

Catalysts based on non-noble metals and carbon for energy applications

Catalizadores basados en carbono y metales no nobles para aplicaciones energéticas

C. Alegre*, D. Sebastián, M.J. Lázaro

Instituto de Carboquímica, CSIC. C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018 - Zaragoza (Spain)

* Corresponding author: cinthia@icb.csic.es

Abstract

Carbon nanostructures have received increasing attention in electrocatalysis due to their surface electronic configuration with abundant π electrons which are beneficial for electron demanding reactions, like those occurring in electrochemical devices for the conversion or storage of energy, such as supercapacitors, batteries or fuel cells. While rechargeable batteries directly store and discharge electric power, fuel cells continuously convert the chemical energy of a fuel like hydrogen into electricity and heat. Both systems, along with supercapacitors, represent the ideal solution for non-polluting and highly efficient vehicles and power consumers. However, there are still some remaining technical challenges that these devices have in common: cost and durability are still far from practical application. In particular, some types of batteries and fuel cells share the common problem associated to the sluggishness of the oxygen reduction reaction (ORR). The ORR is the limiting process, determining the efficiency of these devices and requiring the use of noble metals of the platinum group (PGM) at the electrodes. Among the several strategies to replace PGM, doped carbon materials are a recent and unexplored alternative with great perspectives in terms of cost and availability, but yet poor activity and stability. In particular, graphene structures are expected to allow for the enhancement of the catalytic activity derived from its peculiar 2D morphology. There is still a great and recent controversy about the nature of active sites and the influence of non-noble metals like Fe or Co on the electro-catalytic activity. In any case, the presence of low atomic weight atoms, like nitrogen, as dopants in the catalyst matrix is essential to confer appropriate oxygen adsorption characteristics and sufficient catalytic activity. In this work, we will review the huge rise of research works on these catalysts for electrochemical devices in energy applications, in particular fuel cells and metal-air batteries.

Resumen

Las nanoestructuras de carbono han recibido una atención creciente en electrocatalisis debido a su configuración electrónica con abundantes electrones π que son beneficiosos para las reacciones que demandan electrones, como las que ocurren en dispositivos electroquímicos para la conversión o almacenamiento de energía, como baterías o pilas de combustible. Mientras que las baterías recargables

almacenan y descargan directamente la energía eléctrica, las pilas de combustible convierten de modo continuo la energía química de un combustible como el hidrógeno en electricidad y calor. Ambos sistemas representan la solución ideal para vehículos y dispositivos que consumen energía, ya que son no contaminantes y son altamente eficientes. Sin embargo, aún quedan algunos desafíos técnicos que estos dispositivos tienen en común: su coste y durabilidad aún están lejos de resultar prácticos para su comercialización. La baja cinética de la reacción de reducción de oxígeno, que tiene lugar en el cátodo de las pilas de combustible, o en el electrodo positivo en algunos tipos de baterías, es un proceso limitante, que requiere el uso de electrodos basados en metales nobles como los del grupo del Pt (PGM). Los PGM son elementos escasos y con un coste muy elevado. Entre las diversas estrategias para reemplazar los PGM, los materiales de carbono dopados son una alternativa reciente y poco explorada, con excelentes perspectivas en términos de coste y disponibilidad, pero todavía no se ha alcanzado actividad y estabilidad suficiente. En particular, se espera que las estructuras basadas en grafeno permitan la mejora de la actividad catalítica derivada de su peculiar morfología 2D. Todavía hay una gran controversia sobre la naturaleza de los sitios activos y la influencia de los metales no nobles como Fe o Co en la actividad electro-catalítica. En cualquier caso, la presencia de átomos de bajo peso atómico, como el nitrógeno, como dopantes en la matriz carbonosa, es esencial para conferir características de adsorción de oxígeno apropiadas y suficiente actividad catalítica. En este trabajo, revisaremos el creciente interés en estos catalizadores para dispositivos electroquímicos con aplicaciones en energía.

1. Introducción

La sociedad se enfrenta a grandes desafíos en el siglo XXI, entre los que cabe destacar la demanda de energía de una creciente población humana así como los problemas medioambientales asociados a las emisiones de gases contaminantes ^[1-3]. Los sistemas capaces de suministrar energía limpia, renovable y asequible son cruciales para afrontar estos desafíos ^[4-6]. La comercialización generalizada de sistemas electroquímicos que puedan convertir la energía almacenada de combustibles en electricidad, desempeñará un papel vital en el futuro energético. Sin embargo, esto solo será factible si existe una disminución significativa del coste de los materiales

utilizados como electrodos [7,8]. Entre estos sistemas de energía, podemos encontrar las pilas de combustible, las pilas de combustible regenerativas, los supercondensadores y las baterías, todos ellos, sistemas sumamente atractivos como dispositivos eficientes y ambientalmente sostenibles [9–19].

