

Novos Avanços na Eletrocatalise de Água: Uma Revisão sobre a Forma mais Sustentável de Produzir Hidrogênio

New Advances in Water Electrocatalysis: A Review on the Sustainable Way to Produce Hydrogen

Felipe Marinho Fernandes,^{a,*} Marcio Soares Pereira,^a Clarissa Oliveira da Silva^a

^aUniversidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR-465, Km 7, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil

*E-mail: felipemnandes@gmail.com

Submissão: 9 de Agosto de 2024

Aceite: 22 de Julho de 2025

Publicado online: 8 de Setembro de 2025

Hydrogen represents the greatest opportunity for green fuel. When burned, it produces water as a product and has an energy density higher than gasoline. However, hydrogen production still faces challenges, the main one being the production of carbon-free hydrogen. Therefore, this work aims to present the most modern alternatives for hydrogen production, considering various aspects. Among them, the use of seawater and the development of MnO_x -based electrodes that are resistant to chlorine. The development of advanced electrode synthesis techniques enabled this achievement, focusing on carbon-based metal-organic frameworks containing isolated metal atoms and nanoparticulate aggregates. Carbon nanofibers with confined cobalt nanoparticles, and heterostructures, such as three-dimensional mesoporous graphene structures and nitrogen-doped MoS_2 , which enable reduced metal usage are examples of such nanostructured materials. Additionally, this work seeks to systematically introduce the state-of-art, as established in the scientific community regarding the reaction mechanisms for the water oxidation and reduction steps, presenting the Volmer's reactions as the kinetic limiting step of the reduction process and oxygen evolution as the limiting step of the overall process.

Keywords: Green hydrogen; electrocatalysis; seawater; metal-organic frameworks; heterostructure.

1. Introdução

Atualmente, um dos grandes desafios enfrentados pela humanidade está relacionado com a grande demanda por energia e o impacto ambiental que dela decorre. A matriz energética atual, amplamente baseada nos combustíveis fósseis, impacta fortemente o clima em escala mundial, desencadeando diversos problemas à vida.

O tema, portanto, vem sendo exaustivamente pesquisado, ficando evidente a necessidade de utilizar fontes de energia não dependentes do petróleo. Por isso, há uma tendência de redução na utilização de combustíveis fósseis e derivados, e, conseqüentemente, aumento do uso de recursos ditos renováveis, como a energia solar e eólica.

Uma alternativa à utilização de combustíveis derivados do petróleo se encontra no uso de energia nuclear. Por meio de um mapeamento de 60 anos da utilização de combustíveis não renováveis e renováveis, estima-se que a utilização de energia nuclear partiu de um patamar de menos de 1% de contribuição total na matriz energética no mundo para quase 10%, enquanto as fontes de energia derivadas de petróleo diminuíram de quase 95% de expressão para valores próximos de 85%.¹

Mais recentemente, evidencia-se uma mudança, ainda que pequena, da composição de fontes energéticas utilizadas em nível mundial. O gás hidrogênio (H_2), nesse sentido, surge como uma fonte alternativa promissora de alto teor energético e, quando queimado, produz água, que não é prejudicial ao meio ambiente como os subprodutos da combustão tradicional de combustíveis fósseis.²⁻⁴

A produção do gás precisa ser realizada de forma sustentável, sem o uso de combustíveis fósseis ou derivados. Dessa forma, é possível atender a esses requisitos por meio de técnicas que evitem a utilização desses combustíveis, como eletrólise da água,⁵ reforma de derivados de biomassa para produção de hidrogênio,⁶ conversão de biomassa por atividade microbiana para produção de hidrogênio,⁷ reforma de glicerol para produção de hidrogênio,⁸ *splitting* termoquímico da água,⁹ *splitting* fotoeletroquímico da água¹⁰ e eletrocatalise para produção de hidrogênio.³

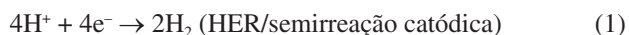
Apesar disso, a produção do gás H_2 , atualmente, advém, majoritariamente, da reforma a vapor clássica, que produz, anualmente, milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO_2), o maior

contribuinte dos gases do efeito estufa, como subproduto.¹¹ Isso se dá, principalmente, pela incapacidade dos métodos verdes de produção de H₂, mais modernos, competirem economicamente com a reforma a vapor clássica.^{12,13}

A utilização da eletrocatalise para produção de hidrogênio tem sido avaliada para diversos materiais e catalisadores.^{3,14-19} Este trabalho tem como objetivo reportar o uso tradicional de catalisadores, além das inovações empregadas nesse setor, a síntese de novos materiais e os processos inteligentes para produção de hidrogênio a partir da água. Para isso, diversos assuntos foram abordados, como a eletrólise utilizando a água do mar como matriz. Ainda, a utilização de redes metalorgânicas (MOFs) e heteroestruturas, que podem ajudar a reduzir a dependência de catalisadores clássicos nas reações de produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água. Além disso, lança-se um olhar crítico para a nanoescala como propulsora da eficiência na catálise. Junto a isso, realizou-se, também, uma pequena revisão sobre aspectos gerais da eletrocatalise da água como forma de contribuir para o entendimento geral acerca do tema.

2. Produção de Hidrogênio via Eletrólise

A produção de hidrogênio proveniente da eletrólise da água consiste num dos processos mais ambientalmente amigáveis, principalmente quando utilizadas fontes renováveis para geração de energia necessária à eletrólise.^{20,21} O processo consiste em duas reações: oxidação e redução da água, em um processo de transferência de quatro elétrons. Esses processos são denominados de reação de evolução de oxigênio (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) e reação de evolução de hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*). As semirreações catódicas e anódicas e a reação global de eletrólise são apresentadas nas equações químicas 1, 2 e 3, respectivamente.



Partindo-se de fontes renováveis e água pura, esse processo é extremamente limpo, uma vez que produz, além do hidrogênio, apenas gás oxigênio. Ocorre, porém, que menos de 4% do hidrogênio mundial é produzido dessa forma, pois o método ainda é muito ineficiente e possui um alto custo devido aos catalisadores empregados.^{5,22}

A etapa global, representada pela Equação 3, requer energia para ocorrer, sendo, portanto, endergônica.¹⁹ A relação entre a variação da energia livre de Gibbs (G) e o potencial da célula eletrolítica para um determinado sistema é determinado pela Equação 4. Nesse contexto, a energia livre representa a energia elétrica mínima necessária para a eletrólise a partir de um potencial elétrico E .

$$\Delta G = nFE_{CA} \quad (4)$$

A Equação 4 possui n como o número de mols de elétrons transferido, F como a constante de Faraday e E_{CA} como o potencial de circuito aberto da célula, ou seja, representa a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos quando não há corrente fluindo pelo circuito externo. Ao considerar a eletrólise de 1 mol de água (metade da referência utilizada na Equação 3, tem-se $n = 2$). Além disso, a constante de Faraday vale 96485 C mol⁻¹. Admitindo-se condições de temperatura e pressão ambientes (25 °C e 1 atm) e eficiência de 100%, o valor de $\Delta G = 274,2$ kJ mol⁻¹ para a reação corresponde a $E = 1,23$ V.²³ Apesar disso, devido a aspectos cinéticos envolvendo as etapas no ânodo e no cátodo, é necessário fornecer um valor de potencial (E) acima do termodinâmico de 1,23 V.^{18,24-26} Esse valor é chamado de sobrepotencial ($\eta = E - E_{CA}$), que pode chegar a ser quase o dobro do potencial de circuito aberto, e reduzi-lo significa tornar o processo mais eficiente.²⁷ A equação de Tafel descreve a relação entre a corrente e o sobrepotencial de eletrodo em reações de transferência de carga, sendo particularmente útil para descrever a cinética de reações em eletrodos.²⁸ A Equação 5 descreve a relação entre η e i .

$$\eta = a + b \log i \quad (5)$$

Nessa equação, η representa o sobrepotencial e i a densidade de corrente (corrente por unidade de área do eletrodo). A partir da Equação 5, percebe-se que o aumento da densidade de corrente está atrelado a um aumento do sobrepotencial. A densidade de corrente, uma medida da velocidade da reação eletroquímica, está correlacionada ao exponencial do sobrepotencial. Portanto, diminuir a energia de ativação e, conseqüentemente, aumentar a velocidade de reação pode acontecer por meio do aumento do sobrepotencial.^{29,30}

No entanto, devido ao custo energético associado ao aumento do potencial, pode-se recorrer a eletrocatalisadores para diminuir a energia de ativação sem, necessariamente, aumentar o sobrepotencial. Os eletrocatalisadores são catalisadores que participam de reações eletroquímicas. Para isso, eles atuam, normalmente, na superfície de eletrodos.^{18,25,26} O eletrocatalisador tem a função de auxiliar a transferência de elétrons entre o eletrodo e os reagentes, além de facilitar as transformações eletroquímicas envolvidas nas semirreações dos processos eletrolíticos. Assim, os eletrocatalisadores aumentam as taxas de reação por meio da interação com os reagentes das reações eletroquímicas, fornecendo um caminho reacional com menor energia de ativação.^{29,30}

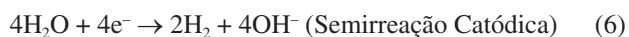
As constantes a e b da equação de Tafel (Eq. 5) são parâmetros associados à cinética da reação eletroquímica e às propriedades do sistema, incluindo o tipo de reação e o material do eletrodo. Especificamente, a constante representa o potencial de referência ajustado (intercepto da reta na Equação 5, ou seja, relaciona-se com fatores iniciais de ativação necessários para a reação começar. Já a constante b , conhecida como constante de Tafel, está relacionada ao comportamento da reação em resposta à variação de

densidade de corrente i , dependendo de fatores como o mecanismo de reação (dependência de um ou mais elétrons, por exemplo) e o coeficiente de transferência de carga. Então, pequenos valores de b indicam que a corrente aumenta rapidamente com um pequeno aumento no sobrepotencial, sugerindo uma reação rápida, enquanto valores maiores de b indicam que é necessário um aumento maior de sobretensão para atingir a mesma mudança na densidade de corrente, sinalizando uma reação mais lenta.^{31,32}

A eletrólise alcalina da água (AWE, *Alkaline Water Electrolysis*), a eletrólise de óxido sólido (SOE, *Solid-Oxide Electrolysis*) e a eletrólise via membrana trocadora de prótons (PEME, *Proton Exchange Membrane Electrolysis*) são as três principais técnicas para a eletrólise da água.³³⁻⁴⁰ A AWE se caracteriza pelo maior domínio tecnológico decorrente de ser a técnica tradicional de produção de hidrogênio por meio da eletrólise.⁴¹ Já a SOE, caracteriza-se pela utilização de uma célula eletrolítica de óxido sólido, operando em altas temperaturas, tornando-a eficiente e adequada para integração com fontes de calor de alta temperatura, como processos industriais ou energia solar concentrada.⁴² A PEME utiliza uma membrana de troca de prótons para dividir a água em hidrogênio e oxigênio, operando em baixas temperaturas e pressões.⁴³ A Tabela 1 apresenta as principais características acerca das três técnicas.

