

# Materiales de un único átomo de hierro-nitrógeno-carbono para la reducción electroquímica de oxígeno y CO<sub>2</sub>

## Iron-nitrogen-carbon single atom materials for the electrochemical oxygen reduction and CO<sub>2</sub> reduction

Jorge Torrero Cámara<sup>1</sup>, Jesús Barrio Hermida<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Tecnología de Energía Electroquímica. Centro Aeroespacial Alemán.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Imperial College London.

### PALABRAS CLAVE:

Materiales de un único átomo  
 Electroquímica  
 Electrocatalizadores  
 Reacción de reducción de oxígeno  
 Reducción de CO<sub>2</sub>

### RESUMEN:

Los materiales de un único átomo metal-nitrógeno-carbono son la mejor alternativa a los catalizadores de metales preciosos en las celdas de combustible de hidrógeno y los electrolizadores de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, su síntesis está limitada por la pirólisis a alta temperatura, lo que conlleva la formación de nanopartículas y resulta en un bajo número de sitios activos poco accesibles. Por lo tanto, las técnicas sintéticas que permiten la coordinación de átomos aislados en una matriz de carbono post-pirólisis han recibido mucha atención. En esta perspectiva, comentamos los trabajos más recientes en el campo de los electrocatalizadores Fe-N-C, y nos enfocamos en las técnicas sintéticas de reemplazo de cationes Zn y Mg para evitar la agregación de Fe.

### KEYWORDS:

Single-atom catalysts  
 Electrochemistry  
 Electrocatalysts  
 Oxygen reduction reaction  
 CO<sub>2</sub> reduction

### ABSTRACT:

Metal-nitrogen-carbon single-site electrocatalysts are one of the most promising alternatives to precious metals in proton exchange membrane fuel cells or CO<sub>2</sub> electrolyzers. Their synthesis, however, is hindered by the high temperature pyrolysis, which leads to the formation of nanoparticles and to low active site number and accessibility. Therefore, synthetic strategies that decouple high-temperature pyrolysis and single site loading in a porous nitrogen-doped scaffold, are sought after. In this perspective, we discuss the recent developments in the field of Fe-N-C materials, with a focus in decoupled synthetic techniques via Zn and Mg exchange to avoid Fe aggregation.

### Introducción

Las celdas de combustible de hidrógeno/aire son una alternativa sostenible para la generación de electricidad y son ampliamente empleadas tanto en el transporte como en dispositivos estacionarios.<sup>[1]</sup> En estos sistemas, el hidrógeno es oxidado en el ánodo (Ecuación 1a) en una reacción muy rápida con mínimo sobrepotencial (siendo el sobrepotencial la diferencia entre el potencial teórico para la oxidación de hidrógeno y el potencial real, que emerge de parámetros como la resistencia del sistema y las barreras cinéticas de la reacción) y en el cátodo, el oxígeno se combina con los protones y electrones derivados de la oxidación de hidrógeno en la superficie de un catalizador de platino y carbono (Pt/C) y se reduce a H<sub>2</sub>O (Ecuación 1b, Figura 1). La reacción de reducción electroquímica de oxígeno (ORR) conlleva la transferencia de cuatro protones y cuatro electrones y tiene cinéticas más lentas, siendo la principal causa del sobrepotencial en las celdas de combustible.

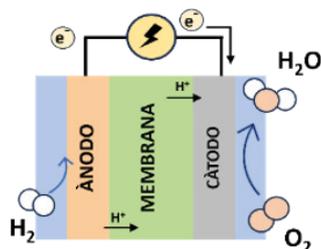


**Ecuación 1.** Reacción de oxidación de hidrógeno con su potencial termodinámico en la escala de electrodo de hidrógeno (a), y reacción de reducción de oxígeno a agua con su potencial termodinámico en la escala de electrodo de hidrógeno.

Este sobrepotencial emerge de la relación en las energías de enlace entre los distintos intermedios de reacción, que escala de manera lineal.<sup>[2]</sup>

Además, la necesidad de emplear materiales basados en platino tanto en el ánodo como en el cátodo complica su explotación industrial. El platino es el catalizador de referencia para estas reacciones ya que es capaz de interactuar con los intermedios de reacción de manera ni muy débil (ya que en ese caso la molécula no sería adsorbida en la superficie del catalizador) ni muy fuerte (dado que en ese caso la superficie

del catalizador se bloquearía). Estas características están descritas en el Principio de Sabatier, y se representan comúnmente en una gráfica volcán, donde en el eje x se añade la energía de enlace de un catalizador a un intermedio de reacción, y en el eje y un parámetro relacionado con la actividad catalítica (como por ejemplo el logaritmo de la densidad de corriente).<sup>[3]</sup>



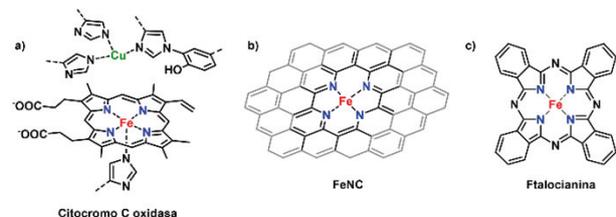
**Figura 1.** Representación esquemática de una celda de combustible de hidrógeno/aire.

Debido al alto precio y la escasez de platino en la corteza terrestre,<sup>[4]</sup> desarrollar catalizadores sostenibles que puedan igualar su actividad catalítica en la reducción de oxígeno es de vital importancia para la comercialización a gran escala de este tipo de dispositivos. Los catalizadores diferentes al Pt, o metales del grupo del Pt (PGM-free), tienden a ser menos activos. Esto suele suplirse añadiendo mayor cantidad de catalizador en los electrodos ensamblado de membrana (MEA), lo que resulta en capas catalíticas gruesas que pueden suponer limitaciones por transferencia de masa. Se ha determinado no ser un problema siempre que la densidad volumétrica del catalizador no sea menos de 10 veces la ofrecida por el Pt.<sup>[5]</sup>

Una alternativa son los catalizadores libres de PGM con un rendimiento ORR comparable al Pt, y actualmente los denominados catalizadores Metal-Nitrógeno-Carbono (MNC) son los catalizadores libres de PGM mejor posicionados para aplicaciones de pilas de combustible. En ese sentido, catalizadores de un único átomo basados en hierro y nitrógeno en una matriz de carbono (FeNC) se han posicionado durante la última década como una gran alternativa debido a su prometedora actividad catalítica, conductividad electrónica, estabilidad y carácter sostenible.<sup>[6-8]</sup>