La eficiencia de estos dispositivos depende del rendimiento de los electrodos, que, a su vez, depende de las propiedades de los materiales que los componen. Debido a que la mayoría de los electrodos que se utilizan actualmente para fines energéticos están hechos de materiales carbonosos, este campo de investigación ha experimentado un tremendo crecimiento en los últimos años [20–23].

Hay dos grandes desafíos comunes a estos dispositivos: (i) el alto coste de los electrocatalizadores empleados para llevar a cabo las reacciones electroquímicas que proporcionan energía y (ii) su durabilidad, que aún está lejos de ser práctica. Los electrocatalizadores más empleados se basan en metales nobles, como Pt, Ir, Ru, etc., ya que son los más activos para las reacciones involucradas [8,10,24]. En particular, las dos reacciones que determinan el rendimiento global para estos dispositivos se refieren a la electrocatálisis del oxígeno, de gran interés para la comunidad científica. La reacción de reducción de oxígeno (ORR), tiene lugar en el electrodo positivo de las pilas de combustible y así como en las baterías de tipo metal-aire durante la descarga; mientras que la reacción de evolución de oxígeno (OER) ocurre en los electrolizadores de agua, en las pilas de combustible regenerativas (cuando funcionan como electrolizador) y durante la carga de las baterías metal-aire [13,25–27]. Ambas vienen recibiendo un interés creciente en la literatura científica desde hace unos años, ya que tanto la ORR como la OER determinan la eficiencia y el rendimiento de estos dispositivos electroquímicos [28–35]. Por otro lado, las condiciones electroquímicas, la temperatura y los electrolitos empleados en estos sistemas (fuertemente ácidos o básicos), favorecen ambientes agresivos en los cuales los materiales son propensos a la degradación, condicionando así su durabilidad [29,36–38].

Por lo tanto, para reducir el coste de estos dispositivos y acelerar aún más su introducción en la sociedad, es crucial el desarrollo de electrocatalizadores duraderos y altamente activos, económicos y libres de metales del grupo del platino (PGM-free). La investigación más reciente se centra así en el desarrollo de electrocatalizadores a partir de elementos abundantes en la tierra, como el carbono y el nitrógeno, con o sin metales de transición. Desde los estudios iniciales en los que se observó que la actividad para la ORR mejoraba usando quelatos metálicos (en electrolitos alcalinos) hasta el descubrimiento de los materiales Me-N-C pirolizados que presentan elevada actividad en la ORR en electrolitos ácidos, se han logrado avances sustanciales para mejorar la actividad de los electrocatalizadores PGM-free [7,8,24]. Además, se han investigado una gran variedad de nanomateriales de

carbono dopados con N, como catalizadores libres de metales para la ORR, la OER y como electrodos en supercondensadores, incluyendo nanotubos de carbono, grafeno y compuestos híbridos de nanotubos de carbono/grafeno, entre muchos otros [39–43]. Sin embargo, la durabilidad de estos nuevos materiales sigue siendo el mayor desafío. En el caso de las pilas de combustible, mientras que los catalizadores basados en PGM de última generación pueden operar durante miles de horas, los basados en PGM-free solo han conseguido operar unos cientos de horas. Por tanto, es necesaria todavía una mejor comprensión de los mecanismos de pérdida de actividad junto con el diseño de estrategias de mitigación de la degradación [24,37,44,45].

El objetivo de este trabajo es resumir brevemente los desarrollos más recientes sobre electrocatalizadores PGM-free, ya sea con o sin metales de transición, para aplicaciones energéticas, principalmente, pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFC) y baterías recargables metal-aire, y en particular, para la reacción limitante en estos dispositivos, la reacción de reducción de oxígeno.

2. Electrocatalizadores carbonosos libres de metales

Varios heteroátomos, como N, S, P, B y I, han sido introducidos en distintos materiales de carbono con el objetivo de mejorar la cinética de reacción de la ORR. Se sabe que la presencia de heteroátomos en una matriz de carbono generalmente mejora la conductividad, al modificar la distribución de electrones, de modo que puede favorecer la actividad de la ORR en determinadas condiciones [46]. El dopado con N ha recibido la mayor atención en la literatura en las últimas décadas, por encima de otros heteroátomos, debido a que los resultados obtenidos son los más prometedores tanto desde un punto de vista teórico como experimental [38,47–52].

2.1 Carbono dopado con nitrógeno

El nitrógeno presenta una electronegatividad más alta ($\chi = 3.06$) en comparación con la del carbono, lo que significa que el N polariza eficientemente la matriz de carbono, facilitando la adsorción de oxígeno. Cabe señalar que el rendimiento catalítico de los nanomateriales de carbono dopados con N también se correlaciona con el tipo de N. Existen principalmente tres tipos de N en la matriz carbonosa, que se pueden determinar mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X con las siguientes energías de enlace: N piridínico (397.9 eV), N pirrólico (398.6 eV) y N grafitico (400.9 eV). Además se pueden encontrar grupos nitrogenados en combinación con oxígeno, como el piridónico, que aparece junto a la señal del pirrólico y óxidos de nitrógeno a energías de enlace por encima de 401 eV [39,40,53–55].

