

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Novel acid-free process intensification
for the synthesis of non-precious
metal-nitrogen-carbon electrocatalysts
for oxygen reduction reaction**



Relatori

prof. Stefania Specchia
prof. Plamen Atanassov

Candidato

Alessio Cosenza

Ottobre 2022

Contents

Prefazione	I
Riassunto in italiano per tesi in inglese	III
I. Introduzione	III
I.I. Meccanismo della reazione di riduzione dell'ossigeno	III
I.II. Termodinamica e cinetica della reazione di riduzione dell'ossigeno	III
I.III. Sistema a tre elettrodi ed elettrodo ad anello-disco rotante	IV
I.IV. Curva di polarizzazione e dati sperimentali.....	IV
I.V. Elettrocatalizzatori M-N-C	V
I.V.I. Pluralità di siti attivi negli elettrocatalizzatori M-N-C	V
I.V.II. Metodi di sintesi degli elettrocatalizzatori M-N-C.....	V
I.V.III. Metodo del supporto sacrificale	VI
I.VI. Nuova intensificazione di processo esplorata in questo studio	VI
I.VII. Obiettivi.....	VII
II. Materiali e metodi	IX
II.I. Materiali	IX
II.II. Sintesi degli elettrocatalizzatori M-N-C	IX
II.III. Caratterizzazione chimico-fisica	X
II.IV. Prove elettrochimiche.....	XI
III. Risultati e discussione	XIII
III.I. Struttura e morfologia	XIII
III.II. Studio delle prestazioni elettrocatalitiche su RRDE.....	XV
III.II.I. Influenza del carico di elettrocatalizzatore sulle prestazioni	XVI
III.II.III. Prova accelerata di durabilità	XVI
Conclusioni e prospettive future	XIX
1. Introduction	1
1.1. Oxygen reduction reaction mechanism	3
1.2. Thermodynamics and kinetics of oxygen reduction reaction.....	4
1.3. Three electrode system and rotating ring-disk electrode	5
1.4. Polarization curve and experimental data	6
1.5. M-N-C electrocatalysts	8
1.5.1. Plurality of active sites	8
1.5.2. Synthesis of M-N-C electrocatalysts.....	9
1.5.4. Sacrificial support method	9
1.6. Novel process intensification explored in this study.....	10

1.7. Objectives.....	11
2. Materials and methods.....	13
2.1. Chemicals.....	13
2.2. Electrocatalyst synthesis	13
2.3. Physical-chemical characterization	16
2.4. Electrochemical measurements	16
3. Results and discussion.....	19
3.1. Structure and morphology	19
3.2. Electrocatalyst performances on RRDE.....	27
3.2.1. Electrocatalyst loading study	34
3.2.2. Accelerated durability testing.....	34
Conclusions and future perspectives	37
References	39
Ringraziamenti	45

Index for images

Figure 1. Temporal trend of CO ₂ concentration measured at Mauna Loa, Hawaii (19.5°N) and at the South Pole (90.0°S) [56]	1
Figure 2. Temporal trend of the price of platinum in the last 15 years [4]	2
Figure 3. Main platinum producing countries in the world in 2021 [57]	2
Figure 4. (a) Schematic representation of a three-electrode system [5], (b) three-electrode experimental setup used in this study	5
Figure 5. (a) Schematic representation of a rotating disk electrode with the electrolyte flow field near its surface, (b) image of a RDE with a glassy carbon disk [60]	6
Figure 6. Example of ORR polarization curve in 0.1 M HClO ₄ with Pt/C electrocatalyst	7
Figure 7. Plurality of possible active sites of M-N-C electrocatalysts [11]	8
Figure 8. Schematic representation of the sacrificial support method for the synthesis of M-N-C electrocatalysts [16]	10
Figure 9. Schematic representation of the novel synthesis procedure of M-N-C electrocatalysts	14
Figure 10. Images related to some of the synthetic steps up to the first pyrolysis	15
Figure 11. XRPD patterns of Co-N-C ^{AF} , Mn-N-C ^{AF} , Ni-N-C ^{AF} , Fe _{AD} -N-C ^{AF} , Fe-N-C-AW and Fe-N-C-Postpyr1	19
Figure 12. (a-b) High magnification brightfield STEM images of a Fe nanoparticle in Fe _{AD} -N-C ^{AF} , where the graphitic shell is clearly observed as well as the lattice of the Fe nanoparticle	20
Figure 13. (a) Low magnification AC-HAADF STEM image of Fe _{AD} -N-C ^{AF} , (b) Atomic resolution AC-HAADF STEM image of Fe _{AD} -N-C ^{AF} , bright spots indicate atomically dispersed Fe sites	20
Figure 14. SEM images of (a-b) Co-N-C ^{AF} , (c-d) Mn-N-C ^{AF} , (e-f) Ni-N-C ^{AF} and (g-h) Fe _{AD} -N-C ^{AF} at different magnifications showing the hierarchical porous structure of the surface ..	21
Figure 15. AC-HAADF/BF STEM images of the Fe _{AD} -N-C ^{AF} electrocatalyst, (a-b) Low magnification darkfield and corresponding brightfield images showing the hierarchical porous structure and presence of Fe nanoparticles, (c-d) High magnification darkfield images of Fe nanoparticles contained within a graphitic shell, catalyzed by the Fe nanoparticle during pyrolysis	22
Figure 16. AC-HAADF STEM image and corresponding EDS mapping of the Fe _{AD} -N-C ^{AF} electrocatalyst	22
Figure 17. Raman spectra of (a) Co-N-C ^{AF} , (b) Mn-N-C ^{AF} , Fe _{AD} -N-C ^{AF} (c) and (d) Ni-N-C ^{AF} showing different vibrational modes of carbon	23
Figure 18. (a) Adsorption isotherms and (b) corresponding pore size distributions of Fe _{AD} -N-C ^{AF} and Ni-N-C ^{AF} electrocatalysts	24
Figure 19. High-resolution N1s and C1s spectra respectively of (a-b) Co-N-C ^{AF} , (c-d) Mn-N-C ^{AF} , (e-f) Ni-N-C ^{AF} , (g-h) Fe _{AD} -N-C ^{AF} and (i-l) Fe-N-C-Postpyr1	25
Figure 20. High-resolution F1s spectrum of Fe _{AD} -N-C ^{AF}	26

Figure 21. Electrochemical performance on RRDE: ORR polarization curves at 1600 rpm of M-N-C electrocatalysts and Pt/C in (a) 0.1 M KOH, (b) 0.1 M HClO ₄ , (c) 0.5 M NaCl and (d) 2 M NaCl.....	28
Figure 22. E _{1/2} in different electrolytes of M-N-C and Pt/C electrocatalysts calculated from the corresponding polarization curves.....	29
Figure 23. Koutecky-Levich plots of Fe _{AD} -N-C ^{AF} -BM in 0.1 M HClO ₄ at various potentials and ORR polarization curves at different rotation speeds.....	30
Figure 24. H ₂ O ₂ produced by M-N-C electrocatalysts and Pt/C in 0.5 M NaCl and 2 M NaCl	31
Figure 25. (a) ORR polarization curves and (b) variation of E _{1/2} of the iron-based electrocatalyst at different synthetic steps in 0.1 M HClO ₄ at 1600 rpm with a loading of 600 μg cm ⁻²	32
Figure 26. (a) E _{1/2} with corresponding polarization curves and (b) %H ₂ O ₂ of Fe _{AD} -N-C ^{AF} -BM in 0.1 M HClO ₄ at 1600 rpm with electrocatalyst loading varying from 50 μg cm ⁻² to 900 μg cm ⁻²	34
Figure 27. Accelerated durability test on RRDE conducted on Fe _{AD} -N-C ^{AF} -BM with a loading of 700 μg cm ⁻² and Pt/C with a loading of 60 μg cm ⁻² in 0.1 M HClO ₄ at 1600 rpm. (a) ORR polarization curves and (b) E _{1/2} before and after potential cycling.....	35

Index for tables

Table 1. Total reaction pathways of ORR in alkaline and acid environments [5]	3
Table 2. Precursors and mass ratios for the synthesis of M-N-C electrocatalysts.....	14
Table 3. X-Ray photoelectron spectroscopy %at. concentration of Fe _{AD} -N-C ^{AF} , Mn-N-C ^{AF} , Co-N-C ^{AF} , Ni-N-C ^{AF} and Fe-N-C-Postpyr1	24
Table 4. X-Ray photoelectron spectroscopy high-resolution N 1s rel. %at. concentration for Fe _{AD} -N-C ^{AF} , Mn-N-C ^{AF} , Co-N-C ^{AF} , Ni-N-C ^{AF} and Fe-N-C-Postpyr1	26
Table 5. X-Ray photoelectron spectroscopy high-resolution C 1s rel. %at. concentration for Fe _{AD} -N-C ^{AF} , Mn-N-C ^{AF} , Co-N-C ^{AF} , Ni-N-C ^{AF} and Fe-N-C-Postpyr1	27
Table 6. ORR electrochemical performance of M-N-C electrocatalysts (600 μg cm ⁻²) and Pt/C (60 μg cm ⁻²) in 0.1 M KOH and 0.1 M HClO ₄ at 1600 rpm	29
Table 7. ORR electrochemical performance of M-N-C electrocatalysts (600 μg cm ⁻²) and Pt/C (60 μg cm ⁻²) in 0.5 M NaCl and 2 M NaCl at 1600 rpm	31
Table 8. Literature review of M-N-C electrocatalysts for ORR.....	33

Prefazione

La seguente tesi di ricerca è stata realizzata negli Stati Uniti presso la University of California Irvine (UCI) sotto la supervisione della Prof. Stefania Specchia, del Prof. Plamen Atanassov e del suo gruppo di ricerca. Il lavoro ha riguardato la sintesi e le successive caratterizzazioni chimico-fisica ed elettrochimica di elettrocatalizzatori a base di metalli non nobili per la reazione di riduzione dell'ossigeno. Si tratta della semireazione catodica di sistemi elettrochimici come le celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFCs) e le batterie metallo-aria (MABs), tecnologie fondamentali per una transizione verso vie di produzione di energia sostenibile.

In particolare, in questo studio sono stati sintetizzati per la prima volta 4 elettrocatalizzatori non nobili metallo-azoto-carbonio (M-N-C) attraverso un nuovo metodo di sintesi. Tale approccio risulta essere una modifica sostenibile del già consolidato metodo del supporto sacrificale, l'unico ad oggi implementato a livello industriale per la produzione di questi materiali.

Successivamente alla sintesi, l'attività di ricerca ha posto l'attenzione sulla caratterizzazione degli elettrocatalizzatori attraverso tecniche chimico-fisiche. È stato possibile partecipare a dei corsi specifici per divenire utilizzatore indipendente, dalla configurazione con preparazione dei campioni all'analisi dei dati, delle seguenti strumentazioni: Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS) con Kratos AXIS Supra, Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) con FEI Magellan 400 XHR SEM, Diffrazione ai Raggi X delle Polveri (XRPD) con Rigaku Powder X-Ray Diffractometer e Spettroscopia Raman con inVia, Renishaw Corp., UK system. In aggiunta, sono stati ottenuti dati da Microscopia Elettronica a Scansione e a Tramissione accoppiata a Spettroscopia a Raggi X a Dispersione di Energia (STEM/EDS) e analisi Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Infine, le prestazioni elettrocatalitiche dei materiali sono state valutate attraverso un sistema a tre elettrodi equipaggiato con elettrodo ad anello-disco rotante in diverse tipologie di elettrolita. Sono stati inoltre eseguiti uno studio circa l'effetto del carico di catalizzatore sulle prestazioni e una prova accelerata di durabilità.

I dati sperimentali ottenuti sono stati analizzati al fine di estrarre il valore di tipici descrittori relativi alla reazione di riduzione dell'ossigeno, da cui è stato possibile eseguire un confronto con materiali presentati in letteratura.

Per quanto riguardano i contenuti del lavoro, la tesi è stata suddivisa nei seguenti capitoli:

- Capitolo 1: Viene eseguita una introduzione generale sulla sostenibilità e sull'elettrocatalisi dell'ossigeno, presentando inoltre la configurazione sperimentale generalmente utilizzata per questo tipo di studio e descrivendo gli elettrocatalizzatori M-N-C;
- Capitolo 2: Vengono elencati i materiali utilizzati e vengono descritte nel dettaglio la procedura di sintesi e le metodologie sperimentali di analisi chimico-fisica ed elettrochimica dei materiali;
- Capitolo 3: Si riportano i risultati ottenuti con relativa discussione, mettendo inoltre a confronto le prestazioni degli elettrocatalizzatori sintetizzati con quelle di materiali riportati in letteratura.

Riassunto in italiano per tesi in inglese

I. Introduzione

Il cambiamento climatico è uno dei problemi cruciali del XXI secolo, con effetti devastanti su andamenti meteorologici, ecosistemi, società ed economie [1]. I gas serra sono tra i principali responsabili e, tra essi, l'anidride carbonica CO_2 dà il contributo maggiore. La concentrazione di CO_2 nell'atmosfera ha raggiunto un valore di 414 ppm nel 2020, come mostrato in **Fig. 1**, con un aumento pari al 50% rispetto al livello preindustriale di 280 ppm, che ha caratterizzato i precedenti 10000 anni dell'Olocene con oscillazioni trascurabili. Il Gruppo Intergovernativo sul Cambiamento Climatico (IPCC) afferma che le principali cause di incremento di concentrazione di CO_2 sono l'utilizzo di combustibili fossili e la deforestazione, portando a conseguenze come piogge acide e innalzamento del livello dei mari [2].

In questo contesto, una transizione verso sistemi di produzione di energia privi di emissioni risulta di vitale importanza e tecnologie come le celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFCs) e le batterie metallo-aria (MABs) possono guidare il cambiamento. Tuttavia, la semireazione catodica coinvolta, reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), presenta una cinetica lenta e lo stato dell'arte vede come elettrocatalizzatore il platino [3], costoso, dalla disponibilità limitata e dal prezzo altamente volatile [4], di cui se ne riporta l'andamento temporale relativo agli ultimi 15 anni in **Fig. 2**.

I.I. Meccanismo della reazione di riduzione dell'ossigeno

Il meccanismo della ORR mostra diverse reazioni elementari e può avvenire attraverso la via diretta a 4 elettroni con riduzione di ossigeno O_2 ad acqua H_2O (meccanismo $4e^-$) o attraverso la via a 2 elettroni con formazione di acqua ossigenata H_2O_2 (meccanismo $2e^-$). Questa può essere ulteriormente ridotta ad H_2O , portando al flusso di altri 2 elettroni (meccanismo $2 \times 2e^-$) [5]. La riduzione attraverso la via diretta è più efficiente e non coinvolge la formazione di H_2O_2 , composto reattivo e corrosivo che può avere un impatto negativo sulla durabilità dell'elettrocatalizzatore [6].

I.II. Termodinamica e cinetica della reazione di riduzione dell'ossigeno

Il potenziale di equilibrio della ORR è 1.229 V rispetto all'elettrodo a idrogeno reversibile (RHE). Quando il sistema elettrochimico è in equilibrio termodinamico, la corrente elettrica è nulla. Quando la ORR avviene e, di conseguenza, una corrente elettrica circola attraverso il circuito esterno, l'attuale potenziale di elettrodo è minore di quello di equilibrio a causa di fenomeni di perdita energetica chiamati collettivamente come polarizzazione. La differenza tra l'attuale potenziale di elettrodo e il valore di equilibrio prende il nome di sovratensione e, maggiore è la sovratensione, più la cinetica di reazione risulta veloce. Idealmente, al tendere a infinito della sovratensione la corrente corrispondente dovrebbe tendere a infinito secondo l'equazione di Butler-Volmer (**eq. 1**). Tuttavia, la reazione si basa su due fenomeni distinti: il trasferimento di carica e il trasferimento di materia. Quando la sovratensione è relativamente elevata e, dunque, la cinetica è estremamente veloce, l'ossigeno deve diffondere dalla fase fluida alla superficie elettrocatalitica e ciò avviene con una velocità finita di trasferimento di materia. Di conseguenza, la corrente elettrica non può aumentare oltre un certo valore chiamato corrente limite.

I.III. Sistema a tre elettrodi ed elettrodo ad anello-disco rotante

La cinetica della ORR viene studiata con tecniche voltammetriche attraverso un sistema a tre elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica, come mostrato in **Fig. 4**.

L'elettrodo di lavoro è un elettrodo ad anello-disco rotante (RRDE) con un disco su cui viene depositato l'elettrocatalizzatore di interesse. Questo può essere messo in rotazione da un'unità di controllo della velocità di rotazione e la rotazione richiama continuamente la specie elettroattiva, O_2 disciolto, dall'elettrolita alla superficie elettrocatalitica riducendo in questo modo le limitazioni al trasferimento di materia e consentendo misure in condizioni stazionarie.

Il controelettrodo ha lo scopo di garantire il flusso di elettroni attraverso il sistema elettrochimico mentre l'elettrodo di riferimento permette di misurare la differenza di potenziale all'interfaccia tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrolita, dove avviene la reazione elettrochimica.

Il potenziostato consente di controllare la differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, mantenendola al valore desiderato e registrando il valore di corrente corrispondente.

Usando un RRDE, all'esterno del disco e elettricamente separato da esso si trova un anello in platino che rappresenta un elettrodo aggiuntivo il cui potenziale può essere controllato in modo tale da monitorare la formazione di sottoprodotti o intermedi di reazione sul disco. Nel caso della ORR, se H_2O_2 viene prodotta e non viene ulteriormente ridotta sul disco, H_2O_2 viene spinta orizzontalmente dal disco verso l'anello a seguito della rotazione. Fissando il potenziale di anello a un valore tale per cui la cinetica di ossidazione di H_2O_2 è sufficientemente veloce, è possibile registrare la corrente di anello dovuta a questa reazione elettrochimica, rilevando dunque la formazione di H_2O_2 .

I.IV. Curva di polarizzazione e dati sperimentali

Per lo studio della cinetica della ORR è necessario ottenere una curva di polarizzazione con tecniche come la voltammetria a scansione lineare (LSV) oppure estrapolando il ramo catodico o anodico dalla voltammetria ciclica (CV). Il potenziale viene variato in direzione catodica o anodica nella finestra di potenziale di interesse per la reazione con una data velocità di scansione e viene registrato il corrispondente segnale di corrente, che in genere si normalizza rispetto alla superficie geometrica del disco, ottenendo la densità di corrente. L'elettrolita va saturato con la specie elettroattiva che nel caso della ORR è O_2 . Si riporta in **Fig. 6** un esempio di curva di polarizzazione.

Prima di estrarre dati cinetici dalla curva di polarizzazione è necessario eseguire due correzioni ai dati sperimentali: la compensazione iR e la sottrazione della corrente capacitiva.

Per quanto riguarda la compensazione iR , il potenziale applicato all'elettrodo di lavoro in realtà comprende anche il contributo di perdite ohmiche attraverso la soluzione elettrolitica. La reazione di interesse è guidata unicamente dalla differenza di potenziale all'interfaccia tra la superficie elettrocatalitica e l'elettrolita, per cui è necessario correlare quest'ultima al segnale di corrente misurato. È dunque necessario misurare la resistenza della soluzione elettrolitica R con spettroscopia di impedenza in corrente alternata (EIS) e correggere i valori di potenziale (eq. 2).

Per quanto riguarda la corrente capacitiva, si tratta di un contributo di corrente dovuto al doppio strato elettrico che si registra anche quando non vi è ossigeno disciolto in soluzione e dunque non sta avvenendo alcuna reazione elettrochimica. Questo contributo può essere valutato eseguendo una voltammetria a scansione lineare con elettrolita saturo di gas inerte come azoto

N_2 o argon Ar ed è necessario sottrarlo alla corrente della ORR registrata sotto saturazione con O_2 .

I.V. Elettrocatalizzatori M-N-C

Gli elettrocatalizzatori non preziosi metallo-azoto-carbonio (M-N-C) sono le alternative più promettenti al platino per ORR. Il carbonio ha lo scopo di condurre elettroni e fornire una struttura porosa ad elevata area superficiale, il metallo di transizione è il cuore del sito catalitico come singolo atomo e l'azoto, inserito come difetto nella struttura carboniosa, è in grado di coordinare l'atomo metallico secondo varie configurazioni possibili [7].

Da un punto di vista storico, lo sviluppo di questi materiali iniziò intorno al 1960 quando venne scoperto che la ftalocianina di cobalto è attiva per ORR [8]. Si tratta di un composto organico macrociclico con un singolo atomo di cobalto coordinato da 4 atomi di azoto. Dal momento che queste molecole sono instabili in ambiente acido, si dimostrò che con un trattamento termico ad alta temperatura (400-1000°C) è possibile migliorarne sia la stabilità che l'attività. In seguito si mostrò che siti elettrocatalitici atomicamente dispersi possono essere ottenuti tramite pirolisi da qualsiasi fonte di atomi di carbonio e azoto in presenza di sali di metalli di transizione [9].

I.V.I. Pluralità di siti attivi negli elettrocatalizzatori M-N-C

Questi elettrocatalizzatori mostrano una pluralità di siti elettrocatalitici possibili, a seconda di come gli atomi di azoto coordinano l'atomo di metallo di transizione. In genere si presentano come difetti nei piani grafiteici e la loro formula generale si indica come $M-N_x$, dove x rappresenta il numero di atomi di azoto che coordinano l'atomo metallico. Diversi tipi di coordinazione sono possibili per i siti attivi, come riportato in **Fig. 7**, e ciascuno di essi presenta una diversa energia di legame con il reagente e, di conseguenza, una diversa attività [10,11]. Il sito $M-N_4$ è considerato essere quello ottimale per ORR per via della sua energia di legame ottimale [12,13].

Si ritiene che anche i gruppi N-C privi di atomo metallico contribuiscano all'attività elettrocatalitica; in particolare, un contenuto crescente di azoto piridinico è benefico per ORR mentre l'azoto grafiteico può facilitare l'adsorbimento di molecole di ossigeno [12,14,15].

I.V.II. Metodi di sintesi degli elettrocatalizzatori M-N-C

Ci sono vari approcci per la sintesi di questi elettrocatalizzatori che condividono una serie di aspetti in comune, come la miscelazione dei precursori, la pirolisi e il lavaggio acido [16,17].

Composti con un elevato rapporto N:C come la nicarbazina o la melamina sono desiderabili al fine di incorporare un numero elevato di atomi di azoto nella struttura carboniosa, incrementando la densità di siti attivi.

La pirolisi è la chiave per ottenere siti elettrocatalitici atomicamente dispersi, dal momento che fornisce l'energia necessaria per la ricombinazione dei legami chimici. Si tratta di una decomposizione termochimica dei reagenti in condizioni anossiche dove temperature nell'intervallo 700-1100°C sono necessarie per decomporre la fonte di carbonio. Variabili come il tasso di incremento di temperatura, la temperatura finale e la composizione dell'atmosfera gassosa devono essere ottimizzate per regolare la struttura finale del materiale [18]; in particolare, alcuni precedenti lavori mostrano che un tasso di incremento di temperatura nell'intorno di $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ permetta di massimizzare il volume delle porosità mentre la

temperatura finale va selezionata accuratamente per evitare agglomerazione di particelle metalliche e eccessiva grafitizzazione [19]. La presenza di ammoniaca NH_3 nell'atmosfera di pirolisi comporta un aumento dell'attività poiché risulta in una superficie specifica maggiore rispetto al caso con soli gas inerti, anche se non influenza né la natura dei gruppi azotati né la densità dei siti attivi [20].

Il lavaggio acido è il passaggio successivo per la rimozione di composti contenenti metallo solubili in acido come nanoparticelle di metallo o ossido metallico le quali non sono fortemente legate alla struttura carboniosa. Dal momento che queste non contribuiscono all'attività catalitica, rappresentano una massa inerte che in genere viene rimossa con soluzioni acquose di acido cloridrico HCl o di acido solforico H_2SO_4 [21,22].

Infine, una seconda pirolisi è di vitale importanza in quanto migliora e stabilizza la morfologia della struttura porosa e la configurazione dell'azoto nel materiale, incrementando l'attività elettrocatalitica [23].

I.V.III. Metodo del supporto sacrificale

In questo lavoro ci si focalizza sul metodo del supporto sacrificale (SSM), sviluppato dal gruppo di Atanassov presso l'Università del Nuovo Messico [24], basato sulla miscelazione di particelle di silice porosa insieme ai precursori mediante mulino a biglie, evaporazione del solvente o impregnazione a umido prima della pirolisi [25–27].

Questo approccio consente di replicare negativamente la struttura porosa tridimensionale della silice durante il trattamento termico e ottenere un materiale con porosità controllata e siti atomicamente dispersi [28].

Un successivo trattamento con soluzione acquosa di acido fluoridrico HF viene eseguito per rimuovere lo stampo di silice mantenendo intatta allo stesso tempo la morfologia dell'elettrocatalizzatore [29]. I passaggi di sintesi necessari sono riassunti in **Fig. 8**.

Aumentare il quantitativo di sale di metallo di transizione non risulta in un numero maggiore di atomi metallici dispersi nel materiale dal momento che esiste un contenuto limite che può essere incorporato come singoli atomi, perciò anche le masse dei precursori sono altre variabili da ottimizzare [30].

Questo metodo è l'unico che è stato sviluppato a livello industriale dalla compagnia Pajarito Powder per la sintesi di elettrocatalizzatori non nobili, poiché consente di ottenere sia stabilità che attività adeguate [31]. Tuttavia, ci sono alcune problematiche da dover risolvere come le ingenti quantità di rifiuti liquidi acidi prodotte (soluzione acquosa di HF), che richiedono dei processi di trattamento a valle della sintesi e rappresentano un pericolo per l'essere umano e l'ambiente, gravando fortemente sulla sostenibilità dell'intero processo.

