschiedenen Temperaturen ergaben Adsorptionsenthalpien  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  für CO<sub>2</sub> von –22 kJ/mol und für SO<sub>2</sub> von –38 kJ/mol und sind im Vergleich zu anderen Al-MOFs somit am unteren Ende (–22 bis –39 kJ/mol für CO<sub>2</sub>; –41 bis –51 kJ/mol für SO<sub>2</sub>). Jedoch erhöht sich die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  bei CAU-23 für CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> bis hin zu –25 und –57 kJ/mol. Für die CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>- und SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Trennung ergeben sich mit der „ideal adsorbed solution theory“ (IAST) Selektivitäten von 5 und 27-50 (in Abhängigkeit von den molaren Verhältnissen und dem gewählten Modell). Diese stimmen überein mit Selektivitäten von 4,5-6,3 und 17-50, für die anderen Al-MOFs, wobei nur MIL-53-TDC mit 83 und MIL-160 mit 126 höhere SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Selektivitäten zeigen bei einem molaren Verhältnis von 0,5.

Anteile an der Publikation:

- Durchführung von benötigten Wiederholungssorptionmessungen der Gase CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

## **Pd(/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-)MOFs from ionic liquids**

Olga Koikolainen, Linda Sondermann, Stefan Roitsch, Ilka Simon, Dennis Dietrich, Vasily Gvilava, Juri Barthel, Jörg Thomas, Christoph Janiak and Ishtvan Boldog

*J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 11955-11970. DOI: 10.1039/d2ta00883a

Kurzfassung:

In dieser Veröffentlichung wurden gut definierte, sphärische, 6 bis 12 nm große Palladium Nanopartikel (Pd-NPs) (4-17 Gew.%) auf der Oberfläche von Nano- bzw. Mikrometer großen (~100–2500 nm) ZIFs immobilisiert. Dafür wurde eine Mikrowellensynthese bei 180–230 °C für 1–10 min mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (ILs, typischerweise 1-Butyl-3-methylimidazoliumbistriflimidat, [BMIm]NTf<sub>2</sub>) als Reaktionsmedium verwendet. Die Lage der NPs war nahezu vollständig auf der Oberfläche der MOFs und wurde durch TEM-Aufnahmen nachgewiesen, wobei die in IL gelöste Vorstufe PdCl<sub>2</sub> dazu beigetragen hat. Die ausgezeichnete NP-Immobilisierung aus teilweise stabilisierenden IL-Medien führte zu besonders gut definierten Metall-Nanopartikeln auf Metall-organischen Gerüstverbindungen, M-NP-auf-MOF(NP)s. Die M-NP@MOFs und unspezifizierten M-NP/MOFs werden als weitere Möglichkeit zum Schutz vor Agglomeration der NPs, die aus ILs hergestellt wurden, angesehen, wobei die Funktionalität des porösen Trägermaterials erhalten bleibt. ZIF-8 (R = Methyl als Substituent des Azo-Liganden) hat sich als Trägermaterial mit der beständigsten morphologischen Qualität bewiesen, während ZIF-90 Analoga (R = COOH, CHO, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) mit derselben Topologie und MAF-66 (Triazolol-Ligand mit R = NH<sub>2</sub>) mit der Topologie geringere Stabilität im Vergleich zu ZIF-8 aufwiesen (vor allem für R = COOH und CHO). Bimetallische, ferromagnetische Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- bzw. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd-NPs wurden ebenfalls auf ZIF-8, ZIF-90-NH<sub>2</sub>(-NP) und MAF-66 immobilisiert, wobei durch die Immobilisierung der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NPs (Größenordnung: 5–13 nm, 5–22 Gew.%) gezeigt wurde, dass eine aufeinander folgende Immobilisierung unterschiedlicher NPs möglich ist. Die Pd-auf-ZIF-Komposite zeigten hohe katalytische Aktivitäten in der wasserbasierten (polares Medium) Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit NaBH<sub>4</sub> (TOF-Werte: 0,38–4,10 s<sup>-1</sup> verglichen mit dem TOF-Wert: 0.088 s<sup>-1</sup> von 10 Gew.% Pd/C; wobei die Aminofunktionalisierung einen großen und die Anwesenheit von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> einen geringen Effekt hatten). Die Reduktion in apolaren Medien mit H<sub>2</sub> war für die gleichen Kompositmaterialien jedoch weniger aktiv als für den Pd/C (10 Gew.-%) Katalysator aufgrund von verbleibenden Resten von IL in der Probe.

Anteile an der Publikation:

- Methoden- und Syntheseanpassung der MAF-66 MOFs.
- Synthese und Charakterisierung von MAF-66 und dessen mit Pd-NPs beladenen Komposite.

- Katalytische Reduktionsreaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit den hergestellten Kompositen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### **Ruthenium nanoparticles on covalent triazine frameworks incorporating thiophene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction**

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Bahia Ali, Linda Sondermann, Till Strothmann, Istvan Boldog, Juri Barthel and Christoph Janiak

*J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 2093-2109. DOI: 10.1039/d3ta05597c

Kurzfassung:

In dieser Veröffentlichung wurden 2 bis 4 nm große Ruthenium Nanopartikel (Ru-NPs) (21 bis 33°Gew.%) über die Zersetzung von Trirutheniumdodecacarbonyl,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , mittels Mikrowellenerhitzung auf modellhaften CTF-1 und auf thiophenhaltigen CTFs immobilisiert, um den Einfluss des Thiophen-Anteils auf die elektrokatalytischen Eigenschaften in der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) zu untersuchen. Die CTFs wurden aus ihren Vorstufen Thiophen- (Th-CTF), Phenylthiophen (PhTh-CTF), Bithiophen- (BTh-CTF) und Quaterthiophendicarbonitril (QTh-CTF) mit Hilfe einer ionothermalen Synthese bei 400 °C und 600 °C (CTF\_400/600) hergestellt. Die homogene Struktur der Ru/CTF Komposite wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) konnte die erfolgreiche Einbringung von Thiophen-Einheiten und die Trägerung von Ru-NPs gezeigt werden. Die porösen Eigenschaften wurden von den Ru/CTF-Kompositen beibehalten und zeigten sich in berechneten Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberflächen zwischen 540 und 1326 m<sup>2</sup>/g. In 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden niedrige Überspannungen (bis zu 30 mV bei 10 mA/cm<sup>2</sup>) und Tafel-Steigungen (bis zu 55 mV/dec) für die HER vermessen, wobei der niedrigste (d.h. beste) Wert für Ru/BTh-CTF\_600 erhalten wurde. Insbesondere fiel auf, dass Ru/CTF-Komposite mit CTFs, die bei 600°C synthetisiert wurden, bessere Leistungen erzielten als CTFs, die bei 400°C synthetisiert wurden. Die Ru/CTF\_600-Komposite können aufgrund einer stärkeren Karbonisation während der Synthese niedrigere Überspannungen erzielen. In 1 mol/L KOH konnten die Ru/CTF-Komposite sogar Überspannungen von bis zu 3 mV aufweisen, wobei Ru/PhTh-CTF\_600 und Ru/QTh-CTF\_600 die beiden Materialien mit der besten Leistung sind. Tafel-Steigungen von bis zu 39 mV/dec deuten auf schnelle kinetische Vorgänge hin. Stabilitätstests von Ru/BTh-CTF\_600, Ru/PhTh-CTF\_600 und Ru/QTh-CTF\_600 mit 2000 Cyclovoltammogrammen zeigen geringfügige bis keine Veränderungen in der elektrokatalytischen Leistung.

Anteile an der Publikation:

- Durchführung der Stickstoffsorptionsmessungen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

## 4. Unveröffentlichte Arbeit

### 4.1 Säure-Vorbehandlung von reinem Nickelschaum als Arbeitselektrode für die OER

Nickelschaum (NF) wird häufig als Elektrodenmaterial in der OER eingesetzt. Häufig wird dieser vor Beschichtung mit Elektrokatalysatoren mit (verdünnten) Säuren wie z. B. Salzsäure, oder auch Säure-Gemischen wie z. B. einem Salpetersäure-Schwefelsäure Gemisch vorbehandelt, um Rückstände aus dem Herstellungsprozess von der Oberfläche des NFs zu entfernen.<sup>[164,191,192]</sup> Jedoch beschäftigen sich nur wenige Arbeiten mit dem Einfluss von dieser Vorbehandlung auf die elektrochemischen Ergebnisse in der alkalischen OER, sodass im Rahmen eines der vorliegenden Arbeit zugehörigen Forschungspraktikums hier einmal auf verschiedene Säurevorbehandlungen des NFs mit seinen elektrochemischen Ergebnissen bezüglich ausgewählter OER-Parameter eingegangen wird.<sup>[192]</sup> Als Säuren wurden Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Perchlorsäure (HClO<sub>4</sub>) ausgewählt, wobei die Vorbehandlung des NFs mit Säuren der Konzentrationen von 0,05 mol/L bis 3 mol/L untersucht wurden.

#### 4.1.1 Stromdichte ( $j$ ) und Überspannung ( $\eta$ )

Die ersten beiden betrachteten elektrochemischen Aktivitätsparameter der OER sind die erreichte Stromdichte  $j$  bei einem Potential von 1,7 V und die Überspannung  $\eta_{10}$ , die benötigt wurde um 10 mA/cm<sup>2</sup> zu erreichen. Dabei werden die Säure vorbehandelten NFs untereinander und mit einem unbehandelten NF verglichen. Die Änderung der beiden Parameter vor und nach einem kurzen Stabilitätstest von 1000 durchlaufenden LSVs wurde untersucht (Abbildung 25). In den LSV-Polarisationskurven (Abbildung 25) kann bei vielen Proben bei einem Potential von circa 1,37 V ein Oxidationspeak erkannt werden, der auf die Oxidation von Ni<sup>2+</sup> zu Ni<sup>3+</sup> zurückgeführt werden kann.<sup>[193]</sup>