### Materiales de un único átomo de hierro (FeNC)

El sitio activo de este tipo de materiales cuenta con un único átomo de hierro coordinado a cuatro nitrógenos, que pueden ser piridínicos o pirrólicos, y que están incrustados en una matriz de carbono. Este tipo de sitios activos se asemejan a aquellos presentes tanto en sistemas naturales como enzimas (citocromo C oxidasa, Esquema 1) o proteínas (hemoglobina) como a catalizadores moleculares (porfirinas y ftalocianinas).<sup>[9-12]</sup>



**Esquema 1.** Estructura del sitio activo en el citocromo C oxidasa (a), FeNC (b) y una ftalocianina de hierro (c).

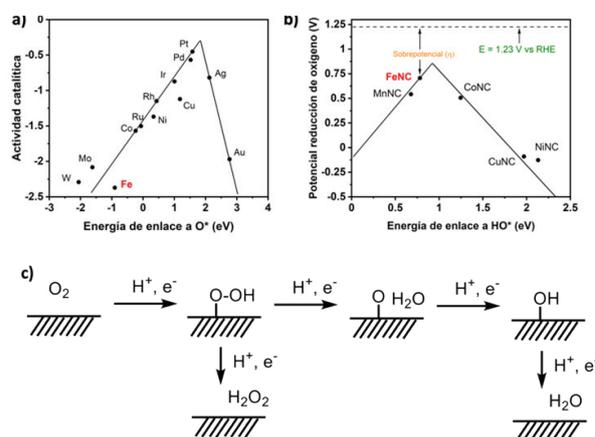
Entre otras ventajas frente a nanopartículas metálicas, los materiales de un único átomo ofrecen la posibilidad de utilizar

el 100% del sitio activo en procesos catalíticos debido a su dispersión atómica. De hecho, en los catalizadores comerciales basados en Pt/C, tan sólo el 50% de los átomos de platino se encuentran en la superficie.<sup>[5]</sup>

Además, en lugar de presentar bandas electrónicas continuas (como es el caso de las partículas metálicas) los átomos aislados presentan una estructura electrónica con estados discretos que depende de la hibridación con el sustrato en el que se coordinen.<sup>[13]</sup> Estas diferencias impactan considerablemente la reactividad en procesos electroquímicos; mientras que el hierro reacciona de manera muy fuerte con los intermedios de reacción (como \*OOH, \*OH o \*O) en la reducción de oxígeno, encontrándose en el lado izquierdo del volcán,<sup>[2]</sup> hierro coordinado a cuatro nitrógenos en una matriz de carbono se encuentra cerca de la cima, sugiriendo una actividad catalítica similar a la del platino y sus aleaciones (Figura 2).<sup>[14]</sup>

A. Cook, en 1938 estudió el uso de las ftalocianinas para la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y determinó que la ftalocianina de Fe era la más activa.<sup>[15]</sup> Este trabajo inspiró el primer uso de estos materiales en la catálisis de la reducción de oxígeno en 1964, cuando Jasinski estudió por primera vez el comportamiento de diversos macrociclos con diferentes centros metálicos en medio ácido y alcalino.<sup>[16]</sup> Sin embargo, este tipo de macrociclos presenta una baja estabilidad en las condiciones de reacción de las celdas de combustible, especialmente en medio ácido.<sup>[17]</sup> Alt descubrió más adelante, que un tratamiento térmico mejoraba notablemente la actividad de estos materiales.<sup>[18]</sup> Por lo tanto, la pirólisis a alta temperatura (> 500°C) ha sido empleada para mejorar la estabilidad de los catalizadores, aunque esto conlleve la degradación de los macrociclos y la formación de sitios activos en una matriz de carbono.

Desde entonces, la pirólisis de moléculas que contienen carbono y nitrógeno junto con una fuente de hierro a alta temperatura y en atmósfera inerte ha sido la técnica más ampliamente utilizada para producir materiales FeNC,<sup>[19-21]</sup> presentando actividades altas para la ORR, especialmente en media alcalina.



**Figura 2.** Gráfica volcán en metales (a) y metales coordinados en carbono dopado con nitrógeno (b). Reproductor de las referencias [2, 14]. Esquema de los intermedios de reacción en la reducción de oxígeno para producir agua oxigenada (mediante la transferencia de 2 electrones) o agua (mediante la transferencia de 4 electrones).

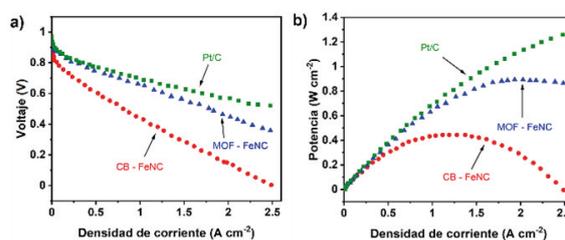
Durante el tratamiento a alta temperatura, inicialmente las moléculas se descomponen desprendiendo fragmentos de bajo peso molecular que dan lugar a polímeros, y a temperaturas sobre 700 °C se forma una matriz de carbono dopada con nitrógeno donde se coordinan los iones de hierro. La pirólisis debe realizarse a una temperatura suficientemente alta para

conseguir formar una matriz que posea una alta conductividad electrónica. Normalmente, la conductividad del material está relacionada con el grado de grafitización y la cantidad de nitrógeno presente, por lo tanto, el radio molar de las moléculas empleadas en la síntesis como la temperatura de la pirólisis influyen drásticamente las propiedades del catalizador y su actividad electrocatalítica.

Además de la conductividad electrónica, la porosidad y la densidad de sitios activos son los parámetros principales que determinan la actividad catalítica de los materiales FeNC. Una alta micro, y mesoporosidad (que corresponde a tamaños de poro < 2 nm y entre 2 y 50 nm, respectivamente) es ideal para conseguir un alto número de sitios activos accesibles. En particular, los microporos son cruciales para la formación de los sitios activos,<sup>[22]</sup> mientras que los mesoporos determinan su accesibilidad y el transporte de los intermedios de reacción al sitio activo.<sup>[23,24]</sup> Existen diversos métodos de síntesis mediante los cuales la porosidad puede modularse, uno de ellos es el uso de plantillas de sacrificio, como sílica, que produce materiales mesoporosos (con tamaño de poro entre 25 y 40 nm) con superficies específicas de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,<sup>[25]</sup> e incluso 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>[26]</sup> Otro método es la utilización de precursores porosos como redes metal-orgánicas (MOFs),<sup>[27-29]</sup> redes orgánicas covalentes (COFs),<sup>[30]</sup> o polímeros orgánicos porosos (POPs).<sup>[31]</sup> Estos últimos, pueden utilizarse como excelente precursor para obtener electrocatalizadores de alta actividad sin la necesidad de incorporar plantillas de sacrificio. Existe una gran variedad de monómeros y reacciones de reticulación para obtener polímeros orgánicos de alta superficie que contienen diversos grupos funcionales. Cuando se emplea un compuesto macrocíclico de metal-nitrógeno, como las ftalocianinas o la estructura similar a la porfirina, en una polimerización 3D, el POP resultante mostraría una densa población de sitios de M-N<sub>4</sub>. Luping Yu y sus colaboradores sintetizaron un catalizador POP Fe/N/C con alta actividad ORR a partir de una porfirina de hierro que se polimerizó a un complejo Fe-POP y se sometió a tratamientos térmicos para obtener el catalizador real.<sup>[32]</sup>