2.1. Eletrólise alcalina da água

Para produzir hidrogênio em meio alcalino, as reações representadas pelas Equações 1 e 2 são diferentes, mas a equação global (Equação 3) não. Dessa forma, na AWE, as etapas para o cátodo e para o ânodo são descritas conforme as Equações 6 e 7.⁴⁵⁻⁴⁷



Nesse caso, a água participa no cátodo, em vez do ânodo da OER (Equação 2), e o ânion participa de ambas as reações, ora como reagente, ora como produto. De forma geral, a eletrólise alcalina é, do ponto de vista comercial, a eletrólise mais utilizada. No entanto, não gera altas

densidades de corrente, ficando em torno de $0,4 \text{ A cm}^{-2}$.⁴⁸ Por isso, faz-se necessário diversos ciclos eletrocatalíticos para uma produção comercial significativa de gás hidrogênio, além de ser necessário o consumo de 11,5 volumes de água para cada volume de hidrogênio produzido.

Em termos de engenharia de materiais, os eletrodos, que funcionam como cátodo e ânodo, ficam imersos em uma cuba eletrolítica. De forma geral, os eletrólitos mais utilizados são o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Ainda, como eletrodos, é costuma a utilização de materiais metálicos, como o níquel. A separação entre cátodo e ânodo é feita através de um diafragma permeável à hidroxila e à água.⁴⁹

A grande vantagem dessa técnica consiste no alto grau de domínio da tecnologia, permitindo a implementação industrial, uma vez que a técnica é muito escalonável, além da corrente pura de hidrogênio liberada e da utilização de metais não preciosos. Uma imagem simplificada do sistema AWE disponível é mostrada na Figura 1 e auxilia na compreensão do sistema.

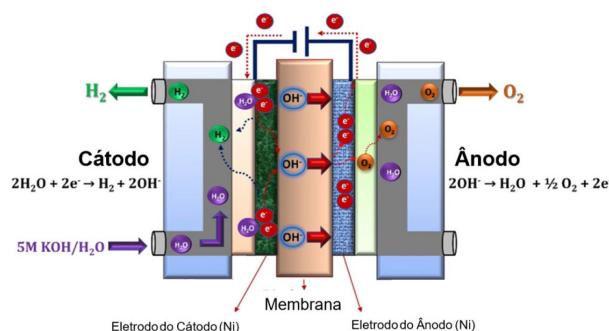


Figura 1. Célula eletrolítica do tipo AWE (Ilustração adaptada da referência 5 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

2.2. Eletrólise da água via Óxido Sólido (SOE)

Esse tipo de eletrólise possui como característica uma alta eficiência na transformação de energia elétrica, fornecida ao sistema, em gás hidrogênio.⁵⁰ Para isso, altíssimas temperaturas são empregadas, atingindo-se até 1000°C .⁵¹ Portanto, um material cerâmico sólido, resistente às altas temperaturas inerentes do processo, é empregado como eletrólito.⁵² Para esse propósito, é comum o emprego

Tabela 1. Principais vantagens, desvantagens, temperatura de operação e eficiência das três principais técnicas de eletrólise. Adaptado de Anwar *et al.* (2021)⁴⁴

Técnica de Eletrólise	Vantagens	Desvantagens	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Eficiência (%)
Alcalina da Água (AWE)	Domínio Tecnológico Eletrocatalisador Econômico Implementado Comercialmente	Baixa Densidade de Corrente Deposição nos Eletrodos Suscetível à Corrosão	40-90	70-80
Óxido Sólido (SOE)	Catalisador Não Metálico Alta Pressão	Em Fase de Testes Pouco Durável Material Cerâmico Quebradiço	500-1000	90-100
via Membrana Trocadora de Prótons (PEME)	Alta Densidade de Corrente Compacto Alta Pureza	Catalisadores Caros Meio Corrosivo Experimentalmente Caro	20-100	80-90

de Zircônia estabilizada com Ítria, Céria Dopada com Gadolínio e Manganita de Lantânio e Estrôncio.⁵³⁻⁵⁹ Ainda, o sistema pode ser pressurizado até 3 MPa, o que é interessante para aumentar a densidade energética do gás produto.⁵¹ Um sistema simplificado da SOE está disponível na Figura 2.

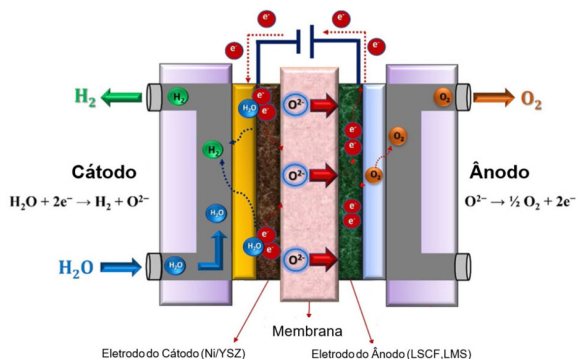


Figura 2. Célula eletrolítica do tipo SOE (Ilustração adaptada da referência 5 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

As reações eletroquímicas envolvidas nesse processo possuem algumas diferenças com relação às equações do cátodo (Equação 6) e ânodo (Equação 7) padrão. Elas estão representadas pelas equações 8 e 9.^{5,50}



Analisando as equações 8 e 9 em conjunto com a Figura 2, é possível perceber que, no ânodo, há a oxidação do O_2^- , formado na etapa catódica, para gerar o gás O_2 . Esse ânion é característico da SOE, que ocorre em altas temperaturas.⁶⁰ No cátodo, por sua vez, há a redução da água a H_2 . Para o cátodo, muitos materiais à base de zircônia podem ser empregados, como o níquel-zircônia.⁶¹ A zircônia pura, por seu turno, é muito empregada como ânodo.^{53,62} Ocorre, porém, que a proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ é de mais de 80, já que a necessidade de resfriamento torna o processo pouco eficiente sob esse parâmetro.^{23,53}

Nesse momento, diversas pesquisas são empregadas com o intuito de melhorar a capacidade dos materiais cerâmicos condutores para aumentar a densidade de corrente, que varia de 0,2-0,5 A cm^{-2} entre o ânodo e o cátodo, e reduzir a resistência ao transporte do íon O_2^- .⁶⁰ A necessidade de atingir altas temperaturas também é um fator negativo, uma vez que torna o procedimento termicamente dependente, trazendo dificuldades operacionais e tempo de latência inerente ao aquecimento (pós-resfriamento).⁶¹⁻⁶⁵ As altas temperaturas, ainda, apesar de necessárias, possuem como característica a degradação dos materiais cerâmicos utilizados.⁶⁵

2.3. Eletrólise da água via Membrana Trocadora de Prótons (PEME)

O sistema PEME, resumidamente, consiste na utilização de polímeros eletrolíticos dissolvidos na água como meio

para imersão dos eletrodos, além de uma membrana permeável a íons hidrônios (H^+), conforme indica a Figura 3.^{5,44}

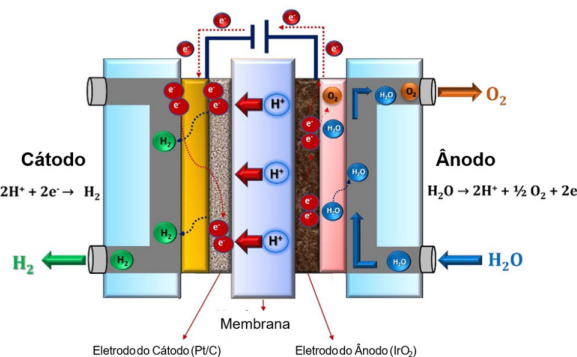
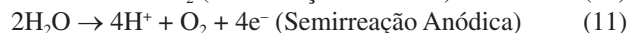


Figura 3. Célula eletrolítica do tipo PEME (Ilustração adaptada da referência 5 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

As reações associadas ao processo são descritas pelas Equações 10 e 11.⁴⁶ No ânodo, dois mols de água são oxidados a um mol de gás oxigênio num processo envolvendo 4 mols de . Os quatro mols de íons H^+ gerados nesta etapa são utilizados, no cátodo, após migrarem *via* a membrana trocadora de prótons, que não permite a passagem dos demais componentes para formar dois mols de gás hidrogênio.



Para o cátodo, metais como platina (e óxido de platina) são utilizados.⁶⁶ Já para o ânodo, é comum a presença de eletrodos de irídio (ou óxido de irídio).^{67,68} Estudos estão sendo realizados com outros metais, mas possuem como alvo, majoritariamente, os metais nobres, a exemplo do ouro e paládio.⁶⁹⁻⁷² Por isso, essa técnica se torna a mais cara entre as três abordadas nesta seção.⁷³

A presença do polímero eletrolítico na água a torna mais espessa, reduzindo a movimentação da água durante a eletrólise, algo corriqueiro no processo *via* AWE, favorecendo o transporte de corrente elétrica e aumentando a eficiência do processo. O sistema opera sob baixas temperaturas ($<120^\circ\text{C}$), o que reduz o custo com aquecimento, e altas pressões (≈ 40 MPa), tornando-se desnecessária etapas posteriores de compressão do gás de interesse.^{74,75} A técnica fornece altas densidades de corrente, podendo atingir valores próximos de 3 A cm^{-2} , já que existe uma baixa resistência ao transporte de corrente na combinação água-eletrólito polimérico.^{76,77} Comparativamente à AWE, a relação entre a utilização de água e a produção de hidrogênio é de 11,5, aproximadamente, o que torna as duas técnicas (AWE e PEME) equiparáveis nesse quesito, entretanto a tecnologia polimérica produz uma corrente de hidrogênio mais pura que a mais tradicional das eletrólises.²³

3. Uma Análise de Custos Acerca da Produção de H₂ via Eletrocatalise

A análise dos custos de produção de hidrogênio por eletrólise da água deve levar em consideração tanto o custo dos catalisadores quanto o custo energético associado ao sobrepotencial necessário para a reação de eletrólise. De forma geral, os catalisadores mais eficientes atualmente são baseados em metais nobres, como platina (Pt) para a reação de evolução de hidrogênio (HER) e irídio (Ir) ou ródio (Rh) para a reação de evolução de oxigênio (OER). No entanto, esses materiais são caros e escassos, aumentando significativamente o custo inicial do sistema de eletrólise.^{78–80}

O sobrepotencial é potencial elétrico adicional, em relação ao potencial termodinâmico, necessário para superar as barreiras cinéticas das reações eletroquímicas. Um alto sobrepotencial acarretará numa maior demanda por energia elétrica, necessária para realizar a eletrólise, impactando o custo operacional do processo. A eficiência dos catalisadores é crucial para minimizar esses sobrepotenciais e, portanto, reduzir o consumo energético.⁸¹

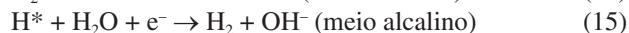
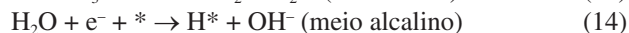
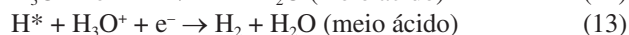
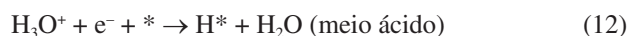
Para fins de contextualização, um processo de eletrólise da água, operando sob a técnica PEME de 10 MW a 1 A cm⁻², requer cerca de 15 kg de irídio com uma carga de catalisador presumida de 2–3 mg cm⁻² para promover apenas a OER. O custo esperado do catalisador de irídio seria superior a 2.941.789 US\$ (196.119 US\$ kg⁻¹ em agosto de 2021).⁵ Tomando isso como base, surge a dúvida acerca de qual é a característica mais importante de um catalisador para a eletrólise da água: um baixo custo de produção ou uma maior eficiência?