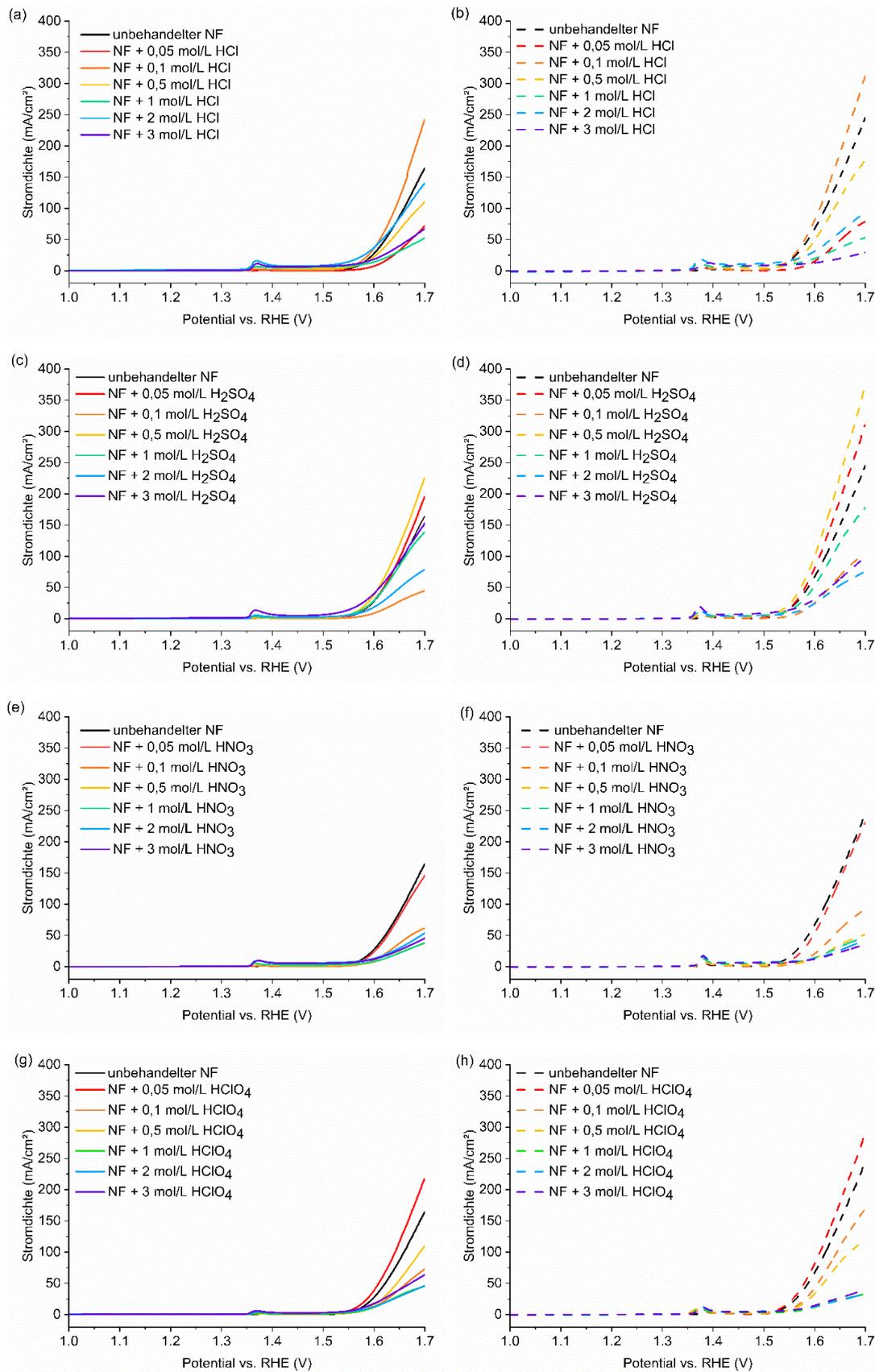


Abbildung 25: LSV-Polarisationskurven der mit Säure vorbehandelten NFs im Vergleich zu unbehandeltem NF (a,c,e,g) nach einer Aktivierung mit 10 CVs und (b,d,f,h) nach einem Stabilitätstest mit 1000 durchlaufenen LSVs

Die bei 1,7 V erreichten Stromdichten aller Proben sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Stromdichten der (un)behandelten NFs bei 1,7 V nach der Aktivierung und nach dem Stabilitätstest (grün = höhere  $j$ , rot = niedrigere  $j$ ).

Konzentration (mol/L)	Stromdichten $j$ bei 1,7 V (mA/cm <sup>2</sup> )									
	Nach der Aktivierung					Nach dem Stabilitätstest				
	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>		NF		
0,05	72	79	196	311	146	231	217	293	164	245
0,1	242	312	45	105	62	92	73	169		
0,5	111	177	225	372	37	52	110	119		
1,0	52	53	138	178	38	47	45	33		
2,0	141	95	79	76	54	43	46	34		
3,0	67	29	153	99	46	36	64	41		

Generell kann erkannt werden, dass die mit verdünnter Säure behandelten NFs nach dem Stabilitätstest eine höhere oder vergleichbare  $j$  erreichten als zuvor. Jedoch zeigten die mit höheren konzentrierten Säuren vorbehandelten NFs eine Abnahme in ihrer  $j$  auf. Im Fall von HCl weist der NF, der mit 0,1 mol/L HCl vorbehandelt wurde, vor und nach dem Stabilitätstest die größte  $j$  auf (242 mA/cm<sup>2</sup> und 312 mA/cm<sup>2</sup>). Bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist die mit 0,5 mol/L vorbehandelte NF-Probe, die mit der höchsten erreichten  $j$  vor und nach dem Stabilitätstest (225 mA/cm<sup>2</sup> und 372 mA/cm<sup>2</sup>). Der mit 0,05 mol/L HNO<sub>3</sub> vorbehandelte NF erreicht die größte  $j$  vor und nach dem Stabilitätstest (146 mA/cm<sup>2</sup> und 231 mA/cm<sup>2</sup>). Unter den mit HClO<sub>4</sub> vorbehandelten NFs zeigt ebenfalls die mit 0,05 mol/L vorbehandelte NF-Probe die höchste erreichte  $j$  vor und nach dem Stabilitätstest auf (217 mA/cm<sup>2</sup> und 293 mA/cm<sup>2</sup>).

Der unbehandelte NF weist zunächst eine maximale  $j$  von 164 mA/cm<sup>2</sup> vor und 245 mA/cm<sup>2</sup> nach dem Stabilitätstest auf. Verglichen zu den meisten mit Säure vorbehandelten Proben zeigt der unbehandelte NF höhere  $j$  auf. Nur die besten Proben der mit HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HClO<sub>4</sub> und zusätzlich der mit 0,05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelte NF (196 mA/cm<sup>2</sup> vor, 311 mA/cm<sup>2</sup> nach) hatten höhere  $j$  erreicht als der unbehandelte NF.

In Bezug zu der Stromdichte kann kein klarer Konzentrations-Stromdichte-Trend erkannt werden, abgesehen davon, dass höher konzentrierte Säuren schlechtere Ergebnisse nach dem Stabilitätstest liefern.

Die bestimmten Überspannungen  $\eta_{10}$  nach der Aktivierung und nach dem Stabilitätstest sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 Überspannungen  $\eta_{10}$  der (un)behandelten NF-Proben bei  $j = 10\text{mA/cm}^2$  nach der Aktivierung und nach dem Stabilitätstest (grün = niedrigere  $\eta_{10}$ , rot = höhere  $\eta_{10}$ ).

Konzentration (mol/L)	Überspannung bei $j = 10\text{mA/cm}^2$ (mV)									
	Nach der Aktivierung					Nach dem Stabilitätstest				
	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>		NF		
0,05	378	359	340	308	347	323	333	303	343	310
0,1	334	307	374	343	370	349	363	326		
0,5	343	318	333	297	381	360	358	331		
1,0	346	311	336	309	379	350	364	362		
2,0	291	203	346	329	353	350	360	352		
3,0	325	327	303	288	358	355	345	348		

Abgesehen von den mit 3 mol/L HCl und HClO<sub>4</sub> vorbehandelten NFs (HCl:  $\eta_{10} = 325$  mV vor 327 mV nach, HClO<sub>4</sub>:  $\eta_{10} = 345$  mV vor 348 mV nach) ist die  $\eta_{10}$  nach dem Stabilitätstest für alle anderen Proben geringer als vor diesem. Die geringeren  $\eta_{10}$  zeigen, dass eine geringere  $\eta_{10}$  benötigt wurde um den Vergleichspunkt von einer  $j$  von  $10\text{mA/cm}^2$  zu erreichen, welches von einer verbesserten elektrokatalytischen OER-Aktivität der NFs nach dem Stabilitätstest zeugt. Der unbehandelte NF besitzt eine  $\eta_{10}$  von 343 mV nach der Aktivierung und 310 mV nach dem Stabilitätstest. Im Vergleich zum unbehandelten NF zeigen die mit 0,1 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/L HCl, 0,05 mol/L, 0,5 mol/L, 1 mol/L, 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,05 mol/L HClO<sub>4</sub> vorbehandelten NFs niedrigere  $\eta_{10}$  Werte vor und nach dem Stabilitätstest auf (Tabelle 2). Die restlichen vorbehandelten NFs weisen alle eine höhere  $\eta_{10}$  als dem des unbehandelten NFs auf (Tabelle 2). Die besten Werte für  $\eta_{10}$  der jeweiligen Säuren werden mit der Vorbehandlung von 2 mol/L für HCl ( $\eta_{10} = 291$  mV vor 203 mV nach), 3 mol/L für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\eta_{10} = 303$  mV vor 288 mV nach), 0,05 mol/L für HNO<sub>3</sub> ( $\eta_{10} = 353$  mV vor 350 mV nach) und 0,05 mol/L für HClO<sub>4</sub> ( $\eta_{10} = 333$  mV vor 303 mV nach) erhalten. Durch die Vorbehandlung mit HNO<sub>3</sub> wurden nur höhere  $\eta_{10}$  im Vergleich zu der unbehandelten NF-Probe erhalten und schneiden unter den vorbehandelten Säure NF-Proben im Durchschnitt am schlechtesten ab. Die mit Säure vorbehandelten NFs mit der besten OER-Leistung sind die, die mit 2 mol/L HCl ( $\eta_{10} = 291$  mV vor 203 mV nach) und 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\eta_{10} = 303$  mV vor 288 mV nach) vorbehandelt wurden. Wie auch bei der Stromdichte, kann kein klarer Trend zwischen der Überspannung und der Konzentration der Säure, die für die Vorbehandlung verwendet wurde, festgestellt werden.