I.VI. Nuova intensificazione di processo esplorata in questo studio

Questo studio esplora per la prima volta una variazione sostenibile del metodo del supporto sacrificale, basata sull'aggiunta di polvere di Teflon alla massa totale dei precursori e della silice prima della pirolisi, senza necessità di un successivo lavaggio acido. L'uso di HF viene totalmente evitato, comportando dunque migliore sicurezza per gli operatori e maggior rispetto per l'ambiente.

L'idea viene da precedenti lavori per la sintesi di strutture porose in carbonio utilizzando stampi di silice nei campi dei supercapacitori e della cattura della CO_2 [32–34]. Questi studi mostrano

che l'uso del politetrafluoroetilene (PTFE) permette di ottenere un materiale con superficie specifica drasticamente più elevata e maggiore microporosità, portando inoltre a una completa rimozione della silice durante la pirolisi attraverso la decomposizione del Teflon in situ con meccanismo a catena e la conseguente formazione in situ di HF gassoso, che è in grado di reagire rapidamente con la silice producendo tetrafluoruro di silicio SiF_4 gassoso. In questo modo, anche le emissioni di HF vengono evitate [33].

Il rapporto di massa PTFE/silice e la durata della pirolisi sono variabili chiave per determinare la morfologia finale del materiale. In particolare riducendo il contenuto di Teflon mantenendo costante la massa di silice e aumentando il tempo di pirolisi, sia la superficie specifica che il volume delle porosità diminuiscono [33].

Questo approccio consente inoltre di ridurre notevolmente il tempo necessario per la sintesi, dal momento che la rimozione della silice avviene simultaneamente al trattamento termico, non è necessario eseguire un lavaggio acido e non sono dunque richiesti trattamenti per liquidi di scarto.

Conseguentemente, questo nuovo metodo di sintesi può essere definito sostenibile e classificato come "intensificazione di processo" (PI). Per definizione, infatti, PI osserva i principi di progettazione di un processo chimico sicuro che i. evita l'utilizzo di solventi o composti chimici aggiuntivi; ii. evita l'uso di pompe o serbatoi addizionali; iii. riduce i volumi in gioco e il numero di operazioni unitarie [35,36].

I.VII. Obiettivi

In questo lavoro sono stati sintetizzati 4 elettrocatalizzatori monometallici ($\text{Fe}_{\text{AD-N-C}^{\text{AF}}}$, $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$), basati ciascuno su un diverso metallo di transizione (Fe, Co, Mn, Ni), attraverso questo nuovo approccio basato sull'aggiunta di Teflon. L'abbreviazione "AF" ad apice indica l'assenza di uso di acido mentre l'abbreviazione "AD" a pedice sta per atomicamente disperso.

I materiali sono stati poi caratterizzati attraverso le seguenti tecniche chimico-fisiche: Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS), Spettroscopia Raman, Diffrazione di Raggi X da Polveri (XRPD), Microscopia Elettronica a Scansione e a Trasmissione accoppiata a Spettroscopia a Raggi X a Dispersione di Energia (STEM/EDS) e analisi Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La nicarbazina è stata selezionata come fonte di atomi di carbonio e azoto, mentre gli atomi metallici sono forniti da nitrati idrati.

Le prestazioni degli elettrocatalizzatori sono state testate su RRDE in elettroliti acido, basico e neutro e, in aggiunta, sono stati condotti uno studio sull'effetto del carico di catalizzatore in termini di massa per unità di superficie del disco e un test accelerato di durabilità, entrambi in ambiente acido con l'elettrocatalizzatore al ferro.

II. Materiali e metodi

II.I. Materiali

Nickel (II) nitrato esaidrato (purezza $\geq 98.5\%$), manganese (II) nitrato tetraidrato (purezza $\geq 97.0\%$), ferro (III) nitrato nonaidrato (purezza $\geq 98.0\%$), cobalto (II) nitrato esaidrato (purezza $\geq 98.0\%$), politetrafluoroetilene in polvere (diametro medio delle particelle $1 \mu\text{m}$), soluzione di resina perfluorinata Nafion 5 wt. % e nicarbazina sono stati acquistati da Sigma-Aldrich (USA). Silice LM-150 (superficie specifica $\sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) è stata acquistata da Cabot (USA). Silice Aerosil 90 (superficie specifica $\sim 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e silice Aerosil 200 (superficie specifica $\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sono stati acquistati da Evonik (USA). Le sfere di Stöber (diametro medio 320 nm) sono state sintetizzate attraverso il metodo di Stöber [37]. Idrossido di potassio (purezza $\geq 85.0\%$), cloruro di sodio (purezza $\geq 99.5\%$), isopropanolo (IPA, purezza $\geq 99.9\%$) e acido cloridrico (36.5 – 38.0 wt. %) sono stati acquistati da Fisher Chemical (USA). Acido perclorico 70% è stato acquistato da Merck Millipore (USA) e alcol etilico è stato acquistato da Gold Shield Distributors. Soluzione lucidante di ossido di alluminio ($5 \mu\text{m}$) è stata acquistata da Allied High Tech Products (USA). Azoto 6.0 è stato acquistato da Linde (USA), ossigeno 5.0 è stato acquistato da Praxair (USA) e ammoniaca (percentuale molare 9.9%, azoto in percentuale molare 90.1%) è stata acquistata da Airgas (USA). Acqua ultrapura deionizzata è stata ottenuta usando il sistema Millipore Milli-Q (conducibilità dell'acqua a $25^\circ\text{C} = 0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$).

II.II. Sintesi degli elettrocatalizzatori M-N-C

Nella sintesi di $\text{Fe}_{\text{AD-N-C}}^{\text{AF}}$, $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ quattro tipologie di particelle di silice (sfere di Stöber, Aerosil 90, Aerosil 200, LM-150 fumed silica) sono state utilizzate contemporaneamente per ciascun elettrocatalizzatore; l'uso simultaneo di molteplici varietà di silice con diverse superficie specifica e porosità consente di ottenere una distribuzione gerarchica delle dimensioni dei pori, benefica per la reazione di interesse. In particolare i principali siti attivi si trovano principalmente nei micropori, i mesopori facilitano l'accessibilità di gas o ioni ai siti elettrocatalitici mentre i macropori sono fondamentali per migliorare i fenomeni di trasferimento di materia di reagenti e prodotti [6]. Una rappresentazione schematica del metodo di sintesi è riportata in **Fig. 9**.

Nella sintesi dell'elettrocatalizzatore al ferro, 6.25 g di nicarbazina, 1.19 g di ferro (III) nitrato nonaidrato, 1.25 g di silice LM-150, 0.5 g di sfere di Stöber, 0.94 g di silice Aerosil 90 e 0.31 g di silice Aerosil 200 sono state disperse in acqua deionizzata, sonicate per 30 min e miscelate a 45°C con agitazione costante per circa 10 h (piastra calda di agitazione Cole-Parmer Stuart). Successivamente, al fine di essiccare completamente i precursori, è stato realizzato un passaggio in forno a 60°C e pressione ambiente. Dopo aver macinato i materiali con mortaio e pestello, è stato aggiunto un quantitativo di Teflon basato sulla percentuale in peso di silice (**eq. 3**). La miscela è stata poi suddivisa equamente in tre contenitori in agata per mulino a biglie (volume 100 ml ciascuno) con 32 biglie in agata (10 biglie con diametro 10.28 mm, 22 biglie con diametro 6.26 mm) in ciascun contenitore e soggetta a macinatura (mulino a biglie PQ-N04 Planetary) a 10 Hz per 1 h. È stato notato che la polvere di Teflon ha una tendenza ad aderire alle pareti dei contenitori, per cui ogni 15 min sono stati aperti e il materiale è stato miscelato manualmente. I reagenti sono stati poi caricati in fornace e soggetti a pirolisi con atmosfera inerte costituita di 100% N_2 in tubo di quarzo, riscaldando a partire da temperatura ambiente fino a 900°C con un tasso di incremento di temperatura pari a 5°C min^{-1} e mantenendo poi la temperatura di 900°C per 180 min. Un controllore Thermcraft è stato usato per regolare la temperatura mentre un controllore MKS ha consentito di fissare la portata di N_2 a 100 ml min^{-1} .

¹. La polvere ottenuta è stata soggetta di nuovo a macinazione con mulino a biglie alle stesse condizioni sopra descritte ed è stata denotata in questo studio come Fe-N-C-Postpyr1. In seguito, Fe-N-C-Postpyr1 è stato sottoposto a pirolisi per la seconda volta con atmosfera di NH₃ in percentuale molare 9.9% e N₂ in percentuale molare 90.1%, riscaldando da temperatura ambiente fino a 950°C con un tasso di incremento di temperatura di 10°C min⁻¹ e mantenendo poi a 950°C per 30 min, ottenendo l'elettrocatalizzatore denominato Fe_{AD}-N-C^{AF}. La stessa procedura è stata eseguita per sintetizzare anche gli altri materiali e le masse dei precursori sono riportate in **Tab 2**, in cui ogni riga è rappresentativa di un elettrocatalizzatore e i quantitativi sono normalizzati rispetto alla massa di nitrato idrato. I rapporti in massa dei reagenti sono stati selezionati in modo che gli elettrocatalizzatori sintetizzati abbiano lo stesso numero di atomi di metallo di transizione per unità di massa totale dei precursori, al fine di poter eseguire un confronto consistente delle prestazioni elettrocatalitiche.

Una frazione della massa totale di Fe_{AD}-N-C^{AF} è stata soggetta a lavaggio acido con soluzione acquosa di HCl a 80°C per 8h con agitazione costante e sottoposta poi a centrifugazione (Hermle Z366) attraverso 6 cicli di 5 min ciascuno a 9200 rpm e lavaggi intermedi con acqua deionizzata tra un ciclo e l'altro. La sospensione così ottenuta è stata poi filtrata sotto vuoto usando il filtro Büchner con membrana in Nylon (GVS Filter Technology, diametro del disco 47 mm, diametro dei pori 0.22 µm) e lavata con acqua deionizzata fino ad ottenere un pH neutro. Il campione è stato poi essiccato in forno a 55°C e pressione ambiente. La soluzione acida è stata preparata miscelando 4.35 ml di acido cloridrico (36.5 – 38.0 wt. %) con 95.65 ml di acqua deionizzata. La notazione usata in questo lavoro per l'elettrocatalizzatore soggetto a lavaggio acido è Fe-N-C-AW.

Un'altra frazione della polvere di Fe_{AD}-N-C^{AF} è stata soggetta a un terzo passaggio in mulino a biglie nelle stesse condizioni sopra descritte ed è stata denominata come Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM.

II.III. Caratterizzazione chimico-fisica

Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) è stata condotta con FEI Magellan 400 XHR SEM per di visualizzare la morfologia della superficie degli elettrocatalizzatori. La corrente (50 pA – 0.80 nA) e il voltaggio (18 kV – 20 kV) sono stati variati per ciascun elettrocatalizzatore al fine di mettere a fuoco e, a seconda dei casi, sono stati utilizzati sia il rilevatore TLD che il rilevatore ETD.

Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS) è stata condotta con lo spettrometro Kratos AXIS Supra equipaggiato con sorgente monocromatica Al K α (1486.6 eV) a una corrente anodica di 15 mA per determinare la composizione atomica e la struttura chimica della superficie. Sono stati ottenuti spettri nell'intervallo da 0 a 1400 eV, spettri ad alta risoluzione N_{1s} nell'intervallo da 390 a 415 eV, spettri ad alta risoluzione C_{1s} nell'intervallo da 270 a 300 eV e spettri ad alta risoluzione F_{1s} nell'intervallo da 675 eV a 695 eV. La calibrazione dello strumento è stata realizzata rispetto a un valore di energia di legame C_{1s} pari a 284.5 eV. Per quantificare la composizione elementare è stato utilizzato il software Casa XPS, selezionando una base lineare per gli spettri relativi a N_{1s}, C_{1s}, F_{1s} e la base di Shirley per gli intervalli relativi ai metalli di transizione. Per la deconvoluzione degli spettri XPS sono state utilizzate curve di tipologia Gaussiana/Lorentziana 70%/30%.

Diffrazione di Raggi X dalle Polveri (XRPD) è stata condotta con Rigaku Powder X-Ray Diffractometer con rame Cu (radiazione K 0.15418 nm) a 40 kV e 30 mA con un filtro K-beta in Nickel, impostando un passo di discretizzazione pari a 0.03° e facendo variare 2 θ nel range da 20° a 85°, al fine di comprendere la struttura cristallina dei materiali. L'identificazione delle fasi presenti è stata realizzata attraverso il software PDXL usando la banca dati ICDD.

Spettroscopia Raman è stata condotta con inVia, Renishaw Corp., UK system con radiazione laser (633 nm) per quantificare il grado di disordine del carbonio.

La morfologia e i siti elettrocatalitici atomicamente dispersi sono stati analizzati mediante *Microscopia Elettronica a Scansione e a Trasmissione* (STEM) con JOEL ARM-200F a un voltaggio di 200 kV.

La distribuzione degli elementi dell'elettrocatalizzatore è stata analizzata mediante *Spettroscopia a Raggi X a Dispersione di Energia* (EDS) con FEI Talos F200X a un voltaggio di 200 kV, equipaggiata con rilevatori superX 4 SSD EDX.

Fisisorbimento di N₂ è stato condotto con Micromeritics 3Flex Analyzer a una temperatura di 77 K. La superficie specifica e la distribuzione delle dimensioni dei pori sono state calcolate usando rispettivamente il metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET) e il metodo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

II.IV. Prove elettrochimiche

Le prove elettrochimiche sono state eseguite con un sistema a tre elettrodi (Pine Research Instrument), un potenziostato (BioLogic VSP-300), un RRDE (Pine Research Instrument, disco in carbonio vetroso con area geometrica 0.247 cm², anello in platino), un'unità di controllo della velocità di rotazione (Pine Research Instrument), un'asta in carbonio come controelettrodo, un elettrodo a idrogeno reversibile HydroFlex (RHE, Gaskatel) e una cella in Teflon (200 ml).

Prima di ogni prova, l'elettrodo di lavoro e l'anello sono stati puliti con etanolo, sonicando per 10 minuti. In aggiunta, una soluzione di ossido di alluminio (5 µm) è stata usata per pulire ulteriormente l'elettrodo di lavoro. La cella in Teflon è stata pulita prima di ogni prova sciacquando per 5 volte con acqua deionizzata e portando per 1 volta l'acqua deionizzata in ebollizione attraverso microonde.

Per la ORR, l'attività degli elettrocatalizzatori è stata investigata in soluzione 0.1 M KOH (pH=13), soluzione 0.1 M HClO₄ (pH=1), soluzione 0.5 M NaCl (pH=7) e soluzione 2 M NaCl (pH=7), dopo averle saturate insufflando O₂ o N₂. Per ciascun elettrocatalizzatore è stato preparato un inchiostro miscelando 3.94 mg di polvere con 255.2 µl di acqua deionizzata, 255.2 µl di IPA e 21.3 µl di soluzione di resina perfluorinata Nafion 5 wt. %. Platino su carbonio grafitizzato (Pt/C, 20 wt. %) è stato utilizzato come riferimento, preparando un inchiostro con 2.5 mg di Pt/C, 1619.4 µl di acqua deionizzata, 1619.4 µl di IPA, 135.0 µl di soluzione di resina perfluorinata Nafion 5 wt. %. Le sospensioni sono state poi sonicate per 30 min a temperatura ambiente. 20 µl di inchiostro sono stati poi depositati sul disco in carbonio vetroso e essiccati in condizioni ambiente, in modo tale da ottenere un carico di elettrocatalizzatore pari a 600 µg cm⁻² nel caso dei materiali non nobili e 60 µg cm⁻² per Pt/C. Al fine di rimuovere qualsiasi gas presente nelle soluzioni elettrolitiche, è stato fatto gorgogliare N₂ per 15 min prima di ogni prova. Spettroscopia di Impedenza in Corrente Alternata (EIS) è stata condotta, senza rotazione del disco, per valutare la resistenza ohmica della soluzione impostando il potenziale dell'elettrodo di lavoro a 0.45 V vs RHE, l'ampiezza del seno a 10 mV e variando la frequenza nell'intervallo 1.0 Hz – 1.0 MHz. La resistenza della soluzione può essere valutata estrapolando il valore reale di impedenza in corrispondenza dell'intercetta con l'asse reale ad alta frequenza ed è utile per la correzione iR in fase di analisi dei dati. Prima delle misure elettrochimiche vere e proprie, voltammetria ciclica (CV) nell'intervallo di potenziale tipico della ORR 0.05 – 1.23 V vs RHE con una velocità di variazione del potenziale pari a 500 mV s⁻¹ è stata condotta per 100 cicli al fine di attivare e pulire la superficie dell'elettrocatalizzatore; questa procedura è stata sufficiente per ottenere una risposta stabile e riproducibile. Successivamente, CV

aggiuntiva è stata realizzata sempre in condizioni di saturazione da N_2 con velocità di rotazione del disco pari a 1600 rpm e velocità di variazione del potenziale di 5 mV s^{-1} nella finestra di potenziale 0.1 – 1.05 V vs RHE per valutare la corrente capacitiva che è necessario poi sottrarre dalla corrente dovuta alla reazione elettrochimica. Per valutare le prestazioni elettrocatalitiche, l'elettrolita è stato poi saturato con O_2 facendolo gorgogliare per 15 min ed è stata condotta CV a una velocità di rotazione del disco pari a 1600 rpm e velocità di variazione del potenziale di 5 mV s^{-1} nella finestra di potenziale 0.1 – 1.05 V vs RHE, fissando il potenziale dell'anello a 1.1 V vs RHE per raccogliere la corrente dovuta all'ossidazione di H_2O_2 ; solamente la scansione in direzione anodica è stata utilizzata per estrarre dati cinetici e ciascuna prova è stata ripetuta per due volte.

Uno studio sull'effetto del carico di catalizzatore nell'intervallo $50 - 900 \mu\text{g cm}^{-2}$ è stato condotto con l'elettrocatalizzatore $Fe_{AD}\text{-N-C}^{AF}\text{-BM}$ in 0.1 M $HClO_4$ per ORR, preparando inchiostri a varie concentrazioni e eseguendo prove su RRDE alle stesse condizioni sopra descritte; ogni prova è stata ripetuta due volte.

Infine, una prova accelerata di durabilità è stata realizzata con l'elettrocatalizzatore $Fe_{AD}\text{-N-C}^{AF}\text{-BM}$ con un carico di $700 \mu\text{g cm}^{-2}$ in 0.1 M $HClO_4$ saturato con N_2 variando ciclicamente il potenziale nell'intervallo 0.60 – 1.00 V vs RHE a una velocità di variazione del potenziale di 50 mV s^{-1} . La corrispondente attività per ORR è stata valutata nello stesso elettrolita saturato con O_2 ottenendo curve di polarizzazione su RRDE nelle stesse condizioni sopra descritte prima e dopo 5000 cicli e 10000 cicli.

III. Risultati e discussione

III.I. Struttura e morfologia

La struttura cristallina dei materiali è stata analizzata attraverso XRPD e gli spettri sono mostrati in **Fig. 11**. Tutti gli elettrocatalizzatori mostrano picchi di diffrazione in corrispondenza di 26° e 44° che possono essere attribuiti al carbonio grafítico, rispettivamente ai piani (002) e (100). L'acutezza del picco a 26° decresce seguendo l'ordine $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}} > \text{Co-N-C}^{\text{AF}} > \text{Mn-N-C}^{\text{AF}} > \text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, sottolineando che nei diversi materiali vi è un numero diverso di strati di grafene impilati e, dunque, vi è un diverso grado di grafittizzazione. È ben noto che la presenza di atomi di metalli di transizione durante il trattamento termico può catalizzare la grafittizzazione del carbonio [38,39], come evidente in **Fig. 12 a-b** e il Ni dimostra maggiori proprietà catalitiche in tal senso. $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ mostra un picco più allargato centrato a 26° , a testimonianza di un maggior grado di disordine a lungo raggio e della presenza di difetti nella struttura grafítica.

La presenza di nanoparticelle è evidente per tutti i materiali, come conseguenza dell'agglomerazione durante il trattamento di pirolisi ad alta temperatura. In dettaglio, per il campione $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$ sono visibili picchi relativi al carburo di manganese (DB card number: 01-080-1701) a 44.2° , 51.4° e 75.8° rispettivamente dovuti ai piani di diffrazione (511), (600) e (660). $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ mostra dei picchi a 44.5° , 51.8° e 76.4° che possono essere attribuiti sia a nanoparticelle di nickel (DB card number: 00-004-0850) che a nanoparticelle di carburo di nickel (DB card number: 01-074-5561), dovuti rispettivamente ai piani (111), (200) e (220). È evidente dalla maggiore acutezza di questi picchi che il Ni ha una maggiore tendenza a formare agglomerati e non è omogeneamente disperso nella matrice carboniosa. $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ presenta delle riflessioni a 44.7° e a 50.8° , corrispondenti rispettivamente ai piani (111) e (200) di ferro (DB card number: 01-071-3739) o nitruro di ferro (DB card number: 01-075-2127). La loro intensità è relativamente minore dimostrando una dispersione più uniforme del ferro nella struttura tridimensionale del materiale. $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$ mostra un maggior numero di picchi che evidenziano qualitativamente diverse specie come agglomerati di cobalto, ossido di cobalto, nitruro di cobalto e carburo di cobalto.

Non ci sono segnali relativi alla presenza degli stampi di silice, la cui rimozione in situ assistita dal Teflon è stata dunque dimostrata con successo.

In aggiunta, al fine di valutare le trasformazioni avvenute tra la prima e la seconda pirolisi, XRPD è stata condotta anche per Fe-N-C-Postpyr1 . Analizzandone lo spettro, è evidente che la riflessione grafítica centrata all'incirca a 26° è meno acuta rispetto a quella dello stesso materiale soggetto a due trattamenti termici, sottolineando come un passaggio di pirolisi aggiuntivo comporta una maggior grafittizzazione a seguito di esposizione ad alta temperatura per tempi maggiori. Anche Fe-N-C-Postpyr1 mostra la presenza di aggregati di ferro e carburo di ferro con i corrispondenti picchi a 44.5° e 49° .

Lo spettro relativo a Fe-N-C-AW è sostanzialmente invariato rispetto a quello di $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ e, dunque, il lavaggio acido non ha portato alla dissoluzione delle nanoparticelle metalliche presenti nel materiale. Ciò porta alla conclusione che gli strati di carbonio grafítico ad esse adiacenti sono stati in grado di proteggerle dall'attacco acido inglobandole [40].

La struttura porosa di $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ è stata confermata attraverso Microscopia Elettronica a Scansione e a Trasmissione (AC-HAADF) in **Fig. 13 a**, mentre la presenza di siti catalitici di ferro atomicamente dispersi è dimostrata attraverso l'immagine AC-HAADF ad elevato ingrandimento in **Fig. 13 b**.

In aggiunta, tutti i materiali mostrano una struttura porosa aperta in superficie come mostrato attraverso analisi SEM in **Fig. 14**.

Tuttavia, in **Fig. 15 a-d** sono state individuate alcune nanoparticelle metalliche come atteso da analisi XRPD.

La mappatura elementale in **Fig. 16** condotta con Spettroscopia a Raggi X a Dispersione di Energia (EDS) conferma ulteriormente la dispersione omogenea degli atomi di ferro nella struttura carboniosa e un effettivo dopaggio della stessa con azoto.

Gli spettri Raman in **Fig. 17** sono utili per quantificare il grado di disordine del carbonio. La deconvoluzione si basa su precedenti lavori presenti in letteratura [41,42], con il picco della banda D1 a 1360 cm^{-1} associato alla presenza di difetti negli strati di grafene, il picco della banda D3 a circa 1500 cm^{-1} relativo a carbonio amorfo con il suo disordine a lungo raggio, il picco della banda D4 a circa 1230 cm^{-1} assegnato alla presenza simultanea di strutture $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ e, infine, il picco della banda G a 1580 cm^{-1} attribuito al carbonio grafítico sp^2 . Tutti i materiali mostrano sostanzialmente lo stesso spettro, con valori di rapporto di intensità I_D/I_G nell'intervallo da 1.05 a 1.09. Questo rapporto è calcolato in base ai valori massimi delle bande G e D ed è spesso riportato in letteratura per valutare le quantità relative di carbonio ordinato e disordinato. Tuttavia, questo valore può portare a conclusioni errate quando i picchi sono particolarmente allargati come in questo caso e, come conseguenza, utilizzare le aree sottese ad essi è preferibile. Sulla base di ciò tutti i campioni mostrano approssimativamente due terzi del carbonio come disordinato, dimostrando la presenza di un elevato numero di difetti e di gruppi contenenti azoto nella struttura grafítica come già osservato mediante EDS.

L'analisi BET è stata condotta per $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ e $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ e i risultati sono presentati in **Fig. 18**. Entrambi i materiali hanno sostanzialmente la stessa superficie specifica ($482.9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e $477.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, rispettivamente per i catalizzatori al Ni e al Fe) e la stessa distribuzione delle dimensioni dei pori, perciò si può concludere che la morfologia del materiale dipende solamente dalla scelta degli stampi di silice e non dal diverso metallo di transizione presente. La struttura porosa gerarchica con micropori e mesopori è evidente sia dalla distribuzione delle dimensioni dei pori, con un picco allargato centrato all'incirca a un diametro di 19 nm, che dall'isoterma di adsorbimento, con un adsorbimento non trascurabile in corrispondenza dei più piccoli valori di pressione relativa.