El papel del tipo de N en la actividad para la ORR aún es controvertido, pero en general, se acepta que, el N piridínico posee un par de electrones solitario que se considera el sitio activo para mejorar la capacidad de donar de electrones y debilitar el enlace O–O [39,53]. El N grafitico (también llamado N cuaternario)

es también considerado como un sitio activo para la ORR. Algunos autores han publicado recientemente que el N en posición cuaternaria mejora la adsorción de O_2 y acelera la ORR al proporcionar electrones al sistema p-conjugado ^[55,56]. Estas mismas funcionalidades nitrogenadas son también activas para la reacción de evolución de oxígeno (OER), otra reacción con una cinética lenta y un mecanismo de reacción complejo, que se da en dispositivos electroquímicos como baterías de metal-aire o electrolizadores ^[57,58]. Recientemente, Yang et al. determinaron que el N piridínico acepta electrones de átomos de C adyacentes. Esto facilita la adsorción de los intermedios de oxidación del agua (OH^- y OOH^-), que es el paso limitante de dicha reacción en medios alcalinos ^[7,59].

La morfología de los materiales de carbono dopados con N también afecta la actividad catalítica hacia la ORR y la OER, en particular, la morfología tiene una influencia importante en la estabilidad a largo plazo del electrocatalizador, si bien la correlación entre ambas características es todavía objeto de discusión [39].

Los nanomateriales basados en carbono dopado con N se pueden sintetizar mediante diferentes métodos: (i) dopaje ex situ, es decir, primero se lleva a cabo la síntesis del material de carbono y luego se dopa utilizando precursores que contengan N como la urea, o el amoníaco; (ii) pirólisis de materiales procedentes de biomasa (por ejemplo, hojas de ginkgo, té, etc.), lo que presenta la ventaja de ser muy abundante en la naturaleza, por lo que tiene un gran potencial para la producción a gran escala; (iii) síntesis directa de carbono dopado con N a partir de precursores de carbono que contienen N, como polipirrol o polianilina, etc., siendo más eficaces pero al mismo tiempo más costosos debido al precio relativamente alto de dichos precursores nitrogenados ^[30,31,38,39,49,60-62].

Se han dedicado considerables esfuerzos a optimizar el rendimiento catalítico de los nanomateriales libres de metal dopados con N. Sin embargo, aunque se han producido enormes avances, su actividad catalítica para la ORR aún está lejos de la de los metales nobles ^[30,31,38,39,60,61].

2.2 Carbones dopados con otros heteroátomos

El dopaje o el co-dopaje de materiales de carbono con otros heteroátomos, como P, S o B, para formar materiales co-dopados con dos o tres heteroátomos, también ha demostrado ser efectivo para mejorar la actividad electro-catalítica. Por ejemplo, los átomos de S son de particular interés ya que se ha descubierto que reemplazan fácilmente el átomo de C cuando se co-dopan con N. Para los catalizadores co-dopados con N y P, el fósforo presenta un tamaño atómico mayor pero una electronegatividad más baja en relación con el C, lo que puede crear defectos inducidos en los sitios activos de la superficie del carbono, mejorando de este modo la etapa de adsorción de oxígeno durante la ORR.

En general, en materiales carbonosos dopados con varios heteroátomos, la mejora de la actividad electrocatalítica se puede atribuir a los efectos sinérgicos entre los distintos elementos ^[63-67].

2.3 Grafeno y otros nanomateriales de carbono

El grafeno es un material bidimensional (2D) con un área superficial muy elevada, lo que proporciona una elevada densidad de sitios activos. Además, posee una excelente conductividad eléctrica, elevada resistencia mecánica y estabilidad. Estas características hacen del grafeno un material muy prometedor para las reacciones relacionadas con el oxígeno, tanto para la OER como para la ORR, así como para los supercondensadores y baterías de todo tipo (ion litio, flujo redox y metal-aire). Si además dicho grafeno se dopa con heteroátomos, sus prestaciones para dichas aplicaciones, mejoran notablemente ^[15,68-71].

Además del grafeno, se han investigado muchas otras estructuras y materiales relacionados con el carbono. Por ejemplo, el nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄), un semiconductor orgánico no metálico cuasi-2D, es un catalizador eficaz para la ORR. Los materiales estructurados tridimensionales (3D) son otro tipo de nanomateriales interesantes, especialmente aquellos con estructuras huecas, que pueden proporcionar un área específica ultra-elevada y una gran cantidad de poros en paredes esféricas que proporcionan muchos sitios de triple fase en los que la transferencia de masa se ve favorecida ^[18,39,44,47,72-74].