### 4.1.2 Tafelsteigung (b)

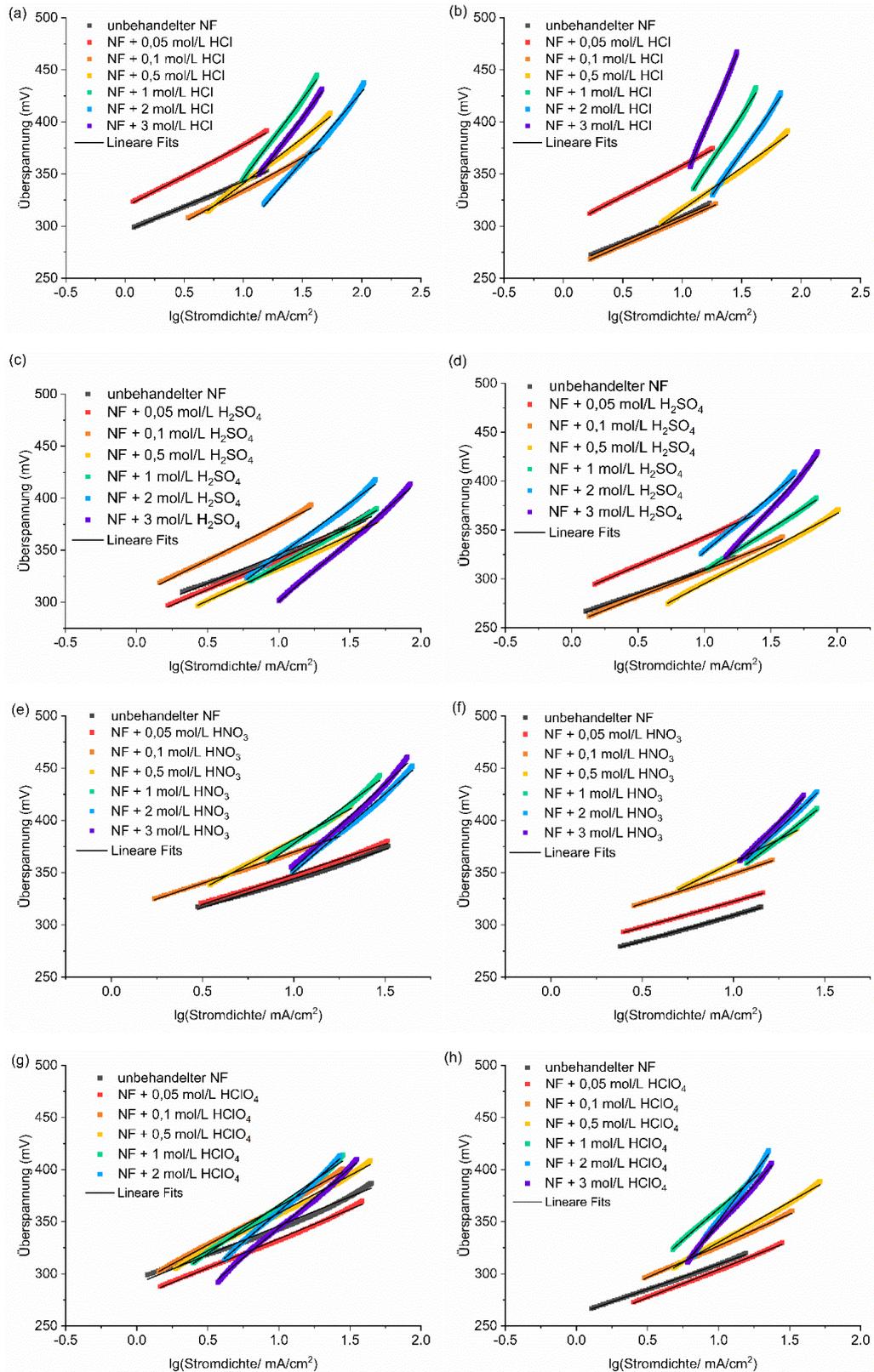


Abbildung 26: Tafel-Auftragungen der mit Säure vorbehandelten NFs im Vergleich zu unbehandeltem NF (a,c,e,g) nach einer Aktivierung mit 10 CVs und (b,d,f,h) nach einem Stabilitätstest mit 1000 durchlaufenen LSVs.

Des Weiteren wird die Tafelsteigungsänderung vor und nach dem Stabilitätstest der (un)behandelten NFs betrachtet (Abbildung 26). Die Tafelsteigungen der NF-Elektroden nach der Aktivierung und nach dem Stabilitätstest sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Tafelsteigungen  $b$  der (un)behandelten NF-Proben nach der Aktivierung und nach dem Stabilitätstest (grün = kleinere  $b$ , rot = größere  $b$ ).

Konzentration (mol/L)	Tafelsteigung $b$ (mV/dec)									
	Nach der Aktivierung					Nach dem Stabilitätstest				
	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>		NF		
0,05	60	60	60	59	58	49	56	54	55	48
0,1	62	53	69	54	61	58	74	60		
0,5	87	81	63	72	94	87	72	77		
1,0	153	175	77	86	128	134	93	119		
2,0	133	164	101	115	149	163	118	183		
3,0	151	269	118	151	163	175	114	153		

Der unbehandelte NF weist eine  $b$  von 55 mV/dec vor und 48 mV/dec nach dem Stabilitätstest auf. Keine der Säure-Vorbearbeitungen hat zu einem verringerten Wert von  $b$  geführt im Vergleich zu dem unbehandelten NF (Tabelle 3). Bei jeder Säure ist zu beobachten, dass die Tafelsteigung mit zunehmender Konzentration der zur Vorbearbeitung verwendeten Säure ansteigt. Dies weist auf die Notwendigkeit einer größeren Potentialänderung hin um die Stromdichte um eine Dekade zu erhöhen und spricht für eine geringere elektrokatalytische Aktivität.

#### 4.1.3 Ladungstransfer-Widerstand ( $R_{CT}$ )

In Abbildung 27 sind die Nyquist-Diagramme der EIS-Messungen der mit Säure vorbehandelten NFs jeweils im Vergleich zu dem unbehandelten NF zu sehen. Durch die Modulation der dargestellten Halbkreise mit Hilfe eines Schaltkreises einer einfachen Randles-Zelle können die Ladungstransferwiderständen  $R_{CT}$  (Tabelle 4) der Proben erhalten werden.

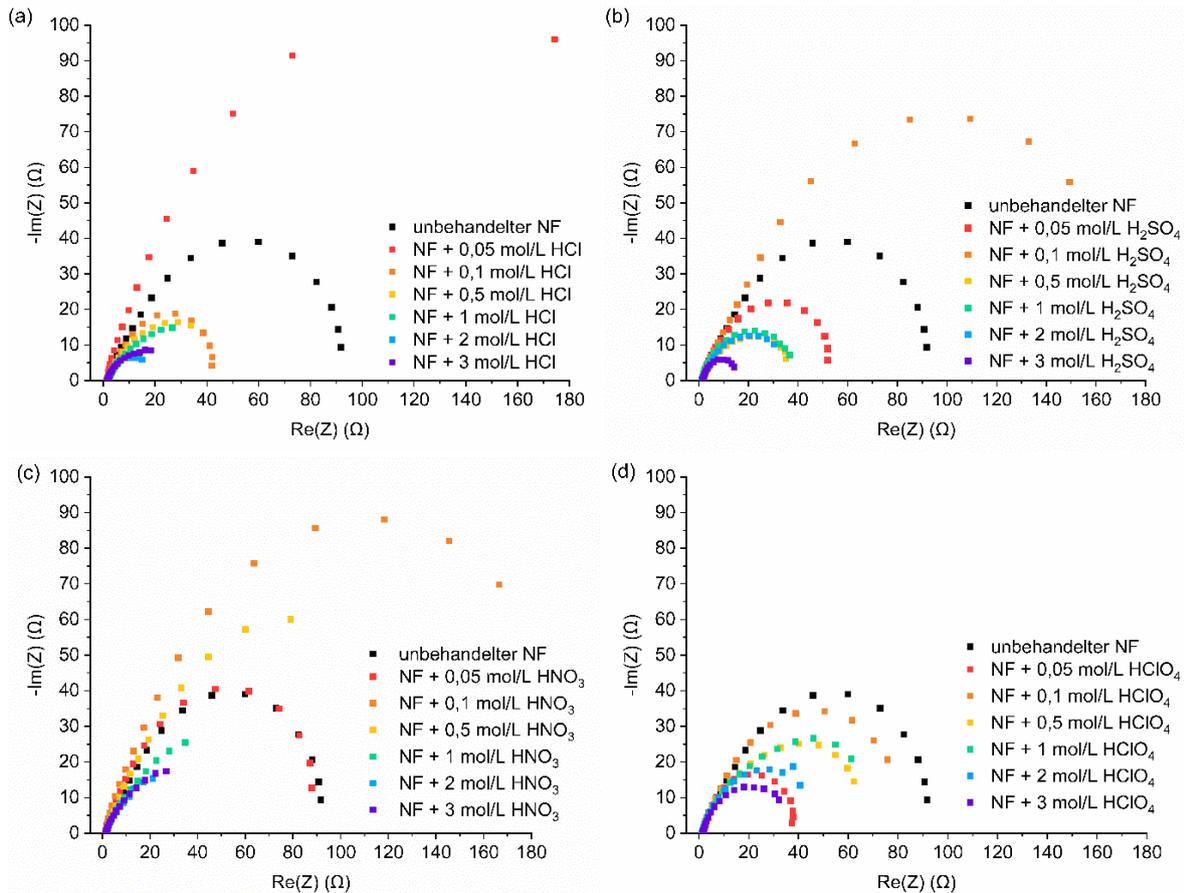


Abbildung 27: Nyquist-Diagramme der EIS-Messungen der mit Säure vorbehandelten NFs mit (a) HCl, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) HNO<sub>3</sub> und (d) HClO<sub>4</sub> im Vergleich zur unbehandelten NF-Probe.

Tabelle 4 Ladungstransferwiderstände  $R_{CT}$  der (un)behandelten NF-Proben nach der Aktivierung

Konzentration (mol/L)	Ladungstransfer-Widerstände $R_{CT}$ ( $\Omega$ )				
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	Unbehandelter NF
0,05	271	55	101	38	102
0,1	45	200	234	89	
0,5	57	40	196	70	
1,0	50	39	84	78	
2,0	20	40	51	49	
3,0	24	16	54	38	

Der  $R_{CT}$  des unbehandelten NFs beträgt 102  $\Omega$ . Mit Ausnahme des mit 0,05 mol/L HCl vorbehandelten NFs ( $R_{CT} = 271 \Omega$ ) besitzen die mit den höher konzentriert vorbehandelten HCl Proben geringere  $R_{CT}$  als der unbehandelte NF (0,1 mol/L:  $R_{CT} = 45 \Omega$ , 0,5 mol/L:  $R_{CT} = 57 \Omega$ , 1 mol/L:  $R_{CT} = 50 \Omega$ , 2 mol/L:  $R_{CT} = 20 \Omega$ , 3 mol/L:  $R_{CT} = 24 \Omega$ ). Der niedrigste  $R_{CT}$  von 20  $\Omega$  wird hier durch die mit einer 2 mol/L HCl vorbehandelten Probe erhalten. Bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann erkannt werden, dass die mit 0,1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelte Probe aus der Reihe fällt mit dessen höherem  $R_{CT}$  (200  $\Omega$ ) im Vergleich zu dem unbehandelten NF, im Gegensatz zu den

restlichen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Proben, die alle niedrigere  $R_{\text{CT}}$  präsentieren (0,05 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 55 \Omega$ , 0,5 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 40 \Omega$ , 1 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 39 \Omega$ , 2 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 40 \Omega$ , 3 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 16 \Omega$ ).

Im Fall von  $\text{HNO}_3$  zeigen die mit 0,05 mol/L ( $R_{\text{CT}} = 101 \Omega$ ), 0,1 mol/L ( $R_{\text{CT}} = 200 \Omega$ ) und 0,5 mol/L ( $R_{\text{CT}} = 196 \Omega$ ) vorbehandelten NFs eine vergleichbare oder deutlich höheren  $R_{\text{CT}}$  auf. Die mit 1 mol/L ( $R_{\text{CT}} = 84 \Omega$ ), 2 mol/L ( $R_{\text{CT}} = 51 \Omega$ ) und 3 mol/L ( $R_{\text{CT}} = 54 \Omega$ ) vorbehandelten NFs wiesen alle einen kleineren  $R_{\text{CT}}$  als den der unbehandelten Probe auf.