Gli spettri XPS sono stati utilizzati per analizzare la struttura chimica della superficie dei materiali. Spettri N_{1s} , C_{1s} and F_{1s} ad alta risoluzione in **Fig. 19** sono stati deconvolti sulla base di precedenti lavori [43–48]. Tutti i materiali dopo la seconda pirolisi presentano una composizione atomica simile come riportato in **Tab. 3** e $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ presenta il quantitativo maggiore di atomi di azoto. Il contenuto metallico è relativamente minore rispetto a elettrocatalizzatori M-N-C sintetizzati attraverso il metodo tradizionale del supporto sacrificale [49] e sono presenti tracce di silice e fluoro le quali possono essere attribuite rispettivamente agli stampi di silice e alla polvere di Teflon.

Per quanto riguardano i gruppi contenenti azoto, si osserva la presenza di N piridinico a 398.2 eV, coordinazione azoto-metallo a 399.4 eV, N pirrolico a 400.8 eV, N grafítico a 401.8 eV, legame N-H a 402.9 eV e specie NO_x rispettivamente a 404.2 eV, 405.6 eV e 407.2 eV. È evidente da **Tab. 4** che tutti i campioni mostrano un rapporto N piridinico/N pirrolico basso ma un contenuto relativamente elevato di azoto grafítico.

Lo spettro ad alta risoluzione C_{1s} mostra la presenza di carbonio grafítico a 284.5 eV, carbonio disordinato a 285.1 eV, legame C-N a 286.0 eV, C-O a 287.1 eV, C=O a 288.3 eV, COOH a 289.7 eV, C-F₃ a 291.3 eV e C-F₂ a 293 eV. In **Tab. 5** si può notare come il carbonio grafítico è predominante sulla superficie e ciò è benefico per la resistenza a corrosione, mentre la presenza di specie ossigenate dimostra nuovamente un effettivo dopaggio degli strati di grafene

con difetti [49]. Gruppi C-F₂ e C-F₃ possono essere attribuiti all'aggiunta di Teflon ai precursori prima della pirolisi.

Lo spettro ad alta risoluzione F1s ottenuto per Fe_{AD}-N-C^{AF} mostra non solo la presenza di fluoro organico a energie di legame maggiori di 686 eV ma anche la formazione di fluoruri metallici a 685 eV.

In **Tab.3** si può inoltre notare come la composizione elementare vari significativamente tra Fe-N-C-Postpyr1 e Fe_{AD}-N-C^{AF}, dove il primo mostra dei quantitativi maggiori di atomi di azoto e ossigeno che dopo la seconda pirolisi sono diminuiti a seguito di formazione di prodotti gassosi. In aggiunta, in Fe-N-C-Postpyr1 sono ancora presenti tracce di silice e fluoro che solo dopo il secondo trattamento termico sono state ridotte a valori trascurabili. Per quanto riguardano i gruppi azotati, Fe-N-C-Postpyr1 mostra un rapporto N piridinico/N pirrolico e un contenuto di ferro coordinato ad azoto significativamente maggiori e un quantitativo di azoto grafatico relativamente minore, mentre gli spettri ad alta risoluzione C1s dimostrano che una seconda pirolisi consente di incrementare la grafitizzazione a seguito di esposizione ad alta temperatura per tempi maggiori come già evidenziato mediante XRPD.

III.II. Studio delle prestazioni elettrocatalitiche su RRDE

L'attività degli elettrocatalizzatori per ORR è stata valutata attraverso esperimenti su RRDE estraendo dalle curve di polarizzazione anodica il valore di descrittori di attività: il potenziale di onset (E_{onset}) che corrisponde a una densità di corrente di 0.1 mA cm⁻², il potenziale di mezza onda ($E_{1/2}$) calcolato attraverso il metodo della derivata prima, il numero di elettroni trasferiti attraverso la reazione elettrochimica (n) e la resa in acqua ossigenata (%H₂O₂) valutate attraverso le **eq. 4 – 5** [50]. i_r e i_d sono rispettivamente i valori assoluti della corrente dell'anello e della corrente del disco, mentre N è l'efficienza di raccolta dell'anello che è stata valutata essere pari a 0.5 attraverso la semireazione reversibile ferrocianuro/ferricianuro che coinvolge un singolo elettrone.

Valori più elevati di E_{onset} e $E_{1/2}$ sono indicatori di migliori prestazioni elettrocatalitiche, dal momento che è necessaria una sovratensione minore per raggiungere un dato valore di densità di corrente. %H₂O₂ e n sono utili per comprendere il meccanismo di reazione e dipendono l'uno dall'altro. In particolare, un valore di n pari a 4 significa che il meccanismo di reazione è diretto a 4 elettroni e ciò corrisponde ad assenza di formazione di acqua ossigenata, il che è benefico per le prestazioni. Dal momento che dipendono dal potenziale applicato, in questo studio se ne riporta il valore medio calcolato nella finestra di potenziale da 0.25 V vs RHE a E_{onset} .

Fig. 21 mostra le curve di polarizzazione degli elettrocatalizzatori Fe_{AD}-N-C^{AF}, Mn-N-C^{AF}, Co-N-C^{AF} and Ni-N-C^{AF} rispettivamente in 0.1 M HClO₄, 0.1 M KOH, 0.5 M NaCl and 2 M NaCl con un carico elettrocatalitico pari a 600 µg cm⁻² a 1600 rpm, dove Pt/C è usato come riferimento con un carico di 60 µg cm⁻². Come previsto da precedenti lavori [51], Fe_{AD}-N-C^{AF} presenta le migliori prestazioni tra i materiali non nobili a causa della sua maggiore attività intrinseca e l'andamento generale delle proprietà elettrocatalitiche è Fe_{AD}-N-C^{AF} > Mn-N-C^{AF} > Co-N-C^{AF} > Ni-N-C^{AF} in ogni tipo di elettrolita, come dimostrato in **Fig. 22**. In dettaglio, in **Tab. 6** si notano per Fe_{AD}-N-C^{AF} valori di $E_{1/2}$ pari a 0.81 V in ambiente alcalino (0.82 V con Pt/C) e 0.70 V in soluzione acida, con un numero di elettroni trasferiti pari rispettivamente a 3.98 e 3.92. In elettrolita basico si osservano delle prestazioni migliori per gli elettrocatalizzatori non nobili e ciò è in linea con il fatto che la ORR è cineticamente favorita in questo tipo di mezzo a seguito di un meccanismo di trasferimento di carica facilitato [52].

Il numero di elettroni trasferiti è stato confermato anche attraverso analisi di Koutecky-Levich come evidente in **Fig. 23**. È stata condotta ottenendo curve di polarizzazione a differenti

velocità di rotazione nell'intervallo 400 – 2500 rpm con Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM in 0.1 M HClO₄ con un carico di 700 μg cm⁻². L'equazione di Koutecky-Levich usata è l'**eq.6** [53], dove j è la densità di corrente misurata, j_k è la densità di corrente cinetica, ω è la velocità di rotazione del disco, n è il numero di elettroni trasferiti, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ è la costante di Faraday, $D = 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ è il coefficiente di diffusione di O₂ in 0.1 M HClO₄, $C_b = 1.22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ è la concentrazione di O₂ nel liquido e $\nu = 1.13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ è la viscosità cinematica della soluzione elettrolitica [54].

In entrambe le soluzioni neutre si evidenziano prestazioni scarse come mostrato in **Tab. 7**, dal momento che la concentrazione molto bassa di protoni H⁺ e ioni idrossido OH⁻ è un fattore limitante. **Fig. 24** dimostra che quando la concentrazione di NaCl aumenta da 0.5 M a 2 M, il numero di elettroni trasferiti decresce significativamente e ciò può essere attribuito all'effetto di avvelenamento del catalizzatore da parte degli ioni di cloro, che vengono facilmente adsorbiti sulla superficie elettrocatalitica e agiscono da specie in grado di bloccare i siti attivi, risultando in una riduzione dell'area disponibile per ORR e, dunque, in una produzione di H₂O₂ maggiore [55].

L'attività di Fe_{AD}-N-C^{AF} è stata inoltre confrontata in elettrolita acido con Fe-N-C-Postpyr1, Fe-N-C-AW e AD-Fe-N-C^{AF}-BM per valutare l'influenza dei vari passaggi di sintesi. Risulta chiaro in **Fig. 25** che la seconda pirolisi comporta un notevole miglioramento delle prestazioni e ciò può essere ragionevolmente attribuito alla variazione delle configurazioni del carbonio e dell'azoto e a una minore densità dei siti attivi in Fe-N-C-Postpyr1 per l'elevato contenuto di silice e fluoro in superficie. Come atteso, il lavaggio acido non ha causato alcuna variazione di attività dal momento che non si è osservato alcun cambiamento di fase mentre un passaggio aggiuntivo in mulino a biglie ha portato a un aumento di 20 mV di E_{1/2}, a seguito di una maggior omogeneità della distribuzione delle dimensioni delle particelle.

Questi risultati dimostrano che il nuovo metodo basato sull'aggiunta di Teflon può essere una variazione efficace del metodo tradizionale del supporto sacrificale per sintetizzare materiali per la ORR, con attività confrontabile con elettrocatalizzatori non nobili presentati in letteratura come mostrato in **Tab. 8**.

III.II.I. Influenza del carico di elettrocatalizzatore sulle prestazioni

È stato condotto uno studio circa l'effetto del carico di elettrocatalizzatore nell'intervallo da 50 μg cm⁻² a 900 μg cm⁻² con Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM in ambiente acido. **Fig. 26 a-b** mostrano rispettivamente E_{1/2} e %H₂O₂ in funzione del carico di elettrocatalizzatore, sottolineando che le prestazioni raggiungono un plateau a 700 μg cm⁻² con un valore di E_{1/2} pari a 0.73 V. Aumentare il carico non comporta un corrispondente incremento proporzionale di attività dal momento che, quando lo spessore dello strato elettrocatalitico diventa relativamente elevato sul disco, l'ossigeno non è in grado di raggiungere facilmente tutti i siti elettrocatalitici del materiale a cause di limitazioni al trasferimento di materia. Nell'intervallo da 50 μg cm⁻² a 300 μg cm⁻², la %H₂O₂ presenta una forte riduzione e ciò rivela un meccanismo di reazione 2x2e⁻; in particolare, quando il carico aumenta, l'H₂O₂ che viene prodotta ha una maggiore probabilità di essere ulteriormente ridotta ad H₂O all'interno delle porosità dell'elettrocatalizzatore prima di raggiungere l'anello e non viene rilevato come corrente di anello.

III.II.III. Prova accelerata di durabilità

Una prova accelerata di durabilità è stata condotta con Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM in ambiente acido variando ciclicamente il potenziale nella tipica finestra di operazione di sistemi come le PEMFCs. È ben noto che, mentre l'attività degli elettrocatalizzatori non nobili ha compiuto

notevoli passi avanti, la stabilità di questi materiali in ambiente acido è lontana dai requisiti tecnici per una loro commercializzazione. Problemi come la rimozione di atomi metallici, l'allagamento dei micropori e la corrosione del carbonio causano una degradazione molto rapida delle prestazioni dopo poche ore di operazione [6]. **Fig. 27 a-b** dimostrano una eccellente stabilità su RRDE di Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM con una riduzione di $E_{1/2}$ pari a 1.4% (4.1% con Pt/C) e 2.1% (6.0% on Pt/C) rispetto al valore iniziale dopo rispettivamente 5000 e 10000 cicli, con variazione trascurabile del numero di elettroni trasferiti. Questo risultato conferma ulteriormente che questo nuovo metodo di sintesi può essere utilizzato con successo per sintetizzare elettrocatalizzatori non nobili con attività e stabilità promettenti, che possono essere attribuite alla presenza di una struttura porosa gerarchica dopata con siti elettrocatalitici e con un elevato grado di grafitizzazione superficiale, come verificato attraverso caratterizzazione chimico-fisica.

Conclusioni e prospettive future

In sintesi, in questo studio è stato presentato un nuovo processo sostenibile e innovativo per la sintesi di elettrocatalizzatori con siti atomicamente dispersi. In particolare, è stato dimostrato che il materiale al ferro presenta una attività per la ORR confrontabile con elettrocatalizzatori non nobili in letteratura ed eccellente stabilità in ambiente acido. Questo unico approccio di sintesi è tutto da essere esplorato anche per differenti processi elettrocatalitici come, ad esempio, la riduzione elettrochimica di anidride carbonica, con la possibilità di regolare la struttura tridimensionale e la porosità del materiale variando le condizioni termodinamiche di sintesi, il tipo di precursori e i corrispondenti rapporti in massa, gli stampi in silice e la morfologia della polvere di politetrafluoroetilene.

1. Introduction

Climate change is one of the crucial problems of the XXI century, with devastating effects on weather patterns, ecosystems, societies and economies [1]. Greenhouse gases are the main responsible and, among them, carbon dioxide CO₂ gives the major contribution. CO₂ concentration in the atmosphere reached a value of 414 ppm in 2020 as shown in **Fig. 1** with an increment of about 50% respect to the pre-industrial level of 280 ppm, which remained constant for the previous 10000 years of Holocene with negligible variations. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) states that the principal cause of the increasing CO₂ concentration is combustion of fossil fuels and deforestation, with sea level rise and acid rains as consequences [2].

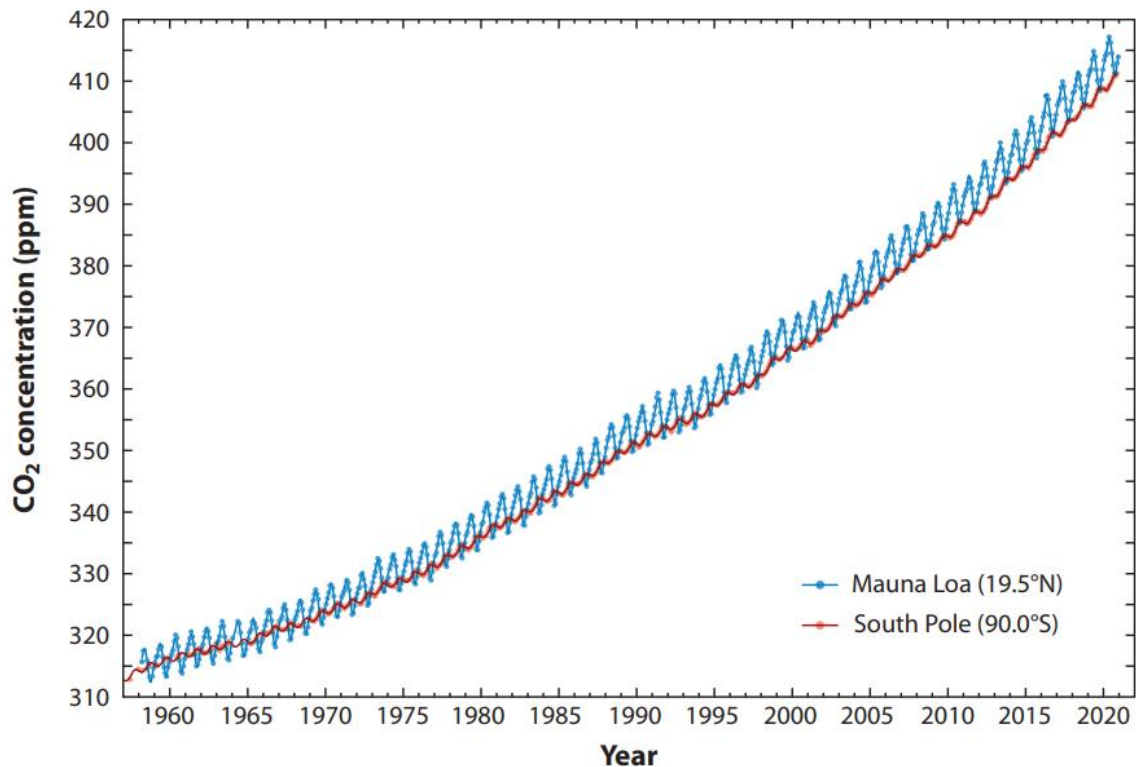


Figure 1. Temporal trend of CO₂ concentration measured at Mauna Loa, Hawaii (19.5°N) and at the South Pole (90.0°S) [56]

In this context, the transition towards an emission-free way of producing energy is of vital importance and systems such as polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and metal-air batteries (MABs) can lead change. However, the cathodic electrochemical reaction involved, the oxygen reduction reaction (ORR), is sluggish and the state-of-the-art electrocatalyst that is required, platinum [3], is expensive, scarce and characterized by price volatility [4], as presented in **Fig. 2**.

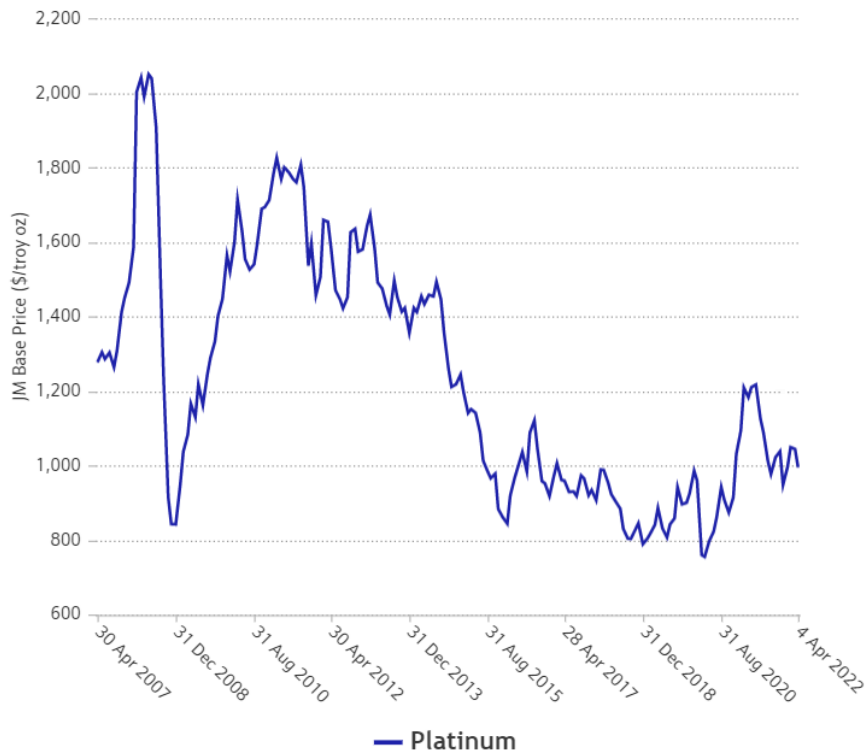


Figure 2. Temporal trend of the price of platinum in the last 15 years [4]

Another problem is the geolocation of platinum production, which is concentrated in few countries as evident in **Fig. 3** and mainly controlled by British companies.

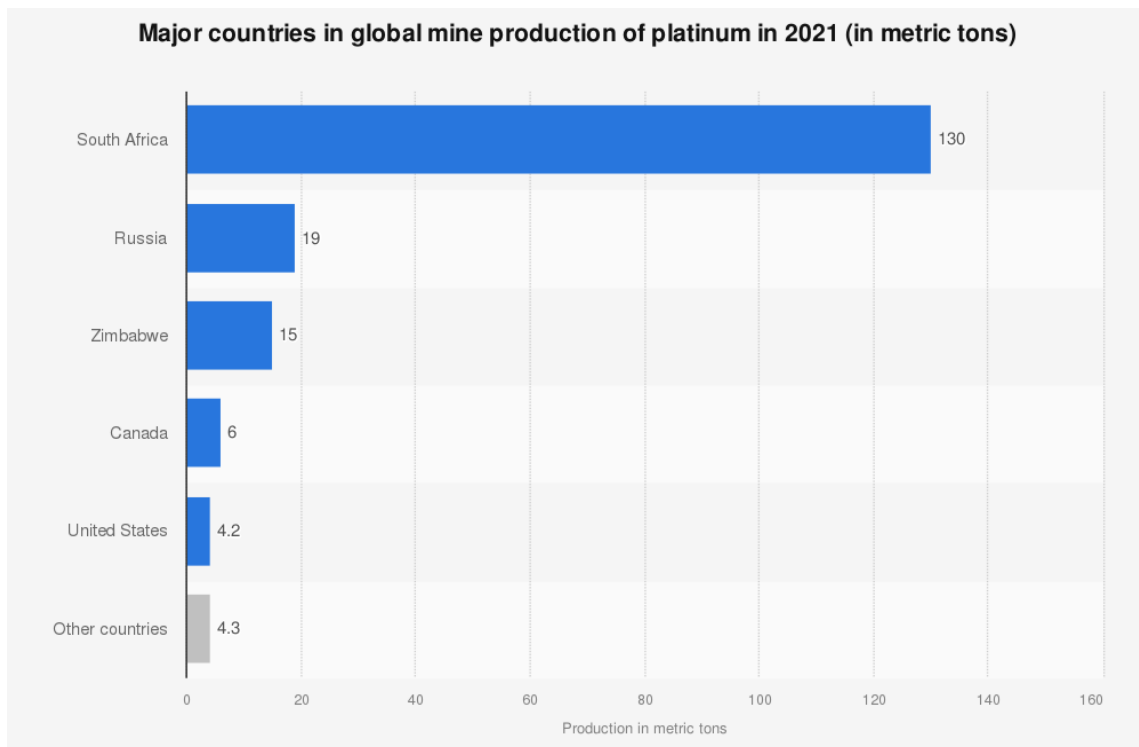


Figure 3. Main platinum producing countries in the world in 2021 [57]

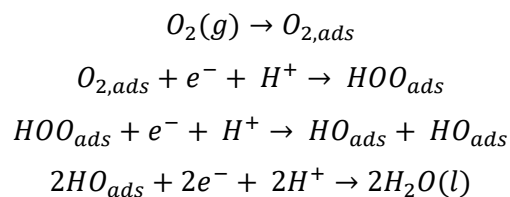
1.1. Oxygen reduction reaction mechanism

ORR mechanism in aqueous solutions involves several elementary steps and can occur through a direct four-electron pathway ($4e^-$ transfer) with reduction of O_2 to H_2O or through a two-electron pathway ($2e^-$ transfer) with formation of H_2O_2 . Hydrogen peroxide can be further reduced leading to the flow of two additional electrons ($2 \times 2e^-$ transfer) [5]. The direct total reduction is more efficient and does not involve the production of H_2O_2 , a reactive and corrosive compound that can have a negative impact on the electrocatalyst durability [6]. Both $4e^-$ and $2e^-$ total reaction pathways are slightly different depending on the pH since protons H^+ in acid electrolyte and hydroxyl ions OH^- in alkaline environment are involved, as summarized in **Tab. 1**.

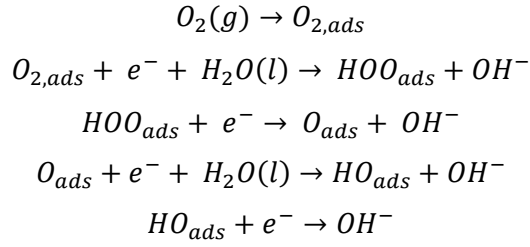
Table 1. Total reaction pathways of ORR in alkaline and acid environments [5]

Electrolyte	Total reactions
Acid aqueous solution	$4e^-$ pathway: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $2e^-$ pathway: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $2 \times 2e^-$ pathway: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
Alkaline aqueous solution	$4e^-$ pathway: $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $2e^-$ pathway: $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $2 \times 2e^-$ pathway: $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$

Each of the total reaction pathways presented above involves several elementary reactions. The $4e^-$ reaction mechanism in acid environment which is considered to be the most realistic and thermodynamically favored one is the following one [58]:



Where “ads” stands for adsorbed on the electrocatalytic surface. Instead, the proposed 4e⁻ reaction mechanism in alkaline electrolyte is the following one [59]:



1.2. Thermodynamics and kinetics of oxygen reduction reaction

An electrochemical system in a state of thermodynamic equilibrium sees no current flowing through the external circuit. Focusing on ORR, the thermodynamic electrode potential is 1.229 V respect to the reversible hydrogen electrode (RHE). However, when ORR occurs and the current flows, the system is not anymore under thermodynamic equilibrium and the actual electrode potential is lower respect to the thermodynamic value because of energy-loss phenomena which can be collectively called as polarization. The difference between the actual electrode potential and the thermodynamic electrode potential is called overpotential η and the greater is η , the more the system is far from the equilibrium conditions, the faster is the reaction kinetics and the higher is the current density. The current density is the current per unit geometrical surface area of the working electrode. There are different types of polarization:

- Activation polarization: this contribution is related to the rate-determining step of the electrochemical reaction and it can be observed at low values of current density. It represents an energetic barrier which must be overcome to let the reaction occur. The higher is the activity of an electrocatalyst, the lower is this term.
- Ohmic polarization: this contribution is related to the Ohmic drops due to the flux of ions through the electrolyte and electrons through the electrode materials.
- Concentration polarization: this contribution can be observed at high values of current density, at high overpotentials, when the reaction is controlled by mass transfer effects.

For a single-electron elementary electrochemical reaction, the Butler-Volmer equation describes the relationship between current density, which is the current per unit surface of the electrode, and overpotential. However, ORR involves several electrons and elementary steps. This is why the reaction kinetics can be modeled considering a pseudo-elementary step in which a number of electrons equal to n is transferred and the equation (**eq 1**) is as follows [5]:

$$i_c = i_{O_2}^{\circ} \left(e^{\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}} \right) \quad (1)$$

Where i_c is the current density due to ORR, $i_{O_2}^{\circ}$ is the exchange current density, α is the charge transfer coefficient, T is the temperature, n is the number of transferred electrons, F is the Faraday constant, R is the ideal gas constant and η is the overpotential.

Theoretically, the current density described by the Butler-Volmer equation tends to infinity when the overpotential tends to infinity. However, the electrochemical reaction is based on two different processes: charge transfer and mass transfer. When the overpotential is relatively large and the kinetics becomes extremely fast, the reaction rate is controlled by the mass transfer rate of the electroactive species which, in this case, is O_2 and the current density tends to a value called limiting current.