Para um catalisador comercial ser competitivo, são necessários dois requisitos fundamentais: baixo custo de produção e alta eficiência catalítica. A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais catalíticos que ofereçam um bom compromisso entre custo e eficiência é crucial. Tecnologias inovadoras que utilizem materiais

abundantes, mas que apresentem bom desempenho catalítico, têm o potencial de transformar o cenário de produção de hidrogênio *via* eletrólise da água.

4. Mecanismos de Evolução de Hidrogênio e Oxigênio (HER e OER)

A produção de hidrogênio a partir da água possui dois processos-chave. Essas etapas são denominadas evolução de oxigênio (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) e evolução de hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*). A HER ocorre mediante o processamento de dois mecanismos principais: etapa de Volmer-Heyrovsky e etapa da Volmer-Tafel. As Equações 12 – 15 ditam sobre as etapas de Volmer-Heyrovsky e a Equação 16 sobre a etapa de Volmer-Tafel.^{44,82,83}



As Equações 12 e 13 representam etapas em meio ácido, já as equações 14 e 15 em meio alcalino ou neutro. A última equação, Equação 16, não depende do pH e, portanto, ocorre em qualquer meio, seja ele ácido ou básico. Nestas e nas demais equações, * representa a superfície do catalisador e representa o composto X adsorvido à superfície. Uma representação generalizada das etapas da HER está disponível na Figura 4.

Em meio ácido, representado pela Figura 4a, a rota 1 representa a interação do par H₃O⁺ + e⁻ com a superfície do catalisador, formando o H* (e água), configurando a etapa de Volmer (Equação 12). Se esse processo ocorre duas vezes, gera-se 2H* e possibilita a combinação deles para formar o H₂, o que se denomina etapa Tafel (Equação 16). Seguindo a rota 2 da Figura 4a, o hidrogênio adsorvido (produto

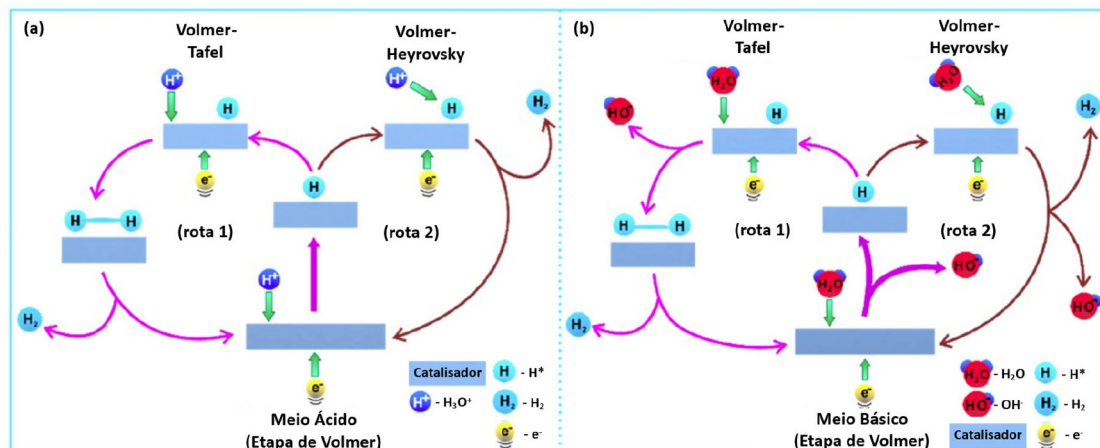


Figura 4. (a) Etapas ácida e (b) básica da HER esquematizada para um catalisador (Ilustração adaptada da referência 83 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

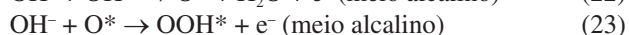
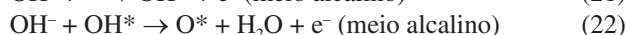
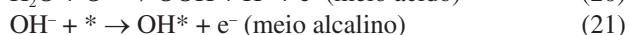
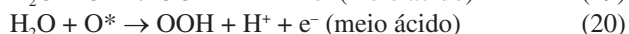
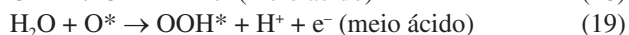
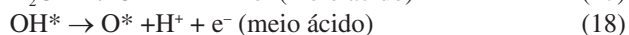
da reação de Volmer) poderá reagir com o $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ para formar, diretamente, o gás hidrogênio (Equação 13), etapa essa chamada de Heyrovsky.

Já em meio alcalino, Figura 4b, na rota 1, $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ interagem com a superfície para formar (e OH^-) (Equação 14), configurando, novamente, a etapa de Volmer. Posteriormente, um segundo par $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ interage com a superfície formando 2H^* (e OH^- , que possibilitará a combinação deles em um H_2 na etapa de Tafel (Equação 16). Na rota 2 da Figura 4b, a partir do produto de Volmer, o par $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ interage diretamente com H^* formando o H_2 (e OH^-), configurando a etapa de Heyrovsky (Equação 15). Experimentalmente, sabe-se que as reações de Volmer, associadas à adsorção do primeiro hidrogênio à superfície do catalisador (Equações 12 e 14), determinam a cinética de produção de hidrogênio, tanto em meio ácido como em alcalino, sendo essas limitantes para a eficiência do processo.^{86,87} Apesar disso, esse mecanismo ainda é, em geral, mais rápido que a OER.^{44,83-88}

Metais nobres, como Pd, Ir e Pt são, geralmente, escolhidos como eletrodos para a HER, uma vez que a interação com o átomo de hidrogênio é favorecida pelos sítios ativos desses materiais. Devido ao elevado custo desses metais, eletrocatalisadores à base de metais nobres com suportes não metálicos, como o carbono vulcânico, o óxido de grafeno reduzido e o nitreto de carbono grafitico, são uma proposta que diminuem os custos quando em escala industrial.⁸⁸⁻⁹¹

O processo de OER ocorre no ânodo por meio da reação com transferência de 4e^- , produzindo O_2 . Apesar disso, existe a possibilidade da reação não se processar completamente, principalmente por conta de defeitos na superfície do catalisador, produzindo OH^* (via transferência de 1e^-) ou H_2O_2 (via transferência de 2e^-).^{92,93}

A OER é a etapa mais importante a ser vencida para aumentar a eficiência geral da eletrocatalise da água, já que apresenta sobrepotenciais muito maiores que a HER. Para superar esse desafio, é necessário que a ciência de materiais desenvolva catalisadores capazes de diminuir a energia de ativação para a conversão de água em oxigênio. Além disso, o mecanismo de reação para essa etapa segue sobre ampla discussão teórico-experimental. As reações indicam os mecanismos associados ao processo da OER em meio ácido e alcalino.^{92,94-97}



Assim como a HER, a OER é dependente do pH. A principal diferença, no entanto, está na presença do OH^- No

meio alcalino, em relação ao meio ácido. Em meio ácido, a reação começa com a abstração do átomo de hidrogênio da água, formando o par H^+/e^- e o OH^* . Depois, ocorre mais uma abstração do hidrogênio, agora do OH^* , formando o segundo par H^+/e^- e O^* . A partir desse momento, a segunda molécula de água interage com o O^* , gerando o OOH^* e o terceiro par H^+/e^- . Por último, o átomo de hidrogênio do OOH^* é, então, abstraído, formando o quarto par H^+/e^- e o O_2^* . Em meio básico, os mesmos grupos intermediários (OH^* , O^* e OOH^*) e produto (O_2^*) são formados.⁹⁸⁻¹⁰² No entanto, para este caso, o OH^- é o reagente ao invés da água. A Figura 5 ilustra esse mecanismo em meio ácido e básico para um catalisador genérico.⁹⁴ Observando a Figura 5, a linha vermelha indica a formação de produtos para a OER (lembrando que eles são comuns ao meio ácido e básico), com os subprodutos dessa reação representados pela linha roxa (meio ácido) e amarela (meio básico). Nota-se, ainda, a depender da força de interação do catalisador com o oxigênio atômico, uma outra possibilidade de formação de produto que advém da possibilidade da interação de dois grupos oxo (2O^*), que podem se associar, formando O_2 e regenerando o catalisador (linha verde).⁹⁴

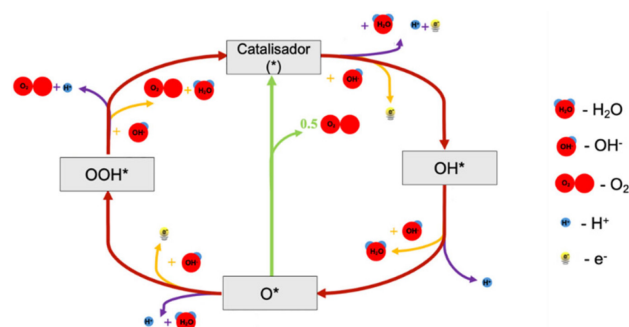


Figura 5. Etapas da OER em meio ácido (linha roxa), alcalino (linha amarela) e associação direta [$2\text{O}^* \rightarrow \text{O}_2$] (linha verde) (Ilustração adaptada da referência 94 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

Para a OER, os catalisadores clássicos são os do tipo metálico, principalmente à base de irídio e rutênio, com alta capacidade de produção de oxigênio, apresentando um sobrepotencial mais baixo, embora ainda limitante para a eficiência da reação.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Utiliza-se, principalmente, a forma dos óxidos desses metais devido à maior resistência à corrosão que estes possuem em relação aos metais isolados. Busca-se, no entanto, materiais mais econômicos, que possam viabilizar a realização da OER em escala industrial.

O panorama geral sobre as reações envolvidas na HER/OER é fundamental para entendimento amplo sobre o assunto. Além disso, o conhecimento acerca das técnicas industriais de produção de hidrogênio *via* eletrocatalise combinado ao emprego do eletrocatalisador adequado é relevante para compreender, na prática, quais são as rotas e as ferramentas adequadas para produção do gás.