Die mit  $\text{HClO}_4$  vorbehandelten NFs besitzen alle einen geringeren  $R_{\text{CT}}$  im Vergleich zum unbehandelten NF (0,05 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 38 \Omega$ , 0,1 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 89 \Omega$ , 0,5 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 70 \Omega$ , 1 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 78 \Omega$ , 2 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 49 \Omega$ , 3 mol/L:  $R_{\text{CT}} = 38 \Omega$ ).

Der geringste  $R_{\text{CT}}$  von allen Proben mit  $16 \Omega$  wurde mit dem 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelten NF erhalten. Eine leichte Tendenz hin zu geringeren  $R_{\text{CT}}$  bei Verwendung von höher konzentrierten Säuren für die Vorbehandlung der NF kann festgestellt werden. Jedoch gibt es bei dieser elektrochemischen Messmethode ebenfalls keinen durchgängigen Zusammenhang zwischen dem  $R_{\text{CT}}$  und der Konzentration der verwendeten Säure.

Die kleineren  $R_{\text{CT}}$  weisen darauf hin, dass generell die Säure-Vorbehandlung sich positiv auf die Verringerung von Polarisations- und Durchtrittswiderständen an der NF-Elektrode auswirkt und dadurch die Kinetik der elektrochemischen Reaktion beschleunigen kann.

#### 4.1.4 Elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA)

Die elektrochemisch aktiven Oberflächen (ECSA) werden wie in 1.2.2.2 beschrieben bestimmt. Als Beispiel werden die Cyclovoltammogramme, die mit unterschiedlichen Scanraten aufgenommen wurden, und der daraus resultierenden Strom-Scanrate Auftragung für den unbehandelten NF in Abbildung 28 dargestellt.

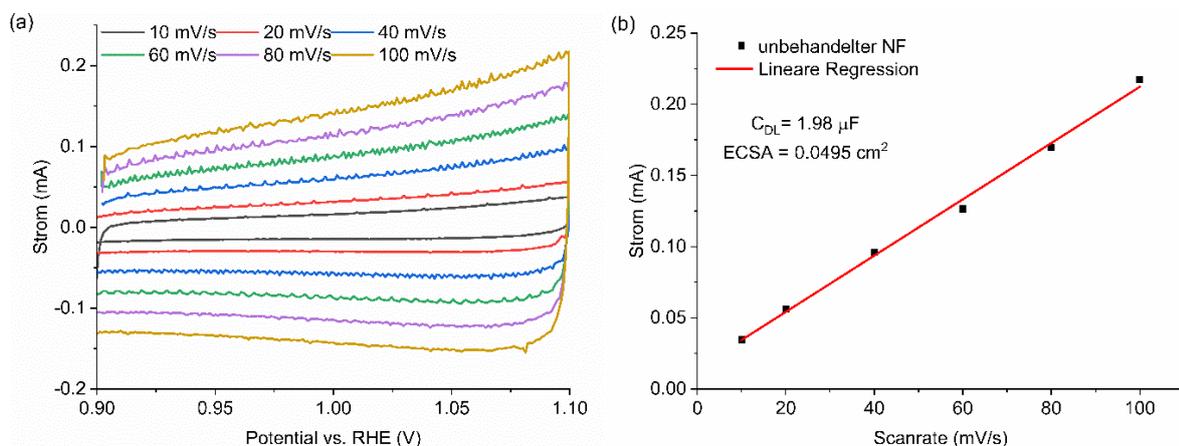


Abbildung 28: (a) Cyclovoltammogramme des unbehandelten NFs mit verschiedenen Scanraten, die verwendet werden zur Kalkulation der ECSA und (b) Strom gegen Scanrate Auftragung erhalten aus den Cyclovoltammogrammen aus (a)

Nach linearer Regression der Daten lässt sich die ECSA nach Gl. 13 bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 ECSA der (un)behandelten NF-Proben nach dem Stabilitätstest.

Konzentration (mol/L)	ECSA ( $10^{-2} \text{ cm}^2$ )				
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	Unbehandelter NF
0,05	7,58	0,29	6,98	5,30	4,95
0,1	6,20	5,98	6,75	6,88	
0,5	12,28	5,95	10,58	10,08	
1,0	16,83	14,13	12,90	11,28	
2,0	20,75	16,83	17,40	15,55	
3,0	13,75	19,13	16,33	9,68	

Zur besseren Veranschaulichung der Trends für die ECSA sind die Werte in Abbildung 29 illustriert.

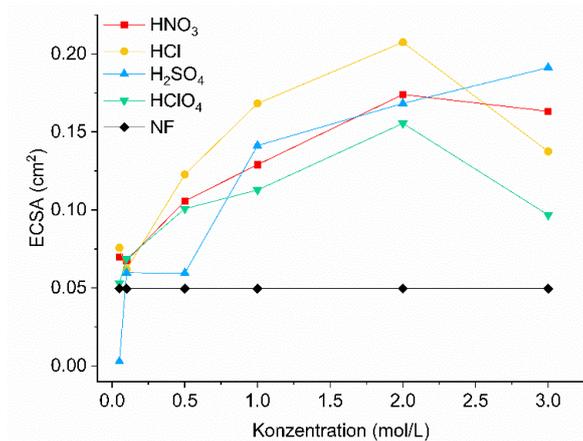


Abbildung 29: ECSA der unbehandelten und mit Säure vorbehandelten NF-Proben in Abhängigkeit der verwendeten Säurekonzentrationen.

Bis auf die 0,05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führen alle Säure-Vorbehandlungen zu einer größeren ECSA als der des unbehandelten NFs mit  $4,95 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Im Allgemeinen steigt die ECSA zunächst mit steigender Konzentration der eingesetzten Säuren bis zu einer Konzentration von 2 mol/L. Die mit Säuren der Konzentration von 3 mol/L behandelten NFs zeigen eine Abnahme in der ECSA auf mit Ausnahme von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei der die Vorbehandlung zu der höchsten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzielten ECSA führt. Die größte ECSA wird mit  $20,75 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  mit 2 mol/L HCl erreicht. Am zweitgrößten ist der Wert der zuvor mit 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelten Probe mit  $19,13 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

Neben der Untersuchung der Stromdichte, Überspannung, Tafel-Steigung, des Ladungstransferwiderstands und der elektrochemisch aktiven Oberfläche wurden ausgewählte vorbehandelte NFs mit zusätzlichen Analysemethoden weiter charakterisiert.

#### 4.1.5 Zusätzliche Analysen der vorbehandelten NFs

Als beispielhafte Probe zur weiteren Untersuchung wurde der mit 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelte NF ausgewählt aufgrund seiner elektrochemisch erhaltenen Ergebnisse (niedrigster  $R_{\text{CT}}$  und zweitgrößte ECSA). Zum Vergleich wird diese mit einem unbehandelten und einem mit einer geringen Konzentration vorbehandelten NF (0,1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verglichen. Zum einen wird ein Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Bild von den drei ausgewählten NFs vor und nach den durchgeführten elektrochemischen Messungen aufgenommen, um potentielle strukturelle Veränderungen auf der Oberfläche des NFs zu untersuchen (Abbildung 30).

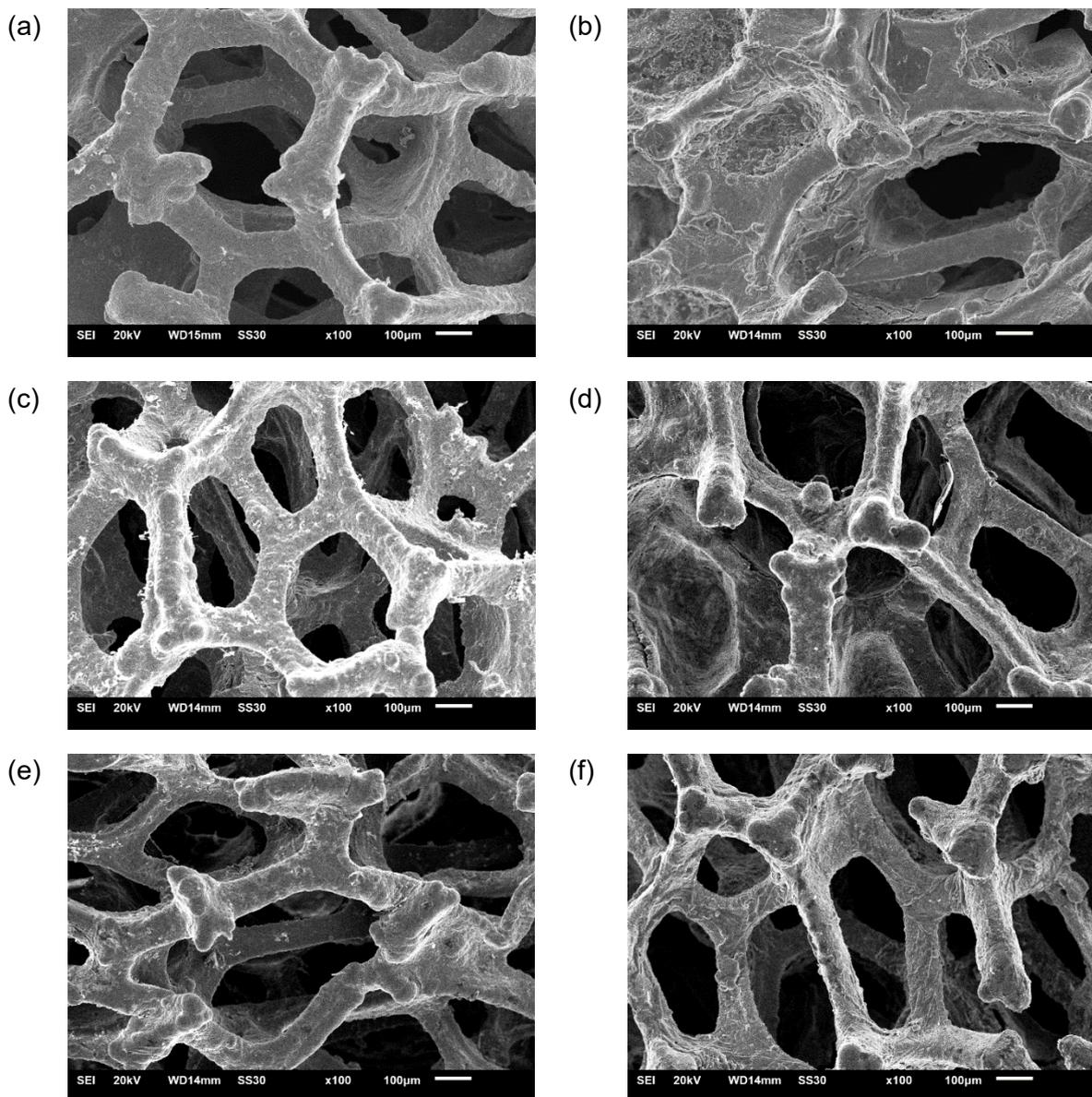


Abbildung 30: REM-Aufnahme von (a) unbehandeltem NF vor und (b) nach den elektrochemischen Messungen; (c) mit 0,1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandeltem NF vor und (d) nach den elektrochemischen Messungen; (e) mit 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandeltem NF vor und (f) nach den elektrochemischen Messungen.