3. Electrocatalizadores con metales de transición

Entre los materiales PGM-free, los que presentan la mayor actividad ORR en medio ácido son los catalizadores de tipo Me-N-C pirolizados (con Me = hierro o cobalto). Los catalizadores de Me-N-C se han obtenido a partir de una gran variedad de precursores metálicos con nitrógeno y carbono, mediante la optimización de la relación de precursor, el contenido de metal y las condiciones de pirólisis. La naturaleza de los sitios activos metálicos en tales catalizadores es completamente diferente de la de los catalizadores basados en Pt ^[7,8,29,42,75,76]. Los sitios más activos para la ORR en catalizadores Me-N-C pirolizados son, según los conocimientos más recientes, iones metálicos individuales fuertemente coordinados con ligandos de nitrógeno (unidades MeN_x, x = 2, 4), y con estas unidades MeN_x covalentemente unidas a átomos de carbono. La coordinación local de tales unidades MeN_x se asemeja a la coordinación del ion metálico en los compuestos de tipo ftalocianina y porfirina, pero su unión de tipo covalente en la matriz de carbono conductor de electrones los distingue de estos compuestos orgánicos, y es fundamental para alcanzar altas densidades de corriente en pila de tipo PEFC ^[7,8,53,77,78]. La investigación en este campo ha conseguido mejorar el rendimiento de estos catalizadores en pilas de tipo PEFC mediante el control de la estructura porosa del catalizador.

Se sabe que los macro-/mesoporos facilitan el transporte de reactivos y productos a/desde sitios activos de los catalizadores PGM-free, mientras que en los microporos se encuentran los sitios activos. Este tipo de estructura porosa se ha obtenido mediante distintos procesos, como por ejemplo plantillas mesoporosas, estructuras orgánicas metálicas (MOF), precursores de N que actúan como formadores de poros, etc [24,75,79-81].

Por otro lado, también ha habido un aumento en la investigación con respecto a la durabilidad de estos materiales. Se ha determinado que los mecanismos de degradación en estos catalizadores se pueden clasificar en dos categorías principales: (i) degradación a escala atómica de sitios activos: desmetalización, corrosión del carbono/nitrógeno del sitio activo y envenenamiento del sitio activo; y (ii) la degradación a escala macro y meso que afecta a la estructura de la capa de catalizador: corrosión del carbono, ataque de radicales hidropéroxilo y degradación de electrolitos poliméricos [24,27,82,83].

Con respecto a la primera categoría, los mecanismos y las causas de la desmetalización son aún desconocidos, mientras que, para el envenenamiento en el sitio activo, se sabe que los electrocatalizadores PGM-free han mostrado una tolerancia superior a varios contaminantes en comparación con los electrocatalizadores basados en metales nobles [24,37,84]. Sin embargo, la probabilidad de envenenamiento en el sitio activo no puede ser ignorada por completo, ya que se requieren aún más estudios al respecto [24].

La segunda categoría de mecanismos de degradación, es decir, la pérdida de actividad a escala macro y meso, probablemente esté relacionada con la corrosión del carbono. La corrosión puede conducir a pérdidas de conductividad, disolución de sitios activos, eliminación de puntos de confluencia de tres fases necesarios para la ORR, e inundación causada por grupos de carbono oxigenados que hacen que el electrocatalizador PGM-free sea más hidrófilo. En las pilas de combustible con catalizadores basados en metales nobles, la corrosión del carbono es un problema grave [85-91]. Aunque los catalizadores PGM-free también están basados en carbono, las diferencias con los PGM son notables: (i) los electrocatalizadores PGM-free son generalmente más grafiticos ya que se sintetizan a temperaturas por encima de los 1000 °C, lo que hace que las estructuras de carbono sean más resistentes y menos heterogéneas que los negros de carbono generalmente utilizados como soportes en los sistemas PGM; y (ii) no contienen Pt, el cual se cree que es responsable de activar los mecanismos de corrosión del carbono en los catalizadores de tipo Pt/C utilizados en PEFCs. Por esta razón, los catalizadores PGM-free deberían ser más estables en dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible o las baterías de tipo metal-aire desde el punto de vista del material carbonoso [24,27,82,83].

4. Conclusiones y perspectivas

4.1 Electrocatalizadores carbonosos libres de metales

El bajo coste, la disponibilidad, la conductividad eléctrica y su baja toxicidad medioambiental hacen que los nanomateriales basados en carbono presenten un gran potencial para ser empleados en dispositivos electroquímicos con aplicaciones energéticas. El dopado con N de las estructuras de carbono, modifica su estructura electrónica, lo que resulta en una actividad superior para las reacciones de ORR y OER y una mayor durabilidad. La combinación de carbono dopado con N y con otros heteroátomos (p. ej., S y P), mejora de manera efectiva la actividad hacia la ORR debido a efectos sinérgicos entre ellos. El ajuste de la distribución del tamaño de poros también afecta al rendimiento catalítico.