De forma más reciente, se han usado marcos de triazina covalente que son polímeros orgánicos-porosos obtenidos por la trimerización de compuestos de nitrilos aromáticos. Los CTF son materiales ricos en N, térmicamente estables con una gran área.<sup>[33]</sup> Los CTF se preparan mediante síntesis ionotermal en la que se mezcla un precursor de nitrilo aromático con ZnCl<sub>2</sub> en una ampolla que se sella al vacío y se trata térmicamente a 400-600 °C. MOFs son materiales moleculares formados mediante enlaces de coordinación entre centros metálicos y ligandos orgánicos, y debido a su porosidad han sido ampliamente estudiados en campos como la catálisis, adsorción de gases o purificación de aguas entre otros.<sup>[34-39]</sup> En particular, los MOFs más empleados como precursores en la síntesis de FeNC son los de la familia ZIF ("zeolitic imidazole framework"), cuya pirólisis (en presencia de una fuente de hierro y nitrógeno) permite obtener materiales de carbono dopados con nitrógeno con alta microporosidad. El trabajo publicado por Jaouen y colaboradores, donde se empleó una mezcla de ZIF (ZIF-8, ZnN<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) con una superficie específica de 1800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, fenantrolina y acetato de hierro demostró el impacto de la microporosidad inicial en la actividad catalítica, alcanzando 0.75 W cm<sup>-2</sup> de potencia a un potencial de 0.6 V en una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno (frente a 0.32 W cm<sup>-2</sup> del material preparado empleando

un carbón comercial, Figura 3).<sup>[28]</sup> Y más tarde, se confirmó que las propiedades físicas del ZIF empleado determinan su comportamiento en una celda de combustible, especialmente el área superficial y el tamaño de poro.<sup>[40]</sup>



**Figura 3.** Curva de voltaje frente a densidad de corriente (a), y potencia frente a densidad de corriente de materiales (b) FeNC preparados con un carbón comercial (En rojo, "CB - FeNC"), un MOF (en azul "MOF - FeNC") y un catalizador comercial de Pt (en verde "Pt/C"). Adaptado de la referencia [28].

A pesar de los recientes avances en la síntesis de estos materiales, la pirólisis a altas temperaturas de sales inorgánicas resulta en la agregación de átomos metálicos en nanopartículas como carburos o nitruros debido a su alta energía superficial,<sup>[29,41,42]</sup> lo que disminuye el número de centros activos así como su accesibilidad y complica su caracterización de manera rigurosa. Esta es la razón principal por la que comúnmente, la cantidad de metal en los materiales de un único átomo se limita a 1-2% en peso; de hecho, inicialmente se desconocía la naturaleza de los sitios activos que proporcionaban la actividad catalítica en la reducción de oxígeno, dado que los medios de caracterización disponibles no permitían la elucidación de sitios activos con tan poca cantidad en una matriz de carbono.

El trabajo desarrollado por Dodelet y colaboradores confirmó mediante espectrometría de masas de iones secundarios que con cantidades superiores a 2% en peso de Fe (usando una porfirina o acetato de hierro respectivamente) el material resultante de la pirólisis consistía principalmente en agregados de hierro catalíticamente inactivos.<sup>[43]</sup> Kramm y colaboradores recientemente observaron resultados similares empleando espectroscopía Mössbauer, la cual es muy utilizada para investigar el estado de Fe en porfirinas, proteínas y electrocatalizadores FeNC ya que puede diferenciar entre diferentes estados de coordinación, estado de oxidación y espín.<sup>[44]</sup> En este trabajo, se estudió un catalizador FeNC preparado por pirólisis de una porfirina de hierro (cloruro de tetra - metoxifenil) porfirina con un carbón comercial a 600 °C con una cantidad muy baja en Fe para asegurar la homogeneidad de átomos únicos, seguido por un lavado en ácido clorhídrico 1M (para eliminar especies agregadas de Fe).

Con el tiempo, los avances en microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas permitieron confirmar que la naturaleza del sitio activo en estos materiales consta de un metal (comúnmente Fe o Co) coordinado a cuatro nitrógenos piridínicos.

### ¿Cómo evitar la agregación de hierro?

La durabilidad de los FeNC es una de las características a mejorar en este tipo de catalizadores para su comercialización. Diversas causas provocan su baja durabilidad como la desmetalación de los compuestos o la oxidación del carbón. Empleando espectroscopía Mössbauer, Jaouen y colaboradores observaron que en los catalizadores FeNC hay dos sitios activos diferentes, uno de alto espín en el que hierro se encuentra en estado de

oxidación 3+ (FeN<sub>4</sub>C<sub>12</sub>), que es más activo, pero menos estable y se degrada mediante agregación en óxidos férricos. Mientras que el otro es menos activo, pero más estable y es un sitio activo de bajo espín en el que hierro se encuentra en estado de oxidación 2+ (FeN<sub>4</sub>C<sub>10</sub>).<sup>[45]</sup>

La agregación de átomos de hierro a altas temperaturas es la principal limitación para la obtención de altas cantidades de átomos de hierro aislados y accesibles (Figura 4). Aunque que las partículas metálicas de hierro pueden disolverse y eliminarse mediante un baño ácido, hierro metálico cataliza la grafitización de carbono creando una capa de carbono a su alrededor,<sup>[46]</sup> lo que impide su disolución. Por lo tanto, para obtener átomos aislados y accesibles en cantidades superiores al 2-5% en peso, es necesario desarrollar técnicas sintéticas alternativas y emplear métodos sensibles de cuantificación de sitios activos. Los sitios activos compuestos por un metal coordinado a cuatro nitrógenos se pueden medir mediante la adsorción y desorción de moléculas como el monóxido de carbono (CO) o el nitrito (NO<sub>2</sub>), lo que permite calcular parámetros que cuantifican la actividad catalítica como el *turnover number* (TON) y *turnover frequency* (TOF) o la accesibilidad electroquímica.<sup>[47,48]</sup>