Für den unbehandelten NF (Abbildung 30b) und mit 0,1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelten NF (Abbildung 30d) können Absetzungen in den NF-Poren erkannt werden. Diese erhaltenen Absetzungen könnten auf die Oxidation des Nickels im alkalischen Elektrolyten während der elektrochemischen Messungen zurückzuführen sein, wodurch Nickelhydroxide entstehen. Unter den elektrochemischen Messbedingungen kann zunächst  $\alpha$ -Nickelhydroxid ( $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ) gebildet werden, welches sich unter anderem in  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  mit der Zeit umwandeln kann.<sup>[192,194]</sup> Die Oberflächen der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelten NFs (Abbildung 30c-f) wirken auf den REM-Aufnahmen rauer im Vergleich zum unbehandelten NF (Abbildung 30a-b). Die Säure kann aufgrund ihrer ätzenden Wirkung gegenüber Metallen, die Oberfläche des NFs angegriffen haben und ggfs. Nickel von ihr gelöst haben. Für die mit 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelten NF-Probe können nach der elektrochemischen Messung vereinzelte dunklere Stellen auf der Oberfläche des NFs erkannt werden, die ebenfalls auf eine durchlaufende Veränderung des NFs durch die elektrochemischen Bedingungen hinweist (Abbildung 30f).

Die für die REM-Aufnahmen verwendeten NFs wurden zusätzlich durch die PXRD charakterisiert, um festzustellen, ob durch diese die Bildung von Nickelhydroxiden nachgewiesen werden kann (Abbildung 31).

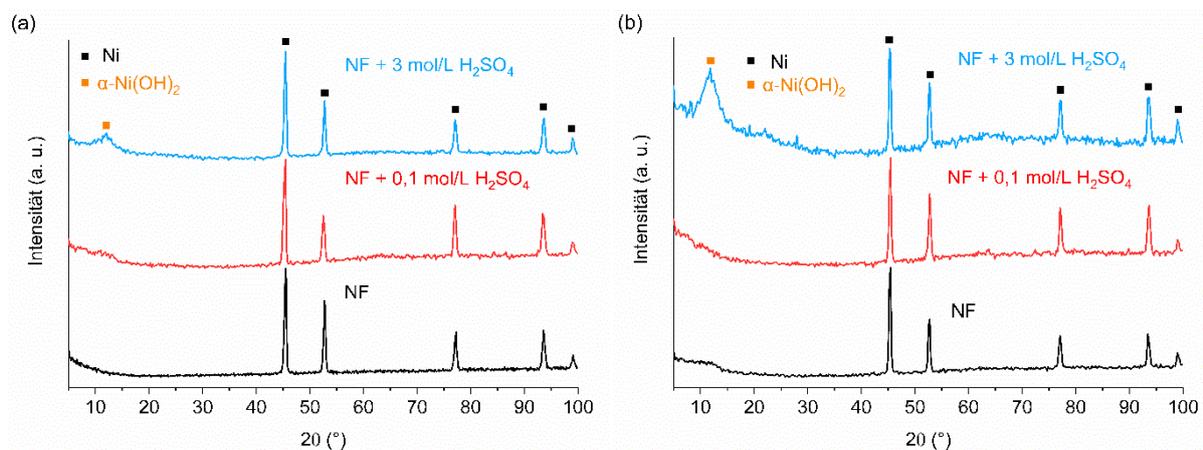


Abbildung 31: Diffraktogramme der NF-Proben mit den markierten Reflexen eines simulierten Ni-Diffraktogramms (gekennzeichnet durch schwarze Quadrate, Daten entnommen aus der *Cristallography Open Database* (COD) COD-Nr. 1534892 [195]) und eines  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ -Diffraktogramms (gekennzeichnet durch ein oranges Quadrat, entnommen aus Hall et al. [194]) (a) vor und (b) nach den elektrochemischen Messungen.

In den Diffraktogrammen der unterschiedlich behandelten NF-Proben können die meisten Reflexe dem reinen Nickel zugeordnet werden. Zwischen den Diffraktogrammen des unbehandelten und des mit 0,1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelten NFs sind keine signifikant unterschiedlichen Reflexe erkennbar, selbst nicht nach den elektrochemischen Messungen. Hingegen kann bei der mit 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelten Probe bei  $12^\circ$  ein kleiner, breiterer Reflex zu sehen sein, der nach den elektrochemischen Messungen deutlich an Intensität

hingewinnt. Dieser Reflex lässt sich  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> zuordnen.<sup>[194]</sup> Die Breite des Reflexes deutet darauf hin, dass sich das  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> weitgehend amorph oder in nanopartikulärer Größe in den Poren der Probe abgelagert hat.

Zur Überprüfung, ob sich tatsächlich Nickel von den vorbehandelten NFs gelöst hat, wurde eine Massenwägung der mit 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelten NF-Probe durchgeführt.

Tabelle 8 Massen der mit 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelten NF-Probe vor und nach der Säure-Vorbehandlung, sowie nach den elektrochemischen Messungen.

Vorbehandlung mit	Masse NF (mg)		
	Vor der Behandlung	Nach der Behandlung	Nach der E-Chemie
3,0 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	214,26	226,13	237,95

Entgegen der anhand der in den REM-Bildern aufgrund der scheinbar raueren Oberfläche, getroffenen Vermutung, dass sich durch die Vorbehandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Nickel des NFs gelöst haben könnte, ist die mit 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelte Probe nach der Vorbehandlung um 11,87 mg bzw. um 5,5 % schwerer geworden. Nach den elektrochemischen Messungen hat die betrachtete Probe ebenfalls an Masse zugenommen (11,82 mg bzw. 5,2 %).

Die Massezunahme durch die Säure-Vorbehandlung lässt sich entweder durch Nickeloxid/-hydroxid Ablagerungen durch das einfache Trocknen an der Luft oder auch eines noch nicht vollständigen Trocknungsvorgangs der Probe erklären nach der Behandlung mit der Säure. Die Massenzunahme nach der elektrochemischen Messung könnte auf die Bildung von  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> zurückgeführt werden können, welches ebenfalls mithilfe des PXRDs nachgewiesen werden konnte.

Insgesamt ist zur Vorbehandlung des NFs mit verschiedenen Säuren von verschiedenen Konzentrationen und dessen Auswirkung auf ihre elektrokatalytische OER-Aktivität zu sagen, dass kein klarer genereller Trend zwischen dem Zusammenhang der Vorbehandlung und der Leistung erkannt werden konnte. Jedoch ist ersichtlich geworden, dass die Vorbehandlung deutlichen Einfluss auf die erhaltenen elektrochemischen Parameter nehmen kann, auch wenn sie keinen systematischen Trend aufweisen, welches die Notwendigkeit der Vorbehandlung des NFs wiederum in Frage stellt.

## 4.2 Experimenteller Teil

### 4.2.1 Präparativer Teil

NF wird in 2x1 cm große Stücke geschnitten, bei denen jeweils ein 1x1 cm großer Bereich durch kleine Einschnitte an beiden Seiten markiert wird. Einer der beiden 1x1 cm markierten Bereiche wird in einer Klemme befestigt und der andere Bereich wird für 5 min in eine Säure mit zuvor eingestellter Konzentration getaucht. Anschließend wird der NF-Bereich, der in der Säure eingetaucht war, für 5 min in ultrareines Wasser gehalten. Zur Vorbehandlung des NFs werden die Säuren HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> jeweils mit den Konzentrationen: 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2 und 3 mol/L eingesetzt. Als letzter Schritt wurden die NF-Stücke für 30 min im Abzug bei Raumtemperatur getrocknet.

### 4.2.2 Geräte und Methoden

#### 4.2.2.1 Elektrochemische Messungen

Ein Drei-Elektroden-Aufbau, mit dem (vorbehandelten) NF als AE, einem Platinblech als GE und einer RHE von Gaskatel (Kassel, Deutschland) als RE, wurde für die elektrochemischen Messungen verwendet. Die Messungen wurden in einem alkalischen Elektrolyten (1 mol/L Kalilauge, KOH) mithilfe eines BioLogic SP-50e-Potentiostaten (BioLogic Science Instruments, Göttingen, Deutschland) aufgenommen. Die Messdaten werden vom Potentiostaten automatisch um den  $iR$  korrigiert. Die NFs wurden durch 10 CV-Zyklen im Potentialbereich von 1,0 V bis 1,7 V vs. RHE mit einer Scanrate von 100 mV/s aktiviert. Die LSV-Messungen wurden ebenfalls im Potentialbereich von 1,0 V bis 1,7 V vs. RHE mit einer Scanrate von 2 mV/s vermessen. Für die Stabilitätstest wurden LSV-Polarisationskurven nach der Aktivierung mit Polarisationskurven nach 1000 LSV-Messungen im Potentialbereich von 1,0 V bis 1,7 V vs. RHE mit einer Scanrate von 100 mV/s miteinander verglichen. EIS-Daten wurden in einem Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 10 kHz bei einem Potential von 1,5 V vs. RHE aufgenommen. Für die ECSA-Bestimmung wurden CV-Messungen im nicht Faraday'schen Potentialbereich von 0,9 V bis 1,1 V vs. RHE mit unterschiedlichen Scanraten (10, 20, 40, 60, 80, 100 mV/s) durchgeführt.

#### 4.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen werden mit dem REM-Gerät JSM-6510LV des Herstellers Joel (Akishima, Japan) mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gemacht. Vor der Messung werden die Proben auf einem Kohlenstoffband aufgebracht und auf einem Probenträger aus Messing befestigt.

#### 4.2.2.3 Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD)

Die PXRD-Messungen werden mit einem D2 Phaser der Firma Bruker (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt, mit einer Leistung von 300 W, einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei 10 mA und einer Cu-K $\alpha$  Strahlungsquelle mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$ . Gemessen wird in einem Bereich von  $2\Theta = 5 - 100^\circ$  unter Rotation unter Verwendung einer 1 mm-Festblende und einer 3 mm-Streublende.

## 5. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Dissertation bestand darin Elektrokatalysatoren basierend auf MOFs und deren Kompositen zu synthetisieren, zu charakterisieren und auf ihrer Aktivität für die OER zu testen. Durch die größeren kinetischen Hemmungen der OER, stellt diese den limitierenden Aspekt der elektrochemischen Wasserspaltung dar, sodass effiziente, kostengünstige Elektrokatalysatoren, die in einer simplen Weise hergestellt werden können, für diese wie in dieser Dissertation erforscht werden müssen.