1.3. Three electrode system and rotating ring-disk electrode

The electrochemical performances of the electrocatalysts are firstly studied through voltametric techniques using a potentiostat and a three electrode system equipped with a rotating ring-disk electrode (RRDE). A three electrode system is constituted of a working electrode, a counter electrode and a reference electrode immersed in an electrolyte solution contained in a cell, as presented in **Fig. 4 a-b**.

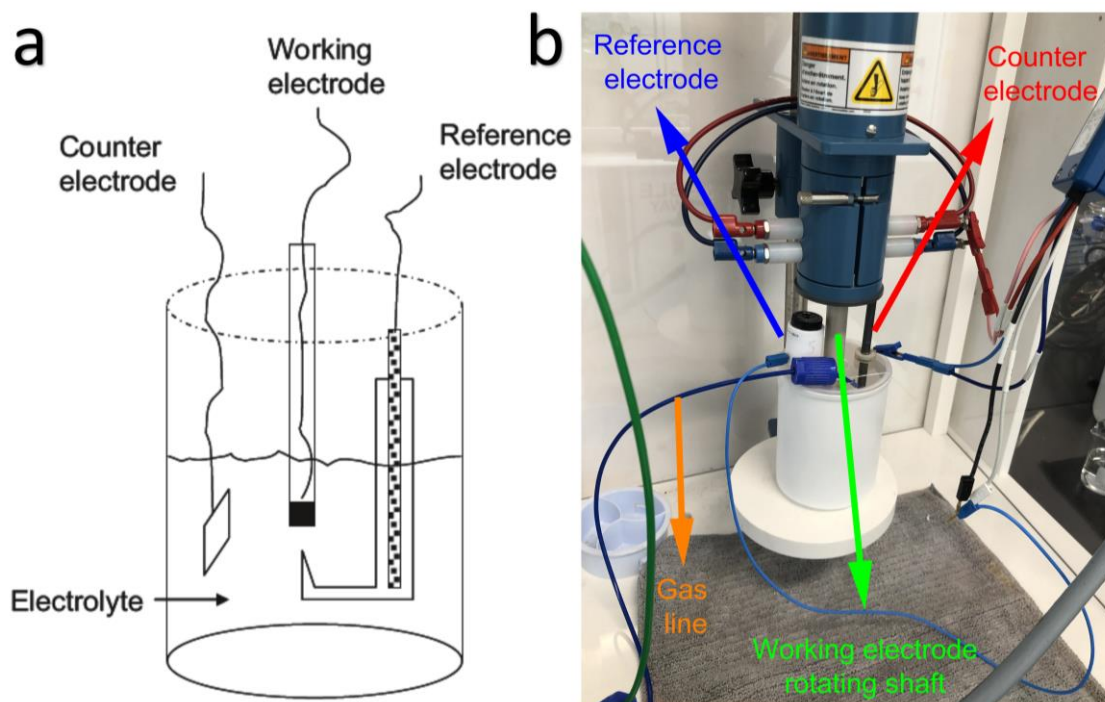


Figure 4. (a) Schematic representation of a three-electrode system [5], (b) three-electrode experimental setup used in this study

The working electrode is in this case a RRDE with a glassy carbon disk on which a thin film of electrocatalyst is deposited through an ink. The ink can be prepared by mixing the electrocatalyst powder with given amounts of water, alcohol and ionomer, which has the purpose of guaranteeing the adhesion to the glassy carbon surface. The disk is inserted inside a Teflon cylinder which is connected to a rotation rate control unit. The rotation of the working electrode around its axis constantly calls the electrolyte and the electroactive species towards the electrochemical surface as shown in **Fig. 5 a**, allowing to reach a stationary condition in which the thickness of the diffuse layer remains constant over time and, consequently, the same is for the current signal. When the solution is stagnant, instead, the dissolved oxygen has to diffuse through a diffuse layer whose thickness is increasing over time and, as a result, the mass transfer rate decreases over time together with the current density at a given overpotential, not allowing measurements in stationary conditions for long time. An image of a RDE with a glassy carbon disk is presented in **Fig. 5 b**.

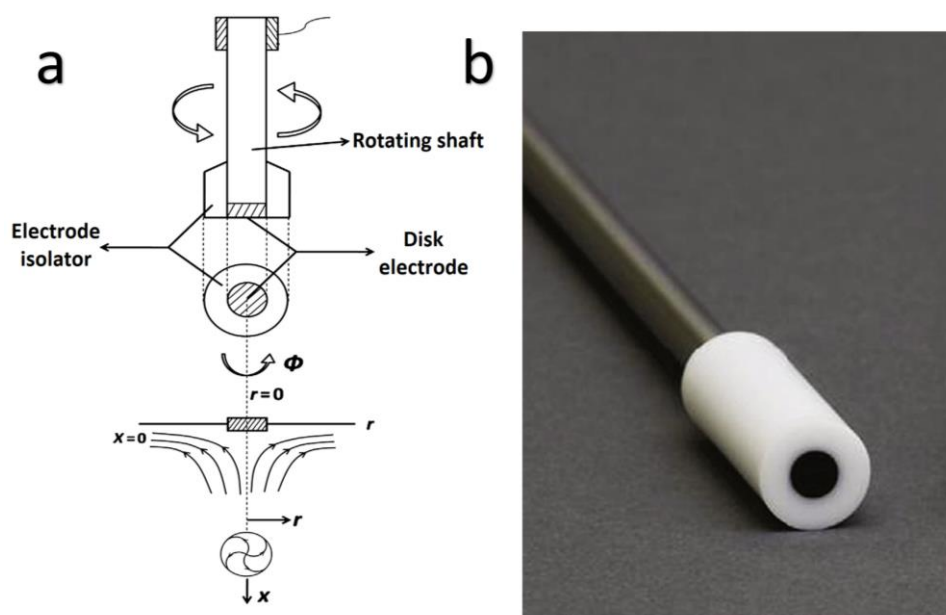


Figure 5. (a) Schematic representation of a rotating disk electrode with the electrolyte flow field near its surface, (b) image of a RDE with a glassy carbon disk [60]

The counter electrode has the purpose of ensuring the flux of electrons through the electrochemical system while the reference electrode allows to measure the potential difference at the interface between the working electrode and the electrolyte, where the electrochemical reaction occurs.

The potentiostat is an instrument used to control the potential difference between the working electrode and the reference electrode, maintaining it at the desired value and measuring the current.

When using a RRDE, externally to the disk and electrically separated from it, there is a platinum ring which is an additional electrode whose potential can be controlled in such a way that it is possible to monitor the formation of by-products or reaction intermediates on the disk. In particular, in the case of ORR it is possible to understand if the reaction mechanism is occurring through a $2e^-$ pathway or $4e^-$ pathway. If H_2O_2 is produced on the electrocatalyst on the disk and it is not further reduced, H_2O_2 is pushed horizontally from the disk to the ring by the rotation of the electrode. If the potential of the ring is fixed through the potentiostat in such a way that the kinetics of oxidation of H_2O_2 is fast enough, it is possible to collect the ring current due to this electrochemical reaction detecting the formation of H_2O_2 .

1.4. Polarization curve and experimental data

In order to study the kinetics of electrochemical semi-reactions and the electrocatalyst performances, it is necessary to obtain polarization curves through techniques such as linear sweep voltammetry (LSV) or by extrapolating the anodic or cathodic sweep from cyclic voltammetry (CV). This is realized by varying the potential in the anodic or cathodic direction with a given scan rate in the typical potential window of the reaction of interest and measuring the corresponding current, which then is generally normalized respect to the surface area of the disk obtaining the current density. It is important that the electrolyte is saturated with the electroactive species of interest, which is O_2 in the case of ORR. An example of ORR polarization curve is shown in **Fig. 6** where, because of polarization, 3 different regions can be observed:

- Kinetic region: at low current densities the reaction rate is controlled by charge transfer;
- Ohmic region: this is an intermediate region, where the reaction rate is influenced by both charge transfer and mass transfer;
- Mass transport region: at high overpotentials the current density reaches the limiting current value because of mass transport limitations.

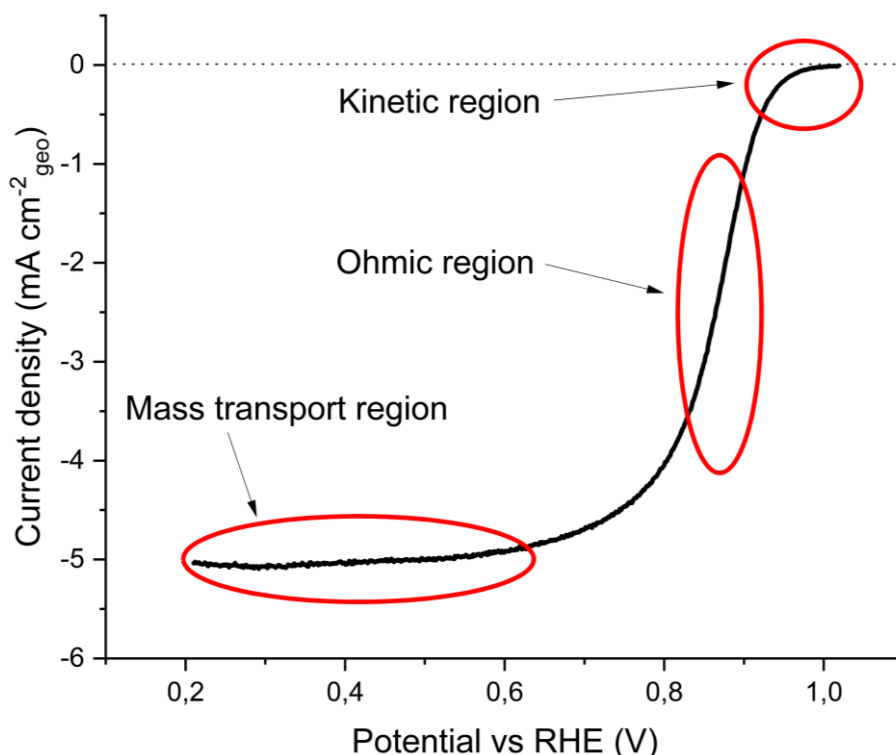


Figure 6. Example of ORR polarization curve in 0.1 M HClO₄ with Pt/C electrocatalyst

The measured cathodic current is negative by convention.

Before analyzing the experimental results of ORR, two corrections of the experimental data are necessary: iR compensation and background current subtraction. About iR compensation, the potential applied to the working electrode is the sum of the potential difference at the interface electrocatalyst/electrolyte together with the ohmic drops through the electrolyte. Since the focus is on the electrochemical reaction of interest, it is important to relate the experimental values of current density to the potential difference at the interface which is the real driving factor. It is possible to calculate the resistance R of the solution through Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in order to realize the iR correction with the following equation (eq 2).

$$E_{iR-Corrected} = E - i * R \quad (2)$$

Where $E_{iR-Corrected}$ is the corrected potential, E is the measured potential, i is the measured current and R is the ohmic resistance of the electrolyte. About the background current, even when there is no oxygen dissolved in the electrolyte and there is no electrochemical reaction, there is a current flowing through the electrochemical system which is due to the electrical double layer at the interface electrocatalyst/electrolyte. Since this current is not due to ORR, it is important to evaluate this contribution through LSV with the electrolyte saturated with nitrogen or argon and, then, to subtract it from the one due to ORR under O₂ saturation.

1.5. M-N-C electrocatalysts

Non-precious transition metal-nitrogen-carbon (M-N-C) electrocatalysts are the most promising alternative to platinum-based catalyst for ORR. Carbon has the purpose of conducting electrons and providing high surface area with a porous structure, the transition metal is the heart of the electrocatalytic site as a single atom and nitrogen is able to coordinate the transition metal atom linking it to the carbonaceous structure [7].

From an historical point of view, the development of those materials started around 1960 when it was discovered that cobalt phthalocyanine is active towards ORR [8]. It is a macrocyclic, organic compound with four nitrogen atoms coordinating a single cobalt atom. Since those molecules lack of durability in acid environment, it was found that heat treatment at high temperature (400-1000°C) can be an effective way to increase both their stability and activity. Later it was shown that atomically dispersed active sites can be obtained through pyrolysis from every source of carbon and nitrogen atoms in presence of transition metal salts [9].

1.5.1. Plurality of active sites

Those electrocatalysts show a plurality of possible active sites, depending on how the transition metal is coordinated by nitrogen atoms. Generally they are located as defects on graphitic planes and their general formula is $M-N_x$, where x represents the number of nitrogen atoms coordinating the metal atom. Several types of coordination are possible and each of them show a different binding energy to the reactant with consequent different activity [10,11]. $M-N_4$ site is believed to be the main electrocatalytic site for ORR showing an optimal binding energy [12,13]. A schematic representation of different possible active sites is presented In **Fig. 7**.

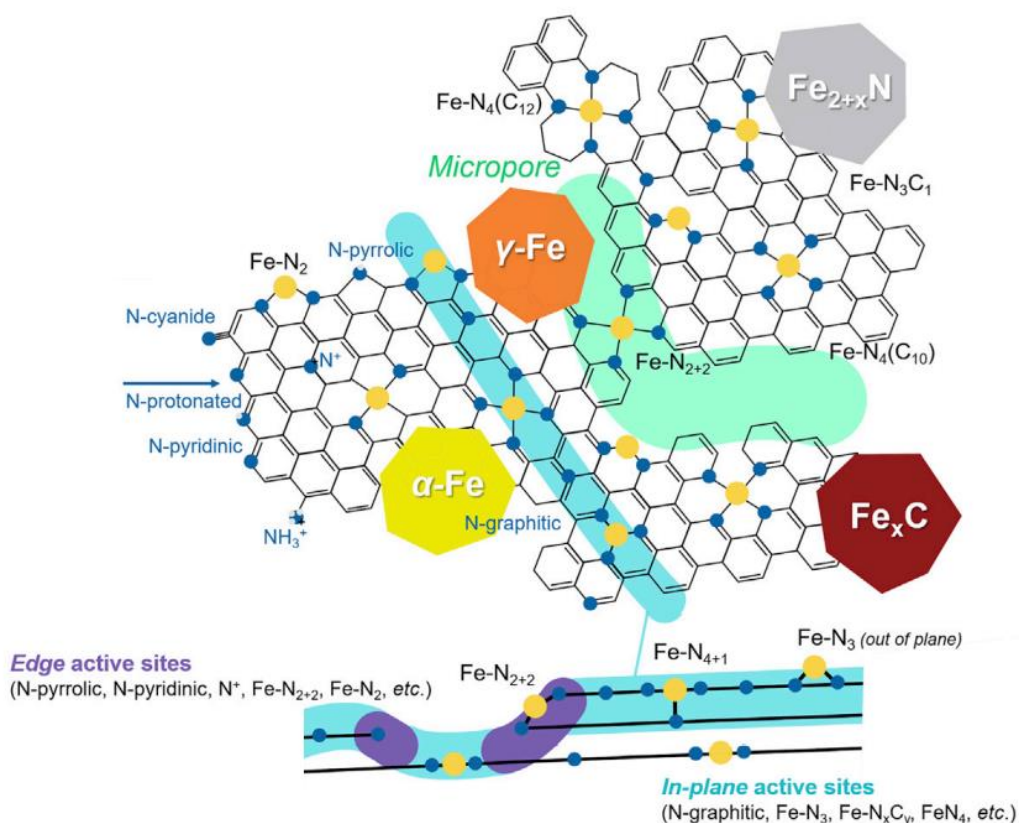


Figure 7. Plurality of possible active sites of M-N-C electrocatalysts [11]

Metal-free N-C moieties that are present in those materials are also believed to contribute to the electrocatalytic activity; in particular an increasing content of pyridinic nitrogen is beneficial for ORR and graphitic nitrogen can facilitate the adsorption of oxygen molecules [12,14,15].

1.5.2. Synthesis of M-N-C electrocatalysts

There are different approaches for the synthesis of those electrocatalysts that share some aspects in common, such as mixing of precursors, pyrolysis and acid washing [16,17].

Compounds with high N:C atomic ratio such as nicarbazin and melamine are desirable in order to incorporate the highest possible number of nitrogen atoms in the carbon structure increasing the density of active sites.

Pyrolysis is the key to obtain the final structure of the electrocatalyst with atomically dispersed active sites, since it provides the energy to recombine the chemical bonds. It is a thermochemical decomposition of reactants in anoxic conditions where temperatures in the range 700-1100°C are necessary to decompose the carbon source. Variables such as the ramp rate, final temperature and gas composition can be optimized to finely tune the final structure of the material [18]; in particular, some previous works show how a ramp rate of about 10°C min⁻¹ allows to maximize the pore volume while the final temperature must be selected accurately in order to avoid agglomeration of metal particles and excessive graphitization [19]. The presence of ammonia in the pyrolysis atmosphere leads to an increased activity since it results in a greater specific surface area respect to the use of inert gases, although it does not influence the nature of nitrogen moieties and the entity of nitrogen doping [20].

Acid washing is the successive step for the removal of acid soluble metal containing compounds such as metal/metal oxide nanoparticles that are not strongly bonded to the carbon structure. Since they do not contribute to the electrocatalytic activity, they represent an inert mass that is generally removed through HCl or H₂SO₄ acid solutions [21,22].

Finally a second pyrolysis step is important since it can improve the morphology of the porous structure and the configuration of nitrogen, boosting the catalytic activity [23].

1.5.4. Sacrificial support method

In this work the focus is on the sacrificial support method (SSM), developed by Atanassov's group at University of New Mexico [24], based on the mixing of silica particles together with the precursors through ball milling, solvent evaporation or wet impregnation before pyrolysis [25–27]. This approach allows to negatively replicate the tridimensional porous structure of silica and to obtain an electrocatalyst with controlled porosity and atomically dispersed active sites [28]. Finally, a treatment with HF aqueous solution (5-25 wt. %) or alkaline KOH aqueous solution is necessary for the removal of the silica template maintaining at the same time the morphology of the electrocatalyst [29]. The synthetic steps are summarized in **Fig. 8**.

Increasing the amount of metal salt does not allow to atomically disperse all the transition metal atoms since there is a limit amount that can be incorporated as single atom, that is why the masses of precursors are other variables to be optimized [30].

This method is the only one that has been developed in the industrial world by Pajarito Powder company for the synthesis of non-noble metal catalysts, since it allows to achieve both stability and activity [31]. However there are some problems to be solved such as the huge amount of liquid acid waste that is produced (HF aqueous solution), that requires downstream processes

for its treatment and represents a danger for human beings and environment placing question marks on the sustainability of the whole process.

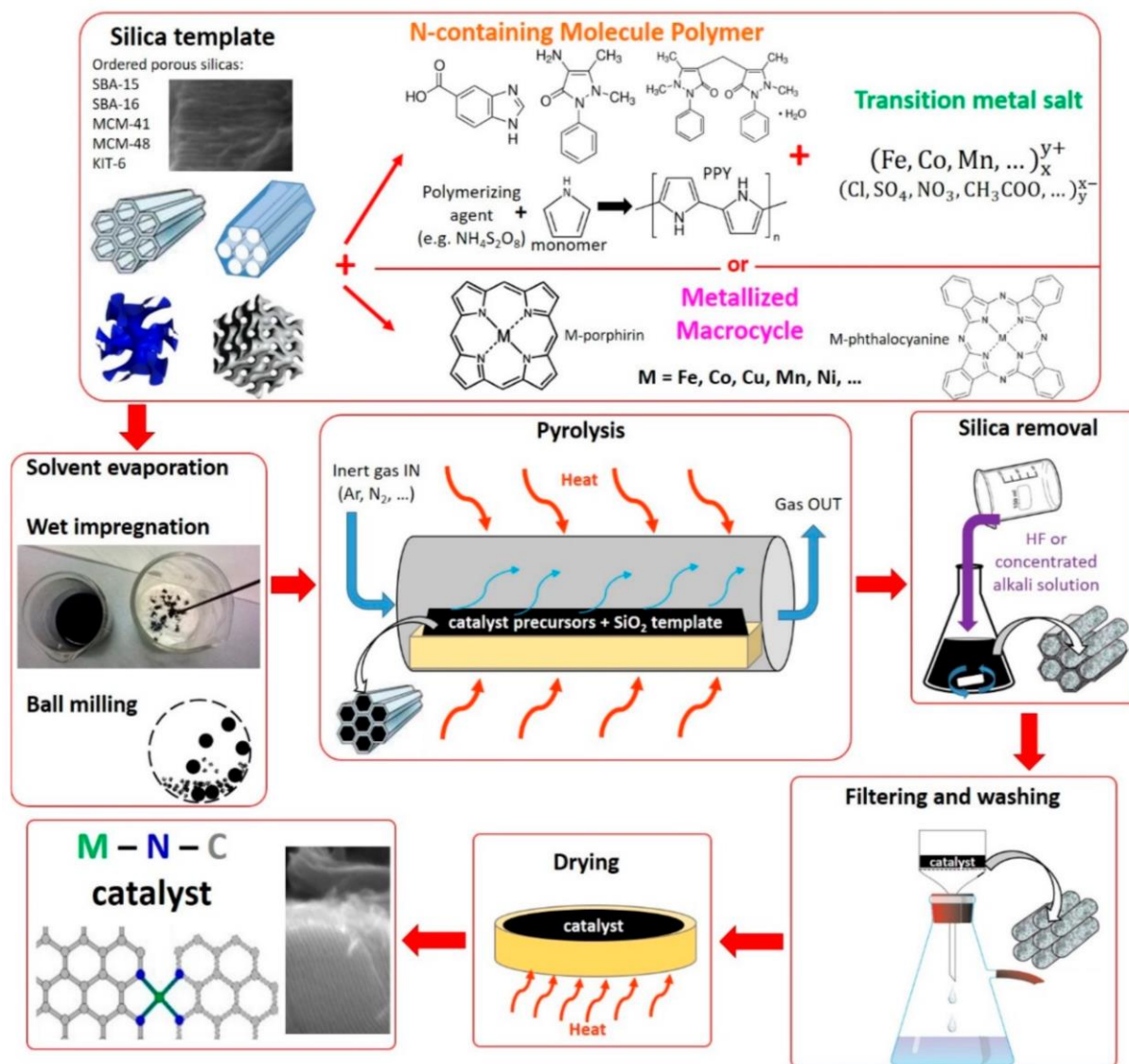


Figure 8. Schematic representation of the sacrificial support method for the synthesis of M-N-C electrocatalysts [16]

1.6. Novel process intensification explored in this study

This study explores for the first time a sustainable and environmentally friendly variation of the traditional sacrificial support method, based on the addition of Teflon powder to the mass of precursors before pyrolysis without further acid washing. In such a way, the use of HF is totally avoided, with increased safety for the operators and more respect for the environment.

The idea comes from previous works in the fields of supercapacitors and carbon capture for the synthesis of carbonaceous porous structures based on the use of silica templates [32–34]. The use of polytetrafluoroethylene allowed to achieve carbon materials with strongly enhanced surface area and higher microporosity, leading to a complete removal of silica during heat treatment through in situ decomposition of Teflon with chain mechanism and consequent in situ formation of minimal amount of gaseous HF, that is able to rapidly react with silicon producing gaseous silicon tetrafluoride (SiF₄). In such a way, emissions of harmful HF are

completely avoided [33]. The PTFE/silicon mass ratio and pyrolysis time are key variables to determine the final morphology of the material. In particular, reducing the amount of Teflon at constant mass of silica and increasing pyrolysis time the surface area and pore volume are decreased [33]. This approach allows to drastically reduce the synthesis time since no further steps of acid washing are necessary and to avoid simultaneously the treatment of huge amounts of liquid waste.

Thus, this new synthesis approach can be defined green and sustainable, and can be classified under the umbrella of “process intensification” (PI). By definition, in fact, PI observes the conceptual design principles for a safe chemical process according to an inherent safety process (safety-by-design) which i. avoids the use of extra chemicals or solvents; ii. avoids extra pumps or vessels; iii. reduces holdups and number of unit of operations; iv. refers to a inherent continuous process control [35,36].

1.7. Objectives

A set of four mono-metallic electrocatalysts ($\text{Fe}_{\text{AD-N-C}^{\text{AF}}}$, $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$), each of them based on a different transition metal (Fe, Co, Mn, Ni), were synthesized through modified sacrificial support method with the addition of Teflon to the mass of precursors before pyrolysis. “AF” stands for acid-free while “AD” stands for atomically dispersed.

The materials were then characterized by physical-chemical methods: Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman Spectroscopy, X-Ray Powder Diffraction (XRPD), Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Brunauer-Emmett-Teller Analysis (BET).

Nicarbazin was selected as the source of carbon and nitrogen atoms, hydrated nitrate salts were used to simultaneously provide additional nitrogen and transition metal atoms.