El desarrollo de nanomateriales basados en carbono dopado con N en el futuro se centrará en el diseño de estructuras bien definidas con una superficie específica elevada, abundantes mesoporos y macroporos, contenido óptimo de nitrógeno, introducción de defectos, así como otras características aún bajo investigación. Además, son necesarios ensayos en dispositivos reales, para evaluar la capacidad real de este nuevo tipo de catalizadores, que por el momento se ha probado solo a nivel de celda electroquímica de tres electrodos (pocos microgramos). La naturaleza de los sitios activos aún no está claramente identificada, por lo que se requiere más investigación también en este sentido.

4.2 Electrocatalizadores metálicos/carbonosos PGM-free

Los estudios recientes sobre la durabilidad de los electrocatalizadores PGM-free evidencian la falta de conocimiento existente acerca de los mecanismos de degradación, así como de las técnicas para evaluar dicha degradación de forma efectiva. Cabe señalar que los mecanismos de degradación que se obtienen en pequeña escala (semi-celda) difieren de los que tienen lugar a mayor escala, cuando el estudio se realiza en un ensamblaje real membrana-electrodos. Debido a la complejidad de los electrocatalizadores PGM-free, es necesario desarrollar técnicas para comprender la naturaleza de la estructura del sitio activo y su comportamiento ante los fenómenos de degradación.

Además, no existen todavía protocolos estandarizados de degradación establecidos para catalizadores PGM-free, como sí existen para catalizadores basados en metales nobles. Es necesario por tanto idear diferentes condiciones de ensayo para cada mecanismo de degradación. Con un mejor entendimiento de dichos mecanismos, y mediante el establecimiento de estrategias de mitigación de la degradación, se pueden diseñar electrocatalizadores PGM-free altamente duraderos con el fin de sustituir a los actuales basados en metales nobles y facilitar de ese modo la introducción de estas tecnologías en la sociedad.

5. Referencias

- [1] Yun S, Zhang Y, Xu Q, Liu J, Qin Y. Recent advance in new-generation integrated devices for energy harvesting and storage. *Nano Energy* 2019;60:600–19. doi:10.1016/J.NANOEN.2019.03.074.
- [2] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* 2001;1:133–61. doi:10.1002/1615-6854.
- [3] Aricò AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J-M, van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat Mater* 2005;4:366–77. doi:10.1038/nmat1368.
- [4] Li Y, Lu J. Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? vol. 2. American Chemical Society; 2017. doi:10.1021/acseenergylett.7b00119.
- [5] Gröger O, Gasteiger HA, Suchsland J-P. Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? *J Electrochem Soc* 2015;162:A2605–22. doi:10.1149/2.0211514jes.
- [6] Yin Z, Lin L, Ma D, Chu S, Majumdar A, Arico AS, et al. Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: opportunities and challenges. *Catal Sci Technol* 2014;4:4116–28. doi:10.1039/C4CY00760C.
- [7] Matanovic I, Artyushkova K, Atanassov P. Understanding PGM-free catalysts by linking density functional theory calculations and structural analysis: Perspectives and challenges. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:137–44. doi:10.1016/J.COEELEC.2018.03.009.
- [8] Jaouen F, Jones D, Coutard N, Artero V, Strasser P, Kucernak A. Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Johnson Matthey Technol Rev* 2018;62:231–55. doi:10.1595/205651318X696828.
- [9] Badwal SPS, Giddey SS, Munnings C, Bhatt AI, Hollenkamp AF. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Front Chem* 2014;2:79. doi:10.3389/fchem.2014.00079.
- [10] Serov A, Artyushkova K, Niangar E, Wang C, Dale N, Jaouen F, et al. Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application. *Nano Energy* 2015;16:293–300. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.002.
- [11] Wang Y, Leung DY, Xuan J, Wang H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renew Sustain Energy Rev* 2016. doi:10.1016/j.rser.2016.11.054.
- [12] Chen Z, Higgins D, Yu A, Zhang L, Zhang JJ, Heller A, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:3167. doi:10.1039/c0ee00558d.
- [13] Park S, Shao Y, Liu J, Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. *Energy Environ Sci* 2012;5:9331. doi:10.1039/c2ee22554a.
- [14] Li L, Wu Z, Yuan S, Zhang X-B. Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems. *Energy Environ Sci* 2014;7:2101. doi:10.1039/c4ee00318g.
- [15] Miller EE, Hua Y, Tezel FH. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *J Energy Storage* 2018;20:30–40. doi:10.1016/J.EST.2018.08.009.
- [16] Saha S, Samanta P, Murmu NC, Kuila T. A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application. *J Energy Storage* 2018;17:181–202. doi:10.1016/J.EST.2018.03.006.
- [17] González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;58:1189–206. doi:10.1016/J.RSER.2015.12.249.
- [18] Zhang X, Cheng X, Zhang Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review. *J Energy Chem* 2016;25:967–84. doi:10.1016/J.JECHEM.2016.11.003.
- [19] Yoo HD, Markevich E, Salitra G, Sharon D, Aurbach D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Mater Today* 2014;17:110–21. doi:10.1016/J.MATTOD.2014.02.014.
- [20] Yang Z, Ren J, Zhang Z, Chen X, Guan G, Qiu L, et al. Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications. *Chem Rev* 2015;115:5159–223. doi:10.1021/cr5006217.
- [21] Huong Le TX, Bechelany M, Cretin M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon N Y* 2017;122:564–91. doi:10.1016/J.CARBON.2017.06.078.
- [22] Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* (80-) 2011;332:1537–41. doi:10.1126/science.1200770.
- [23] Vu A, Qian Y, Stein A. Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries - How to Prepare Them and What Makes Them Special. *Adv Energy Mater* 2012;2:1056–85. doi:10.1002/aenm.201200320.
- [24] Martinez U, Komini Babu S, Holby EF, Zelenay P. Durability challenges and perspective in the development of PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:224–32. doi:10.1016/J.COEELEC.2018.04.010.
- [25] Dresch S, Strasser P. Non-Noble Metal Oxides and their Application as Bifunctional Catalyst in Reversible Fuel Cells and Rechargeable Air Batteries. *ChemCatChem* 2018;10:4162–71. doi:10.1002/cctc.201800660.
- [26] Zong Y, Goh FWT, Wu D, Ge X, Hor TSA, Sumboja A, et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal* 2015;5:4643–67. doi:10.1021/acscatal.5b00524.
- [27] Osmieri L, Pezzolato L, Specchia S. Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:240–56. doi:10.1016/J.COEELEC.2018.05.011.
- [28] Stephens IEL, Bondarenko AS, Grønbjerg U, Rossmeisl J, Chorkendorff I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ Sci* 2012;5:6744. doi:10.1039/c2ee03590a.
- [29] Luque-Centeno JM, Martínez-Huerta MV, Sebastián D, Lemes G, Pastor E, Lázaro MJ. Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions. *Renew Energy* 2018;125:182–92. doi:10.1016/J.RENENE.2018.02.073.
- [30] Mamtani K, Jain D, Dogu D, Gustin V, Gunduz S, Co AC, et al. Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-