Der erste Forschungsschwerpunkt lag auf einer einfachen einstufigen Synthese des bimetallicen MOFs Ni<sub>10</sub>Co-BTC und dessen Komposit Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB mit dem hochporösen, leitfähigen Kohlenstoffmaterial KB. Zum Vergleich wurden Ni/NiO-Nanopartikel und das bimetalliche MOF Ni<sub>10</sub>Fe-BTC eingesetzt. 3d-Übergangsmetalle wie Ni, Co und Fe haben bereits gute Ergebnisse für die OER aufweisen können, weswegen sie die gewählten Metalle für dieses Projekt wurden. Zudem zeigen Elektrokatalysatoren mit zwei oder mehr Metallen synergetische Effekte, die sich positiv auf die elektrokatalytische Aktivität auswirken können. Da MOFs zumeist nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wurde das Komposit mit KB hergestellt, um diese zu erhöhen. Der Einfluss der Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit auf die OER-Aktivität sollte ebenfalls mit dem Komposit überprüft werden. Für die elektrochemischen Messbedingungen wurde als Elektrolyt 1 mol/L KOH und eine Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode verwendet. Die solvothermal hergestellten MOFs zeigten alle unter den alkalischen elektrochemischen Messbedingungen strukturelle Veränderung hin zu ihren Metall(oxy)hydroxiden. Dies veranschaulichte, dass das MOF und dessen Komposit Vorstufen für die eigentlichen Elektrokatalysatoren waren. Die Stabilität und Aktivität der Elektrokatalysatoren wurde durch den Vergleich von LSV-Polarisationskurven vor und nach 1000 CV-Zyklen miteinander verglichen. Vor den Stabilitätstests wies, im Vergleich zueinander, dass aus dem Komposit erhaltene Material (Überspannung bei 10 mA/cm<sup>2</sup>  $\eta_{10, \text{Komposit}} = 366$  mV,  $\eta_{10, \text{MOF}} = 378$  mV) und nach diesen Tests das aus dem MOF erhaltene Material ( $\eta_{10, \text{Komposit}} = 347$  mV,  $\eta_{10, \text{MOF}} = 337$  mV) eine bessere OER-Aktivität auf. Aus den  $\eta_{10}$  konnte darauf geschlossen werden, dass bei den auf Ni<sub>10</sub>Co-BTC-basierenden Elektrokatalysatoren die Leitfähigkeit kein limitierender Faktor für die OER-Aktivität ist. Jedoch konnte die Tafel-Steigung durch den Zusatz von KB verbessert werden (Ni<sub>10</sub>Co-BTC  $b = 87$  mV/dec, Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB  $b = 70$  mV/dec). Die auf Ni<sub>10</sub>Co-BTC- und dessen Komposit-basierenden Elektrokatalysatoren zeigten beide eine verbesserte OER-Aktivität im Vergleich zu Ni/NiO-Nanopartikeln ( $\eta_{10} = 370$  mV  $\rightarrow$  358 mV), jedoch eine geringere OER-Aktivität im Vergleich zu dem auf Ni<sub>10</sub>Fe-BTC-basierenden Elektrokatalysator auf ( $\eta_{10} = 346$  mV  $\rightarrow$  344 mV).

Im zweiten Forschungsschwerpunkt wurde der Fokus auf die schnelle, mechanochemische Synthese zur Herstellung der MOFs gelegt. Mit ihr wurden HKUST-1 und analoge  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC MOFs synthetisiert, die nur geringste Mengen an Lösungsmittel benötigten und aufgrund der simplen mechanochemischen Methode in größeren Mengen direkt erhalten werden konnten. Die Leistung der Cu-MOF-Elektrokatalysatoren für die OER sollte durch einen optimierten Einsatz von geringfügigen Mengen des Edelmetalls Ru gesteigert werden. Wie zuvor konnte unter den alkalischen elektrochemischen Messbedingungen eine strukturelle Veränderung der MOFs hin zu ihren Metalloxiden beobachtet werden. Die aus den  $\text{Cu}_x\text{Ru}$ -BTC erhaltenen Elektrokatalysatoren wurden anschließend für die OER im Vergleich zum Benchmark-Elektrokatalysator  $\text{RuO}_2$  betrachtet. Zudem wurde die elektrische Leitfähigkeit generell durch die Verwendung einer NF-Arbeits Elektrode gesteigert. Der auf  $\text{Cu}_{10}\text{Ru}$ -BTC-basierende Elektrokatalysator zeigte hier insgesamt die beste OER-Aktivität auf ( $\eta_{10} = 314 \text{ mV}$ ,  $b = 55 \text{ mV/dec}$ , Ladungstransferwiderstand  $R_{\text{CT}} = 13,6 \Omega$ , Faraday'sche Effizienz (FE) = 70%;  $\text{RuO}_2$ :  $\eta_{10} = 312 \text{ mV}$ ,  $b = 47 \text{ mV/dec}$ ,  $R_{\text{CT}} = 52,8 \Omega$ , FE = 66%).

Im letzten Forschungsschwerpunkt wurde an die Ergebnisse des ersten Forschungsschwerpunktes angeknüpft und Ni-BTC- und  $\text{Ni}_x\text{Fe}$ -BTC MOFs und ihre Komposite mit KB und CNTs erneut in einer solvothermalen Einschritt-Synthese synthetisiert. Der Anteil an Eisen wurde in den bimetallicen MOFs variiert, um genauer zu untersuchen welches das beste Metallverhältnis von Ni zu Fe im Bezug zu ihrer Leistung in der OER ist. Des Weiteren wurden in Anbetracht der Komposite die beiden verschiedenen Kohlenstoffmaterialien KB und CNT miteinander verglichen. Zudem wurden die Komposite mit zwei verschiedenen Methoden (in situ und post-synthetisch) hergestellt. Erneut konnte eine strukturelle Änderung der MOFs in den alkalischen Messbedingungen hinzu ihren Metall(oxy)hydroxiden festgestellt werden, wobei ein Kohlenstoffpapier als Arbeitselektrode verwendet wurde. Abhängig vom eingesetzten Kohlenstoffmaterial und vom Metallverhältnis konnte gezeigt werden, dass die Herstellungsmethode des Komposits einen positiven Einfluss auf die OER-Aktivität hatte. Ein höherer Eisenanteil zeigte sich in den gemischt Metall Proben als vorteilhaft auf die Steigerung der OER-Aktivität. Der Elektrokatalysator, der aus  $\text{Ni}_5\text{Fe}$ -CNT erhalten wurde, zeigte die beste Leistung in der OER ( $\text{Ni}_5\text{Fe}$ -CNT:  $\eta_{10} = 301 \text{ mV}$ ,  $b = 58 \text{ mV/dec}$ ,  $R_{\text{CT}} = 7 \Omega$ , FE = 95%;  $\text{RuO}_2$ :  $\eta_{10} = 354 \text{ mV}$ ,  $b = 91 \text{ mV/dec}$ ,  $R_{\text{CT}} = 39 \Omega$ , FE = 91%).

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
- [2] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2388. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00275E>
- [3] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399. <https://doi.org/10.1039/b804302g>
- [4] M. Alhamami, H. Doan, C.-H. Cheng, *Materials* **2014**, *7*, 3198–3250; <https://doi.org/10.3390/ma7043198>
- [5] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119. <https://doi.org/10.1039/b313997m>
- [6] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15018. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.18>
- [7] S. Seth, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4043–4048. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00808>
- [8] C. Chen, C. Yang, X. Fu, Y. Yang, S. Huang, J. Hou, M. Yang, Y. Su, X. Zhuang, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 29606–29614. <https://doi.org/10.1039/d4ta05484a>
- [9] E. V. Shaw, A. M. Chester, G. P. Robertson, C. Castillo-Blas, T. D. Bennett *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 10689–10712. <https://doi.org/10.1039/d4sc01433b>
- [10] W. Wang, M. Chai, R. Lin, F. Yuan, L. Wang, V. Chen, J. Hou, *Energy Adv.* **2023**, *2*, 1591–1603, <https://doi.org/10.1039/d3ya00306j>
- [11] T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1555–1562, <https://doi.org/10.1021/ar5000314>
- [12] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>
- [13] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- [14] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>
- [15] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2019**. ISBN: 978-3-527-34502-1
- [16] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- [17] R. Freund, S. Canossa, S. M. Cohen, W. Yan, H. Deng, V. Guillerm, M. Eddaoudi, D. G. Madden, D. Fairen-Jimenez, H. Lyu, L. K. Macreadie, Z. Ji, Y. Zhang, B. Wang, F. Haase, C. Wçll, O. Zaremba, J. Andreo, S. Wuttke, C. S. Diercks, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 24142–24173. <https://doi.org/10.1002/ange.202101644>
- [18] M. S. Alhumaimess, *J. Saudi Chem. Soc.* **2020**, *24*, 461–473. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.04.002>

- [19] M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, O. M. Yaghi, *Sci. Adv.* **2018**; *4*, eaat9180. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>
- [20] D. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283. <https://doi.org/10.1039/b817735j>
- [21] A. Gutiérrez-Serpa, I. Pacheco-Fernández, J. Pasán, V. Pino, *Separations* **2019**, *6*, 47. <https://doi.org/10.3390/separations6040047>
- [22] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, M., J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- [23] V. Foziya Yusuf, N. I. Malek, S. Kumar Kailasa, *ACS Omega* **2022**, *7*, 44507–44531. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>
- [24] N. Lock , Y. Wu , M. Christensen , L. J. Cameron, V. K. Peterson , A. J. Bridgeman, C. J. Kepert , B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181–16186. <https://doi.org/10.1021/jp103212z>
- [25] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- [26] O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6525–6527. <https://doi.org/10.1021/cm051870o>
- [27] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [28] J. Hafizovic Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. Petter Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851, <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- [29] Mercury 2020.1 (Build 280197) Copyright© CCDC, **2001-2020**. All rights reserved.
- [30] D. Woschko, S. Yilmaz, C. Jansen, A. Spieß, R. Oestreich, T. J. Matemb Ma Ntep, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 977–989. <https://doi.org/10.1039/d2dt03719j>
- [31] Z. Liu, S. Yang, Z. Wang, N. Ji, X. Li, Y. Zuo, *Sep. Purif. Technol.* **2025**, *357*, 130134. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130134>
- [32] F. Şahin, B. Topuz, H. Kalıpçılar, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *261*, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.020>
- [33] P.-Q. Liao, C.-T. He, D.-D. Zhou, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications* (Hrsg. S. Kaskel), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2016**, S. 309–343. ISBN: 978-3-527-33874-0
- [34] H. Ren, J. Yuan, Y.-M. Li, W.-J. Li, Y.-H. Guo, Y.-B. Zhang, B.-H. Wang, K. Ma, L. Peng, G. Hu, W.-Q. Wang, H. He, L.-Y. Chou, M.-H. Zeng, Y.-B. Zhang, L. Cheng, *ACS Cent. Sci.* **2024**, *10*, 358–366. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.3c01432>
- [35] J. Xing, L. Schweighauser, S. Okada, K. Harano, E. Nakamura, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3608. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11564-4>
- [36] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Moderne Anorganische Chemie* (Hrsg. H.-J. Meyer), Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, Deutschland/USA, **2018**, S. 586–591. ISBN: 978-3-11-044160-4