The performances of the electrocatalysts were evaluated through RRDE in 4 different electrolytes: 0.1 M HClO_4 , 0.1 M KOH, 0.5 M NaCl and 2 M NaCl. Additionally, a study on the electrocatalyst loading effect on the activity and an accelerated durability test were conducted through RRDE in acid medium with the iron-based material.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Nickel(II) nitrate hexahydrate (purity $\geq 98.5\%$), manganese(II) nitrate tetrahydrate (purity $\geq 97.0\%$), iron(III) nitrate nonahydrate (purity $\geq 98.0\%$), cobalt(II) nitrate hexahydrate (purity $\geq 98.0\%$), polytetrafluoroethylene powder (1 μm particle size), Nafion perfluorinated resin solution 5 wt. % and nicarbazin were purchased from Sigma-Aldrich (USA). LM-150 fumed silica (surface area $\sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) was purchased from Cabot (USA). Aerosil OX 50 (surface area $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Aerosil 90 (surface area $\sim 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and Aerosil 200 (surface area $\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) were purchased from Evonik (USA). Stöber's spheres (320 nm average diameter) were synthesized by Stöber's method [37]. Potassium hydroxide (purity $\geq 85.0\%$), sodium chloride (purity $\geq 99.5\%$), isopropanol (IPA, purity $\geq 99.9\%$) and hydrochloric acid (36.5 to 38 wt. %) were purchased from Fisher Chemical (USA). Perchloric acid 70% was purchased from Merck Millipore (USA) and ethyl alcohol was purchased from Gold Shield Distributors. Aluminum oxide polishing solution (5 μm) was purchased from Allied High Tech Products (USA). Nitrogen 6.0 was purchased from Linde (USA), oxygen 5.0 was purchased from Praxair (USA) and ammonia (9.9 mole %, nitrogen: balance) was purchased from Airgas (USA). Deionized ultrapure water (DIW) was obtained using a Millipore Milli-Q system (product water conductivity at 25 $^\circ\text{C}$ = 0.056 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

2.2. Electrocatalyst synthesis

In the synthesis of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ four different types of silica particles (Stober spheres, Aerosil 90, Aerosil 200, LM-150 fumed silica) were used simultaneously for each electrocatalyst; the contemporaneous use of multiple varieties of silica with different surface area and porosity allows to obtain a hierarchical pore size distribution that is beneficial for the electrochemical reactions. In particular the most active sites sit mainly in micropores, mesopores facilitate the accessibility of gas or ions to the active sites and macropores enhance mass transport of reactants and products [6]. A schematic representation of the synthesis procedure is shown in **Fig. 9**.

In the synthesis of the iron-based electrocatalyst, 6.25 g of nicarbazin, 1.19 g of iron nitrate nonahydrate, 1.25 g of LM-150 fumed silica, 0.5 g of Stöber's spheres, 0.94 g of Aerosil 90 and 0.31 g of Aerosil 200 were dispersed in deionized water, sonicated for 30 min and mixed at 45 $^\circ\text{C}$ under constant stirring overnight (Cole-Parmer Stuart Stirring Hot Plate). To completely dry the precursors, a successive step in the oven at 60 $^\circ\text{C}$ and ambient pressure was realized. After grinding with mortar and pestle, a calculated amount of Teflon particles based on the wt. % of silica according to the following equation (**eq. 3**) was added to the powder.

$$m_t(\text{mg}) = \frac{(\text{mass of powder obtained after drying (mg)}) * \frac{\text{wt. \% SiO}_2}{100}}{\frac{0.09 \text{ mg silica}}{\text{mg Teflon}}} \quad (3)$$

The mixture was then split equally in three agate ball mill jars (volume 100 ml each) with 32 agate balls (10 balls with 10.28 mm diameter, 22 balls with 6.26 mm diameter) in each jar and subject to ball-milling (PQ-N04 Planetary Ball Mill) at 10 Hz for 1 hr. Since it was evident that Teflon powder tends to stick to the walls, every 15 min the jars were opened and the powder was mixed manually.

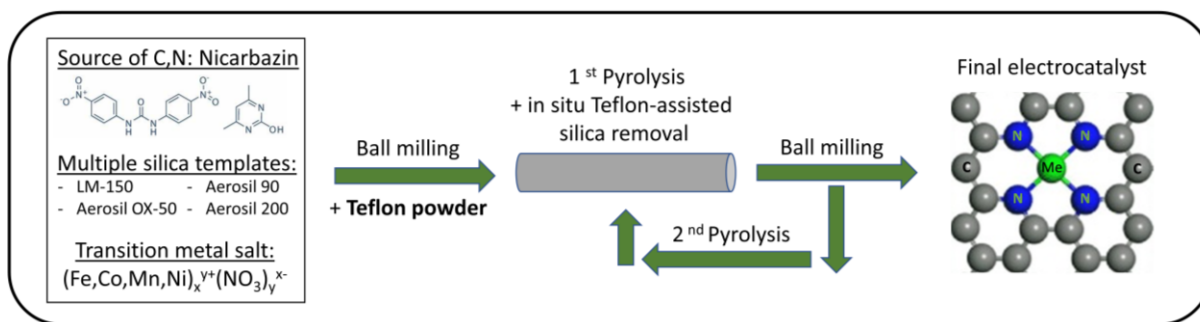


Figure 9. Schematic representation of the novel synthesis procedure of M-N-C electrocatalysts

The reactants were loaded into a weigh boat and subject to pyrolysis under 100 % N₂ atmosphere in a quartz tube, heating from room temperature to 900°C with a ramp rate of 5 °C min⁻¹ and a 180 min hold at 900°C. A Thermcraft controller was used to regulate the temperature while MKS mass flow controller allowed to adjust the flow rate of nitrogen to 100 ml min⁻¹. The obtained powder was subject to ball-milling again at the same conditions described above and it is denoted as Fe-N-C-Postpyr1 in this study. Then, Fe-N-C-Postpyr1 was pyrolyzed for the second time under 10 mole % NH₃ and 90 mole % N₂ atmosphere with a ramp rate of 10°C min⁻¹ and 30 min hold at 950°C to obtain Fe_{AD}-N-C^{AF}.

A similar procedure was used to synthesize all the other materials and the mass proportions of the precursors are summarized in **Tab. 2**, where each row is representative of an electrocatalyst and the amounts are normalized with respect to 1 g of hydrated nitrate salt. The mass ratios were selected so that each electrocatalyst shows the same amount of transition metal atoms per unit total mass of precursors, in order to be able to have a consistent comparison of performances.

Table 2. Precursors and mass ratios for the synthesis of M-N-C electrocatalysts

SAMPLE	Me SOURCE	C,N SOURCE	SILICA TEMPLATE			
			LM-150 (SA ~ 150m ² /g)	Stöber spheres	Aerosil 90 (SA ~ 90 m ² /g)	Aerosil 200 (SA ~ 200 m ² /g)
Fe_{AD}-N-C^{AF}	1 g Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Nicarbazine C ₁₉ H ₁₈ N ₆ O ₆	1.05 g	0.42 g	0.78 g	0.26 g
Ni-N-C^{AF}	1 g Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	7.26 g	1.45 g	0.58 g	1.09 g	0.36 g
Co-N-C^{AF}	1 g Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	7.26 g	1.45 g	0.58 g	1.09 g	0.36 g
Mn-N-C^{AF}	1 g Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	8.45 g	1.69 g	0.68 g	1.27 g	0.42 g

In order to visualize the synthesis procedure, some images related to the synthetic steps up to the first pyrolysis are presented in **Fig. 10**.

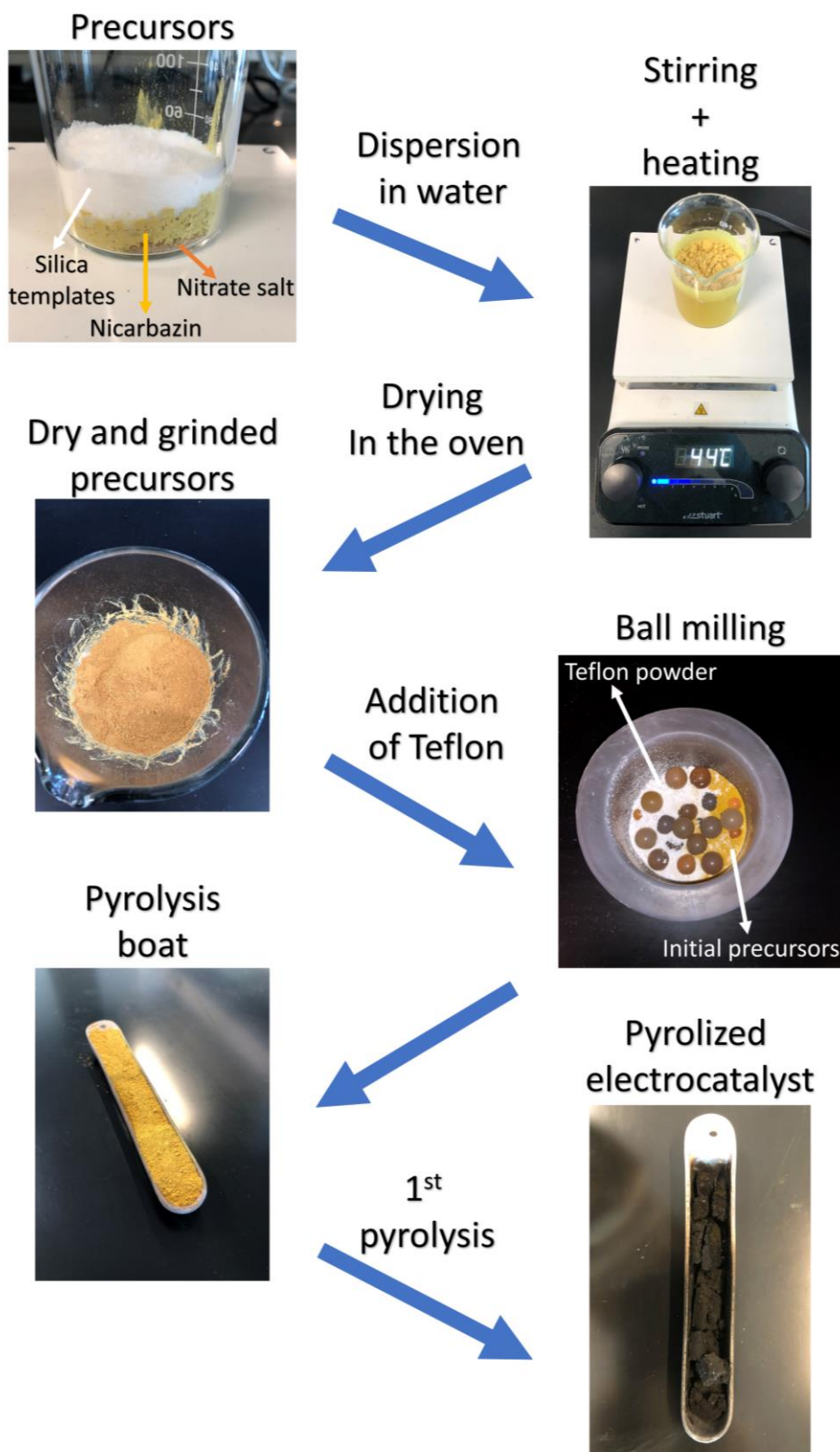


Figure 10. Images related to some of the synthetic steps up to the first pyrolysis

A fraction of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ total mass was also washed with hydrochloric acid aqueous solution at 80°C for 8 hr under constant stirring and centrifuged (Hermle Z366 centrifuge) through 6 cycles of 5 min each at 9200 rpm with intermediate deionized water rinsing between each cycle. The suspension was finally filtered under vacuum using a Buchner flask with a Nylon

membrane (GVS Filter Technology, disk diam. 47 mm NY 0.22 μm) and washed with deionized water until the pH was neutral. The sample was then dried in the oven at ambient pressure and 55°C overnight. The acid solution was prepared by mixing 4.35 ml of hydrochloric acid (36.5 to 38 wt. %) with 95.65 ml of deionized water. The notation used in this study for the acid-washed electrocatalyst is Fe-N-C-AW.

Another fraction of Fe_{AD}-N-C^{AF} powder was subject to a third ball-milling step at the same conditions described above and it is denoted as Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM.

2.3. Physical-chemical characterization

Scanning Electron Microscopy (SEM) was conducted using a FEI Magellan 400 XHR SEM to visualize the surface morphology of the electrocatalysts. Current (50 pA – 0.80 nA) and voltage (18 kV - 20 kV) were adjusted for each catalyst in order to focus and both TLD and ETD detectors were used depending on the case.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) on a Kratos AXIS Supra spectrometer with a monochromatic Al K α source (1486.6 eV) at 15 mA anode current allowed to determine the atomic composition and chemical structure of the surface. Survey spectra were obtained in the range 0 to 1400 eV, detailed N_{1s} spectra in the range 390 to 415 eV, C_{1s} spectra in the range 270 to 300 eV and F_{1s} spectra in the range 675 to 695 eV. The calibration was performed respect to a value of the C_{1s} binding energy equal to 284.5 eV. To quantify the elemental composition Casa XPS is the software that was used, selecting a linear background for N_{1s}, C_{1s}, F_{1s} regions and a Shirley background for transition metal regions. Peak fitting was realized using a 70%/30% Gaussian/Lorentzian line shape.

X-ray Powder Diffraction (XRPD) analysis was realized using a Rigaku Powder X-ray diffractometer with Cu (K radiation 0.15418 nm) run at 40 kV and 30 mA with a Nickel K-beta filter, a step size of 0.03° and 2 θ varying from 20° to 85°, in order to understand the crystalline structure of the materials. Phase identification was conducted through the software PDXL and ICDD database.

Raman spectra were obtained through inVia, Renishaw Corp., UK system with a 633 nm laser to quantify the degree of disorder of carbon.

The morphology and single atom sites of the electrocatalyst were analyzed by aberration-corrected *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM) using a JOEL ARM-200F at an accelerating voltage of 200 kV.

The elemental distribution of the electrocatalyst was analyzed by *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS) using a FEI Talos F200X at an accelerating voltage of 200 kV, equipped with superX 4 SSD EDX detectors.

N₂ Physisorption was realized on a Micromeritics 3Flex Analyzer at a temperature of 77K. The surface area and the distribution of the pore dimensions were calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method, respectively.

2.4. Electrochemical measurements

The electrochemical tests were conducted with a three electrode system (Pine research instrument), a potentiostat (BioLogic VSP-300), a RRDE (Pine research instrument, glassy carbon disk 0.247 cm² geometric area, Pt ring), a rotation rate control unit (Pine research

instrument), carbon rod as counter electrode, HydroFlex hydrogen reference electrode (Gaskatel) and a Teflon cell (200 ml).

Before any test, the working electrode and the ring were cleaned by wiping with ethanol and sonicating in ethanol for 10 min. Aluminum oxide (5 μm) solution was also used to polish the working electrode. The Teflon cell was cleaned by rinsing 5 times with deionized water at ambient temperature and by filling 1 time with deionized water bringing it to the boil through microwaves.

For ORR, the activity of the electrocatalysts was investigated in 0.1 M KOH (pH=13), 0.1 M HClO₄ (pH=1), 0.5 M NaCl (pH=7) and 2 M NaCl (pH=7) aqueous solutions saturated by bubbling O₂ or N₂. For each electrocatalyst the ink was prepared by mixing 3.94 mg of powder with 255.2 μl of DIW, 255.2 μl of IPA and 21.3 μl of Nafion perfluorinated resin solution 5 wt. %. Platinum on graphitized carbon (Pt/C, 20 wt. %) is used as a benchmark; the ink is based on 2.5 mg of Pt/C powder, 1619.4 μl of DIW, 1619.4 μl of IPA and 135.0 μl of Nafion perfluorinated resin solution 5 wt. %. The suspensions were then sonicated for 30 min at ambient temperature. 20 μl of ink were deposited onto the glassy carbon disk and dried at ambient conditions in such a way that electrocatalyst loadings of 600 $\mu\text{g cm}^{-2}$ for PGM-free electrocatalysts and 60 $\mu\text{g cm}^{-2}$ for Pt/C were obtained. The electrolytic solution was bubbled with N₂ for 15 min before any test in order to purge any other gas. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed without rotation of the disk to evaluate the ohmic resistance of the solution, by setting the potential of the working electrode at 0.45 V vs RHE, the sinus amplitude at 10 mV and by varying the frequency in the range 1.0 Hz - 1.0 MHz. The solution resistance can be evaluated by extrapolating the real axis value at the high frequency intercept and it is useful for iR compensation. Prior to kinetic measurements, cyclic voltammetry (CV) in the potential range 0.05 – 1.23 V vs RHE with a scan rate of 500 mV s⁻¹ was conducted for 100 cycles in order to activate and clean the surface of the electrocatalyst; this procedure was sufficient to obtain a stable response. Another CV under N₂ is collected at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in the potential window 0.1 – 1.05 V vs RHE to evaluate the capacitive current that was then removed from the current due to the electrocatalytic reaction. The electrolyte was saturated with O₂ for 15 min and a final CV at 1600 rpm was collected at a scan rate of 5 mV s⁻¹ between 0.1 – 1.05 V vs RHE, fixing the potential of the ring at 1.1 V vs RHE to collect the current due to H₂O₂ oxidation; the anodic sweep was used to extract kinetic data. Each test was repeated twice.

An electrocatalyst loading study in the range 50 $\mu\text{g cm}^{-2}$ - 900 $\mu\text{g cm}^{-2}$ was conducted using Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM catalyst in 0.1 M HClO₄ electrolyte for ORR, by preparing inks at different concentrations and by executing RRDE tests at the same conditions described above; each test was repeated twice.

Accelerated durability testing was conducted on Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM electrocatalyst with a loading of 700 $\mu\text{g cm}^{-2}$ in N₂ saturated 0.1 M HClO₄ by cycling the potential between 0.60 and 1.00 V at 50 mV s⁻¹; the activity for ORR was evaluated through RRDE polarization curves at 1600 rpm in O₂ saturated electrolyte before and after 5,000 and 10,000 cycles.

3. Results and discussion

3.1. Structure and morphology

The crystalline structure of the materials was analyzed through XRPD and the patterns are shown in Fig. 11.

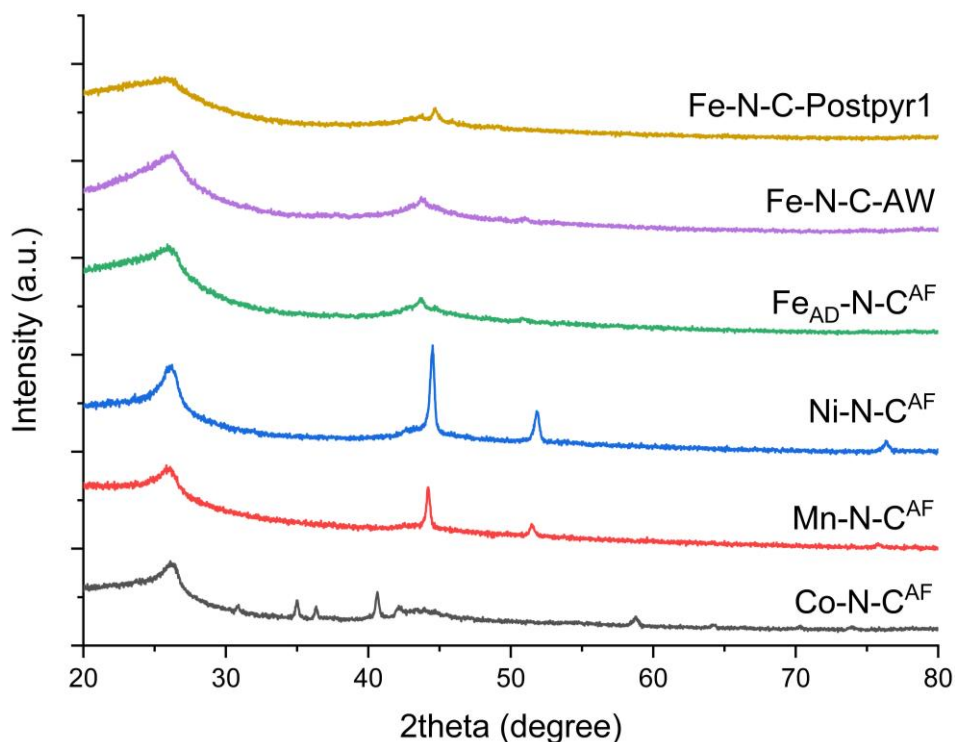


Figure 11. XRPD patterns of Co-N-C^{AF}, Mn-N-C^{AF}, Ni-N-C^{AF}, Fe_{AD}-N-C^{AF}, Fe-N-C-AW and Fe-N-C-Postpyr1

All the electrocatalysts show diffraction peaks at about 26° and 44° that can be both ascribed to graphitic carbon, respectively related to the (002) and (100) planes. The sharpness of the peak at 26° is decreasing following the order Ni-N-C^{AF} > Co-N-C^{AF} > Mn-N-C^{AF} > Fe_{AD}-N-C^{AF}, underlining that a different number of graphene layers is stacked in the carbonaceous structure among the different materials. It is known that the presence of transition metals can catalyze graphitization of carbon during heat treatment [38,39] as evident in Fig. 12 a-b and Ni demonstrate higher catalytic property in this sense. Fe_{AD}-N-C^{AF} shows a broader peak at 26°, highlighting the presence of increased long-range disorder and lattice defects in the graphitic structure.

The presence of nanoparticles is evident for all the materials, as a consequence of agglomeration during the high-temperature pyrolysis. In detail, manganese carbide peaks (DB card number: 01-080-1701) at 44.2°, 51.4° and 75.8° respectively due to the (511), (600) and (660) diffraction planes are visible for the Mn-N-C^{AF} powder. Ni-N-C^{AF} sample shows narrow diffraction peaks at 44.5°, 51.8° and 76.4° which can be ascribed respectively to the (111), (200) and (220) planes of nickel (DB card number: 00-004-0850) and nickel carbide (DB card number: 01-074-5561) particles. It is evident from the sharpness of the reflections that Ni has a higher tendency to form bigger clusters and it is not homogeneously dispersed in the carbonaceous matrix.

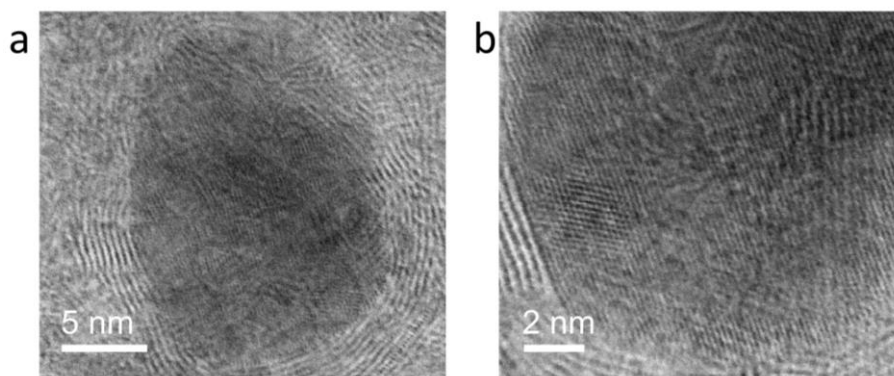


Figure 12. (a-b) High magnification brightfield STEM images of a Fe nanoparticle in $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, where the graphitic shell is clearly observed as well as the lattice of the Fe nanoparticle

$\text{AD-Fe-N-C}^{\text{AF}}$ peaks at 44.7° and 50.8° correspond to the (111) and (200) planes respectively of both iron (DB card number: 01-071-3739) and iron nitride (DB card number: 01-075-2127) clusters. However, the intensity associated to them is relatively lower demonstrating a more uniform dispersion of Fe in the tridimensional structure of the material. $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$ pattern presents a variety of different peaks which qualitatively put under evidence different species such as cobalt carbide, cobalt nitride, cobalt oxide and cobalt particles.

No signals related to silicon dioxide are present, demonstrating a successful removal of the silica templates.

In order to elucidate the transformations between the first and the second pyrolysis steps, XRPD analysis was conducted also for Fe-N-C-Postpyr1 . Analyzing the XRPD spectrum of Fe-N-C-Postpyr1 and comparing it with that of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ after the first and the second pyrolysis respectively, it is evident that the graphitic reflection at about 26° is less sharp after a single heat treatment highlighting that an additional pyrolysis step leads to enhanced graphitization. Iron/iron carbide clusters are visible at about 44.5° and 49° .

The XRPD pattern of Fe-N-C-AW still shows the presence of metallic nanoparticles after acid washing already observed for $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, leading to the conclusion that graphitic carbon layers were able to protect those clusters from the dissolution in acid by encasing them [40]. The porous structure of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ is confirmed by the low magnification aberration corrected high angle annular dark field (AC-HAADF) image in **Fig. 13 a**, while the high magnification AC-HAADF image shown in **Fig. 13 b** demonstrates the presence of single bright points, which are atomically dispersed iron sites.

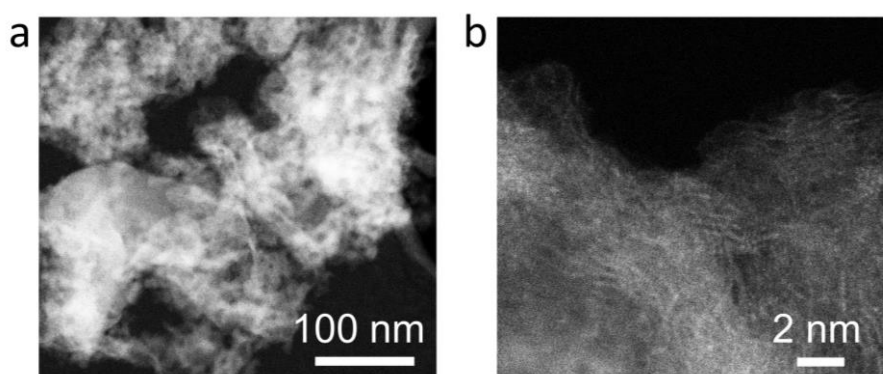


Figure 13. (a) Low magnification AC-HAADF STEM image of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, (b) Atomic resolution AC-HAADF STEM image of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, bright spots indicate atomically dispersed Fe sites

Additionally, all the materials show open porosities on the surface as demonstrated through SEM in Fig. 14.