La accesibilidad electroquímica es un parámetro crucial, que se calcula comparando el número total de sitios activos con el contenido total de hierro, el cual puede medirse mediante espectrometría de masas (ICP, Ecuación 2). Entre ambas técnicas de cuantificación de sitios activos, la adsorción de nitrito es una técnica más sensible, ya que se lleva a cabo en un medio electroquímico similar a las condiciones de reacción y por lo tanto se usa para calcular la utilización electroquímica. Hoy en día y a pesar del progreso reciente en la síntesis de este tipo de catalizadores, la utilización electroquímica raramente supera el 10% debido a la reducción carbotermal de hierro y la falta de sustratos que combinen una adecuada micro y mesoporosidad.<sup>[49]</sup>

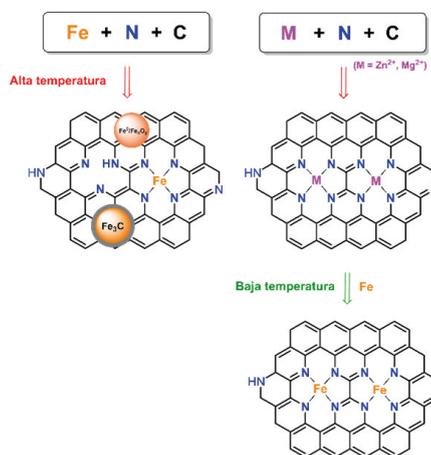
$$\text{Utilización electroquímica} = \frac{\text{Número de sitios activos (NO}_2\text{)}}{\text{Número de átomos de Fe (ICP)}} \times 100$$

$$\text{Número de átomos de Fe} = \frac{(\% \text{ en peso de Fe}_{\text{ICP}}) \times N_{\text{t}}}{M_{\text{Fe}}}$$

**Ecuación 2.** Ecuaciones para calcular la utilización electroquímica de FeNC y el número de átomos de Fe basado en ICP. Reproducido de Ref. [49].

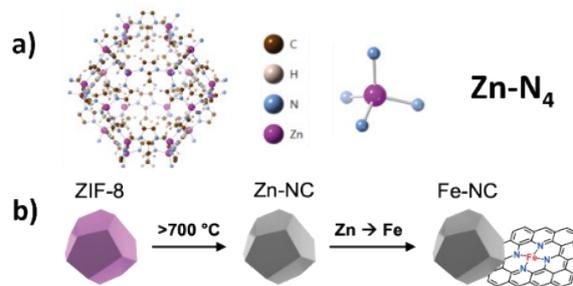
Para eludir la agregación de hierro mediante reducción carbotermal y a la vez obtener una alta cantidad de átomos aislados de hierro, Feller y colaboradores emplearon sales de ácidos de Lewis (Como Zn<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>) como efecto plantilla y prepararon FeNC mediante transmetalación.<sup>[50,51]</sup> En esta técnica sintética, un metal alternativo al hierro con afinidad por el nitrógeno se carboniza a altas temperaturas en presencia de moléculas que contengan carbono y nitrógeno. El tipo de sales empleadas además resulta en una carbonización ionotermal que induce alta porosidad debido al efecto plantilla del óxido metálico resultante (ZnO, MgO etc.)<sup>[52,53]</sup> y el carácter ácido de los cationes resulta en la formación de sitios activos con coordinación M-N<sub>4</sub> similares a porfirinas y ftalocianinas, lo cual se ha confirmado usando espectroscopía de absorción de rayos X.<sup>[54]</sup> La transmetalación se lleva a cabo en general a bajas temperaturas para evitar la agregación de hierro (Figura 4). Inicialmente se llevó a cabo calentando una dispersión de MgNC en metanol donde se añade una disolución de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y se calienta a reflujo durante 24 h. Durante los últimos 6 años, varios grupos han explorado diferentes combi-

naciones de ácidos de Lewis con bloques moleculares además de técnicas alternativas de intercambio de cationes que han resultado en la síntesis de átomos aislados en más de un 10% en peso, accesibilidad de más del 50% y la mayor actividad catalítica reportada hasta la fecha. Además, la síntesis por transmetalación permite obtener información exclusiva sobre la estabilidad y actividad intrínseca de los sitios activos FeN<sub>4</sub>, en la que se pueden descartar la contribución de nanopartículas de hierro.<sup>[55]</sup>



**Figura 4.** Comparación entre las técnicas sintéticas convencionales y la síntesis por transmetalación de Zn o Mg.

Debido a la alta cantidad de Zn coordinado a nitrógeno en la red metal-orgánica ZIF-8. Este material ha sido usado ampliamente para crear materiales ZnNC microporosos y reemplazar Zn por Fe (Figura 5). Jia y colaboradores emplearon deposición química de vapor para reemplazar Zn por Fe en un ZnNC derivado de un ZIF-8, obteniendo  $1.92 \times 10^{20}$  sitios activos por gramo de material y  $33 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $0.9 \text{ V}$ , hasta la fecha la actividad catalítica más alta reportada con un electrodo de disco rotatorio.<sup>[56]</sup> Kucernak y colaboradores emplearon un reflujo de metanol para reemplazar Zn por Fe y obtuvieron un 7% en peso de hierro atómicamente disperso que corresponde a  $4.7 \times 10^{19}$  y  $7.8 \times 10^{19}$  sitios por gramo calculado mediante adsorción de nitrito y monóxido de carbono, respectivamente, lo que equivale a una utilización electroquímica de un 6%.<sup>[57]</sup> Esta utilización tan baja se debe a la microporosidad intrínseca de los ZIF; los ionómeros usados comúnmente para facilitar el transporte de protones y estabilizar el catalizador forman micelas de diámetros entre 2 y 20 nm, por lo que éstas no pueden penetrar en microporos menores de 2 nm y por lo tanto los reactivos no pueden ser transportados a los sitios activos que se encuentran en esos poros.<sup>[58]</sup>



**Figura 5.** Estructura de ZIF-8 (a) y representación esquemática de su utilización como precursor en la síntesis de FeNC.

Para incrementar la utilización electroquímica, se necesitan sustratos que además de microporos, contengan un volumen sustancial de mesoporos que expongan los sitios activos en el electrolito. Titirici y colaboradores emplearon  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como plantilla para obtener matrices carbonáceas de alta porosidad en combinación con 2,4,6 – Triaminopirimidina. Esta es una molécula similar a la melamina que posee tanto dadores como aceptores de enlaces hidrógeno que interactúa eficientemente con las moléculas de agua en la esfera de coordinación del  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y que también muestra un punto de fusión a  $235\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo tanto facilitando la polimerización en estado líquido.<sup>[49]</sup> La pirólisis de la mezcla entre triaminopirimidina y  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da lugar a un carbono dopado con nitrógeno con una superficie específica de más de  $3200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  y con un gran volumen de mesoporo, lo cual expone los sitios activos de Fe resultando en una utilización electroquímica de más de un 50 %, el valor más alto reportado hasta la fecha mediante adsorción de nitrito. Más tarde, Elbaz y colaboradores observaron que el gran tamaño de mesoporo de estos materiales requiere una cantidad más alta de ionómero para cubrir los sitios activos y facilitar el transporte de protones.<sup>[58]</sup>

### Barreras para la expansión industrial

Mientras el progreso reciente en la síntesis por transmetalación de materiales FeNC ha resultado en actividades catalíticas iniciales muy similares a la de Pt en una celda de combustible, todavía quedan muchos obstáculos que dificultan la expansión industrial de estos materiales, siendo la mayor barrera la baja estabilidad de estos catalizadores en las condiciones de operación de una celda de combustible.