- [37] D.-Y. Hong, Y. K. H., C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537–1552. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801130>
- [38] M. Zou, M. Dong, T. Zhao, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 9396. <https://doi.org/10.3390/ijms23169396>
- [39] F. Ahmadijokani, H. Molavi, M. Rezakazemi, S. Tajahmadi, A. Bahi, F. Ko, T. M. Aminabhavi, J.-R. Li, M. Arjmand, *Prog. Mater. Sci.* **2022**, *125*, 100904. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100904>
- [40] P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085–5097. <https://doi.org/10.1021/ic200381f>
- [41] C. R. Wade, M. Dincă, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7931–7938. <https://doi.org/10.1039/c2dt30372h>
- [42] K. C. Chong, S. O. Lai, S. K. Mah, H. S. Thiam, W. C. Chong, S. H. Shuit, S. S. Lee, W. E. Chong, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2023**, *1135*, 012030. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1135/1/012030>
- [43] T. Steenhaut, Y. Filinchuk, S. Hermans, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 21483–21509. <https://doi.org/10.1039/d1ta04444c>
- [44] G. Zhong, D. Liu, J. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7730–7744. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01353>
- [45] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>
- [46] M. Xue, Y. Liu, R. M. Schaffino, S. Xiang, X. Zhao, G.-S. Zhu, S.-L. Qiu, B. Chen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4649–4651. <https://doi.org/10.1021/ic900486r>
- [47] L.-M. Yang, P. Ravindran, P. Vajeeston, M. Tilset, *RSC Advances* **2012**, *2*, 1618–1631. <https://doi.org/10.1039/c1ra00187f>
- [48] D. Wang, H. Yao, J. Ye, Y. Gao, H. Cong, B. Yu, *Small* **2024**, *20*, 2404350. <https://doi.org/10.1002/sml.202404350>
- [49] I. Goodenough, V. Swaroopa Datta Devulapalli, W. Xu, M. C. Boyanich, T.-Y. Luo, M. De Souza, M. Richard, N. L. Rosi, E. Borguet, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 910–920. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03889>
- [50] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 9147–9152. <https://doi.org/10.1021/ic201376t>
- [51] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552–8556. <https://doi.org/10.1021/ja071174k>
- [52] K. A. Adegoke, N. W. Maxakato, *Mater. Today Energy*, **2021**, *21*, 100816. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100816>
- [53] X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S. L. Hanna, X. Wang, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, P. Li, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7406–7427. <https://doi.org/10.1039/D0CS00997K>
- [54] K. Petter Lillerud, U. Olsbye, M. Tilset, *Top Catal.* **2010**, *53*, 859–868. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9518-4>
- [55] F. J. Sotomayor, K. A. Cychosz, M. Thommes, *Acc. Mater. Surf. Res.* **2018**, *3*(2), 34–50.

- [56] A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *93*, 135–224.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- [57] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [58] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, J. T. Hupp, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9258–9264. <https://doi.org/10.1039/c3ce41232f>
- [59] Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed, A. M. Asiri (Hrsg.), *Applications of Metal–Organic Frameworks and Their Derived Materials*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, **2020**. ISBN: 978-111-965-098-0
- [60] M. K. M. Mahjoob, M. Akbarizadeh, P. Hasheman, N. Rattanapan, A. Moradi-Gholami, H. I. M. Amin, A. T. Jalil, M. M. Saleh, *Chin. J. Anal. Chem.* **2023**, *51.8*, 100286.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjac.2023.100286>
- [61] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Younga, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042–3066.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>
- [62] Y. Ge, K. Wang, H. Li, Y. Tian, Y. Wu, Z. Lin, Y. Lin, Y. Wang, J. Zhang, B. Tang, *Mater. Sci. Eng. C* **2021**, *129*, 112386. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112386>
- [63] W. Zheng Lawrence, Y. S. Lee, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2838–2843.  
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c01350>
- [64] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.  
<https://doi.org/10.1021/cr3002824>
- [65] C. V. Flores, A. Machín-Garriga, J. L. Obeso, J. G. Flores, I. A. Ibarra, N. S. Portillo-Vélez, C. Leyva, R. A. Peralta, *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 18917–18922.  
<https://doi.org/10.1039/d4dt01607f>
- [66] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- [67] Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, **2013**, *30*, 1667–1680.  
<https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>
- [68] Y. Liang, H. Huang, L. Kou, F. Li, J. Lü, H.-L. Cao, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6609–6616. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00854>
- [69] M. Mahreni, Y. Ristianingsih, *Proc. Eng. Sci.*, **2020**, *1*, 638–645.  
<https://doi.org/10.31098/ess.v1i1.159>
- [70] S.-H. Feng, G.-H. Li, Chapter 4: Hydrothermal and Solvothermal Syntheses in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)* (Hrsg.: R. Xu und Y. Xu), **2017**, Elsevier B.V., Amsterdam, Niederlande, S. 73–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>
- [71] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, J. Roch, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 321–330.  
<https://doi.org/10.1039/c0dt00708k>
- [72] E. Gabano, M. Ravera, *Molecules* **2022**, *27*, 4249.  
<https://doi.org/10.3390/molecules27134249>
- [73] S. Głowniak, B. Szczeńsiak, J. Choma, M. Jaroniec, *Molecules* **2023**, *28*, 2639.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28062639>

- [74] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636. <https://doi.org/10.1039/b511962f>
- [75] L. Sondermann, Q. Smith, T. Strothmann, A. Vollrath, T. H. Y. Beglau, C. Janiak, *RSC Mechanochem.* **2024**, *1*, 296–307. <https://doi.org/10.1039/d4mr00021h>
- [76] D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai, *Polyhedron* **2019**, *162*, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024>
- [77] T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3493–3510. <https://doi.org/10.1039/c2cs15332g>
- [78] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512. <https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
- [79] Y. Zhang, X. Feng, S. Yuan, J. Zhou, B. Wang, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 896–909. <https://doi.org/10.1039/c6qi00042h>
- [80] A. Spieß, J. Wiebe, E. Iwaschko, D. Woschko, C. Janiak, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *7*, 1682–1696. <https://doi.org/10.1039/d2me00163b>
- [81] P.-S. Miri, N. Khosroshahi, M. Darabi Goudarzi, V. Safarifard, *Nanochem Res* **2021**, *6*, 213–222. <https://doi.org/10.22036/ncr.2021.02.008>
- [82] O. Koikolainen, L. Sondermann, S. Roitsch, I. Simon, D. Dietrich, V. Gvilava, J. Barthel, J. Thomas, C. Janiak, I. Boldog, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 11955–11970. <https://doi.org/10.1039/d2ta00883a>
- [83] T. H. Y. Beglau, Y. Fei, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401644. <https://doi.org/10.1002/chem.202401644>
- [84] L. Sondermann, W. Jiang, M. Shviro, A. Spieß, D. Woschko, L. Rademacher, C. Janiak, *Molecules* **2022**, *27*, 1241. <https://doi.org/10.3390/molecules27041241>
- [85] L. Sondermann, L. M. Voggenauer, A. Vollrath, T. Strothmann, C. Janiak, *Molecules* **2025**, *30*, 208. <https://doi.org/10.3390/molecules30020208>
- [86] T.H.Y. Beglau, L. Rademacher, R. Oestreich, C. Janiak, *Molecules* **2023**, *28*, 4464. <https://doi.org/10.3390/molecules28114464>
- [87] U. Betke, A. Lieb, *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20*, 1800252. <https://doi.org/10.1002/adem.201800252>
- [88] Z. Wang, J. Huang, J. Mao, Q. Guo, Z. Chen, Y. Lai, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2934–2961. <https://doi.org/10.1039/c9ta12776c>
- [89] S. Li, F. Huo, *Nanoscale* **2015**, *7*, 7482–7501. <https://doi.org/10.1039/c5nr00518c>
- [90] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512. <https://doi.org/10.1039/c3cs60472a>
- [91] S. Öztürk, G.-h. Moon, A. Spieß, E. Budiyo, S. Roitsch, H. Tüysüz, C. Janiak, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 1106–1115. <https://doi.org/10.1002/cplu.202100278>
- [92] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du, B. Ren, Y. Xu, S. Wang, J. Miao, Z. Liu, *Mater. Des.* **2022**, *221*, 111017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>
- [93] E. Lam, J. H. Luong, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3393–3410. <https://doi.org/10.1021/cs5008393>

- [94] C. Janiak, *Nichtmetallchemie: Grundlagen und Anwendungen*, 4. Auflage, Shaker Verlag, Aachen, Deutschland **2012**. ISBN: 978-3-8440-1042-8
- [95] S. Eigler, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7852–7872. <https://doi.org/10.1002/ange.201402780>
- [96] H. Badenhorst, *Sol. Energy* **2019**, *192*, 35–68. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.062>
- [97] T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 1155–1169. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9670-2>
- [98] E. H.L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524–531. <https://doi.org/10.1002/jctb.1693>
- [99] A. V. Dribinskii, M. R. Tarasevich, V. E. Kazarinov, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 371–400. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90006-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90006-0)
- [100] R.B. Mathur, Priyanka H. Maheshwari, T.L. Dhami, R.P. Tandon, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4809–4817. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.041>
- [101] M. Jahan, Z. Liu, K. P. Loh, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5363–5372. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300510>
- [102] Z. Tazeen, M. E. Ameer, Y. Iqbal, N. Ahmad, M. Arshad, M. A. Qamar, *Rev. Inorg. Chem.* **2025**. <https://doi.org/10.1515/revic-2024-0098>
- [103] L. Yaqoob, T. Noor, N. Iqbal, H. Nasir, N. Zaman, K. Talha, *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156583>
- [104] S. Kiran, G. Yasmeen, Z. Shafiq, A. Abbas, S. Manzoor, D. Hussain, R. A. Pashameah, E. Alzahrani, A. K. Alanazi, M. N. Ashiq, *Fuel* **2023**, *33*, 125881. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125881>
- [105] T. Fan, F. Yin, H. Wang, X. He, G. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 17376e17385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.063>
- [106] S. Tang, G. Sun, J. Qi, S. Sun, J. Guo, Q. Xin, G. M. Haarberg, *Chinese J. Catal.* **2010**, *31*, 12–17. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(09\)60034-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(09)60034-6)
- [107] N. Cong, Y. Han, L. Tan, C. Zhai, H. Chen, J. Han, X. Fang, X. Zhou, Y. Zhu, Z. Ren, *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *881*, 114955. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114955>
- [108] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 399–404. <https://doi.org/10.1021/jz2016507>
- [109] A. Sivanantham, P. Ganesan, A. Vinu, S. Shanmugam, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 463–493. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04216>
- [110] Y. P. Zhu, C. Guo, Y. Zheng, S. Z. Qiao, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 915–923. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00635>
- [111] Q. Shi, C. Zhu, D. Du, Y. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3181–3192. <https://doi.org/10.1039/c8cs00671g>
- [112] H. Wan, X. Liu, H. Wang, R. Ma, T. Sasaki, *Nanoscale Horiz.* **2019**, *4*, 789–808. <https://doi.org/10.1039/c8nh00461g>
- [113] H. Wang, K. H. L. Zhang, J. P. Hofmann, V. A. de la Pena O'Shea, F. E. Oropeza, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 19465–19488. <https://doi.org/10.1039/d1ta03732c>