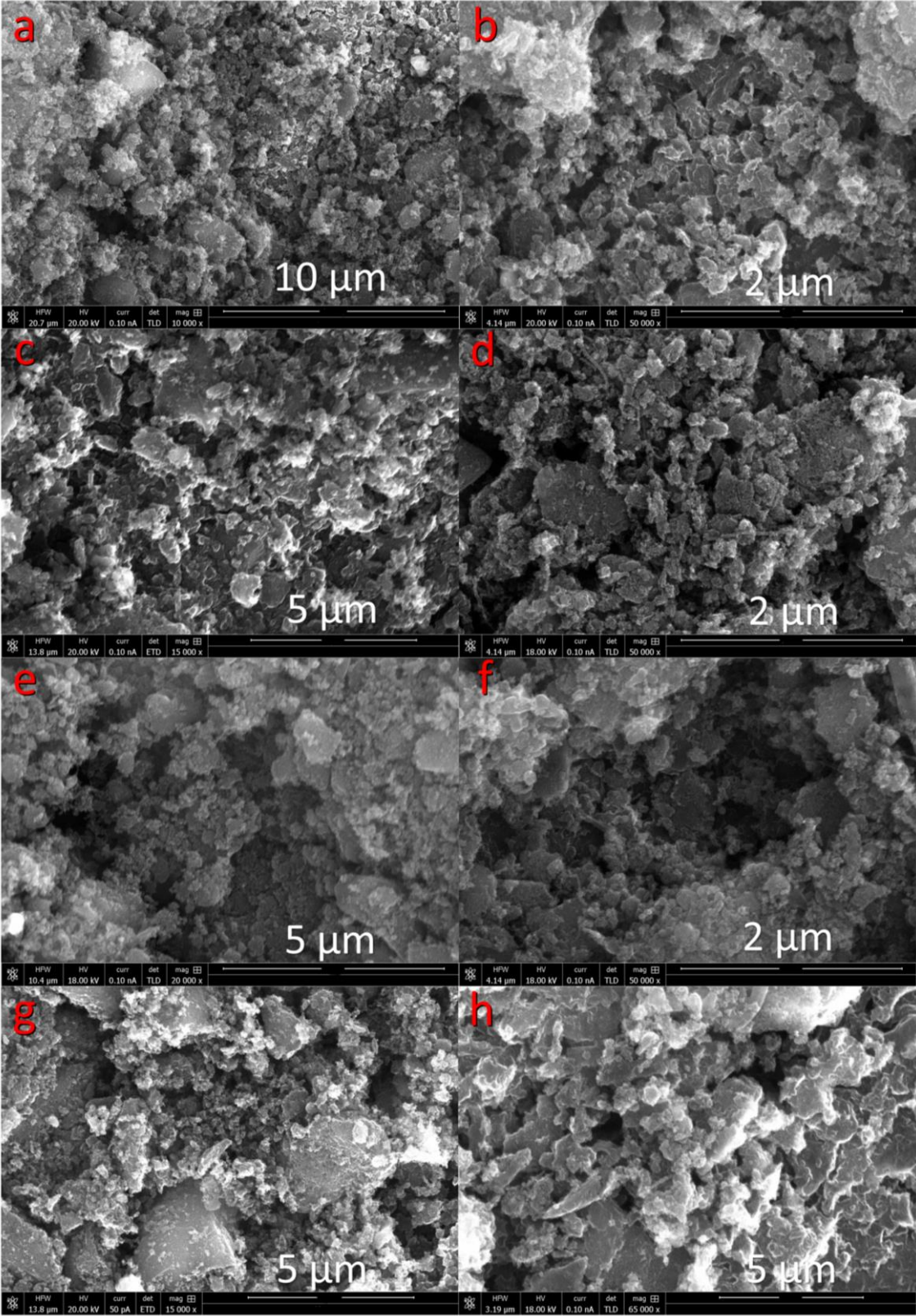


Figure 14. SEM images of (a-b) Co-N-CAF, (c-d) Mn-N-CAF, (e-f) Ni-N-CAF and (g-h) FeAD-N-CAF at different magnifications showing the hierarchical porous structure of the surface

However, some nanoparticles were observed for Fe_{AD}-N-C^{AF} as evident in **Fig. 15 a-d** and those results are in perfect agreement with the XRPD pattern.

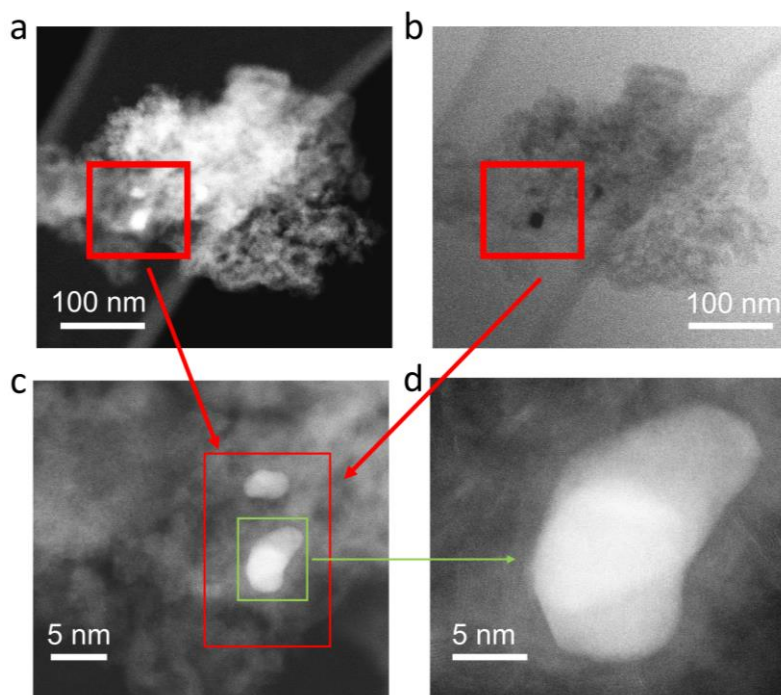


Figure 15. AC-HAADF/BF STEM images of the Fe_{AD}-N-C^{AF} electrocatalyst, (a-b) Low magnification darkfield and corresponding brightfield images showing the hierarchical porous structure and presence of Fe nanoparticles, (c-d) High magnification darkfield images of Fe nanoparticles contained within a graphitic shell, catalyzed by the Fe nanoparticle during pyrolysis

EDS further confirms the homogeneous dispersion of Fe atoms in the material and the effective doping of the carbonaceous structure with nitrogen moieties, as observed from elemental mapping in **Fig. 16**.

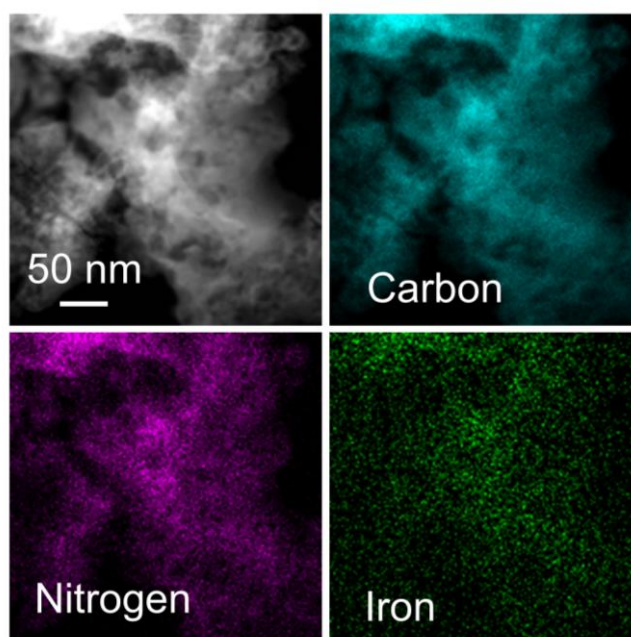


Figure 16. AC-HAADF STEM image and corresponding EDS mapping of the Fe_{AD}-N-C^{AF} electrocatalyst

Raman spectra of all the electrocatalysts in **Fig. 17** are useful to evaluate the degree of disorder of carbon; the deconvolution is based on previous works present in literature [41,42], with the D1-band peak at 1360 cm^{-1} associated to defects in the graphene layers, the D3-band peak at about 1500 cm^{-1} related to amorphous carbon and its long-range disorder, the D4-band peak at about 1230 cm^{-1} assigned to the simultaneous presence of $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ structures and finally the G-band peak at about 1580 cm^{-1} ascribed to sp^2 graphitic carbon.

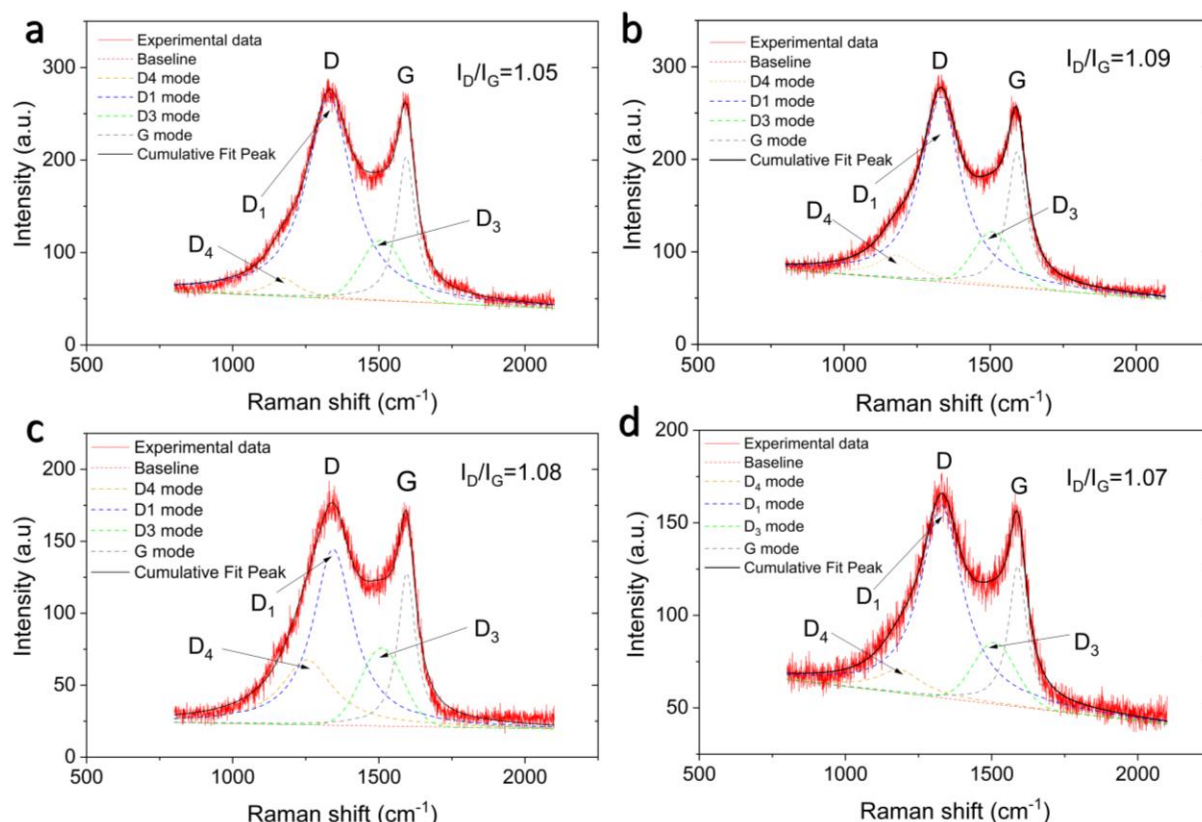


Figure 17. Raman spectra of (a) Co-N-C^{AF}, (b) Mn-N-C^{AF}, Fe_{AD}-N-C^{AF} (c) and (d) Ni-N-C^{AF} showing different vibrational modes of carbon

All the materials show similar trends with values of intensity ratio I_D/I_G in the range of 1.05 to 1.09. This ratio is calculated based on the maximum values of the G and D bands and it is often reported in literature to quantify the relative amounts of ordered and disordered carbon. However, this value can lead to inaccurate conclusions when the broadening of the peaks is large as in this case and, as consequence, using the peak area is preferable. Based on this, all the samples show approximately two-thirds of carbon as disordered, demonstrating the presence of a large number of defects and a successful doping of the graphitic structure with nitrogen moieties already confirmed through EDS, which is beneficial for the reactions.

The BET analysis was conducted on Fe_{AD}-N-C^{AF} and Ni-N-C^{AF} samples and the results are presented in **Fig. 18 a-b**.

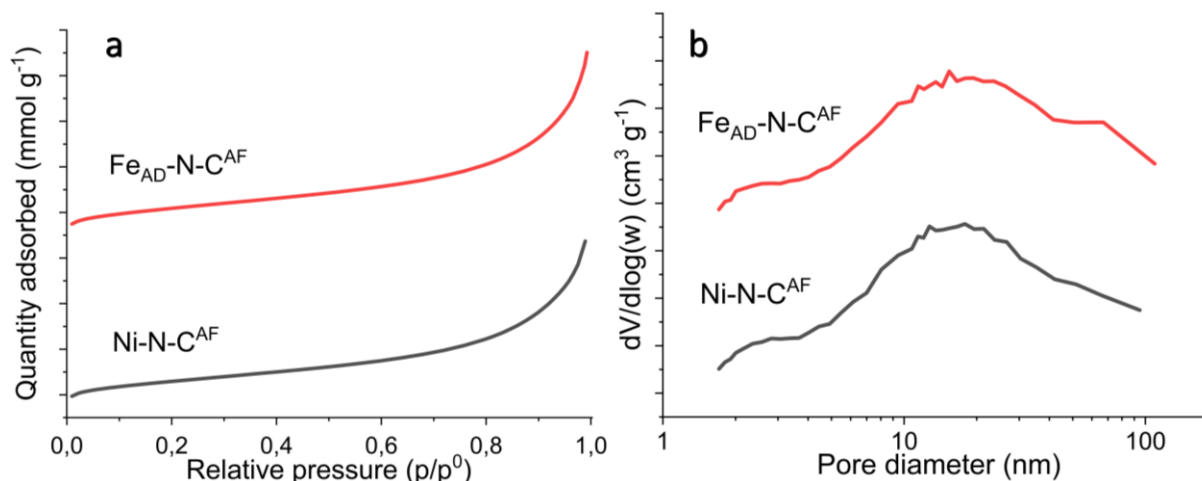


Figure 18. (a) Adsorption isotherms and (b) corresponding pore size distributions of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ and $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ electrocatalysts

Both the materials have almost the same specific surface area ($482.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $477.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Ni and Fe electrocatalysts respectively) and pore size distribution, highlighting that the morphology of the electrocatalyst is dependent only on the choice of the silica templates. The hierarchical porous structure with mesopores and micropores is evident respectively from the distribution of the pore dimensions, with a broad peak centered at about 19 nm, and the adsorption isotherm, with a non-negligible uptake at the lowest values of relative pressure.

XPS spectra were used to analyze the surface chemical environment of the materials. High-resolution N1s, C1s and F1s spectra were deconvoluted based on previous studies [43–48] and they are shown in **Fig. 19**.

All the materials after the second pyrolysis have similar atomic composition as summarized in **Tab. 3**, with $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ showing the largest amount of nitrogen. The metal content is relatively low compared to previous works related to M-N-C electrocatalysts synthesized with the traditional sacrificial support method [49] and traces of silicon and fluorine coming from the silica templates and Teflon respectively are present.

Table 3. X-Ray photoelectron spectroscopy %at. concentration of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ and Fe-N-C-Postpyr1

Atomic %	Fe-N-C-Postpyr1	$\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$	$\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$	$\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$	$\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$
C 1s	90.47±0.35	94.86±0.47	94.39±1.53	93.54±1.55	96.19±0.49
N 1s	4.01±0.34	2.47±0.18	1.82±0.03	2.06±0.57	1.50±0.72
O 1s	4.58±0.52	2.58±0.28	3.65±1.44	4.20±2.04	2.01±0.98
Si 2p	0.30±0.03	0.07±0.01	0.09±0.06	0.04±0.01	0.11±0.06
Me 2p	0.04±0.04	0.01±0.00	0.02±0.02	0.10±0.01	0.03±0.03
F 1s	0.60±0.08	0.01±0.00	0.03±0.03	0.06±0.06	0.16±0.11

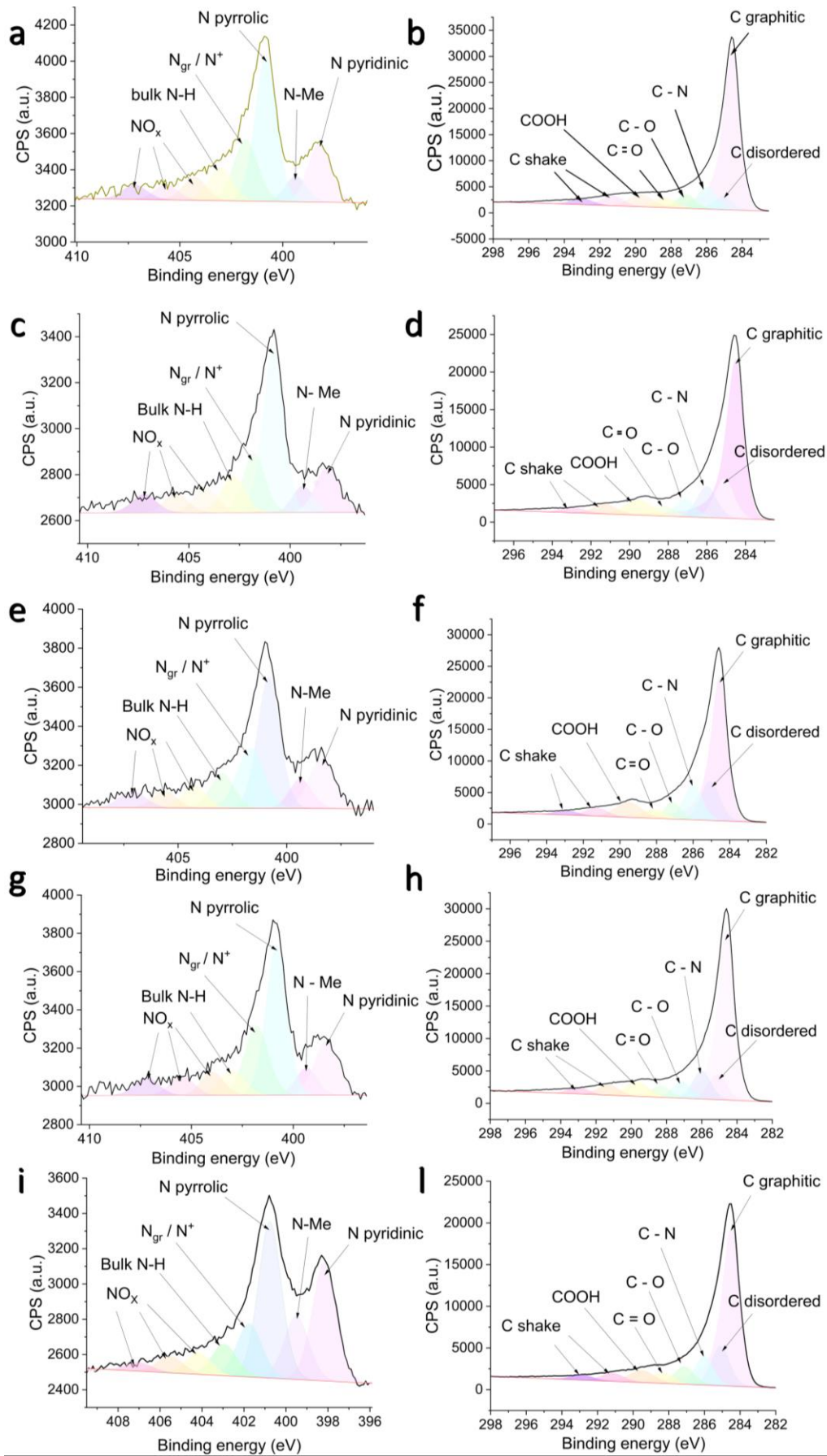


Figure 19. High-resolution N1s and C1s spectra respectively of (a-b) Co-N-C^{AF}, (c-d) Mn-N-C^{AF}, (e-f) Ni-N-C^{AF}, (g-h) Fe_{AD}-N-C^{AF} and (i-l) Fe-N-C-Postpyr1

About nitrogen moieties, the presence of N pyridinic at 398.2 eV, metal-nitrogen coordination at 399.4 eV, N pyrrolic at 400.8 eV, N graphitic at 401.8 eV, bulk N-H at 402.9 eV and NO_x species respectively at 404.2 eV, 405.6 eV and 407.2 eV is observed. It is evident from **Tab. 4** that all the samples show a low ratio N pyridinic/N pyrrolic but a relatively high content of graphitic nitrogen.

Table 4. X-Ray photoelectron spectroscopy high-resolution N 1s rel. %at. concentration for Fe_{AD}-N-C^{AF}, Mn-N-C^{AF}, Co-N-C^{AF}, Ni-N-C^{AF} and Fe-N-C-Postpyr1

N moiety	Fe-N-C-Postpyr1	Fe _{AD} -N-C ^{AF}	Mn-N-C ^{AF}	Ni-N-C ^{AF}	Co-N-C ^{AF}
N pyridinic	24.88±0.29	14.91±0.96	12.87±0.70	14.63±0.28	15.87±0.43
N-Me	13.78±0.81	6.62±2.45	6.45±0.36	7.57±0.35	6.36±0.57
N pyrrolic	31.65±2.83	35.71±0.24	38.99±1.31	33.78±2.35	36.27±0.86
N _{gr} / N ⁺	11.89±1.59	19.19±0.91	14.78±0.36	18.24±1.42	17.20±1.11
Bulk N – H	6.95±0.46	7.17±0.82	9.89±1.29	9.52±0.68	9.25±1.57
NO _x	4.80±0.43	6.04±1.75	6.75±0.27	6.21±0.41	6.52±0.53
NO _x	3.90±0.16	5.29±1.01	5.08±0.89	4.76±0.74	4.24±0.68
NO _x	2.15±0.40	5.09±0.71	5.19±0.29	5.30±0.61	4.28±0.59

High-resolution carbon spectra show graphitic carbon at 284.5 eV, disordered carbon at 285.1 eV, C-N bond at 286.0 eV, C-O at 287.1 eV, C=O at 288.3 eV, COOH at 289.7 eV, C-F₃ at 291.3 eV and C-F₂ at 293 eV. Graphitic carbon on the surface is predominant among carbon moieties as evident from **Tab. 5** and this is beneficial for corrosion resistance, while the presence of oxygenated species demonstrates an effective doping of graphene layers with defects [49]. C-F₂ and C-F₃ groups can be ascribed to the addition of Teflon to the precursors before the first pyrolysis step. High-resolution fluorine spectrum in **Fig. 3.10** obtained for the Fe_{AD}-N-C^{AF} sample show not only the presence of inorganic fluorine at binding energies greater than 686 eV but also the formation of metal fluoride species at 685 eV.

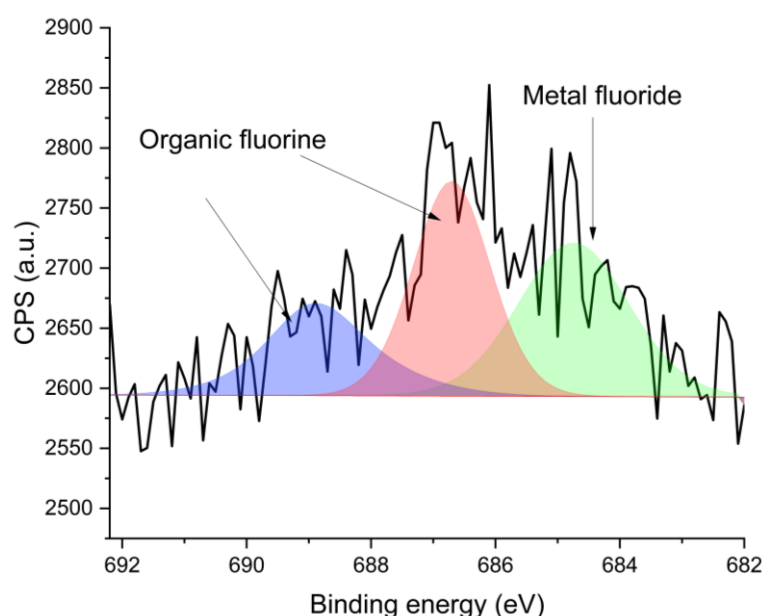


Figure 20. High-resolution F 1s spectrum of Fe_{AD}-N-C^{AF}

Table 5. X-Ray photoelectron spectroscopy high-resolution C 1s rel. %at. concentration for Fe_{AD}-N-C^{AF}, Mn-N-C^{AF}, Co-N-C^{AF}, Ni-N-C^{AF} and Fe-N-C-Postpyr1

C moiety	Fe-N-C-Postpyr1	Fe _{AD} -N-C ^{AF}	Mn-N-C ^{AF}	Ni-N-C ^{AF}	Co-N-C ^{AF}
C graphitic	51.97±4.05	54.30±1.69	48.49±6.03	46.46±4.56	58.57±0.55
C disordered	14.45±4.36	9.31±1.48	14.63±5.07	15.52±4.23	5.62±0.34
C-N	10.55±1.34	10.54±0.42	11.59±2.08	13.57±2.12	9.59±0.47
C-O	6.87±0.43	6.36±0.23	6.35±0.82	5.86±0.76	6.04±0.48
C=O	4.30±0.76	4.64±0.01	4.13±0.68	4.11±0.94	4.64±0.19
COOH	6.03±0.40	7.18±0.22	7.78±1.37	8.24±1.22	7.08±0.19
C shake*	3.57±0.54	4.73±0.09	4.18±0.59	3.91±0.86	5.23±0.17
C shake*	2.26±0.52	2.96±0.10	2.44±0.47	2.31±0.67	3.24±0.08

Tab. 3.1 also highlights how elemental composition significantly varies between Fe-N-C-Postpyr1 and Fe_{AD}-N-C^{AF}, with the former showing larger amounts of nitrogen and oxygen atoms that during the second pyrolysis were partially removed forming gaseous products. Interestingly, non-negligible amounts of silicon and fluorine are still present in the Fe-N-C-Postpyr1 sample and this is evidence of the fact that a second heat treatment is necessary to reduce their content to negligible values. The largest differences in the nitrogen moieties are a significantly greater ratio N pyridinic/N pyrrolic, a lower relative amount of graphitic nitrogen and approximately a double amount of nitrogen coordinated to iron in Fe-N-C-Postpyr1, while high-resolution carbon spectra demonstrate that a second heat treatment enhances graphitization by exposing carbon to high temperature for additional time and this is in line with XRPD analysis.