5. Redes Metalorgânicas (MOFs) como Precursores de Catalisadores

A viabilização da eletrocatalise passa, principalmente, pela diminuição do custo do catalisador que, até o momento, é, principalmente, composto por uma lista de metais nobres (platina, irídio, rutênio, entre outros).^{106–108} Como alternativa aos eletrocatalisadores tradicionais, redes metalorgânicas (MOF, *metal-organic frameworks*), formadas por polímeros de coordenação porosos, apresentam características que podem contribuir para o processo catalítico. Os poros desses materiais, formados por centros metálicos coordenados com ligantes orgânicos, oferecem o ambiente perfeito para a catálise. Esses catalisadores possuem alta condutividade elétrica, importante para a condição de eletrodo, redes porosas facilmente modificáveis e extensa superfície de contato. Além disso, estes materiais são mais baratos de produzir quando comparado com os catalisadores clássicos à base de metais raros usados na eletrólise da água, o que é relevante para o aspecto econômico e para a escalabilidade do processo.^{109–112}

Redes metalorgânicas (MOFs) podem ser fabricadas em diferentes arranjos de geometria, podendo assumir diferentes morfologias e dimensões (1D, 2D e 3D). Os métodos de síntese, usualmente, são realizados *via* secagem por pulverização, síntese hidrotérmica, síntese por micro-ondas, entre outras técnicas. A aplicação de métodos de síntese diferentes pode conduzir a materiais diferentes, portanto, a escolha do método constitui, também, numa técnica de controle das redes cristalinas formadas.^{113–114} A fim de otimizar a atividade catalítica de MOFs, é possível realizar uma estratégia de pós-síntese que envolve a pirólise do MOF para a construção de catalisadores metálicos suportados em carbono derivado de MOFs. A Figura 6 ilustra a ideia principal dessa estratégia, que cria duas possibilidades: (i) átomos isolados de metal na estrutura cristalina de carbono e (ii) nanopartícula de metal condensada.¹¹⁵

A partir da pirólise, é possível, por exemplo, que os ligantes orgânicos da estrutura das MOFs (átomos

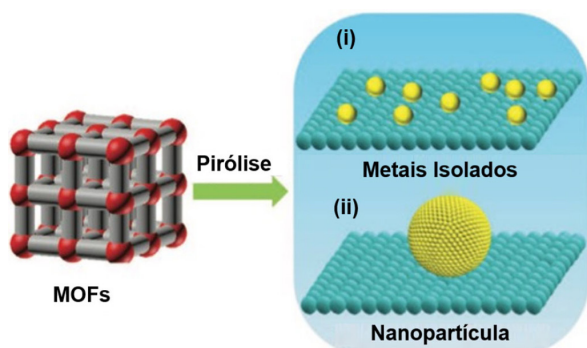


Figura 6. Conversão de MOF, por meio da pirólise, em catalisadores metálicos suportados em carbono derivado de MOFs com (i) os átomos isolados de metal na estrutura cristalina de carbono (ii) a nanopartícula de metal condensada (Ilustração adaptada da referência 115 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

de nitrogênio, enxofre, fósforo, entre outros) sejam incorporados à superfície criando uma região catalítica dopada por ametais. A presença de dopagem é benéfica para a catálise, uma vez que promove mais defeitos na superfície, além de melhorar a transferência de elétrons ao longo da superfície do catalisador.^{116,117} Além disso, a presença tanto das partículas metálicas (Figura 6i) quanto das nanopartículas (Figura 6ii), que se dispersam de forma periódica pela superfície, aumentam a eficiência da catálise.^{116,118}

Para compor a classe dos catalisadores metálicos à base de carbono e derivados de MOFs com metais isolados (MOF-IM), busca-se a produção de catalisadores de metais de transição (ferro e níquel, por exemplo), metais nobres (platina, irídio e ródio, por exemplo) e semimetais (selênio, antimônio e telúrio) que aparecem periodicamente ao longo da superfície da rede metalorgânica. Esses materiais são utilizados em catálise heterogênea para promover a hidrogenação, hidroformilação e reações de acoplamento, bem como podem ser utilizados em sensores eletroquímicos para monitorar a presença de substâncias específicas em poluentes ambientais, indo além da utilização na eletroquímica focada em energia, com a produção de hidrogênio a partir da água.^{119–132}

Técnicas para produzir MOF-IM com morfologias projetadas para expor os sítios ativos e melhorar o transporte de massa nas camadas catalíticas durante a eletrocatalise prometem grandes avanços para a produção de hidrogênio a partir da água. Recentemente, explorou-se a possibilidade de construção e controle desses catalisadores com diversas estruturas espaciais, como estruturas ocas (a exemplo da MOF-Co suportada por esferas de SO₂) e estruturas unidimensionais de compósitos hierárquicos, como nanotubos de carbono como suporte para estruturas de Fe-N-C obtidas a partir de estruturas imidazólicas zeolíticas (ZIFs).^{133–136}

Entre os catalisadores com nanopartículas metálicas, gerados a partir de redes metalorgânicas, os mais recorrentes são as nanoestruturas de cobalto, devido à maiores reservas naturais do metal quando comparada às reservas naturais de platina, que acarretam numa boa relação custo-benefício.^{137–140} O design desse tipo de estrutura foi realizado em diversas rotas, com suportes variados, como os encapsulamentos de carbono grafítico e as dopagens duplas de cobalto e nitrogênio em material de carbono poroso.¹¹⁸ Na realidade, esses tipos de catalisador com materiais nanoparticulados têm sido propostos para diversas reações químicas, como o tratamento de água e despoluição de ar, a produção de hidrogênio em células a combustível, além da utilização em baterias e supercapacitores para estocagem de energia.^{141–148}

Para realizar a produção de hidrogênio, a utilização dessa classe de catalisadores porosos leva a uma diminuição das barreiras cinéticas associadas à catálise e, portanto, a aplicações interessantes para a HER/OER. Nesse sentido, MOF-IM já foram reportadas como uma excelente opção

de eletrodo para operar na HER, devido a efeitos quânticos relacionados ao tamanho do sistema, tendo em vista que as propriedades físicas e químicas são significativamente influenciadas pelo tamanho preciso e diminuto das partículas associadas à catálise. MOFs derivadas de átomos isolados a base de tungstênio (MOF-W) foram sintetizadas e mostraram atividade catalítica comparável, tanto em meio ácido como em meio alcalino, ao eletrodo comercial de referência para HER à base de Pt/C (platina com suporte em grafite), apresentando um sobrepotencial de 85 mV em uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², contra 80 mV do eletrodo comercial de referência (eletrodo Pt/C comercial). Ainda, esse catalisador apresentou resistência mecânica considerável mesmo depois de 10000 ciclos de eletrólise em condições alcalinas, sendo o processo realizado em batelada.^{142,149,150}

Nanopartículas em superfícies derivadas de MOFs também são adotadas para promover a HER.^{151–154} Nanopartículas de cobalto foram sintetizadas tanto em uma estrutura de nanofolhas de carbono, quanto em poliedros ocós tridimensionais de carbono e, assim, foram avaliados, apresentando uma grande estabilidade para os ciclos eletrocatalíticos.¹⁵⁶ Também, mostraram rápida transferência de carga, resultando num sobrepotencial observado para a redução da água ainda menor, sendo de 66 mV quando submetido a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻².¹⁵⁷ Outros eletrodos foram sintetizados, como a nanoliga bimetálica de rutênio e cobre (Ru-Co) confinada em folhas de grafeno dopadas com nitrogênio, apresentando performance similar ao Pt/C comercial quando em meio alcalino (sobrepotencial de 43 mV em densidade de corrente 10 mA cm⁻²).^{158–160}

Quanto a OER, os eletrocatalisadores derivados de MOFs baseados em metais isolados, de forma geral, não apresentam bom resultado catalítico, perdendo estabilidade rapidamente ao longo dos ciclos eletroquímicos, consequentemente, diminuindo a eficiência e a seletividade para produção de gás oxigênio.¹⁴² Em contrapartida, compósitos derivados de MOFs com nanopartículas têm sido amplamente estudados no desenvolvimento de eletrodos para OER. Por exemplo, nanopartículas de cobalto confinadas em nanofibras de carbono (CoNP/C) apresentaram um sobrepotencial de 450 mV em densidade de corrente de 10 mA cm⁻².¹⁶¹

6. Heteroestrutura para HER

O uso de heteroestruturas representam um grande potencial na área de ciência de materiais, sobretudo na produção de catalisadores. Esses materiais podem ser definidos a partir de uma estrutura composta por camadas diferentes, onde as propriedades físicas e químicas de cada uma podem variar. Por essas razões, são comumente usadas em dispositivos semicondutores e transistores, além da já citada área da catálise.¹⁶² Uma estrutura simplificada para representar um catalisador heteroestruturado e a HER está disponível na Figura 7.¹⁶³

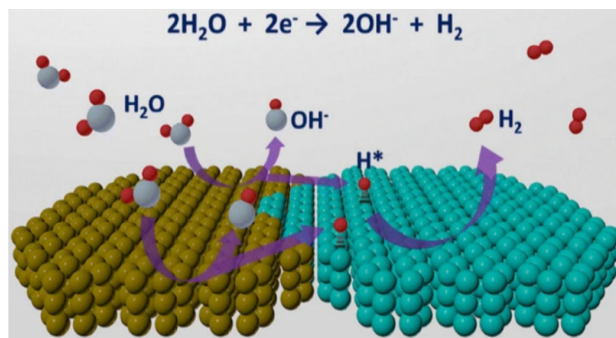


Figura 7. Representação de uma heteroestrutura genérica capaz de realizar a HER na superfície interfacial (Ilustração adaptada da referência 163 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

Para as reações da HER, as características inerentes ao sistema promovido pela combinação de duas superfícies podem fornecer as condições ótimas para a catálise, podendo atingir uma performance catalítica acima do normal e facilitar o processo de produção de gás hidrogênio. Para produzir os catalisadores baseados na heterojunção, diversas técnicas podem ser empregadas, levando a características diferentes, relacionadas à forma, tamanho e tipo de heteroestrutura. Tais características derivadas dos métodos de preparação dos catalisadores podem, potencialmente, impactar na eficiência catalítica desses materiais.

Os principais métodos de produção de catalisadores com heteroestruturas para a HER são a deposição química a vapor (DQV), a exfoliação líquida e automontagem (EL), o método hidrotérmico (MH) e a deposição eletroquímica (DE).^{162,163} Um resumo apresentando as principais vantagens e desvantagens de cada método, além de eleger um composto-chave para representar cada um dos métodos está disponível na Figura 7.