- [114] Z. Zhao, P. Schlexer Lamoureux, A. Kulkarni, M. Bajdich, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3423–3431. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900846>
- [115] L. Han, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266–9291. <https://doi.org/10.1002/adma.201602270>
- [116] R. He, X. Huang, L. Feng, *Energy Fuels* **2022**, *36*, 6675–6694. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01429>
- [117] X. Bo, K. Dastafkan, C. Zhao, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2936–2945. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900507>
- [118] Q. Liang, J. Chen, F. Wang, Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *424*, 213488. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213488>
- [119] L. Fan, Z. Kang, M. Li, D. Sun, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5732–5753. <https://doi.org/10.1039/d1dt00302j>
- [120] Q. Wang, Y. Song, D. Sun, L. Zhang, *ACS Omega* **2021**, *6*, 11077–11082. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01132>
- [121] G. Gao, C. Xiao, R. Zhang, W. Chen, C. Liu, G. Zhu, B. Sun, L. Dai, A. Cabot, Z. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, *523*, 216296. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216296>
- [122] S. Farid, S. Ren, C. Hao, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *94*, 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.06.008>
- [123] H.-F. Wang, L. Chen, H. Pang, S. Kaskel, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1414–1448. <https://doi.org/10.1039/d1ta10681c>
- [124] Y. Peng, S. Sanati, A. Morsali, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214707. <https://doi.org/10.1002/anie.202214707>
- [125] Z. Chen, Q. Fan, J. Zhou, X. Wang, M. Huang, H. Jiang, H. Cölfen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309293. <https://doi.org/10.1002/anie.202309293>
- [126] International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook 2024* **2024**. ©IEA 2024
- [127] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Sections In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the IPCC* (Hrsg.: H. Lee, J. Romero) **2023**, IPCC, Geneva, Schweiz, S. 35–115. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>
- [128] M. A. Bhuiyan, Q. Zhang, V. Khare, A. Mikhaylov, G. Pinter, X. Huang, *Front. Environ. Sci.* **2022**, *10*, 878394. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.878394>
- [129] A. Gałęcka, M. Pyra, *Energies* **2024**, *17*, 5644. <https://doi.org/10.3390/en17225644>
- [130] Energy Institute, *Statistical Review of World Energy 2024*, **2024**. ISBN 978 1 78725 408 4 ©Energy Institute 2024
- [131] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
- [132] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *67*, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
- [133] International Energy Agency (IEA), *Renewables 2024*, **2024**. ©IEA 2024
- [134] International Energy Agency (IEA), “Share of GHG emissions and total energy supply by product, World, 2022” ©IEA 2025, zu finden unter <https://www.iea.org/data-and->

statistics/data-tools/greenhouse-gas-emissions-from-energy-data-explorer, zugegriffen am 01.03.2025.

[135] C. A. Downes, S. C. Marinescu, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4374–4392.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201701420>

[136] V.-H. Do, J.-M. Lee, *ACS Nano* **2022**, *16*, 17847–17890.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c08919>

[137] E. Fabbri, A. Habereeder, K. Waltar, R. Kötz, T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3800–3821. <https://doi.org/10.1039/c4cy00669k>

[138] D. Yan, Y. Li, J. Huo, R. Chen, L. Dai, S. Wang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606459.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201606459>

[139] C. Wei, R. R. Rao, J. Peng, B. Huang, I. E. L. Stephens, M. Risch, Z. J. Xu, Y. Shao-Horn, *Adv. Mater.* **2019**, 1806296. <https://doi.org/10.1002/adma.201806296>

[140] J. M. M. Arcos, D. M. F. Santos, *Gases* **2023**, *3*, 25–46.  
<https://doi.org/10.3390/gases3010002>

[141] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060–2086.  
<https://doi.org/10.1039/c4cs00470a>

[142] G. Qing, R. Ghazfar, S. T. Jackowski, F. Habibzadeh, M. M. Ashtiani, C.-P. Chen, M. R. Smith, T. W. Hamann, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5437–5516.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00659>

[143] C. Chen, J. F. Khosrowabadi Kotyk, S. W. Sheehan, *Chem* **2018**, *4*, 2571–2586.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.019>

[144] T. Lim, J. Kim, S. H. Joo, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2023**, *14*, 105–119.  
<https://doi.org/10.33961/jecst.2022.01032>

[145] X. Wang, J.-P. Li, Y. Duan, J. Li, H. Wang, X. Yang, M. Gong, *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101906. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101906>

[146] J. A. Arminio-Ravelo, M. Escudero-Escribano, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *30*, 100489. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100489>

[147] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*, 1. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2020**. ISBN 978-3-658-32421-6, <https://doi.org/10.1007/978-3-658-32421-6>

[148] R. Job, *Electrochemical Energy Storage*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, Deutschland/USA, **2020**. ISBN 978-3-11-048437-3

[149] P. Banoth, C. Kandula, P. Kollu in *Noble Metal-Free Electrocatalysts: New Trends in Electrocatalysts for Energy Applications*, 2. Auflage (Hrsg.: R. K. Gupta), American Chemical Society, Washington, **2022**, S.1–37. DOI: 10.1021/bk-2022-1432.ch001

[150] B. You, Y. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1571–1580.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>

[151] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2015**. ISBN: 978-3-11-035526-0

[152] K. Jackowska, P. Krysiński, *Applied Electrochemistry*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, Deutschland/USA, **2020**. ISBN 978-3-11-060077-3

- [153] I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1–13.  
<https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>
- [154] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, X. Sun, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 215–230.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201502696>
- [155] G. Fischer, K.-F. Jahr, *Maßanalyse*, 17. Auflage (Hrsg.: G. Schulze, J. Simon), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland, **2009**, S.236–260. ISBN: 978-3-11-019447-0, <https://doi.org/10.1515/9783110211337>
- [156] J. Töpler, J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, 2. Auflage (Hrsg.: J. Töpler, J. Lehmann), Springer-Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, **2017**, S.210–214. ISBN 978-3-662-53360-4, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53360-4>
- [157] S. I. S. Mashuri, M. L. Ibrahim, M. F. Kasim, M. S. Mastuli, U. Rashid, A. H. Abdullah, A. Islam, N. A. Mijan, Y. H. Tan, N. Mansir, N. H. Mohd Kaus, T.-Y. Yun Hin, *Catalysts* **2020**, *10*, 1260. <https://doi.org/10.3390/catal10111260>
- [158] S. Wang, A. Lu, C. J. Zhong, *Nano Converg.* **2021**, *8*, 1–23.  
<https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>
- [159] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>
- [160] N. Zhang, Y. Chai, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 4647–4671.  
<https://doi.org/10.1039/d1ee01277k>
- [161] A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 3843–3876.  
<https://doi.org/10.1039/d2ra07642j>
- [162] H. Du, H. Luo, M. Jiang, X. Yan, F. Jiang, H. Chen, *Appl. Catal. A, General* **2023**, *664*, 119348. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119348>
- [163] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*, 3. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, Deutschland, **2016**.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-658-14935-2>
- [164] M. Grdeń, M. Alsabet, G. Jerkiewicz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3012–3021.  
<https://doi.org/10.1021/am300380m>
- [165] V. Paserin, S. Marcuson, J. Shu, D. S. Wilkinson, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 454–459.  
<https://doi.org/10.1002/adem.200405142>
- [166] Beihai Composite Materials Co., Ltd.: “Do You Know Why Pre-Treatment Is Necessary for Nickel Foam” ©Beihai Composite Materials Co., Ltd. 2012–2024, zu finden unter <https://www.metalfoamweb.com/do-you-know-why-pre-treatment-is-necessary-for-nickel-foam/>, zugegriffen am 12.04.25
- [167] T. W. Napporn, Y. Holade, B. Kokoh, S. Mitsushima, K. Mayer, B. Eichberger, V. Hacker, “Electrochemical measurement methods and characterization on the cell level” in *Fuel Cells and Hydrogen*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2018**, S. 175–214.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00009-8>
- [168] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. ISBN: 9783527310685
- [169] G. Jerkiewicz, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8409–8417.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c02046>

- [170] H. Bandal, K. K. Reddy, A. Chaugule, H. Kim, *J. Power Sources* **2018**, 395, 106–127. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.047>
- [171] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–840. <https://doi.org/10.1002/ange.19840961104>
- [172] BioLogic Science Instruments, *EC-Lab<sup>®</sup> & BT-Lab<sup>®</sup> Software: Techniques and Applications Manual*, **2021**.
- [173] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [174] Y. Zuo, V. Mastronardi, A. Gamberini, M. I. Zappia, T.-H.-H. Le, M. Prato, S. Dante, S. Bellani, L. Manna, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2312071. <https://doi.org/10.1002/adma.202312071>
- [175] S. S. Jeon, P. W. Kang, M. Klingenhof, H. Lee, F. Dionigi, P. Strasser, *ACS Catal.* **2023**, 13, 1186–1196. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04452>
- [176] A. Roy, A. Ray, S. Saha, M. Ghosh, T. Das, M. Nandi, G. Lal, S. Das, *Int. J. Energy Res.* **2021**, 45, 16908–16921. <https://doi.org/10.1002/er.6885>
- [177] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, W. Jaegermann, *Z. Phys. Chem.* **2020**, 234, 979–994. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>
- [178] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, USA, **2001**. ISBN: 0-471-04372-9
- [179] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- [180] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4347–4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>
- [181] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2017**, 37, 136–157. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>
- [182] S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Karthick, S. S. Sankar, K. Sangeetha, P. E. Karthik, S. Kundu, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, 744–771. <http://doi.org/10.1039/c7ee03457a>
- [183] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2060–2086. <http://doi.org/10.1039/c4cs00470a>
- [184] S. Anantharaj, S. Noda, *ChemElectroChem* **2020**, 7, 2297–2308. <https://doi.org/10.1002/celec.202000515>
- [185] C. Knoblauch, *WOMag - Oberflächen*, **2015**, 4, 31–32. ISSN: 2195-9505 <https://doi.org/10.7395/2015/Knoblauch1>
- [186] A. Ch. Lazanas, M. I. Prodromidis, *ACS Meas. Sci. Au* **2023**, 3, 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>
- [187] H.J.W. Li, Y. Lin, J. Duan, Q. Wen, Y. Liu, T. Zhai, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 10709. <https://doi.org/10.1039/d3cs00010a>
- [188] Y. Zhang, J. Wang, L. Ye, M. Zhang, Y. Gong, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 4720. <https://doi.org/10.1039/d0dt04397d>
- [189] Q. Shao, J. Yang, X. Huang, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15143–15155. <https://doi.org/10.1002/chem.201801572>

- [190] C. Lamy, P. Millet, *J. Power Sources* **2020**, *447*, 227350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227350>
- [191] S. Abdpour, M. N. A. Fetzer, R. Oestreich, T. H. Y. Beglau, I. Boldog, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 4937–495. <https://doi.org/10.1039/d3dt03695b>
- [192] T. B. Ferriday, S. N. Sampathkumar, P. H. Middleton, J. Van Herle, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2023**, *2430*, 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2430/1/012002>
- [193] Z. Li, A. Gu, X. He, H. Lv, L. Wang, Z. Lou, Q. Zhou, *Solid State Ion.* **2019**, *331*, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.022>
- [194] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall, *Proc. R. Soc. A* **2015**, *471*, 20140792. <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>
- [195] J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11685–11691. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11685>