Los materiales FeNC pueden degradarse a través de varios mecanismos dependiendo del electrolito empleado y el rango de potencial.<sup>[59]</sup> a potenciales más positivos de  $0.9\text{ V}$  vs RHE, la matriz de carbono se oxida en medio ácido lo que da lugar a su corrosión produciendo  $\text{CO}_2$ .<sup>[60]</sup> La matriz de carbono puede también ser dañada por la formación *in situ* de agua oxigenada mediante la reducción de oxígeno por transferencia de dos electrones (Figura 2c), que en combinación con hierro da lugar a reacciones tipo Fenton creando radicales oxidativos.<sup>[61]</sup> En general, la selectividad de FeNC para la reducción de oxígeno por transferencia de 2 electrones es normalmente menor al 5%, sin embargo, el peróxido puede acumularse cuando se hacen medidas de estabilidad durante un periodo de tiempo prolongado, que mediante reacciones tipo Fenton catalizadas por partículas de hierro forman radicales  $^{\circ}\text{OH}$  y  $\text{HO}_2^{\circ}$ . Esto provoca que aun obteniendo catalizadores con buenos resultados en electrodo de disco rotatorio (RDE), la estabilidad se vea afectada cuando se mide en MEA. Para evitar la formación de radicales e incrementar la estabilidad, otros metales alternativos que no catalicen reacciones tipo Fenton han sido considerados durante los últimos años como el estaño o el cobalto.<sup>[62,63]</sup>

Sin embargo, para mejorar la resistencia de FeNC a los ataques de radicales, Sun y colaboradores emplearon nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , que, gracias a la química redox de Ce, son capaces de reaccionar con  $\text{HO}_2^{\circ}(\text{Ce}^{4+})$  y  $^{\circ}\text{OH}(\text{Ce}^{3+})$ , y posteriormente regenerar el óxido en presencia de  $\text{O}_2$ .<sup>[64]</sup> Con  $\text{CeO}_2$ , los cátodos de FeNC mostraron simplemente una caída del 28% en la actividad catalítica después de 30000 ciclos en una pila de combustible.

Finalmente, FeNC puede también degradarse mediante la disolución de iones Fe y su reprecipitación en forma de óxidos. Maillard y colaboradores demostraron mediante ICP acoplado a un electrodo de difusión de gas, que FeNC, en medio ácido

y a densidades de corriente de  $-15\text{ mA cm}^{-2}$ , sufre un cambio drástico en el pH local (a un pH 8-9) debido al consumo de protones, lo cual conduce a la agregación en óxidos de los iones disueltos en el electrolito.<sup>[55]</sup>

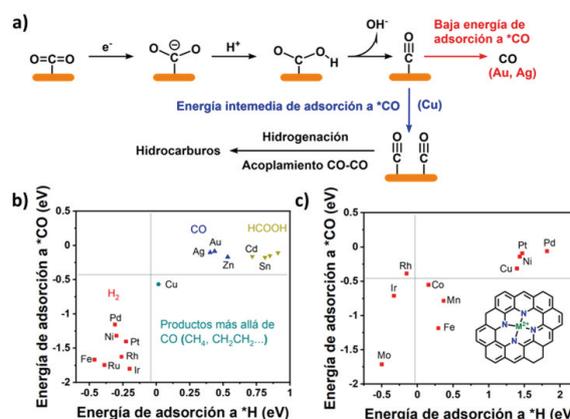
### Conversión electroquímica de dióxido de carbono

Los materiales FeNC pueden también ser usados para catalizar la conversión electroquímica de  $\text{CO}_2$  (CO2RR). La reducción de  $\text{CO}_2$  puede formar una gran variedad de productos; desde moléculas compuestas por un carbono como CO,  $\text{CH}_4$  o  $\text{CH}_3\text{OH}$  a productos formados por varios (C2+) como etileno, etanol o propanol.<sup>[65]</sup> Sin embargo, dado que normalmente se usa un electrolito acuoso, hidrógeno también puede ser producido mediante la reducción electroquímica del agua o reacción de evolución de hidrógeno (HER), lo que en ese caso es una reacción que compete con CO2RR y debe de ser minimizada.<sup>[66]</sup>

Este proceso electroquímico tiene un sobrepotencial bastante alto debido a varios motivos, el primero siendo la transferencia de un electrón para crear un radical anión de  $\text{CO}_2^-$  que es estabilizado por los cationes en el electrolito y que conlleva la aplicación de un alto potencial.<sup>[67]</sup> Y el resto emerge de la transferencia de varios protones y electrones, 8 en el caso de metano y 12 en el caso de etileno y de la relación lineal en las energías de adsorción de los intermedios de reacción (como en el caso de la ORR).

La selectividad de un catalizador frente a la CO2RR viene determinada por la energía de enlace a los intermedios de reacción relevantes, siendo estos el  $^*\text{CO}$  y el  $^*\text{H}$ . Bagger y colaboradores demostraron empleando métodos teóricos y experimentales, que un catalizador con alta energía de enlace a  $^*\text{CO}$  (como Fe, Pt, Ni o Pd) es incapaz de catalizar la subsecuente protonación y por lo tanto cataliza la HER (Figura 6a,b).<sup>[68]</sup>

Un catalizador con una energía de enlace baja a  $^*\text{CO}$  (como Ag o Au), resultará en la formación de CO con alta eficiencia faradaica (el ratio entre la corriente eléctrica utilizada para catalizar una reacción específica comparado con la carga eléctrica total utilizada para catalizar todas las reacciones).<sup>[69]</sup> Finalmente, si un catalizador posee una energía de enlace ni muy fuerte ni muy débil hacia  $^*\text{CO}$  y  $^*\text{H}$ , éste será capaz de acoplar dos moléculas de CO, o moléculas de CO con H y por lo tanto formar C2+. Sin embargo, hasta la fecha el único material capaz de realizar la formación de C2+ es Cu, que puede formar hasta 16 productos diferentes, aunque todos ellos con baja selectividad.<sup>[70]</sup>



**Figura 6.** Representación del mecanismo de reacción en la conversión electroquímica de  $\text{CO}_2$  (a) y de la actividad catalítica de metales (a) y MNC (b) dependiendo de sus energías de enlace a  $^*\text{CO}$  y  $^*\text{H}$ . Reproducido de las referencias [68,71]



## Agradecimientos

J.T. agradece el apoyo financiero a la beca DAAD 57540124.  
J.B. agradece el apoyo financiero al Imperial College London mediante el Proyecto ICRF.