Na deposição química a vapor, a heterojunção é formada pela deposição de um material sobre uma superfície sólida (de material diferente). O material depositado é introduzido na forma de vapor, ou gerado pela reação entre dois gases diferentes. No método de esfoliação líquida, realiza-se a delaminação de materiais sólidos em ambiente líquido, com o uso de solventes apropriados, através de reações químicas que produzem “lâminas” ou folhas nanométricas heteroestruturadas. Nesse processo, dois sólidos diferentes são delaminados, e as folhas de cada um deles se auto-organizam em uma estrutura em camadas, gerando, assim, as heterojunções. Já o método hidrotérmico é uma técnica do tipo *bottom-up* (de baixo para cima), onde se parte de pequenas unidades para formar cristais agregados. Nele, o material precursor é submetido a alta temperatura e pressão em uma solução de outro material. O material precursor serve como ponto de nucleação para a cristalização do material em solução, o que leva à formação da heterojunção entre o material precursor e o material cristalizado. Por fim, a deposição eletroquímica utiliza a aplicação de uma densidade de corrente em um suporte (eletrodo), sobre o qual se deposita (eletroquimicamente) outro material sólido, formando assim as heteroestruturas.^{162,164–167}

Tabela 2. Principais métodos de produção de catalisadores com heteroestruturas para a HER

Método	Vantagens	Desvantagens	Composto-Chave
Deposição Química a Vapor	Alta qualidade de catalisadores, Tamanho controlável, Heteroestruturas 2D e 3D	Presença de gases possivelmente tóxicos/poluentes	Heteroestrutura 3D mesoporosa de grafeno/nitrogênio-dopado MoS ₂ ¹⁶⁴
Exfoliação Líquida	Operável em larga escala, Fácil operação, Heteroestruturas 2D muito bem definidas	Não adequado para estruturas 3D, Dificil controlar a espessura das estruturas 2D	Nanofolhas de MoSe ₂ combinadas com nanofolhas de fósforo negro ¹⁶⁸
Método Hidrotérmico	Compatibilidade com diversos precursores e suportes, Condições operacionais bem dominadas, Cristais bem resistentes	Processo moroso, Alto custo de energia, Nucleação ainda não está bem definida	WS ₂ com óxido de grafeno ¹⁶⁵
Deposição Eletroquímica	Condições de síntese brandas, Precisão nanométrica em crescimento o cristal, Tamanho e morfologia do cristal ajustável com densidade de corrente/voltagem	Possibilidade de ter mistura de catalisadores lenta, Possibilidade de ser limitado pela transferência de massa	Nanofios de níquel e WN com “tecido” de carbono ¹⁶⁶

A presença da superfície heterogênea criada nesses tipos de catalisadores favorece a catálise por um efeito sinérgico entre as propriedades físicas e químicas das superfícies em contato. Sabe-se, por exemplo, que a atividade catalítica dos derivados de platina em meio alcalino é desfavorecida, quando comparada aos meios ácidos, devido à cinética de redução da água mais lenta nessas condições.¹⁶⁸ Utilizando-se catalisadores heteroestruturados à base de platina e Ni₃N, mostrou-se a possibilidade de obter uma performance catalítica superior em meio alcalino. A presença do Ni₃N na estrutura catalítica é capaz de favorecer a redução da água em H₂. Isso acarreta uma diminuição da energia de ativação do sistema pela melhora da difusão dos componentes ao longo da superfície do catalisador, presentes no catalisador puramente de platina, além de indicar um sobrepotencial de 285 mV para realizar a OER e 71 mV para a HER.^{162,169}

As heteroestruturas podem levar a propriedades eletrocatalíticas diferentes das observadas nos componentes individuais, ou seja, um efeito sinérgico favorável pode ser obtido pela presença das duas (ou mais) fases. A melhora da catálise ocorre devido a diversos fatores, entre eles o aumento da densidade de defeitos e sítios ativos, da melhor transferência de carga devido ao ajuste da banda de condução e valência (melhor separação de cargas) e aumento da estabilidade eletroquímica e durabilidade do material.^{170,171} Além disso, o sinergismo associado ao emprego de heteroestruturas tende a modificar a energia livre, principalmente, das espécies intermediárias de reação, provocando uma mudança no perfil energético da adsorção/dessorção desses intermediários.¹⁷² A força de interação deles com a superfície deve ser somente a necessária para promover a catálise e isso pode interferir, significativamente, na HER. Verificou-se, por exemplo, que a cinética da HER, utilizando heteroestruturas de hidróxidos e platina metálica, era favorecida seguindo a ordem Ni(OH)₂/Pt(111) ≅ Co(OH)₂/Pt(111) > Mn(OH)₂/Pt(111).¹⁷³

As heteroestruturas apresentam um efeito, chamado de “efeito suporte”, cujas características como a exposição de mais sítios ativos, maior condutividade e eficiência de transferência de massa são substancialmente otimizadas quando em comparação com as superfícies isoladas. Além disso, esse efeito é capaz de proteger o catalisador contra descamação, corrosão e danos estruturais durante os processos de catálise a longo prazo.

Eletrocatalisadores heteroestruturados, embora promissores, ainda precisam superar barreiras grandes como o maior entendimento dos processos reacionais na sua superfície, a maior facilidade de controle de tamanho, morfologia e ancoragem, a resistência do material ao longo dos ciclos eletroquímicos e no ambiente reacional ácido ou alcalino. Entretanto, essa é uma parte da ciência de materiais que pode contribuir largamente com a eletrocatalise, em especial para os eletrodos da HER.^{117,174}

7. Eletrólise da Água do Mar com Eletrocatalisadores Resistentes às Etapas de Evolução de Cloro

Uma das preocupações ecológicas inerentes à eletrólise da água é o consumo do recurso mais importante para a vida: a própria água. A utilização de água potável para a produção de energia é uma alternativa menos prejudicial ao meio ambiente que a matriz energética atual baseada em combustíveis fósseis. No entanto, atualmente, mais de 9 litros de água são utilizados na produção de um quilo de hidrogênio nos procedimentos tradicionais de eletrólise.¹⁷⁵

Avaliando o cenário global, a crescente escassez de água potável tem sido uma questão que preocupa as autoridades do mundo inteiro, podendo levar a uma crise hídrica mundial no futuro próximo, impulsionada pela demanda em crescimento, mudanças climáticas e poluição dos recursos

hídricos. Esse panorama demanda por desenvolvimento de tecnologias e práticas sustentáveis para gestão e tratamento da água, a fim de garantir a segurança hídrica. Estudos recentes mostram que, sem intervenções eficazes, cerca de dois terços da população mundial podem estar em condições de estresse hídrico já em 2025.^{176,177}

A utilização de água do mar, forma mais abundante de água do planeta, como fonte de hidrogênio parece ser muito atraente quando se pensa na substituição dos combustíveis fósseis pela eletrocatalise.^{178,179} No entanto, esse insumo não é água pura, contendo altas concentrações de cloreto de sódio e matéria orgânica. Esses componentes acabam por adicionar mais uma barreira no processo de produção de hidrogênio e oxigênio. Por exemplo, a presença de íons Cl^- (aproximadamente 4% m/m) compete com a OER no ânodo.¹⁸⁰ Essa reação, chamada de reação de evolução do cloro (CER, Chlorine Evolution Reaction), produz gás cloro e isso diminui a seletividade e durabilidade do eletrocatalisador, que, idealmente, deve ser capaz de favorecer a HER e OER somente. Portanto, a água do mar oferece um ambiente mais desafiador, requerendo um eletrocatalisador específico que seja capaz de favorecer as etapas da HER e OER, e, sobretudo, resistir à CER. As reações envolvendo o Cl^- estão representadas nas Equações 25 - 27.¹⁸¹⁻¹⁸⁴



A Equação 25 representa a produção direta de gás cloro e compete diretamente com a OER em meio ácido. Já a Equação 26, ocorre na OER quando em meio básico e, nesse caso, o íon hipoclorito é formado. As reações da CER apresentam a transferência de 2e^- , enquanto a OER requer 4e^- . Essa diferença favorece a cinética da CER frente a OER, o que leva a um sobrepotencial maior para a OER quando comparada a CER.^{187,188} Todavia, as reações podem ser aproveitadas na produção de novos produtos. Por exemplo, as células de mercúrio utilizam os produtos da CER em contato com mercúrio para produzir uma amálgama de sódio e mercúrio (NaHg).^{78,185} Também, por meio dessa técnica, produz-se o hidróxido de sódio (NaOH) ultrapuro, apesar da alta energia necessária.^{179,184} Do ponto de vista da produção de hidrogênio, no entanto, deve-se buscar catalisadores e condições reacionais que evitem a competição da CER com a OER.

Na Figura 8 é apresentado o diagrama de Pourbaix (que representa, graficamente, as fases de equilíbrio de um sistema eletroquímico em função do pH) para os componentes da CER (Cl^- , ClO^- , HOCl e Cl_2) e OER (H_2O e O_2).¹⁸⁴ Para as espécies envolvidas na CER na faixa ácida de pH, a formação de HOCl é preferencial, enquanto, na faixa de pH alcalina, observa-se a formação de ClO^- . Embora, como mostrado no diagrama, a OER seja termodinamicamente mais favorável que a CER sobre

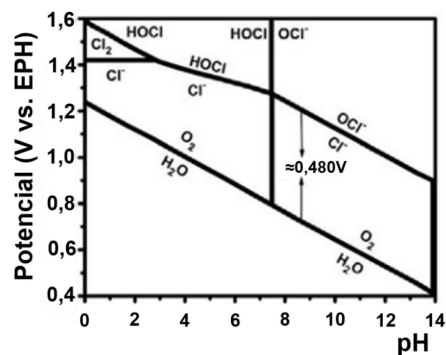


Figura 8. Diagrama de Pourbaix (V vs. EPH) para os componentes da CER (Cl^- , ClO^- , HOCl e Cl_2) e OER (H_2O e O_2) em relação ao pH da solução (Ilustração adaptada da referência 184 com autorização-Copyright© 2021 MDPI)

toda a faixa de pH, a diferença dos potenciais é pequena em meio ácido e alcança o seu maior valor ($\approx 480\text{ mV}$) em meio alcalino. Sendo assim, em condições alcalinas, a OER poderia apresentar um sobrepotencial de até 480 mV sem interferência de CER, sendo a CER um processo cineticamente favorável em relação a OER.^{175,183-186} Valores maiores de sobrepotencial, entretanto, levariam a uma competição entre as duas reações no eletrodo, em particular quando se considera a cinética favorecida da CER.¹⁸⁰

Além de trabalhar em meio básico, existe a possibilidade de cobrir o eletrodo com óxidos de manganês (MnO_x), que possuem a capacidade de repelir os íons cloreto, criando um impedimento à adsorção dos reagentes da CER ao eletrodo, evitando, fisicamente, a reação química.¹⁸⁷ A barreira de MnO_x , ainda, é permeável a água, o que a torna ideal para melhorar a seletividade da OER frente à CER.¹⁸⁸

A presença de cloro pode impactar não somente na OER, como também na HER. Mesmo em baixas concentrações, como 500 ppm de Cl^- , já se observa a degradação da área superficial do eletrodo de platina. Leve-se em conta que esse é o eletrodo mais indicado e utilizado para promover a HER, devido a rápida cinética para produção de hidrogênio, e ótima interação adsorvato-catalisador.¹⁸⁸⁻¹⁹³ Dado o custo desse tipo de eletrodo, a perda desse material pela presença de cloro é algo altamente indesejado. Dessa forma, a busca por ligas à base de platina que suportem a ação do cloro ou a substituição desse material são estratégias necessárias para a promoção da HER, utilizando como insumo a água salgada.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ Além disso, a utilização de óxidos de metais de transição são excelentes opções para a HER com água do mar, uma vez que resistem à ação do cloro, além de fornecerem boa atividade catalítica, associadas à porosidade da superfície e às vacâncias de oxigênio, que favorecem a produção de gás hidrogênio.^{197,198}

Para a OER, eletrocatalisadores clássicos como os óxidos de irídio e rutênio não são seletivos para utilização da água do mar.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Para isso, óxido de níquel, nanofolhas de Fe/Ni , ligas de Ni/Co e óxidos à base de boro, cobalto e ferro são mais apropriados para promover a OER frente à presença de cloro.²⁰²⁻²⁰⁶

Sob o ponto de vista econômico e de sustentabilidade,

a utilização da água do mar como insumo para produção de hidrogênio é bastante favorável. Apesar disso, até os eletrodos mais resistentes ao processo, quando submetidos às altas densidades de corrente, acima de 500 mA cm^{-2} , parecem ainda não suportar o ambiente químico mais corrosivo imposto pela água do mar e as altas correntes.^{178,207}

A eletrólise da água do mar, apesar de incipiente, apresenta uma motivação excelente, aliando as vantagens da utilização da água e poupando a água potável, tão importante à vida. Entretanto, alguns desafios precisam ser superados para que ela se torne competitiva, principalmente quanto à escalabilidade.