3.2. Electrocatalyst performances on RRDE

The activity of the electrocatalysts toward ORR was evaluated through RRDE experiments by extracting from the anodic polarization curve the values of typical descriptors: the onset potential (E_{onset}) corresponding to a current density of 0.1 mA cm^{-2} , the halfwave potential ($E_{1/2}$) calculated through the first-derivative method (the potential corresponding to the maximum value of the first derivative of the current with respect to the potential), the number of electrons transferred (n) and the hydrogen peroxide yield ($\%H_2O_2$) evaluated respectively with the following equations (**eq. 4 – 5**) [50].

$$n = 4 * \frac{i_d}{i_d + \frac{i_r}{N}} \quad (4)$$

$$\%H_2O_2 = 2 * \frac{\frac{i_r}{N}}{i_d + \frac{i_r}{N}} \quad (5)$$

Where i_r and i_d are the absolute values of the ring current and the disk current respectively, while N is the collection efficiency of the ring which was empirically evaluated to be 0.5 through the reversible and single-electron ferrocyanide/ferricyanide half reaction.

Higher values of E_{onset} and $E_{1/2}$ are indicators of enhanced electrocatalytic activity, since a lower overpotential to achieve a determined value of current density is necessary. $\%H_2O_2$ and n are useful to understand the reaction mechanism and they are dependent on each other. In particular,

a value of n equal to 4 means that the $4e^-$ pathway is realized and this correspond to the absence of hydrogen peroxide generation which is beneficial for performances. Since they are dependent on the applied potential, their averages in the potential window from 0.25 V to E_{onset} are reported in this study.

Fig. 21 show the ORR polarization curves of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$, $\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$ and $\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ electrocatalysts in 0.1 M HClO_4 , 0.1 M KOH , 0.5 M NaCl and 2 M NaCl respectively with an electrocatalyst loading of 0.6 mg cm^{-2} at 1600 rpm, where commercial Pt/C is used as reference with a loading of $60 \mu\text{g cm}^{-2}$.

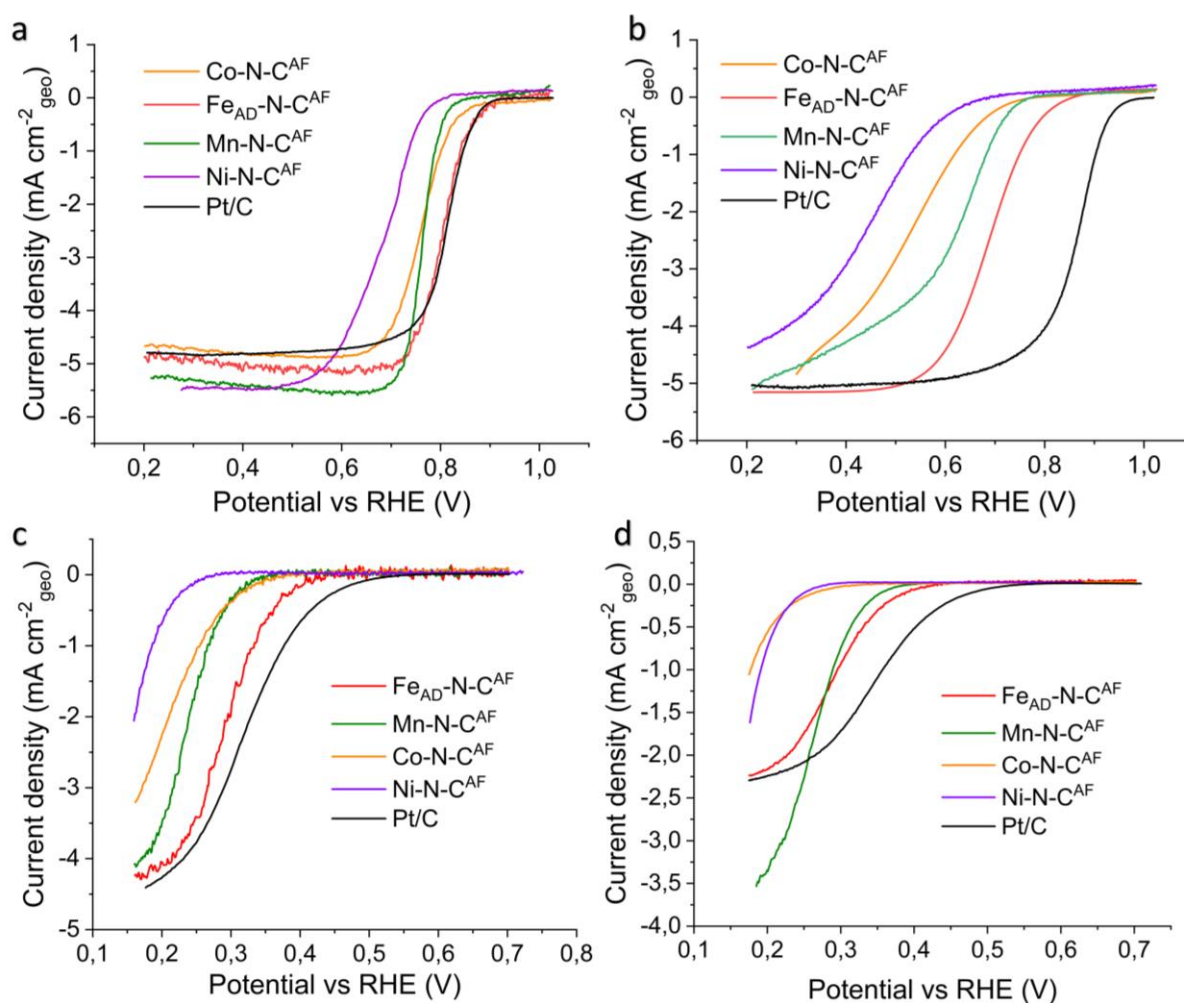


Figure 21. Electrochemical performance on RRDE: ORR polarization curves at 1600 rpm of M-N-C electrocatalysts and Pt/C in (a) 0.1 M KOH , (b) 0.1 M HClO_4 , (c) 0.5 M NaCl and (d) 2 M NaCl

As expected from previous works [51], $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ electrocatalyst show better performances among PGM-free materials because of its intrinsic higher electrocatalytic property and the general trend of activity is $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}} > \text{Mn-N-C}^{\text{AF}} > \text{Co-N-C}^{\text{AF}} > \text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$ in every type of electrolyte, as summarized in **Fig. 22**.

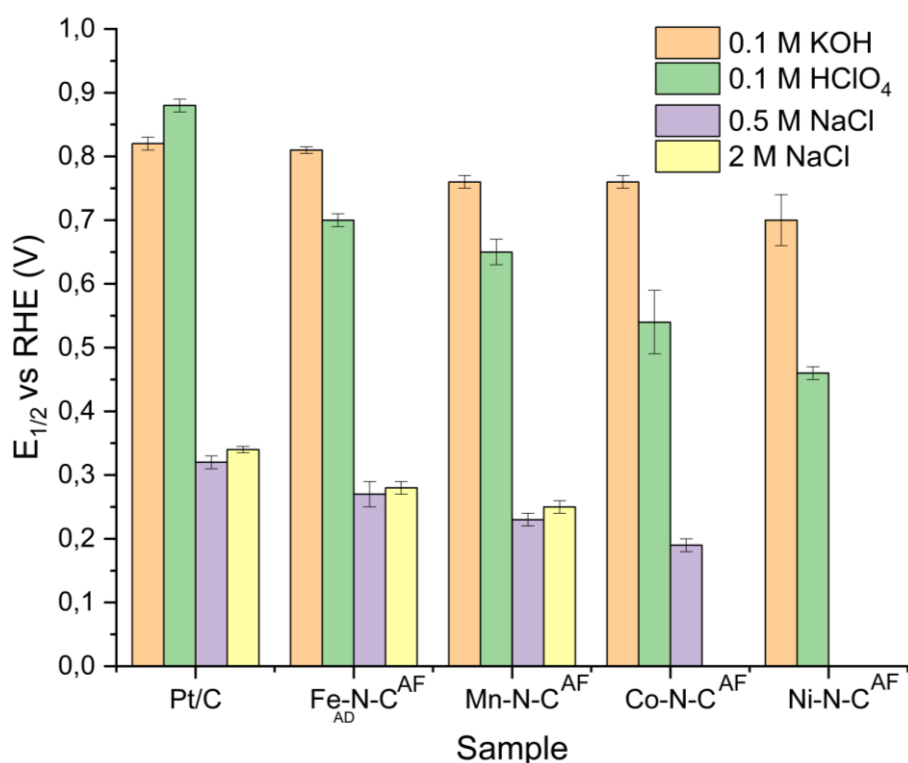


Figure 22. $E_{1/2}$ in different electrolytes of M-N-C and Pt/C electrocatalysts calculated from the corresponding polarization curves

In detail, as shown in **Tab. 6**, halfwave potentials of 0.81 V in alkaline environment (0.82 V with Pt/C) and 0.70 V in acidic solution were achieved with Fe_{AD}-N-C^{AF} obtaining an average number of electrons transferred of 3.98 and 3.92 respectively. Higher activities are reached in alkaline electrolyte and this is in line with the fact that ORR is kinetically favored in this kind of medium because of improved charge transfer [52].

Table 6. ORR electrochemical performance of M-N-C electrocatalysts (600 $\mu\text{g cm}^{-2}$) and Pt/C (60 $\mu\text{g cm}^{-2}$) in 0.1 M KOH and 0.1 M HClO₄ at 1600 rpm

	E_{onset} (V vs. RHE)		$E_{1/2}$ (V vs. RHE)		$n_{\text{average}} (-)$		$\% \text{H}_2\text{O}_{2,\text{average}} (-)$	
	0.1 M KOH	0.1 M HClO ₄	0.1 M KOH	0.1 M HClO ₄	0.1 M KOH	0.1 M HClO ₄	0.1 M KOH	0.1 M HClO ₄
Fe _{AD} -N-C ^{AF}	0.90 ± 0.01	0.82 ± 0.01	0.81 ± 0.00	0.70 ± 0.01	3.98 ± 0.01	3.92 ± 0.02	1.10 ± 0.22	3.87 ± 1.00
Mn-N-C ^{AF}	0.83 ± 0.01	0.75 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.65 ± 0.01	3.90 ± 0.02	3.30 ± 0.05	5.09 ± 0.77	35.25 ± 2.38
Co-N-C ^{AF}	0.89 ± 0.00	0.73 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.54 ± 0.05	3.94 ± 0.01	3.65 ± 0.03	3.08 ± 0.69	17.55 ± 1.53
Ni-N-C ^{AF}	0.77 ± 0.03	0.65 ± 0.00	0.70 ± 0.04	0.46 ± 0.01	3.72 ± 0.13	3.22 ± 0.04	13.80 ± 6.54	38.75 ± 2.27
Pt/C	0.90 ± 0.00	0.96 ± 0.00	0.82 ± 0.01	0.88 ± 0.01	3.99 ± 0.00	3.99 ± 0.00	0.35 ± 0.10	0.49 ± 0.13

The $4e^-$ mechanism was also confirmed through Koutecky-Levich analysis as evident in **Fig. 23**. This analysis is based on the fact that, focusing on the mass transport region of the polarization curve at sufficiently high overpotentials, there is a linear relationship between j^{-1} and $\omega^{-1/2}$, where j is the current density at a fixed overpotential and ω is the rotation speed of the disk. The corresponding slope is directly related to the number of transferred electron.

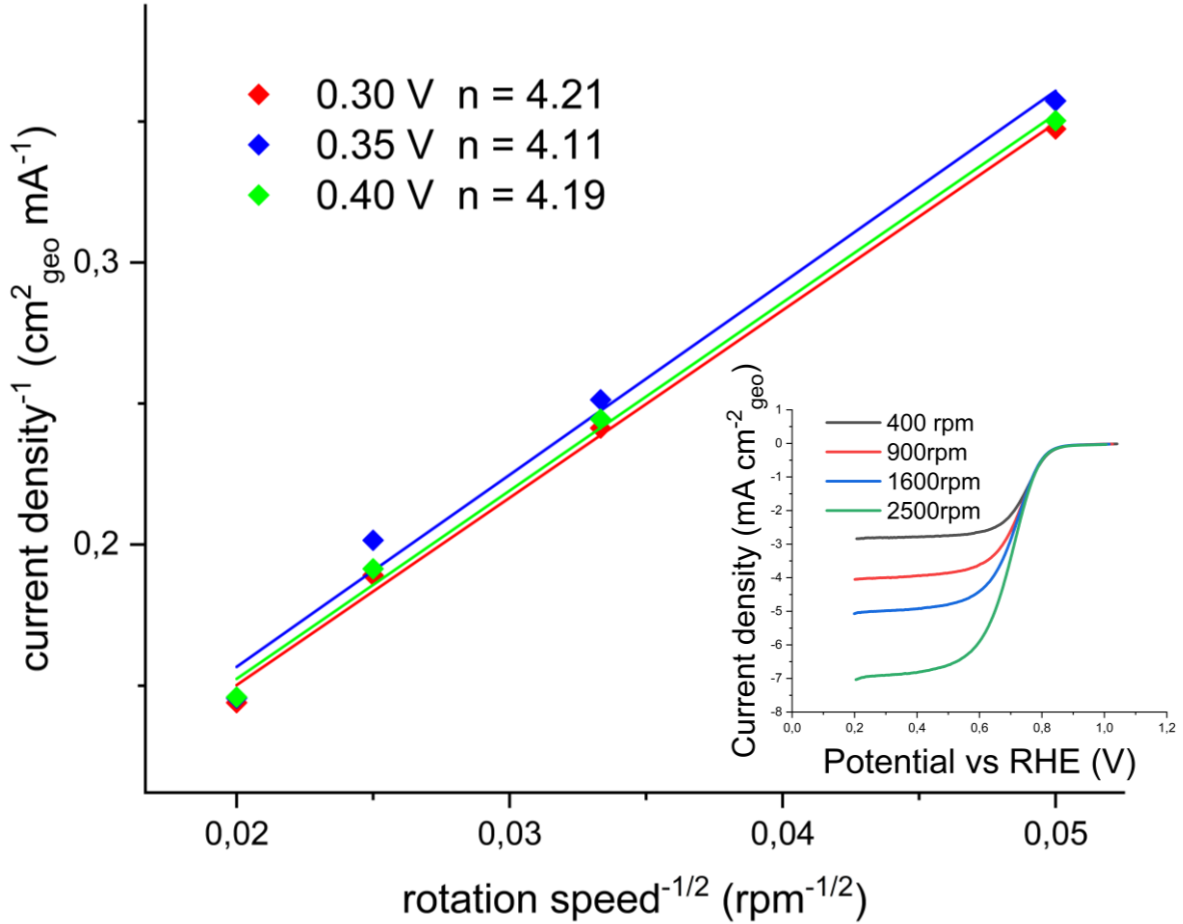


Figure 23. Koutecky-Levich plots of Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM in 0.1 M HClO₄ at various potentials and ORR polarization curves at different rotation speeds

This study was conducted by carrying out linear sweep voltammetry tests at four different rotation speeds in the range 400 – 2500 rpm with Fe_{AD}-N-C^{AF}-BM in 0.1 M HClO₄ and a loading of 700 $\mu\text{g cm}^{-2}$. The Koutecky-Levich equation (**eq. 6**) was used as follows [53].

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.2nFC_bD^{2/3}\nu^{-1/6}}\omega^{-1/2} \quad (6)$$

Where j_k is the kinetic current density, n is the number of transferred electrons, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ is the Faraday constant, $D = 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ is the diffusion coefficient of O₂ in 0.1 M HClO₄, $C_b = 1.22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ is the bulk concentration of O₂ and $\nu = 1.13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ is the kinetic viscosity of the electrolytic solution [54].

Poor performance is evident from **Tab. 7** in both neutral solutions since the scarcity of protons H⁺ and hydroxyl ions OH⁻ is a limiting factor.

Table 7. ORR electrochemical performance of M-N-C electrocatalysts ($600 \mu\text{g cm}^{-2}$) and Pt/C ($60 \mu\text{g cm}^{-2}$) in 0.5 M NaCl and 2 M NaCl at 1600 rpm

	E_{onset} (V vs. RHE)		$E_{1/2}$ (V vs. RHE)		n_{average} (-)		$\% \text{H}_2\text{O}_2$, average (-)	
	0.5 M NaCl	2 M NaCl	0.5 M NaCl	2 M NaCl	0.5 M NaCl	2 M NaCl	0.5 M NaCl	2 M NaCl
$\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$	0.40 ± 0.02	0.39 ± 0.01	0.27 ± 0.02	0.28 ± 0.01	3.97 ± 0.00	3.77 ± 0.01	1.33 ± 0.06	11.52 ± 0.39
$\text{Mn-N-C}^{\text{AF}}$	0.33 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.25 ± 0.01	3.65 ± 0.09	3.62 ± 0.00	17.34 ± 4.51	19.06 ± 0.10
$\text{Co-N-C}^{\text{AF}}$	0.34 ± 0.01	0.26 ± 0.00	0.19 ± 0.01	-	3.89 ± 0.01	3.79 ± 0.14	6.61 ± 0.42	10.72 ± 6.79
$\text{Ni-N-C}^{\text{AF}}$	0.25 ± 0.00	0.25 ± 0.00	-	-	2.79 ± 0.31	2.37 ± 0.29	60.30 ± 15.57	81.51 ± 14.43
Pt/C	0.49 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.34 ± 0.00	3.91 ± 0.05	3.75 ± 0.19	4.73 ± 2.52	12.63 ± 9.62

Fig. 24 demonstrates that when NaCl concentration increases from 0.5 M to 2 M, the number of electrons transferred significantly drops and this can be ascribed to the poisoning effect of chlorine ions that are easily adsorbed on the catalyst surface and act as site-blocking species, resulting in a reduction of active area available for ORR and an increased production of H_2O_2 [55].

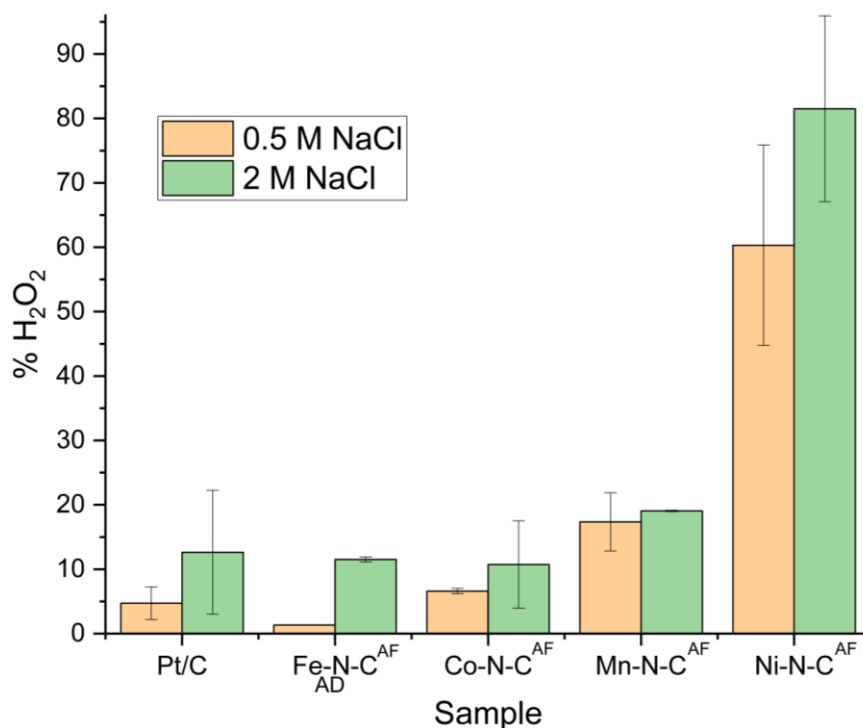


Figure 24. H_2O_2 produced by M-N-C electrocatalysts and Pt/C in 0.5 M NaCl and 2 M NaCl

$\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}$ ORR activity was further compared in acid electrolyte with Fe-N-C-Postpyr1 , Fe-N-C-AW , $\text{AD-Fe-N-C}^{\text{AF}}\text{-BM}$ in order to understand the effect of the various synthesis steps.

As clear from **Fig. 25**, a second pyrolysis leads to a strong enhancement of activity highlighting that after only a single heat treatment the configurations of carbon and nitrogen together with relatively high surface contents of silicon and fluorine result in a reasonably lower active site density.

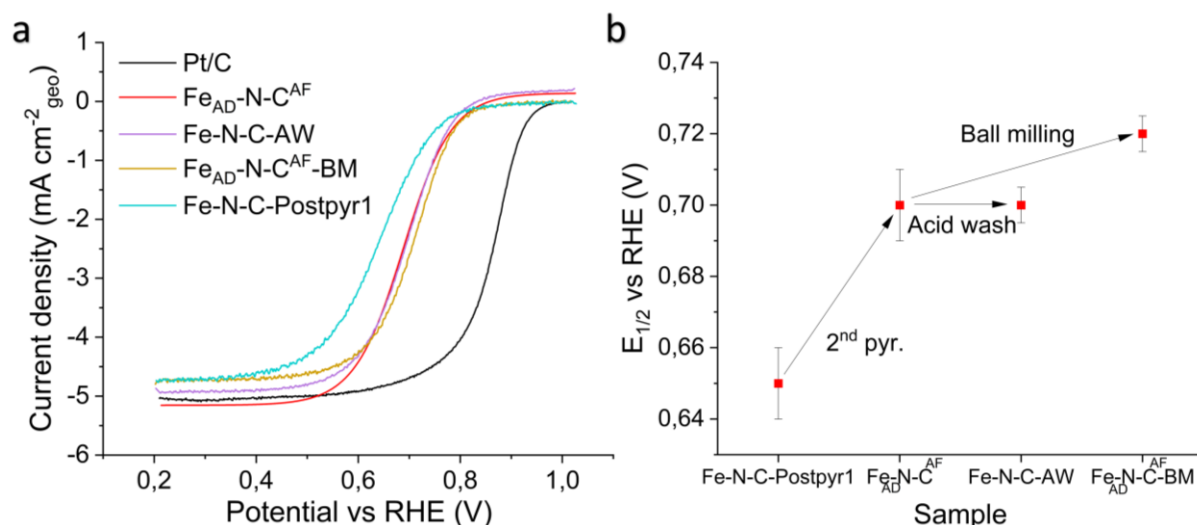


Figure 25. (a) ORR polarization curves and (b) variation of $E_{1/2}$ of the iron-based electrocatalyst at different synthetic steps in 0.1 M HClO₄ at 1600 rpm with a loading of 600 $\mu\text{g cm}^{-2}$

As expected, the acid-washing did not cause any change in the final performance since no phase transformations were observed while an additional ball-milling step led to a 20 mV positive shift of the halfwave potential, as result of greater homogeneity of particle size distribution. Those results demonstrate that the acid-free method based on the use of Teflon can be a successful variation of the traditional SSM to synthesize materials for ORR electrocatalysis, with activity comparable to state-of-the-art non-precious electrocatalysts as shown in **Tab. 8**.

Table 8. Literature review of M-N-C electrocatalysts for ORR

Electrocatalyst	Synthesis method and precursors	Acid washing	Electrolyte	E _{onset} vs RHE (V)	E _{1/2} vs RHE (V)	Reference
Fe _{AD} -N-C ^{AF} -BM	Acid-free sacrificial support method	-	0.1 M HClO ₄	0.84	0.73	This work
Fe _{AD} -N-C ^{AF}			0.1 M KOH	0.90	0.81	
NHMC (Fe-N-C)	Hybrid dual-templating: SiO ₂ nanoparticles, F127 and iron-functionalized phenol-formaldehyde	15 wt. % HF solution	0.5 M H ₂ SO ₄	0.91	0.76	Deng et al. [61]
Fe-N/C-SAC	Molten salts mediated pyrolysis: nitrilotriacetic acid, iron acetylonate, KCl and ZnCl ₂	-	0.1 M HClO ₄	-	0.78	Xin et al. [62]
			0.1 M KOH	-	0.91	
Fe ₃ C/C-700	Fe ₃ C nanoparticles encased by graphitic layers from ferrocene and cyanamide	-	0.1 M HClO ₄	0.90	0.73	Hu et al. [40]
Fe ₃ C/C-800			0.1 M KOH	1.05	0.83	
FeNC-900	Sacrificial support method: SiO ₂ nanospheres and Fe-doped ZIF-8 from MeIm, N,N-dimethylformamide, Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O and FeSO ₄ ·7H ₂ O	10 wt. % HF solution	0.1 M HClO ₄	0.84	0.71	Li et al. [63]
			0.1 M KOH	0.96	0.85	
FeN/MPC2	Sacrificial support method for the synthesis of a carbon support (MPC) for Fe ^{III} -1,10-phenanthroline complex	5 wt. % HF solution	0.5 M H ₂ SO ₄	0.82	0.70	Osmieri et al. [64]
			0.1 M KOH	1.00	0.89	
3DOM Fe-N-C-900	Iron doped ZIF-8 from MeIm, Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, ferrocene and methanol	-	0.1 M HClO ₄	-	0.78	Zhang et al. [65]
			0.1 M KOH	-	0.88	
Fe _{SA} -N-C	Iron doped porphyrinic MOF (PCN-222)	-	0.1 M HClO ₄	0.93	0.78	Jiao et al. [66]
			0.1 M KOH	1.00	0.89	
Fe-NMP	Sacrificial support method: Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, pipemedic acid, nicarbazin, MeIm, urea, zinc, carbon nanotube and LM150 fumed silica	25 wt. % HF solution	0.1 M KOH	0.97	0.84	Hossen et al. [49]
Fe-SAC/NC	Molten salt mediated pyrolysis: adenine, ZnCl ₂ , NaCl and Fe ₂ O ₃	-	0.5 M H ₂ SO ₄	0.80	0.69	Hu et al. [67]
			0.1 M KOH	0.95	0.84	
Co _{SA} -N-C	Cobalt doped ZIF-L and ZIF-8 from CTAB, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O and MeIM	-	0.1 M HClO ₄	-	0.79	Zhou et al. [68]
			0.1 M KOH	-	0.89	

3.2.1. Electrocatalyst loading study

A study on the electrocatalyst loading from $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ to $900 \mu\text{g cm}^{-2}$ was conducted for the $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}\text{-BM}$ sample in acid medium. **Fig. 26 a-b** show how halfwave potential and hydrogen peroxide yield respectively change by varying the electrocatalyst loading, pointing out that the performance reaches a plateau at $700 \mu\text{g cm}^{-2}$ with a value of $E_{1/2}$ of 0.73 V. Increasing the loading does not lead to a proportional increase of activity since, when the thickness of the electrocatalytic layer is relatively large on the disk, oxygen is not able to easily reach all the active sites of the material because of mass transfer limitations.