## Bibliografía

- [1] T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisi, A. G. Olabi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 16509–16522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.057>
- [2] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>
- [3] A. J. Medford, A. Vojvodic, J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2015**, *328*, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033>
- [4] P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7933–7947. <https://doi.org/10.1039/C2RA20839C>
- [5] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56*, 9–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>
- [6] T. Asset, P. Atanassov, *Joule* **2020**, *4*, 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.002>
- [7] T. Asset, F. Maillard, F. Jaouen, *Support. Met. Single Atom Catal.* **2022**, 531–582. <https://doi.org/10.1002/9783527830169.ch13>
- [8] A. Pedersen, A. Bagger, J. Barrio, F. Maillard, I. E. L. Stephens, M.-M. Titirici, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 23211–23222. <https://doi.org/10.1039/D3TA04711C>
- [9] J. Barrio, A. Pedersen, S. Favero, H. Luo, M. Wang, S. C. Sarma, J. Feng, L. T. T. Ngoc, S. Kellner, A. Y. Li, A. B. Jorge Sobrido, M.-M. Titirici, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 2311–2348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00429>
- [10] C. H. Kjaergaard, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3567–3572. <https://doi.org/10.1021/ic900798q>
- [11] A. Y. Li, A. Pedersen, J. Feng, H. Luo, J. Barrio, J. Roman, K. K. M. Hii, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2022**, *24*, 7574–7583. <https://doi.org/10.1039/D2GC02344J>
- [12] C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 75–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>
- [13] L. Liu, A. Corma, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
- [14] Y. Sun, L. Silviali, N. R. Sahraie, W. Ju, J. Li, A. Zitolo, S. Li, A. Bagger, L. Arnarson, X. Wang, T. Moeller, D. Bernsmeier, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12372–12381. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05576>
- [15] A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1761–1768. <https://doi.org/10.1039/JR9380001761>
- [16] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213. <https://doi.org/10.1038/2011212a0>
- [17] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *577*, 223–234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.11.034>
- [18] H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, *J. Catal.* **1973**, *28*, 8–19. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90173-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90173-5)
- [19] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 19–27. <https://doi.org/10.1007/BF01039385>
- [20] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science (80-. )* **2009**, *324*, 71 LP – 74. DOI: 10.1126/science.1170051
- [21] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science (80-. )* **2011**, *332*, 443 LP – 447. DOI: 10.1126/science.120083
- [22] F. Jaouen, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, M. Cai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5553–5558. <https://doi.org/10.1021/jp057135h>
- [23] X. Wan, X. Liu, Y. Li, R. Yu, L. Zheng, W. Yan, H. Wang, M. Xu, J. Shui, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 259–268. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0237-3>
- [24] E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88*, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>
- [25] A. Serov, M. H. Robson, M. Smolnik, P. Atanassov, *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.008>
- [26] J. Y. Cheon, T. Kim, Y. Choi, H. Y. Jeong, M. G. Kim, Y. J. Sa, J. Kim, Z. Lee, T.-H. Yang, K. Kwon, O. Terasaki, G.-G. Park, R. R. Adzic, S. H. Joo, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2715. <https://doi.org/10.1038/srep02715>
- [27] A. Han, B. Wang, A. Kumar, Y. Qin, J. Jin, X. Wang, C. Yang, B. Dong, Y. Jia, J. Liu, X. Sun, *Small Methods* **2019**, *3*, 1800471. <https://doi.org/10.1002/smt.201800471>
- [28] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416. <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>
- [29] S. Ma, G. A. Goenaga, A. V Call, D. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2063–2067. <https://doi.org/10.1002/chem.201003080>
- [30] C. Li, W. Ju, S. Vijay, J. Timoshenko, K. Mou, D. A. Cullen, J. Yang, X. Wang, P. Pachfule, S. Brückner, H. S. Jeon, F. T. Haase, S.-C. Tsang, C. Rettenmaier, K. Chan, B. R. Cuenya, A. Thomas, P. Strasser, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114707. <https://doi.org/10.1002/anie.202114707>
- [31] Á. Tolosana-Moranchel, Á. García, Á. García-Corral, J. F. Marco, L. Pascual, D. Liuzzi, M. A. Salam, P. Ferrer, J. Torrero, D. C. Grinter, G. Held, D. García Sánchez, K. A. Friedrich, M. Retuerto, S. Rojas, *J. Power Sources* **2023**, *578*, 233223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233223>
- [32] S. Yuan, J. Shui, L. Grabstanowicz, C. Chen, S. Commet, B. Reprogale, T. Xu, L. Yu, D. Liu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*. <https://doi.org/10.1002/anie.201302924>
- [33] Á. García, M. Retuerto, C. Dominguez, L. Pascual, P. Ferrer, D. Gianolio, A. Serrano, P. Assmann, D. G. Sanchez, M. A. Pena, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *264*, 118507. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118507>
- [34] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>
- [35] S. Rojas, P. Horcajada, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8378–8415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00797>
- [36] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314. <https://doi.org/10.1039/B802256A>
- [37] R. Ifraimov, R. Shimoni, W. He, G. Peng, I. Hod, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 3046–3053. <https://doi.org/10.1039/C8TA10483B>
- [38] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326–6327. <https://doi.org/10.1021/ja900555r>
- [39] A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
- [40] V. Armel, S. Hindocha, F. Salles, S. Bennett, D. Jones, F. Jaouen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 453–464. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11248>
- [41] J. López-Cabrelles, J. Romero, G. Abellán, M. Giménez-Marqués, M. Palomino, S. Valencia, F. Rey, G. Mínguez Espallargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7173–7180. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02686>
- [42] L. Mazzoli, A. Pedersen, S. Kellner, R. D. Hunter, R. Cai, M. Wang, K. Sivula, S. J. Haigh, J. Barrio, *Green Chem.* **2024**, *26*, 3271–3280. <https://doi.org/10.1039/D3GC04645A>
- [43] M. Lefèvre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11238–11247. <https://doi.org/10.1021/jp002444n>