8. Sistemas Usados em Eletrocatalise

Na Tabela 2 é apresentado uma revisão sobre diferentes tópicos associando a eletrocatalise clássica e a eletrocatalise com água salgada, além do emprego dos MOFs e heteroestruturas para otimizar a eficiência de reação, bem como alguns sistemas usados como catalisadores para esse tipo de reação.

9. Conclusões

Esta revisão visa contribuir com a síntese do que está no estado-da-arte em termos de eletrocatalise e, principalmente, da produção sustentável de hidrogênio. Aqui foram abordados a utilização de diversas formas de produção

de hidrogênio a partir da eletrólise e os variados tipos de eletrocatalisadores, metálicos e não metálicos, trazendo comparações efetivas entre algumas das rotas de síntese modernas de produção de catalisadores, as quais trazem as diversas contribuições da ciência de materiais do ponto de vista da produção de hidrogênio.

Neste contexto, a eletrólise alcalina se destaca como a forma comercial mais utilizada atualmente, principalmente devido a um melhor controle de processo, apesar de apresentar dificuldades em gerar altas densidades de corrente. Outras formas de eletrólise catalisada implicam na utilização de técnicas mais elaboradas, como a PEME, que apresenta a vantagem de otimizar a produção da densidade de corrente, mantendo uma relação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ favorável.

Em termos reacionais, define-se, para a HER, o processamento de duas etapas principais, Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel. No entanto, as reações de Volmer, associadas a adsorção do primeiro hidrogênio à superfície do catalisador, foram identificadas como a etapa limitante de todo o processo. Verifica-se também a influência direta do pH nos mecanismos de HER. Vale ressaltar ainda a importância dos catalisadores à base de platina que constituem a referência comercial para a HER.

Nas reações OER, no entanto, outros eletrodos são utilizados como catalisadores, sendo mais habitual a utilização de irídio e rutênio, principalmente, na forma de óxidos. Claramente, o custo dos catalisadores comerciais para promover a HER/OER são um dos maiores problemas para promoção da eletrólise da água, visto que o preço agregado a esses tipos de metais é bastante elevado,

Tabela 3. Eletrocatalisadores usados na eletrólise da água. O tipo de catalisador (clássico, derivado de MOFs, Heteroestruturado e Resistentes à CER), a funcionalidade para HER/OER, o sobrepotencial η em mV, a densidade de corrente (i) em mA cm^{-2} e a estabilidade foram sistematizadas

Catalisador	Tipo	HER/OER	η (mV)	I (mA cm^{-2})	Estabilidade	Ref.
Pt/C	Clássico	HER	40-80	10-20	Alta	115,147
IrO_x	Clássico	OER	300-400	5-10	Média	208
$\text{W}_1\text{N}_1\text{C}_3$	Derivado de MOF	HER	85	10	Alta	115
Co NP2D Nanofolhas	Derivado de MOF	HER	66	10	Alta	155
NL/C Ru-Co/N-dopado	Derivado de MOF	HER	44	10	Média	156,158
Co- N_x -CNF-1D	Derivado de MOF	OER	450	10	Alta	161
sub- MoS_x/CNT	Heteroestrutura	HER	23	10	Média	162,209
MoS_2/WS_2	Heteroestrutura	HER	280	10	Alta	164
MoSe_2/P_B	Heteroestrutura	HER	380	10	Baixa	167
$\text{WS}_2/\text{r-OG}$	Heteroestrutura	HER	170	10	Média	165
Ni/W-N/TC	Heteroestrutura	HER	47	10	Alta	166
CoP/NiCoP NT	Heteroestrutura	HER	133	10	Alta	210
$\text{WS}_2/\text{Ni}_x\text{P}_y$	Heteroestrutura	HER	85-94	10	Alta	211
Pt/NiN ₃	Heteroestrutura	HER/OER	71/285	10	Média	169
NF- Mo_3N_6	Resistentes à CER	HER	257	10	Alta	212
NF-NiCoP	Resistentes à CER	HER	287	10	Média	213
Fe-Ni(OH) ₂ /Ni ₃ S ₂	Resistentes à CER	OER	269	10	Alta	214
3D Co_9Se_8	Resistentes à CER	OER	280	100	Alta	215

¹NP – Nanopartículas, ²NL/C – Nanoliga Estruturada em Folhas de Grafeno, ³CNF – Nanofibras de Carbono, ⁴CNT – Nanotubos de Carbono, ⁵PB – Fósforo Preto, ⁶r-OG – Óxido de Grafite Reduzido, ⁷N/TC – Arranjo de Nanofios em um Tecido de Carbono Condutivo, ⁸NT – Nanotubos, ⁹NF – Nanofolhas

aumentando substancialmente o preço de produção do gás H_2 .^{214–217}

Entende-se, ainda, que diminuir (ou mesmo evitar) a utilização de metais é algo importante, já que, na maioria dos casos, tornam o processo custoso, além dos riscos ambientais e de saúde, que podem estar associados à extração e utilização desses materiais. Com isso em mente, os catalisadores à base de carbono e derivados de MOF são uma excelente alternativa, possibilitando a redução do teor de metais sem prejudicar a atividade catalítica. Isso acontece por diversos fatores, sendo o principal deles a utilização de um suporte de carbono, sob o qual se encontram espécies metálicas altamente dispersas, seja na forma de átomos isolados, seja na forma de nanopartículas. Experimentalmente, verifica-se a dificuldade de utilizar esse tipo de estratégia para a OER, uma vez que, o alto teor de carbono nas estruturas derivadas de MOFs prejudica a estabilidade do catalisador, principalmente para os derivados de MOF com átomos isolados na estrutura cristalina de carbono.

Materiais heteroestruturados têm se destacado como eletrocatalisadores para HER e OER. Isso decorre da variabilidade de formas de síntese, a possibilidade de controle de processos operacionais que impactam em características morfológicas dos cristais e a precisão nanométrica das características físicas e químicas dos materiais. Esse tipo de abordagem, para o caso, por exemplo, do eletrodo de Pt/Ni₃N, faz com que a utilização do metal nobre seja substancialmente diluída, além de apresentar uma eficiência superior à platina comercialmente utilizada, quando em meios alcalinos. A presença do efeito suporte, do sinergismo entre as diferentes estruturas e a variada gama de possibilidade de combinações estruturais evidencia o poder que essa técnica traz para a eletrocatalise.

Paralelamente aos esforços por catalisadores mais eficientes e produtivos, a utilização de fontes de água não potável para promover a eletrólise da água é algo de extrema valia, sendo essa premissa atendida na geração de hidrogênio a partir da água do mar. Contudo, nestes sistemas, a produção de Cl_2 é cineticamente mais favorável do que a produção de O_2 . Sendo assim, deve-se procurar compensar esse fato maximizando a diferença de potencial entre OER e CER, o que ocorre em pH > 7,5. Além disso, a CER precisa ser evitada nesses processos, porque, mesmo baixas concentrações de Cl^- podem danificar severamente os catalisadores utilizados na HER. Técnicas de cobertura química dos eletrodos podem melhorar a barreira contra a CER e a proteção dos eletrodos contra a degradação por Cl^- . A busca por catalisadores capazes de maximizar a HER e a OER e minimizar a CER é crucial para o emprego dessa técnica. Nesse sentido, deve-se evitar os catalisadores clássicos da OER, sendo promissora a utilização de óxido de níquel ou boro, nanofolhas de Fe/Ni ou uma liga de Ni/Co.

Por fim, os benefícios e avanços na eletrocatalise da água, assim como a necessidade de abordagens experimentais e teóricas para esclarecer os processos da HER/OER e os mecanismos concorrentes foram abordados

ao longo do trabalho. Para projetar eletrocatalisadores viáveis comercialmente, é crucial desenvolver eletrodos com mínimo sobrepotencial e alta resistência aos ciclos eletroquímicos. Os diferentes tipos de catalisadores influenciam tanto nos mecanismos de reação quanto nas condições de operação, evidenciando a complexidade do processo e justificando o grande volume de estudos na área.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

1. Ghosh, S. K.; Ghosh, B. K.; Fossil Fuel Consumption Trend and Global Warming Scenario: Energy Overview. *Global Journal of Engineering Sciences* **2020**, 5, ID.000606. [[Crossref](#)]
2. The International Renewable Energy Agency (IRENA); *Hydrogen: A Renewable Energy Perspective*. Abu Dhabi, Emirados Árabes Unidos, **2019**. [[Link](#)]
3. Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C. J.; Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence* **2021**, 8, 4. [[Crossref](#)]
4. Sánchez-Bastardo, N.; Schlögl, R.; Ruland, H.; Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, 60, 11855. [[Crossref](#)]
5. Kumar, S. S.; Lim, H.; An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* **2022**, 8, 13793. [[Crossref](#)]
6. Chen, G.-y.; Li, W.-q.; Chen, H.; Yan, B.-b.; Progress in the aqueous-phase reforming of different biomass-derived alcohols for hydrogen production. *Journal of Zhejiang University: Science A* **2015**, 16, 491. [[Crossref](#)]
7. Wang, Y.; Van Le, Q.; Yang, H.; Lam, S. S.; Yang, Y.; Gu, H.; Sonne, C.; Peng, W.; Progress in microbial biomass conversion into green energy. *Chemosphere* **2021**, 281, 130835. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
8. Seadira, T.; Sadanandam, G.; Ntho, T. A.; Lu, X.; Masuku, C. M.; Scurrell, M.; Hydrogen production from glycerol reforming: conventional and green production. *Reviews in Chemical Engineering* **2018**, 34, 695. [[Crossref](#)]
9. Safari, F.; Dincer, I.; A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management* **2020**, 205, 112182. [[Crossref](#)]
10. Yang, W.; Prabhakar, R. R.; Tan, J.; Tilley, S. D.; Moon, J.; Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* **2019**, 48, 4979. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]