In the range of $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ to $300 \mu\text{g cm}^{-2}$, hydrogen peroxide yield has a sharp reduction and this reveals a $2x2e^-$ pathway; in particular, when the loading increases, H_2O_2 has a greater probability of being further reduced to H_2O inside the material before reaching the ring and it is not detected as ring current.

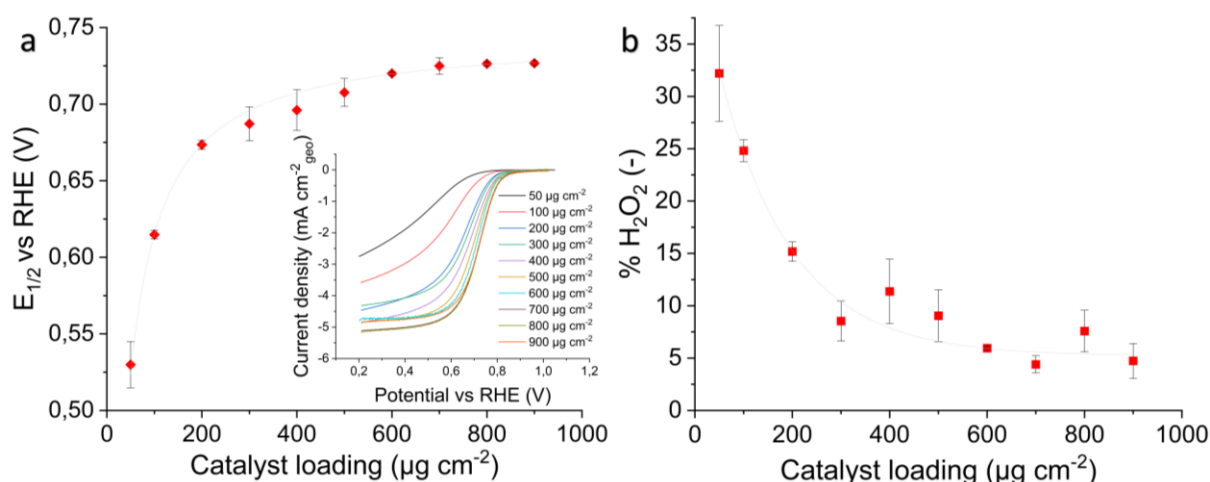


Figure 26. (a) $E_{1/2}$ with corresponding polarization curves and (b) $\% \text{H}_2\text{O}_2$ of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}\text{-BM}$ in 0.1 M HClO_4 at 1600 rpm with electrocatalyst loading varying from $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ to $900 \mu\text{g cm}^{-2}$

3.2.2. Accelerated durability testing

It is well known that while the activity of PGM-free electrocatalysts has made promising improvements, the stability of those materials in acid medium is distant from technical requirements for their commercialization. Issues such as demetallation, flooding of micropores and carbon corrosion lead to a fast degradation of performances after few hours [6].

Accelerated durability testing was conducted on $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}\text{-BM}$ in acid medium through cycling in the typical potential window of operation in systems such as PEMFCs. **Fig. 27 a-b** demonstrate excellent stability on RRDE of $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}\text{-BM}$ with a reduction of $E_{1/2}$ of 1.4% (4.1% for Pt/C) and 2.1% (6.0% for Pt/C) after 5000 and 10000 cycles respectively respect to the initial value, with negligible variation of the average number of transferred electrons. This result further confirms that this novel synthesis method could be a successful way to synthesize non-precious materials with enhanced electrocatalytic properties and stability, that can be reasonably ascribed to the presence of a hierarchical porous structure successfully doped with active sites and with a high degree of surface graphitization, as verified through physical-chemical characterization.

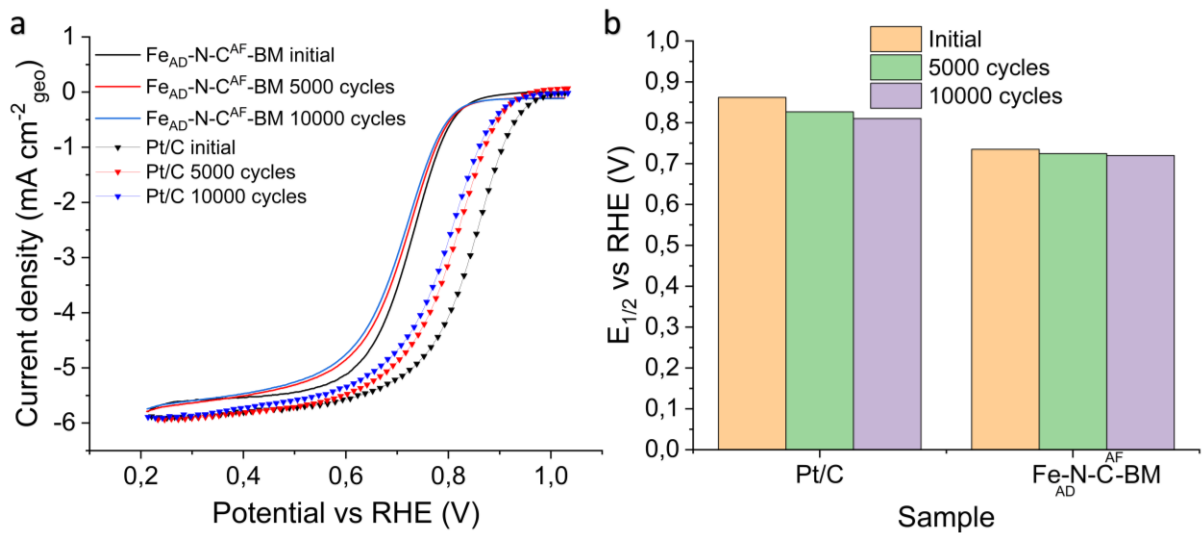


Figure 27. Accelerated durability test on RRDE conducted on $\text{Fe}_{\text{AD}}\text{-N-C}^{\text{AF}}\text{-BM}$ with a loading of $700 \mu\text{g cm}^{-2}$ and Pt/C with a loading of $60 \mu\text{g cm}^{-2}$ in 0.1 M HClO_4 at 1600 rpm. (a) ORR polarization curves and (b) $E_{1/2}$ before and after potential cycling

Conclusions and future perspectives

In summary, a novel and sustainable process for the synthesis of electrocatalysts with atomically dispersed active sites was presented in this study. In particular, it was demonstrated that the iron-based material shows activity towards ORR comparable to state-of-the-art PGM-free electrocatalysts with excellent stability in acid medium. This unique approach to synthesize non-precious materials is all to be explored also for different electrocatalytic processes, with the possibility to finely tune the tridimensional structure and porosity of the electrocatalyst by varying synthesis conditions, precursors and mass ratios, silica templates and morphology of polytetrafluoroethylene powder.

References

- [1] N.B. Grimm, F.S. Chapin, B. Bierwagen, P. Gonzalez, P.M. Groffman, Y. Luo, F. Melton, K. Nadelhoffer, A. Pairis, P.A. Raymond, J. Schimel, C.E. Williamson, The impacts of climate change on ecosystem structure and function, *Front. Ecol. Environ.* 11 (2013) 474–482. <https://doi.org/10.1890/120282>.
- [2] P. Challa, G. Paleti, V.R. Madduluri, S.B. Gadamani, R. Pothu, D.R. Burri, R. Boddula, V. Perugopu, S.R.R. Kamaraju, Trends in Emission and Utilization of CO₂: Sustainable Feedstock in the Synthesis of Value-Added Fine Chemicals, *Catal. Surv. Asia.* 26 (2022) 80–91. <https://doi.org/10.1007/s10563-021-09352-6>.
- [3] Y. Wang, R. Yi, A. Chen, C. Fang, Y. Wang, Q. Yi, M. Liu, S. Liu, S. Zhan, B. Zhong, Hollow Carbon Sphere and Polyhedral Carbon Composites Supported Iron Nanoparticles as Excellent Bifunctional Electrocatalysts of Zn–Air Battery, *Energy Technol.* 10 (2022) 2200057. <https://doi.org/10.1002/ente.202200057>.
- [4] PGM management, Matthey.Com. (n.d.). <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management> (accessed July 22, 2022).
- [5] J. Zhang, ed., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer London, London, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>.
- [6] L. Ding, T. Tang, J.-S. Hu, Recent Progress in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells Based on Metal-Nitrogen-Carbon Catalysts, *Acta Phys. Chim. Sin.* 37 (2020) 2010048. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202010048>.
- [7] S. Stariha, K. Artyushkova, M.J. Workman, A. Serov, S. Mckinney, B. Halevi, P. Atanassov, PGM-free Fe-N-C catalysts for oxygen reduction reaction: Catalyst layer design, *J. Power Sources.* 326 (2016) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.098>.
- [8] R. Jasinski, A new fuel cell cathode catalyst, *Nature.* 201 (1964) 1212–1213. <https://doi.org/10.1038/2011212a0>.
- [9] Y. He, Q. Tan, L. Lu, J. Sokolowski, G. Wu, Metal-Nitrogen-Carbon Catalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Self-Template Synthesis Approach to Enhancing Catalytic Activity and Stability, *Electrochem. Energy Rev.* 2 (2019) 231–251. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00031-9>.
- [10] J.H. Zagal, S. Specchia, P. Atanassov, Mapping transition metal-MN₄ macrocyclic complex catalysts performance for the critical reactivity descriptors, *Curr. Opin. Electrochem.* 27 (2021) 100683. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100683>.
- [11] T. Asset, P. Atanassov, Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Joule.* 4 (2020) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.002>.
- [12] J. Liu, Z. Jin, X. Wang, J. Ge, C. Liu, W. Xing, Recent advances in active sites identification and regulation of M-N/C electro-catalysts towards ORR, *Sci. China Chem.* 62 (2019) 669–683. <https://doi.org/10.1007/s11426-018-9425-5>.
- [13] S. Specchia, P. Atanassov, J.H. Zagal, Mapping transition metal–nitrogen–carbon catalyst performance on the critical descriptor diagram, *Curr. Opin. Electrochem.* 27 (2021) 100687. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100687>.
- [14] M. Rauf, Y.-D. Zhao, Y.-C. Wang, Y.-P. Zheng, C. Chen, X.-D. Yang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Insight into the different ORR catalytic activity of Fe/N/C between acidic and

- alkaline media: Protonation of pyridinic nitrogen, *Electrochem. Commun.* 73 (2016) 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.10.016>.
- [15] K.H. Lim, H. Kim, Nitrogen-doped carbon catalysts derived from ionic liquids in the presence of transition metals for the oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.038>.
- [16] L. Osmieri, Transition Metal–Nitrogen–Carbon (M–N–C) Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. Insights on Synthesis and Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ChemEngineering*. 3 (2019) 16. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010016>.
- [17] L. Osmieri, L. Pezzolato, S. Specchia, Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 240–256. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.011>.
- [18] G. Long, K. Wan, M. Liu, X. Li, Z. Liang, J. Piao, Effect of pyrolysis conditions on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon electrocatalysts, *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 1197–1204. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60912-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60912-3).
- [19] Y. Huang, Y. Chen, M. Xu, T. Asset, P. Tieu, A. Gili, D. Kulkarni, V. De Andrade, F. De Carlo, H.S. Barnard, A. Doran, D.Y. Parkinson, X. Pan, P. Atanassov, I.V. Zenyuk, Catalysts by pyrolysis: Direct observation of chemical and morphological transformations leading to transition metal-nitrogen-carbon materials, *Mater. Today*. 47 (2021) 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.006>.
- [20] C. Domínguez, M.A. Peña, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, Effect of the pyrolysis atmosphere and nature of iron precursor on the structure and activity of Fe/N based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrog. Energy*. 41 (2016) 22560–22569. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.191>.
- [21] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Activity of Co–N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions, *J. Power Sources*. 278 (2015) 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.080>.
- [22] F.J. Pérez-Alonso, M.A. Salam, T. Herranz, J.L. Gómez de la Fuente, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Effect of carbon nanotube diameter for the synthesis of Fe/N/multiwall carbon nanotubes and repercussions for the oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*. 240 (2013) 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.086>.
- [23] N. Wang, M. Zhang, L. Liu, J. Zheng, J. Xu, T. Hayat, N.S. Alharbi, Space-confined pyrolysis for fabrication of peacods-like Fe₃O₄@C–Ni nanostructures for catalysis and protein adsorption, *Nanotechnology*. 30 (2019) 415602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab2ff0>.
- [24] A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, Fe–N–C oxygen reduction fuel cell catalyst derived from carbendazim: synthesis, structure, and reactivity, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301735. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301735>.
- [25] A.H.A. Monteverde Videla, L. Osmieri, M. Armandi, S. Specchia, Varying the morphology of Fe–N–C electrocatalysts by templating Iron Phthalocyanine precursor with different porous SiO₂ to promote the Oxygen Reduction Reaction, *Electrochimica Acta*. 177 (2015) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.165>.
- [26] J.M. Ziegelbauer, T.S. Olson, S. Pylypenko, F. Alamgir, C. Jaye, P. Atanassov, S. Mukerjee, Direct Spectroscopic Observation of the Structural Origin of Peroxide

- Generation from Co-Based Pyrolyzed Porphyrins for ORR Applications, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 8839–8849. <https://doi.org/10.1021/jp8001564>.
- [27] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, M. Armandi, S. Specchia, Influence of different transition metals on the properties of Me–N–C (Me = Fe, Co, Cu, Zn) catalysts synthesized using SBA-15 as tubular nano-silica reactor for oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrog. Energy*. 41 (2016) 22570–22588. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.223>.
- [28] H.-S. Oh, J.-G. Oh, B. Roh, I. Hwang, H. Kim, Development of highly active and stable non-precious oxygen reduction catalysts for PEM fuel cells using polypyrrole and a chelating agent, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 879–881. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.05.027>.
- [29] T. Asset, F. Maillard, F. Jaouen, Electrocatalysis with Single-Metal Atom Sites in Doped Carbon Matrices, in: P. Serp, D.P. Minh (Eds.), *Support. Met. Single At. Catal.*, 1st ed., Wiley, 2022: pp. 531–582. <https://doi.org/10.1002/9783527830169.ch13>.
- [30] G. Wu, C.M. Johnston, N.H. Mack, K. Artyushkova, M. Ferrandon, M. Nelson, J.S. Lezama-Pacheco, S.D. Conradson, K.L. More, D.J. Myers, Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11392–11405. <https://doi.org/10.1039/C0JM03613G>.
- [31] Pajarito Powder, (n.d.). <https://pajaritopowder.com/> (accessed July 22, 2022).
- [32] D.K. Singh, K.S. Krishna, S. Harish, S. Sampath, M. Eswaramoorthy, No more HF: teflon-assisted ultrafast removal of silica to generate high-surface-area mesostructured carbon for enhanced CO₂ capture and supercapacitor performance, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 2032–2036. <https://doi.org/10.1002/anie.201509054>.
- [33] Y. Liang, Q. Cao, M. Zheng, H. Huo, H. Hu, H. Dong, Y. Xiao, Y. Liu, Teflon: A decisive additive in directly fabricating hierarchical porous carbon with network structure from natural leaf, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 9307–9312. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02318>.
- [34] W. Teng, Y. Zhong, R. Liu, Synthesis of ordered mesoporous carbons by Teflon-assisted removal of silica template in tri-constituent co-assembly for supercapacitors, *Emergent Mater.* 3 (2020) 339–346. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00087-0>.
- [35] A.I. Stankiewicz, P. Yan, 110th anniversary: the missing link unearthed: materials and process intensification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 9212–9222.
- [36] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, Structure, energy, synergy, time□ The fundamentals of process intensification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2465–2474.
- [37] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [38] E. Thompson, A. Danks, L. Bourgeois, Z. Schnepf, Iron-catalyzed graphitization of biomass, *Green Chem.* 17 (2015) 551–556. <https://doi.org/10.1039/c4gc01673d>.
- [39] C. Chen, K. Sun, A. Wang, S. Wang, J. Jiang, Catalytic graphitization of cellulose using nickel as catalyst, *BioResources.* 13 (2018) 3165–3176. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.3165-3176>.
- [40] Y. Hu, J.O. Jensen, W. Zhang, L.N. Cleemann, W. Xing, N.J. Bjerrum, Q. Li, Hollow Spheres of Iron Carbide Nanoparticles Encased in Graphitic Layers as Oxygen Reduction

- Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 3675–3679. <https://doi.org/10.1002/anie.201400358>.
- [41] A. Ramya, A.N. Mohan, B. Manoj, Wrinkled graphene: synthesis and characterization of few layer graphene-like nanocarbons from kerosene, *Mater. Sci.-Pol.* 34 (2016) 330–336. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0061>.
- [42] S.A. Pfau, A. La Rocca, E. Haffner-Staton, G.A. Rance, M.W. Fay, R.J. Brough, S. Malizia, Comparative nanostructure analysis of gasoline turbocharged direct injection and diesel soot-in-oil with carbon black, *Carbon.* 139 (2018) 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.050>.
- [43] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, B. Kiefer, P. Atanassov, Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts—experiments and DFT calculations, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 293–300. <https://doi.org/10.1002/sia.5935>.
- [44] R. Gokhale, Y. Chen, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, Direct synthesis of platinum group metal-free Fe-NC catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 72 (2016) 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.09.013>.
- [45] M.N. Hossain, J. Wen, A. Chen, Unique copper and reduced graphene oxide nanocomposite toward the efficient electrochemical reduction of carbon dioxide, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03601-3>.
- [46] C. Zhang, Q. Jintao, K. Fei, H. Xingmin, F. Zhi, Y. Yu, S. Tao, Plasma surface treatment of Cu by nanosecond-pulse diffuse discharges in atmospheric air, *Plasma Sci. Technol.* 20 (2017) 014011. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aa8c6e>.
- [47] J. Ebner, D. McFadden, R. Walton, The x-ray photoelectron spectra of inorganic molecules. XII. Fluorine 1s binding energies in metal fluorides, *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 447–449. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80016-3](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80016-3).
- [48] U.S. Waware, A. Hamouda, M. Rashid, P. Kasak, Binding energy, structural, and dielectric properties of thin film of poly (aniline-co-m-fluoroaniline), *Ionics.* 24 (2018) 3249–3257. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2516-4>.
- [49] M.M. Hossen, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Serov, Synthesis and characterization of high performing Fe-NC catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources.* 375 (2018) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.036>.
- [50] R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, Determination of the electron transfer number for the oxygen reduction reaction: from theory to experiment, *Acs Catal.* 6 (2016) 4720–4728. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01581>.
- [51] H. Xu, D. Wang, P. Yang, A. Liu, R. Li, Y. Li, L. Xiao, X. Ren, J. Zhang, M. An, Atomically dispersed M–N–C catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 23187–23201. <https://doi.org/10.1039/d0ta08732g>.
- [52] K.I. Ozoemena, Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: catalyst design, principles and applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 89523–89550. <https://doi.org/10.1039/C6RA15057H>.
- [53] T. Jiang, W. Luan, S. Wu, Co-based fuel cell cathode electrocatalyst for both acid and alkaline environment, *Energy Procedia.* 158 (2019) 2372–2377. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.286>.

- [54] J. Zhu, P. Wei, K. Li, S. He, Z. Pan, S. Nie, J. Key, P.K. Shen, Self-assembled nanofiber networks of well-separated B and N codoped carbon as Pt supports for highly efficient and stable oxygen reduction electrocatalysis, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2018) 660–668. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04259>.
- [55] M.S. Mikkola, T. Rockward, F.A. Uribe, B. Pivovar, The effect of NaCl in the cathode air stream on PEMFC performance, *Fuel Cells*. 7 (2007) 153–158. <https://doi.org/10.1002/fuce.200600206>.
- [56] R.F. Keeling, H.D. Graven, Insights from time series of atmospheric carbon dioxide and related tracers, *Annu. Rev. Environ. Resour.* 46 (2021) 85–110. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-012220-125406>.
- [57] Platinum: mine production by country 2021, Statista. (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/273645/global-mine-production-of-platinum/> (accessed September 17, 2022).
- [58] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.135>.
- [59] R. Ma, G. Lin, Y. Zhou, Q. Liu, T. Zhang, G. Shan, M. Yang, J. Wang, A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts, *Npj Comput. Mater.* 5 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0210-3>.
- [60] C. Du, Q. Tan, G. Yin, J. Zhang, Rotating Disk Electrode Method, in: *Rotating Electrode Methods Oxyg. Reduct. Electrocatalysts*, Elsevier, 2014: pp. 171–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>.
- [61] C. Deng, L. Pan, F. Ji, W. Du, J. Zhang, Y. Sun, H. Zhong, Hybrid dual-template induced nitrogen-doped hierarchically porous carbon as highly efficient oxygen reduction electrocatalyst, *Int. J. Hydrog. Energy.* 46 (2021) 36167–36175. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.156>.
- [62] C. Xin, W. Shang, J. Hu, C. Zhu, J. Guo, J. Zhang, H. Dong, W. Liu, Y. Shi, Integration of Morphology and Electronic Structure Modulation on Atomic Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2108345. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108345>.
- [63] Z. Li, X. Liang, Q. Gao, H. Zhang, H. Xiao, P. Xu, T. Zhang, Z. Liu, Fe, N co-doped carbonaceous hollow spheres with self-grown carbon nanotubes as a high performance binary electrocatalyst, *Carbon*. 154 (2019) 466–477. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.036>.
- [64] L. Osmieri, R. Escudero-Cid, M. Armandi, A.H.A. Monteverde Videla, J.L. García Fierro, P. Ocón, S. Specchia, Fe-N/C catalysts for oxygen reduction reaction supported on different carbonaceous materials. Performance in acidic and alkaline direct alcohol fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 205 (2017) 637–653. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.003>.
- [65] X. Zhang, X. Han, Z. Jiang, J. Xu, L. Chen, Y. Xue, A. Nie, Z. Xie, Q. Kuang, L. Zheng, Atomically dispersed hierarchically ordered porous Fe–N–C electrocatalyst for high performance electrocatalytic oxygen reduction in Zn–Air battery, *Nano Energy*. 71 (2020) 104547. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104547>.
- [66] L. Jiao, G. Wan, R. Zhang, H. Zhou, S. Yu, H. Jiang, From Metal–Organic Frameworks to Single-Atom Fe Implanted N-doped Porous Carbons: Efficient Oxygen Reduction in

Both Alkaline and Acidic Media, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 8525–8529. <https://doi.org/10.1002/anie.201803262>.

- [67] J. Hu, D. Wu, C. Zhu, C. Hao, C. Xin, J. Zhang, J. Guo, N. Li, G. Zhang, Y. Shi, Melt-salt-assisted direct transformation of solid oxide into atomically dispersed FeN₄ sites on nitrogen-doped porous carbon, *Nano Energy*. 72 (2020) 104670. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104670>.
- [68] L. Zhou, P. Zhou, Y. Zhang, B. Liu, P. Gao, S. Guo, 3D star-like atypical hybrid MOF derived single-atom catalyst boosts oxygen reduction catalysis, *J. Energy Chem.* 55 (2021) 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.059>.

Ringraziamenti

Ai miei genitori, a mio fratello, a mio zio, ai miei nonni e alla mia famiglia. Tutto questo senza il vostro amore e il vostro sostegno incondizionato non sarebbe stato possibile, vi devo tutto;

A Vittoria. Averti trovata durante questo percorso mi fa sentire fortunato. Grazie per essermi stata sempre accanto, sei stata indispensabile;

Ai miei coinquilini Daniele, Enrico e Alessandro. Con voi ho condiviso degli anni meravigliosi, non potevo trovare compagni di viaggio migliori;

A Martina, Matilde, Lorenzo e tutti gli amici che mi sono stati vicino. Con voi tutto è stato migliore.

Alla Prof. Stefania, al Prof. Plamen e al suo gruppo di ricerca, a Giovanni, a Laurent, a Eric, a Hung-Ming e a tutti i compagni trovati durante il percorso in California. Grazie per aver alleggerito l'impatto in un nuovo mondo con il vostro supporto.