- [44] U. I. Kramm, L. Ni, S. Wagner, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805623. <https://doi.org/10.1002/adma.201805623>
- [45] J. Li, M. T. Sougrati, A. Zitolo, J. M. Ablett, I. C. Oğuz, T. Mineva, I. Matanovic, P. Atanasov, Y. Huang, I. Zenyuk, A. Di Cicco, K. Kumar, L. Dubau, F. Maillard, G. Dražić, F. Jaouen, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 10–19. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00545-2>
- [46] R. D. Hunter, J. Ramírez-Rico, Z. Schnepf, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 4489–4516. <https://doi.org/10.1039/D1TA09654K>
- [47] N. R. Sahrhaie, U. I. Kramm, J. Steinberg, Y. Zhang, A. Thomas, T. Reier, J.-P. Paraknowitsch, P. Strasser, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8618. <https://doi.org/10.1038/ncomms9618>
- [48] D. Malko, A. Kucernak, T. Lopes, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13285. <https://doi.org/10.1038/ncomms13285>
- [49] J. Barrio, A. Pedersen, S. C. Sarma, A. Bagger, M. Gong, S. Favero, C.-X. Zhao, R. Garcia-Serres, A. Y. Li, Q. Zhang, F. Jaouen, F. Maillard, A. Kucernak, I. E. L. Stephens, M.-M. Titirici, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2211022. <https://doi.org/10.1002/adma.202211022>
- [50] A. Mehmood, J. Pampel, G. Ali, H. Y. Ha, F. Ruiz-Zepeda, T.-P. Fellingner, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701771. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701771>
- [51] D. Menga, F. Ruiz-Zepeda, L. Moriau, M. Šala, F. Wagner, B. Koyutürk, M. Bele, U. Petek, N. Hodnik, M. Gaberšček, T. Fellingner, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902412. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902412>
- [52] J. Pampel, A. Mehmood, M. Antonietti, T.-P. Fellingner, *Mater. Horizons* **2017**, *4*, 493–501. <https://doi.org/10.1039/C6MH00592F>
- [53] J. Pampel, C. Denton, T.-P. Fellingner, *Carbon N. Y.* **2016**, *107*, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.009>
- [54] D. Menga, J. L. Low, A. G. Buzanich, B. Paulus, T.-P. Fellingner, *Adv. Energy Mater.* **2024**, *14*, 2400482. <https://doi.org/10.1002/aenm.202400482>
- [55] A. Pedersen, K. Kumar, Y.-P. Ku, V. Martin, L. Dubau, K. T. Santos, J. Barrio, V. A. Saveleva, P. Glatzel, V. K. Paidi, X. Li, A. Hutzler, M.-M. Titirici, A. Bonnefont, S. Cherevko, I. E. L. Stephens, F. Maillard, *Energy Environ. Sci.* **2024**, *17*, 6323–6337. <https://doi.org/10.1039/D4EE01995D>
- [56] L. Jiao, J. Li, L. L. Richard, Q. Sun, T. Stracensky, E. Liu, M. T. Sougrati, Z. Zhao, F. Yang, S. Zhong, H. Xu, S. Mukerjee, Y. Huang, D. A. Cullen, J. H. Park, M. Ferrandon, D. J. Myers, F. Jaouen, Q. Jia, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1385–1391. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01030-2>
- [57] A. Mehmood, M. Gong, F. Jaouen, A. Roy, A. Zitolo, A. Khan, M. Sougrati, M. Primbs, A. M. Bonastre, D. Fongalland, G. Dražić, P. Strasser, A. Kucernak, *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 311–323. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00772-9>
- [58] A. Pedersen, R. Z. Snitkoff-Sol, Y. Presman, J. Barrio, R. Cai, T. Suter, G. Yang, S. J. Haigh, D. Brett, R. Jervis, M.-M. Titirici, I. E. L. Stephens, L. Elbaz, *J. Power Sources* **2024**, *609*, 234683. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234683>
- [59] K. Kumar, L. Dubau, F. Jaouen, F. Maillard, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 9265–9326. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00685>
- [60] C. H. Choi, C. Baldizzone, J.-P. Grote, A. K. Schuppert, F. Jaouen, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 12753–12757. <https://doi.org/10.1002/anie.201504903>
- [61] D. Meyerstein, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 595–597. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00310-4>
- [62] A. Zitolo, N. Ranjbar-Sahrhaie, T. Mineva, J. Li, Q. Jia, S. Stamatini, G. F. Harrington, S. M. Lyth, P. Krtil, S. Mukerjee, E. Fonda, F. Jaouen, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 957. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01100-7>
- [63] F. Luo, A. Roy, L. Silvioli, D. A. Cullen, A. Zitolo, M. T. Sougrati, I. C. Oğuz, T. Mineva, D. Teschner, S. Wagner, J. Wen, F. Dionigi, U. I. Kramm, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1215–1223. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0717-5>
- [64] X. Cheng, X. Jiang, S. Yin, L. Ji, Y. Yan, G. Li, R. Huang, C. Wang, H. Liao, Y. Jiang, S. Sun, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306166. <https://doi.org/10.1002/anie.202306166>
- [65] R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4073–4082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01559>
- [66] I. E. L. Stephens, K. Chan, A. Bagger, S. W. Boettcher, J. Bonin, E. Boutin, A. K. Buckley, R. Buonsanti, E. R. Cave, X. Chang, S. W. Chee, A. H. M. da Silva, P. de Luna, O. Einsle, B. Endrődi, M. Escudero-Escribano, J. V. Ferreira de Araujo, M. C. Figueiredo, C. Hahn, K. U. Hansen, S. Haussener, S. Huneagaw, Z. Huo, Y. J. Hwang, C. Janáky, B. S. Jayathilake, F. Jiao, Z. P. Jovanov, P. Karimi, M. T. M. Koper, K. P. Kuhl, W. H. Lee, Z. Liang, X. Liu, S. Ma, M. Ma, H.-S. Oh, M. Robert, B. R. Cuenya, J. Rossmeisl, C. Roy, M. P. Ryan, E. H. Sargent, P. Sebastián-Pascual, B. Seger, L. Steier, P. Strasser, A. S. Varela, R. E. Vos, X. Wang, B. Xu, H. Yadegari, Y. Zhou, *J. Phys. Energy* **2022**, *4*, 42003. <https://dx.doi.org/10.1088/2515-7655/ac7823>
- [67] M. C. O. Monteiro, F. Dattila, B. Hagedoorn, R. García-Muelas, N. López, M. T. M. Koper, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 654–662. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00655-5>
- [68] A. Bagger, W. Ju, A. S. Varela, P. Strasser, J. Rossmeisl, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3266–3273. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700736>
- [69] S. Mezzavilla, S. Horch, I. E. L. Stephens, B. Seger, I. Chorkendorff, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 3774–3778. <https://doi.org/10.1002/anie.201811422>
- [70] S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7610–7672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>
- [71] H. Wan, Y. Jiao, A. Bagger, J. Rossmeisl, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 533–541. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04878>
- [72] A. S. Varela, N. Ranjbar Sahrhaie, J. Steinberg, W. Ju, H.-S. Oh, P. Strasser, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 10758–10762. <https://doi.org/10.1002/anie.201502099>
- [73] T. Möller, W. Ju, A. Bagger, X. Wang, F. Luo, T. Ngo Thanh, A. S. Varela, J. Rossmeisl, P. Strasser, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 640–647. <https://doi.org/10.1039/C8EE02662A>
- [74] S. Brückner, Q. Feng, W. Ju, D. Galliani, A. Testolin, M. Klingenhof, S. Ott, P. Strasser, *Nat. Chem. Eng.* **2024**, *1*, 229–239. <https://doi.org/10.1038/s44286-024-00035-3>
- [75] S. C. Sarma, J. Barrio, A. Bagger, A. Pedersen, M. Gong, H. Luo, M. Wang, S. Favero, C.-X. Zhao, Q. Zhang, A. Kucernak, M.-M. Titirici, I. E. L. Stephens, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2302468. <https://doi.org/10.1002/adfm.202302468>
- [76] G. Jun, H. Chia-Shuo, B. Lichen, C. H. Ming, H. Xile, *Science (80-. )* **2019**, *364*, 1091–1094. DOI: 10.1126/science.aaw7515
- [77] Y. Chen, C. W. Li, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19969–19972. <https://doi.org/10.1021/ja309317u>
- [78] W. Zhu, Y.-J. Zhang, H. Zhang, H. Lv, Q. Li, R. Michalsky, A. A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16132–16135. <https://doi.org/10.1021/ja5095099>
- [79] Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G. S. Hutchings, Y. C. Kimmel, J. G. Chen, F. Jiao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3242. <https://doi.org/10.1038/ncomms4242>
- [80] H. A. Hansen, J. B. Varley, A. A. Peterson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 388–392. <https://doi.org/10.1021/jz3021155>
- [81] C. H. Kjaergaard, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3567–3572. <https://doi.org/10.1021/ic900798q>