11. Tong, S.; Miao, B.; Zhang, L.; Chan, S. H.; Decarbonizing Natural Gas: A Review of Catalytic Decomposition and Carbon Formation Mechanisms. *Energies* **2022**, *15*, 2573. [\[Crossref\]](#)
12. Boretti, A.; Banik, B. K.; Advances in Hydrogen Production from Natural Gas Reforming. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2021**, *2*, 2100097. [\[Crossref\]](#)
13. Di Nardo, A.; Portarapillo, M.; Russo, D.; Di Benedetto, A.; Hydrogen production via steam reforming of different fuels: thermodynamic comparison. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *22*, 1143. [\[Crossref\]](#)
14. Mulder, D. W.; Guo, Y.; Ratzloff, M. W.; King, P. W.; Identification of a catalytic iron-hydride at the H-Cluster of [FeFe]-Hydrogenase. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 83. [\[Crossref\]](#)
15. Chalgin, A.; Chen, W.; Xiang, Q.; Wu, Y.; Li, F.; Shi, F.; Song, C.; Tao, P.; Shang, W.; Wu, J.; Manipulation of Electron Transfer between Pd and TiO₂ for Improved Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 27037. [\[Crossref\]](#) [\[Pubmed\]](#)
16. Jiao, Y. Q.; Yan, H. J.; Tian, C. G.; Fu, H. G.; Structure Engineering and Electronic Modulation of Transition Metal Interstitial Compounds for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Materials Research* **2023**, *4*, 42. [\[Crossref\]](#)
17. Li, X.; Zhao, L.; Yu, J.; Liu, X.; Zhang, X.; Liu, H.; Zhou, W.; Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Letters* **2020**, *12*, 131. [\[Crossref\]](#)
18. Lavacchi, A.; Bellini, M.; Berretti, E.; Chen, Y.; Marchionni, A.; Miller, H. A.; Vizza, F.; Titanium dioxide nanomaterials in electrocatalysis for energy. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *28*, 100720. [\[Crossref\]](#)
19. Shih, A. J.; Monteiro, M. C. O.; Dattila, F.; Pavesi, D.; Philips, M.; da Silva, A. H. M.; Vos, R. E.; Ojha, K.; Park, S.; van der Heijden, O.; Marcandalli, G.; Goyal, A.; Villalba, M.; Chen, X.; Gunasooriya, G. T. K. K.; McCrum, I.; Mom, R.; López, N.; Koper, M. T. M.; Water electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers* **2022**, *2*, 84. [\[Crossref\]](#)
20. International Energy Agency - Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO₂ emissions in 2021; *Global Energy Review* **2021**. [\[Link\]](#)
21. International Renewable Energy Agency; *Green hydrogen: a guide to policy making* **2020**. [\[Link\]](#)
22. Budama, V. K.; Duarte, J. P. R.; Roeb, M.; Sattler, C.; Potential of solar thermochemical water-splitting cycles: A review. *Solar Energy* **2023**, *249*, 353. [\[Crossref\]](#)
23. Pinsky, R.; Sabharwall, P.; Hartvigsen, J.; O'Brien, J.; Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems. *Progress in Nuclear Energy* **2020**, *123*, 103317. [\[Crossref\]](#)
24. Nie, M.; Sun, H.; Liao, J.; Li, Q.; Xue, Z.; Xue, F.; Liu, F.; Wu, M.; Gao, T.; Teng, L.; Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 6441. [\[Crossref\]](#)
25. You, B.; Sun, Y.; Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51*, 1571. [\[Crossref\]](#) [\[Pubmed\]](#)
26. Kempler, P. A.; Nielander, A. C.; Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. *Nature Communications* **2023**, *14*, 1158. [\[Crossref\]](#) [\[Pubmed\]](#)
27. Sazali, N.; Emerging technologies by hydrogen: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 18753. [\[Crossref\]](#)
28. Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanabe, K.; Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 13801. [\[Crossref\]](#)
29. Eliaz, N.; Gileadi, E.; *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications* Wiley, 2018.
30. Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical and Chemical Kinetics (Topics in Physical Chemistry)*, 2a. ed, Oxford University Press, 2001.
31. Antipin, D.; Risch, M.; Calculation of the Tafel slope and reaction order of the oxygen evolution reaction between pH 12 and pH 14 for the adsorbate mechanism. *Electrochemical Science Advances* **2023**, *3*, e2100213. [\[Crossref\]](#)
32. van der Heijden, O.; Park, S.; Vos, R. E.; Eggebeen, J. J. J.; Koper, M. T. M.; Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. *ACS Energy Letters* **2024**, *9*, 1871. [\[Crossref\]](#)
33. Brauns, J.; Turek, T.; Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes* **2020**, *8*, 248. [\[Crossref\]](#)
34. Manabe, A.; Kashiwase, M.; Hashimoto, T.; Hayashida, T.; Kato, A.; Hirao, K.; Shimomura, I.; Nagashima, I.; Basic study of alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta* **2013**, *100*, 249. [\[Crossref\]](#)
35. Liu, X.; Guo, R.; Ni, K.; Xia, F.; Niu, C.; Wen, B.; Meng, J.; Wu, P.; Wu, J.; Wu, X.; Mai, L.; Reconstruction-Determined Alkaline Water Electrolysis at Industrial Temperatures. *Advanced Materials* **2020**, *32*, 2001136. [\[Crossref\]](#)
36. Rahim, A. H. A.; Tijani, A. S.; Kamarudin, S. K.; Hanapi, S.; An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport. *Journal of Power Sources* **2016**, *309*, 56. [\[Crossref\]](#)
37. Dong, Y.; Ma, S.; Han, Z.; Bai, J.; Wang, Q.; Research on the adaptability of proton exchange membrane electrolysis in green hydrogen-electric coupling system under multi-operating conditions. *Energy Reports* **2023**, *9*, 4789. [\[Crossref\]](#)
38. Pandiyan, A.; Uthayakumar, A.; Subrayan, R.; Cha, S. W.; Moorthy, S. B. K.; Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation. *Nanomaterials and Energy* **2019**, *8*, 2. [\[Crossref\]](#)
39. Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2337. [\[Crossref\]](#)
40. Wang, T.; Cao, X.; Jiao, L.; PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects. *Carbon Neutrality* **2022**, *1*, 21. [\[Crossref\]](#)
41. Schneider, L. P. C.; Dhrioua, M.; Ullmer, D.; Egert, F.; Wiggenshauser, H. J.; Ghotia, K.; Kawerau, N.; Grilli, D.; Razmjooei, F.; Ansar, S. A.; Advancements in hydrogen production using alkaline electrolysis systems: A short review on experimental and simulation studies. *Current Opinion in Electrochemistry* **2024**, *47*, 101552. [\[Crossref\]](#)

42. Mueller, M.; Klinsmann, M.; Sauter, U.; Njodzefon, J.-C.; Weber, A.; High Temperature Solid Oxide Electrolysis – Technology and Modeling. *Chemie Ingenieur Technik* **2024**, *96*, 143. [\[Crossref\]](#)
43. Kumar, S. S.; Himabindu, V.; Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies* **2019**, *2*, 442. [\[Crossref\]](#)
44. Anwar, S.; Khan, F.; Zhang, Y.; Djire, A.; Recent Development in Electrocatalysts for Hydrogen Production through Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 32284. [\[Crossref\]](#)
45. Hu, S.; Guo, B.; Ding, S.; Yang, F.; Dang, J.; Liu, B.; Gu, J.; Ma, J.; Ouyang, M.; A comprehensive review of alkaline water electrolysis mathematical modeling. *Applied Energy* **2022**, *327*, 120099. [\[Crossref\]](#)
46. Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y.; An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* **2009**, *139*, 244. [\[Crossref\]](#)
47. Sandeep, K. C.; Kamath, S.; Mistry, K.; Kumar, M. A.; Bhattacharya, S. K.; Bhanja, K.; Mohan, S.; Experimental studies and modeling of advanced alkaline water electrolyser with porous nickel electrodes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 12094. [\[Crossref\]](#)
48. Marquez, R. A.; Espinosa, M.; Kalokowski, E.; Son, Y. J.; Kawashima, K.; Le, T. V.; Chukwunke, C. E.; Mullins, C. B. A.; Guide to Electrocatalyst Stability Using Lab-Scale Alkaline Water Electrolyzers. *ACS Energy Letters* **2024**, *9*, 547. [\[Crossref\]](#)
49. Zou, Z.; Dastafkan, K.; Shao, Y.; Zhao, C.; Wang, Q.; Electrocatalysts for alkaline water electrolysis at ampere-level current densities: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 667. [\[Crossref\]](#)
50. Hauch, A.; Jensen, S. H.; Ramousse, S.; Mogensen, M.; Performance and Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1741. [\[Crossref\]](#)
51. Hauch, A.; Küngas, R.; Blennow, P.; Hansen, A. B.; Hansen, J. B.; Mathiesen, B. V.; Mogensen, M. B.; Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science* **2020**, *370*, eaba6118. [\[Crossref\]](#)
52. Zheng, Y.; Chen, Z.; Zhang, J.; Solid Oxide Electrolysis of H₂O and CO₂ to Produce Hydrogen and Low-Carbon Fuels. *Electrochemical Energy Reviews* **2021**, *4*, 508. [\[Crossref\]](#)
53. Fujii, S.; Kuwabara, A.; Interatomic potentials for cubic zirconia and yttria-stabilized zirconia optimized by genetic algorithm. *Computational Materials Science* **2024**, *233*, 112722. [\[Crossref\]](#)
54. Li, H.; Chen, X.; Chen, S.; Wu, Y.; Xie, K.; Composite manganate oxygen electrode enhanced with iron oxide nanocatalyst for high temperature steam electrolysis in a proton-conducting solid oxide electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7920. [\[Crossref\]](#)
55. Kim, G.; Lee, N.; Kim, K.-B.; Kim, B.-K.; Chang, H.; Song, S.-J.; Park, J.-Y.; Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 1571. [\[Crossref\]](#)
56. Saranya, A. M.; Morata, A.; Pla, D.; Burriel, M.; Chiabrera, F.; Garbayo, I.; Hornés, A.; Kilner, J. A.; Tarancón, A.; Unveiling the Outstanding Oxygen Mass Transport Properties of Mn-Rich Perovskites in Grain Boundary-Dominated La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn_{1-x}Co_x)_{0.85}O_{3±δ} Nanostructures. *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 5621. [\[Crossref\]](#)
57. Xie, Y.; Xiao, J.; Liu, D.; Liu, J.; Yang, C.; Electrolysis of Carbon Dioxide in a Solid Oxide Electrolyzer with Silver-Gadolinium-Doped Ceria Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, F397. [\[Crossref\]](#)
58. Chen, D.; Niakolas, D. K.; Papaefthimiou, V.; Ioannidou, E.; Neophytides, S. G.; Zafeiratos, S.; How the surface state of nickel/gadolinium-doped ceria cathodes influences the electrochemical performance in direct CO₂ electrolysis. *Journal of Catalysis* **2021**, *404*, 518. [\[Crossref\]](#)
59. Laguna-Bercero, M. A.; Kilner, J. A.; Skinner, S. J.; Performance and Characterization of (La, Sr)MnO₃/YSZ and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1134. [\[Crossref\]](#)
60. Bi, L.; Boulfrad, S.; Traversa, E.; Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 8255. [\[Crossref\]](#)
61. Jiang, Y.; Chen, F.; Xia, C.; A review on cathode processes and materials for electro-reduction of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources* **2021**, *493*, 229713. [\[Crossref\]](#)
62. Nechache, A.; Hody, S.; Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *149*, 111322. [\[Crossref\]](#)
63. Zhan, Z.; Zhao, L.; Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 7250. [\[Crossref\]](#)
64. Moçoteguy, P.; Brisse, A.; A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15887. [\[Crossref\]](#)
65. Knibbe, R.; Traulsen, M. L.; Hauch, A.; Ebbesen, S. D.; Mogensen, M.; Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1209. [\[Crossref\]](#)
66. AlShakhshir, S.; Cui, X.; Frensch, S.; Kær, S. K.; In-situ experimental characterization of the clamping pressure effects on low temperature polymer electrolyte membrane electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 21597. [\[Crossref\]](#)
67. El-Hamalawy, A. F.; Farag, H. E. Z.; Asif, A.; Optimal design of grid-connected green hydrogen plants considering electrolysis internal parameters and battery energy storage systems. *Energy Conversion and Management* **2024**, *302*, 118127. [\[Crossref\]](#)
68. Tajuddin, A. A. H.; Elumalai, G.; Xi, Z.; Hu, K.; Jeong, S.; Nagasawa, K.; Fujita, J.; Sone, Y.; Ito, Y.; Corrosion-resistant non-noble metal electrodes for PEM-type water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 38603. [\[Crossref\]](#)
69. Kadakia, K.; Datta, M. K.; Velikokhatnyi, O. I.; Jampani, P.; Park, S. K.; Saha, P.; Poston, J. A.; Manivannan, A.; Kumta, P. N.; Novel (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3001. [\[Crossref\]](#)