- doped carbon nanostructures (CNx) in acidic media. *Appl Catal B Environ* 2018;220:88–97. doi:10.1016/J.APCATB.2017.07.086.
- [31] Zhang J, Zhao Z, Xia Z, Dai L. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions Preparation and characterization of electrocatalyst 2015. doi:10.1038/NNANO.2015.48.
- [32] Alegre C, Modica E, Di Blasi A, Di Blasi O, Busacca C, Ferraro M, et al. NiCo-loaded carbon nanofibers obtained by electrospinning: Bifunctional behavior as air electrodes. *Renew Energy* 2018;125. doi:10.1016/j.renene.2018.02.089.
- [33] Kumar A, Ciucci F, Morozovska AN, Kalinin S V, Jesse S. Measuring oxygen reduction/evolution reactions on the nanoscale 2011. doi:10.1038/NCHEM.1112.
- [34] Martínez-Huerta MV, Lázaro MJ. Electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Catal Today* 2017;285:3–12. doi:10.1016/J.CATTOD.2017.02.015.
- [35] Rabis A, Rodriguez P, Schmidt TJ. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catal* 2012;2:864–90. doi:10.1021/cs3000864.
- [36] Lee DU, Choi J-Y, Feng K, Park HW, Chen Z. Advanced Extremely Durable 3D Bifunctional Air Electrodes for Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Adv Energy Mater* 2014;4:1301389. doi:10.1002/aenm.201301389.
- [37] Miller T, Pavlicek R, Mukerjee S. Evaluation of the Durability of a Metal-Organic Framework Catalyst in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFCs). *RISE 2017 (Research, Innov Scholarsh Expo) 2017;Abstract I*.
- [38] Wu G, Santandreu A, Kellogg W, Gupta S, Ogoke O, Zhang H, et al. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. vol. 29. Elsevier; 2016. doi:10.1016/j.nanoen.2015.12.032.
- [39] Wu Z, Song M, Wang J, Liu X, Wu Z, Song M, et al. Recent Progress in Nitrogen-Doped Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* 2018;8:196. doi:10.3390/catal8050196.
- [40] Wei Q, Tong X, Zhang G, Qiao J, Gong Q, Sun S. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts* 2015;5:1574–602. doi:10.3390/catal5031574.
- [41] Lai L, Potts JR, Zhan D, Wang L, Poh CK, Tang C, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 2012;5:7936. doi:10.1039/c2ee21802j.
- [42] Brouzgou A, Song S, Liang Z-X, Tsiakaras P. Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media: Latest Achievements on Novel Carbon Materials. *Catalysts* 2016;6:159. doi:10.3390/catal6100159.
- [43] Zhou S, Liu N, Wang Z, Zhao J. Nitrogen-Doped Graphene on Transition Metal Substrates as Efficient Bifunctional Catalysts for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:22578–87. doi:10.1021/acsami.7b05755.
- [44] Raj CR, Samanta A, Noh SH, Mondal S, Okajima T, Ohsaka T, et al. Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 2016;4:11156–78. doi:10.1039/C6TA03300H.
- [45] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* 2006;443:63–6. doi:10.1038/nature05118.
- [46] Kiciński W, Dziura A. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: Sulfur-doped carbon xerogels. *Carbon N Y* 2014;75:56–67. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.085.
- [47] Enterría M, Figueiredo JL. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon N Y* 2016;108:79–102. doi:10.1016/J.CARBON.2016.06.108.
- [48] Bae G, Youn DH, Han S, Lee JS. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation. *Carbon N Y* 2013;51:274–81. doi:10.1016/j.carbon.2012.08.054.
- [49] Barbosa MB, Nascimento JP, Martelli PB, Furtado CA, Mohallem NDS, Gorgulho HF. Electrochemical properties of carbon xerogel containing nitrogen in a carbon matrix. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;162:24–30. doi:10.1016/j.micromeso.2012.02.005.
- [50] Moreno-Castilla C, Dawidziuk MB, Carrasco-Marín F, Morallón E. Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics. *Carbon N Y* 2012;50:3324–32. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.047.
- [51] Alegre C, Sebastián D, Gálvez ME, Baquedano E, Moliner R, Aricò AS, et al. N-Doped Carbon Xerogels as Pt Support for the Electro-Reduction of Oxygen. *Materials (Basel)* 2017;10. doi:10.3390/ma10091092.
- [52] Alegre C, Sebastián D, Gálvez ME, Moliner R, Lázaro MJ. Sulfurized carbon xerogels as Pt support with enhanced activity for fuel cell applications. *Appl Catal B Environ* 2016;192:260–7. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.070.
- [53] Artyushkova K, Serov A, Rojas-Carbonell S, Atanassov P. Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *J Phys Chem C* 2015;119:25917–28. doi:10.1021/acs.jpcc.5b07653.
- [54] Gorgulho HF, Gonçalves F, Pereira MFR, Figueiredo JL. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon N Y* 2009;47:2032–9. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.050.
- [55] Wood KN, O'Hayre R, Pylypenko S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. *Energy Environ Sci* 2014;7:1212.
- [56] Alegre C, Busacca C, Di Blasi A, Di Blasi O, Aricò AS, Antonucci V, et al. Electrospun carbon nanofibers loaded with spinel-type cobalt oxide as bifunctional catalysts for enhanced oxygen electrocatalysis. *J Energy Storage* 2019;23:269–77. doi:10.1016/J.EST.2019.04.001.
- [57] Wang Y-J, Li A, Zhang D, Zhang J, Fang B, Wilkinson DP, et al. A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal–Air Batteries. *Electrochem Energy Rev* 2018;1:1–34. doi:10.1007/s41918-018-0002-3.
- [58] Tahir M, Pan L, Idrees F, Zhang X, Wang L, Zou J-J, et al. *Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. Nano Energy* 2017;37:136–57. doi:10.1016/J.NANOEN.2017.05.022.
- [59] Yang H Bin, Miao J, Hung S-F, Chen J, Tao HB, Wang X, et al. *Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials:*

Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst. *Sci Adv* 2016;2:e1501122. doi:10.1126/sciadv.1501122.

[60] Wong WY, Daud WRW, Mohamad AB, Kadhum AAH, Loh KS, Majlan EH. Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:9370–86.

[61] Yan Y, Xia BY, Zhao B, Wang X. A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting. *J Mater Chem A* 2016;4:17587–603. doi:10.1039/C6TA08075H.

[62] Pérez-Cadenas M, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir* 2009;25:466–70. doi:10.1021/la8027786.

[63] Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater* 2016;1:16064. doi:10.1038/natrevmats.2016.64.

[64] Paraknowitsch JP, Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy Environ Sci* 2013;6:2839. doi:10.1039/c3ee41444b.

[65] Bandosz TJ, Ren T-Z. Porous carbon modified with sulfur in energy related applications. *Carbon N Y* 2017;118:561–77. doi:10.1016/J.CARBON.2017.03.095.

[66] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon N Y* 2014;68:1–32.

[67] Zhao Z, Li M, Zhang L, Dai L, Xia Z. Design Principles for Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Highly Efficient Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Adv Mater* 2015;27:6834–40. doi:10.1002/adma.201503211.

[68] Yang Z, Nie H, Chen X, Chen X, Huang S. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 2013;236:238–49. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.057.

[69] Kishore B, Singh B, Kumar S. Graphene-based Nanocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Metal-oxygen Batteries. *Curr Catal* 2018;7:158–66. doi:10.2174/2211544707666180807125616.