- [82] A. Pedersen, J. Barrio, A. Li, R. Jervis, D. J. L. Brett, M. M. Titirici, I. E. L. Stephens, *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2102715. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102715>
- [83] Y. Ouyang, L. Shi, X. Bai, Q. Li, J. Wang, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1807–1813. <https://doi.org/10.1039/C9SC05236D>
- [84] N. Karmodak, J. K. Nørskov, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311113. <https://doi.org/10.1002/anie.202311113>
- [85] S. C. Sarma, J. Barrio, M. Gong, A. Pedersen, A. Kucernak, M. Titirici, I. E. L. Stephens, *Electrochim. Acta* **2023**, 142855. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142855>
- [86] Q. Hao, H. Zhong, J. Wang, K. Liu, J. Yan, Z. Ren, N. Zhou, X. Zhao, H. Zhang, D. Liu, X. Liu, L. Chen, J. Luo, X. Zhang, *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 719–728. <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00138-w>
- [87] J. Barrio, A. Pedersen, J. Feng, S. C. Sarma, M. Wang, A. Y. Li, H. Yadegari, H. Luo, M. P. Ryan, M.-M. Titirici, I. E. L. Stephens, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 6023–6030. <https://doi.org/10.1039/D1TA09560A>
- [88] D. Hursán, J. Timoshenko, E. Ortega, H. S. Jeon, M. Rüscher, A. Herzog, C. Rettenmaier, S. W. Chee, A. Martini, D. Koshy, B. Roldán Cuenya, *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2307809. <https://doi.org/10.1002/adma.202307809>
- [89] D. Karapinar, N. T. Huan, N. Ranjbar Sahraie, J. Li, D. Wakerley, N. Touati, S. Zanna, D. Taverna, L. H. Galvão Tizei, A. Zitolo, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 15098–15103. <https://doi.org/10.1002/anie.201907994>
- [90] M. Abdinejad, A. Farzi, R. Möller-Gulland, F. Mulder, C. Liu, J. Shao, J. Biemolt, M. Robert, A. Seifitokaldani, T. Burdyny, *Nat. Catal.* **2024**, *7*, 1109–1119. <https://doi.org/10.1038/s41929-024-01225-1>
- [91] N. Hongrutai, S. C. Sarma, Y. Zhou, S. Kellner, A. Pedersen, K. Adourian, H. Tyrrell, M. P. Ryan, J. Panpranot, J. Barrio, *J. Phys. Mater.* **2024**, *7*, 015007. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ad0d7c>
- [92] M. Wang, A. Loiudice, V. Okatenko, I. D. Sharp, R. Buonsanti, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 1097–1104. <https://doi.org/10.1039/D2SC06359J>
- [93] B. Belsa, L. Xia, F. P. García de Arquer, *ACS Energy Lett.* **2024**, *9*, 4293–4305. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00955>
- [94] B. Belsa, L. Xia, V. Golovanova, B. Polesso, A. Pinilla-Sánchez, L. San Martín, J. Ye, C.-T. Dinh, F. P. García de Arquer, *Nat. Rev. Mater.* **2024**, *9*, 535–549. <https://doi.org/10.1038/s41578-024-00696-9>



**Jorge F. Torrero**

*Departamento de Tecnología de Energía Electroquímica. Centro Aeroespacial Alemán*

C-e: [jorge.torrero@dlr.de](mailto:jorge.torrero@dlr.de)  
ORCID: 0000-0003-1277-5746

Nacido en Madrid (España). Doctor en electroquímica por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Realizó su tesis doctoral en el Instituto de catálisis y petroquímica (ICP) del Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC) con experiencia en el desarrollo y caracterización de catalizadores para pilas de combustible. Obtuvo una beca alemana (Beca DLR-DAAD) y empecé su carrera investigadora en la electrolisis en el centro aeroespacial alemán (DLR). Ha participado en diversos proyectos europeos, lo que se refleja en 15 artículos científicos en revistas de alto impacto y la participación en conferencias nacionales e internacionales.



**Jesús Barrio Hermida**

*Departamento de Ingeniería Química, Imperial College London*

C-e: [j.barrio-hermida@imperial.ac.uk](mailto:j.barrio-hermida@imperial.ac.uk)  
ORCID: 0000-0002-4147-2667

Jesús obtuvo en la Universidad Autónoma de Madrid su grado en Química (2009) y Máster en Nanociencia y Nanotecnología Molecular (2014). Luego se trasladó al Instituto Max Planck (Alemania) para investigar sistemas fotocatalíticos basados en nitruro de carbono y posteriormente llevó a cabo su tesis doctoral en la Universidad de Ben Gurion del Negev (Israel). En 2020, empezó un postdoc en Imperial College London (UK) donde desarrolló electrocatalizadores basados en hierro, carbono y nitrógeno. En 2023, empezó su grupo de investigación en el Departamento de Ingeniería Química de Imperial College, donde trabaja en el diseño de materiales para dispositivos electroquímicos.