[70] Yang Z, Yao Z, Li G, Fang G, Nie H, Liu Z, et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS Nano* 2012;6:205–11.

[71] Zhuang S, Nunna BB, Mandal D, Lee ES. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. *Nano-Structures & Nano-Objects* 2018;15:140–52. doi:10.1016/J.NANOSO.2017.09.003.

[72] Roca-Ayats M, García G, Peña MA, Martínez-Huerta M V. Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: modifying Pt–Ti interface properties by electrochemical potential cycling. *J Mater Chem A* 2014;2:18786–90. doi:10.1039/C4TA03782K.

[73] Stacy J, Regmi YN, Leonard B, Fan M. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:401–14. doi:10.1016/J.RSER.2016.09.135.

[74] Cai S, Meng Z, Tang H, Wang Y, Tsiakaras P. 3D Co-N-doped hollow carbon spheres as excellent bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction reaction and oxygen

evolution reaction. *Appl Catal B Environ* 2017;217:477–84. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.008.

[75] Jaouen F, Proietti E, Lefèvre M, Chenitz R, Dodelet J-P, Wu G, et al. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuelcells. *Energy Environ Sci* 2011;4:114–30. doi:10.1039/C0EE00011F.

[76] Jaouen F. Heat-Treated Transition Metal-NxCy Electrocatalysts for the O₂ Reduction Reaction in Acid PEM Fuel Cells. *Non-Noble Met. Fuel Cell Catal.*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2014, p. 29–118. doi:10.1002/9783527664900.ch2.

[77] Sebastián D, Baglio V, Aricò AS, Serov A, Atanassov P. Performance analysis of a non-platinum group metal catalyst based on iron-aminoantipyrine for direct methanol fuel cells. *Appl Catal B Environ* 2016;182:297–305. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.043.

[78] Sebastián D, Serov A, Artyushkova K, Gordon J, Atanassov P, Aricò AS, et al. High performance and cost-effective direct methanol fuel cells: Fe-N-C methanol-tolerant oxygen reduction reaction catalysts. *ChemSusChem* 2016;9:1986–95. doi:10.1002/cssc.201600583.

[79] Morozan A, Jaouen F. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy Environ Sci* 2012;5:9269. doi:10.1039/c2ee22989g.

[80] Barkholtz HM, Liu D-J. Advancements in rationally designed PGM-free fuel cell catalysts derived from metal-organic frameworks. *Mater Horizons* 2017;4:20–37. doi:10.1039/C6MH00344C.

[81] Zhang H, Osgood H, Xie X, Shao Y, Wu G. Engineering nanostructures of PGM-free oxygen-reduction catalysts using metal-organic frameworks. *Nano Energy* 2017;31:331–50. doi:10.1016/J.NANOEN.2016.11.033.

[82] Shao Y, Dodelet J-P, Wu G, Zelenay P. PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges. *Adv Mater* 2019;1807615. doi:10.1002/adma.201807615.

[83] Wu G. Current challenge and perspective of PGM-free cathode catalysts for PEM fuel cells. *Front Energy* 2017;11:286–98. doi:10.1007/s11708-017-0477-3.

[84] Sebastián D, Serov A, Matanovic I, Artyushkova K, Atanassov P, Aricò AS, et al. Insights on the extraordinary tolerance to alcohols of Fe-N-C cathode catalysts in highly performing direct alcohol fuel cells. *Nano Energy* 2017;34:195–204. doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.039.

[85] Stassi A, Modica E, Antonucci V, Aricò AS. A Half Cell Study of Performance and Degradation of Oxygen Reduction Catalysts for Application in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells* 2009;9:201–8.

[86] Sebastián D, Ruiz AG, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ, Baglio V, et al. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Appl Catal B Environ* 2012;115–116:269–75. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.041.

[87] Artyushkova K, Pylypenko S, Dowlapalli M, Atanassov P. Structure-to-property relationships in fuel cell catalyst supports: Correlation of surface chemistry and morphology with oxidation resistance of carbon blacks. *J Power Sources* 2012;214:303–13. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.095.

[88] Tabti Z, Berenguer R, Ruiz-Rosas R, Quijada C, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Electrooxidation Methods to Produce Pseudocapacitance-containing Porous

Carbons. *Electrochemistry* 2013;81:833–9. doi:10.5796/electrochemistry.81.833.

^[89] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon N Y* 2012;50:1123–34. doi:10.1016/j.carbon.2011.10.025.

^[90] Berenguer R, Ruiz-Rosas R, Gallardo A, Cazorla-Amorós D, Morallón E, Nishihara H, et al. Enhanced electro-oxidation resistance of carbon electrodes induced by phosphorus surface groups. *Carbon N Y* 2015;95:681–9. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.101.

^[91] Yu PT, Liu Z, Makharia R. Investigation of Carbon Corrosion Behavior and Kinetics in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Electrodes. *J Electrochem Soc* 2013;160:F645–50. doi:10.1149/2.120306jes.