70. Manna, J.; Jha, P.; Sarkhel, R.; Banerjee, C.; Tripathi, A. K.; Nouni, M. R.; Opportunities for green hydrogen production in petroleum refining and ammonia synthesis industries in India. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 38212. [\[Crossref\]](#)
71. Agrawal, D.; Mahajan, N.; Singh, S. A.; Sreedhar, I.; Green hydrogen production pathways for sustainable future with net zero emissions. *Fuel* **2024**, *359*, 130131. [\[Crossref\]](#)
72. Tamilarasi, B.; Jithul, K. P.; Pandey, J.; Non-noble metal-based electro-catalyst for the oxygen evolution reaction (OER): Towards an active & stable electro-catalyst for PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *58*, 556. [\[Crossref\]](#)
73. Corti, H. R.; Polymer electrolytes for low and high temperature PEM electrolyzers. *Current Opinion in Electrochemistry* **2022**, *36*, 101109. [\[Crossref\]](#)
74. Baykara, S. Z.; Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 10605. [\[Crossref\]](#)
75. Bernt, M.; Hartig-Weiß, A.; Tovini, M. F.; El-Sayed, H. A.; Schramm, C.; Schröter, J.; Gebauer, C.; Gasteiger, H. A.; Current Challenges in Catalyst Development for PEM Water Electrolyzers. *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92*, 31. [\[Crossref\]](#)
76. Trinke, P.; Bensmann, B.; Hanke-Rauschenbach, R.; Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 14355. [\[Crossref\]](#)
77. Li, J.; Liu, Y.; Chen, H.; Zhang, Z.; Zou, X.; Design of a Multilayered Oxygen-Evolution Electrode with High Catalytic Activity and Corrosion Resistance for Saline Water Splitting. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31*, 2101820. [\[Crossref\]](#)
78. Zheng, J.; Binary platinum alloy electrodes for hydrogen and oxygen evolutions by seawater splitting. *Applied Surface Science* **2017**, *413*, 72. [\[Crossref\]](#)
79. He, H.-z.; Zhang, Y.; Li, Y.; Wang, P.; Recent innovations of silk-derived electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 7848. [\[Crossref\]](#)
80. Babar, P.; Patil, K.; Mahmood, J.; Kim, S.; Kim, J. H.; Yavuz, C. T.; Low-overpotential overall water splitting by a cooperative interface of cobalt-iron hydroxide and iron oxyhydroxide. *Cell Reports Physical Science* **2022**, *3*, 100762. [\[Crossref\]](#)
81. Morales-Guio, C. G.; Stern, L.-A.; Hu, X.; Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6555. [\[Crossref\]](#)
82. Prats, H.; Chan, K.; The determination of the HOR/HER reaction mechanism from experimental kinetic data. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 27150. [\[Crossref\]](#)
83. Zhu, J.; Hu, L.; Zhao, P.; Lee, L. Y. S.; Wong, K. Y.; Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 851. [\[Crossref\]](#)
84. Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H.; MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 7296. [\[Crossref\]](#)
85. Zhou, W.; Hou, D.; Sang, Y.; Yao, S.; Zhou, J.; Li, G.; Li, L.; Liu, H.; Chen, S.; MoO₂ nanobelts@nitrogen self-doped MoS₂ nanosheets as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 11358. [\[Crossref\]](#)
86. Hu, S.; Tan, Y.; Feng, C.; Wu, H.; Zhang, J.; Mei, H.; Synthesis of N doped NiZnCu-layered double hydroxides with reduced graphene oxide on nickel foam as versatile electrocatalysts for hydrogen production in hybrid-water electrolysis. *Journal of Power Sources* **2020**, *453*, 227872. [\[Crossref\]](#)
87. Man, H.-W.; Tsang, C.-S.; Li, Molly M.-J.; Mo, J.; Huang, B.; Lee, L. Y. S.; Leung, Y.-c.; Wong, K.-Y.; Tsang, S. C. E.; Transition metal-doped nickel phosphide nanoparticles as electro- and photocatalysts for hydrogen generation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *242*, 186. [\[Crossref\]](#)
88. Kumar, S.; Kaur, R.; Sharma, S.; Recent reports on hydrogen evolution reactions and catalysis. *Results in Chemistry Results Chem* **2022**, *4*, 100613. [\[Crossref\]](#)
89. Zhang, H.; Han, X.; Zhao, Y.; Pd-TiO₂ nanoparticles supported on reduced graphene oxide: Green synthesis and improved electrocatalytic performance for methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *799*, 84. [\[Crossref\]](#)
90. Almarhoon, Z. M.; Manzoor, I.; Shah, J. H.; Ozcan, H. G.; Abid, A. G.; Allakhverdiev, S. I.; Unprecedented electrochemical activity of GdCoO₃-gC₃N₄ nanocomposite for bifunctional oxygen and hydrogen evolution reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2024**, *193*, 112217. [\[Crossref\]](#)
91. Odetola, C.; Easton, E. B.; Trevani, L.; Investigation of TiO₂/carbon electrocatalyst supports prepared using glucose as a modifier. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 8199. [\[Crossref\]](#)
92. Malik, A. S.; Liu, T.; Dupuis, M.; Li, R.; Li, C.; Water Oxidation on TiO₂: A Comparative DFT Study of 1e⁻, 2e⁻, and 4e⁻ Processes on Rutile, Anatase, and Brookite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 8094. [\[Crossref\]](#)
93. Li, R.; Weng, Y.; Zhou, X.; Wang, X.; Mi, Y.; Chong, R.; Han, H.; Li, C.; Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2377. [\[Crossref\]](#)
94. Suen, N. T.; Hung, S. F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y. J.; Chen, H. M.; Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 337. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
95. Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H.; Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 37. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
96. Valdés, Á.; Qu, Z. W.; Kroes, G. J.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K.; Oxidation and photo-oxidation of water on TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9872. [\[Crossref\]](#)
97. Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K.; Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3241. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
98. Eidsvåg, H.; Bentouba, S.; Vajeeston, P.; Yohi, S.; Velauthapillai, D.; TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting - An experimental

- and Theoretical Review. *Molecules* **2021**, *26*, 1687. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
99. Wang, Y.; Zhang, J.; Balogun, M.-S.; Tong, Y.; Huang, Y.; Oxygen vacancy-based metal oxides photoanodes in photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Sustainability* **2022**, *18*, 100118. [\[Crossref\]](#)
 100. Zhang, Y.; Hu, H.; Kang, W.; Qiu, G.; Liang, R.; Deng, L.; Yuan, H.; Enhancing hydrogen evolution by photoelectrocatalysis of water splitting over a CdS flowers-loaded TiO₂ nanotube array film on the Ti foil substrate. *Ceramics International* **2020**, *46*, 17606–17613. [\[Crossref\]](#)
 101. Fazil, M.; Ahmad, T.; Pristine TiO₂ and Sr-Doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced Photocatalytic and Electrocatalytic Water Splitting Applications. *Catalysts* **2023**, *13*, 93. [\[Crossref\]](#)
 102. Mao, Y.; Chen, J.; Wang, H.; Hu, P.; Catalyst screening: Refinement of the origin of the volcano curve and its implication in heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* **2015**, *36*, 1596. [\[Crossref\]](#)
 103. Naito, T.; Shinagawa, T.; Nishimoto, T.; Takanabe, K.; Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2021**, *8*, 2900. [\[Crossref\]](#)
 104. Jin, H.; Liu, X.; An, P.; Tang, C.; Yu, H.; Zhang, Q.; Peng, H.-J.; Gu, L.; Zheng, Y.; Song, T.; Davey, K.; Paik, U.; Dong, J.; Qiao, S.-Z.; Dynamic rhenium dopant boosts ruthenium oxide for durable oxygen evolution. *Nature Communications* **2023**, *14*, 354. [\[Crossref\]](#)
 105. Xu, H.; Shang, H.; Wang, C.; Du, Y.; Ultrafine Pt-Based Nanowires for Advanced Catalysis. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 2000793. [\[Crossref\]](#)
 106. Huang, B.; Zhao, Y.; Iridium-based electrocatalysts toward sustainable energy conversion. *EcoMat* **2022**, *4*, e12176. [\[Crossref\]](#)
 107. Yang, Y.; Yu, Y.; Li, J.; Chen, Q.; Du, Y.; Rao, P.; Li, R.; Jia, C.; Kang, Z.; Deng, P.; Shen, Y.; Tian, X.; Engineering Ruthenium-Based Electrocatalysts for Effective Hydrogen Evolution Reaction. *Nano-Micro Letters* **2021**, *13*, 160. [\[Crossref\]](#)
 108. Li, C.; Zhang, H.; Liu, M.; Lang, F.-F.; Pang, J.; Bu, X.-H.; Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for electrocatalysis. *Industrial Chemistry & Materials* **2023**, *1*, 9. [\[Crossref\]](#)
 109. Huang, H.; Shi, H.; Das, P.; Qin, J.; Li, Y.; Wang, X.; Su, F.; Wen, P.; Li, S.; Lu, P.; Liu, F.; Li, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wu, Z.-S.; Cheng, H.-M.; The Chemistry and Promising Applications of Graphene and Porous Graphene Materials. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1909035. [\[Crossref\]](#)
 110. Peng, Y.; Sanati, S.; Morsali, A.; García, H.; Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, e202214707. [\[Crossref\]](#)
 111. Zheng, W.; Lee, L. Y. S.; Metal-Organic Frameworks for Electrocatalysis: Catalyst or Precatalyst? *ACS Energy Letters* **2021**, *6*, 2838. [\[Crossref\]](#)
 112. Dutt, S.; Kumar, A.; Singh, S.; Synthesis of Metal Organic Frameworks (MOFs) and Their Derived Materials for Energy Storage Applications. *Clean Technologies* **2023**, *5*, 140. [\[Crossref\]](#)
 113. Ahmad, F.; Rafiq, K.; Najam, T.; Hussain, E.; Sohail, M.; Abid, M. Z.; Mahmood, A.; Javed, M. S.; Shah, S. S. A.; Metal-organic frameworks for electrocatalytic water-splitting: Beyond the pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 35075. [\[Crossref\]](#)
 114. Zhang, Q.; Yan, S.; Yan, X.; Lv, Y.; Recent advances in metal-organic frameworks: Synthesis, application and toxicity. *Science of The Total Environment* **2023**, *902*, 165944. [\[Crossref\]](#)
 115. Wang, T.; Cao, X.; Jiao, L.; MOFs-Derived Carbon-Based Metal Catalysts for Energy-Related Electrocatalysis. *Nano Micro Small* **2021**, *17*, e2004398. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 116. Liu, D.; Gu, W.; Zhou, L.; Wang, L.; Zhang, J.; Liu, Y.; Lei, J.; Recent advances in MOF-derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *427*, 131503. [\[Crossref\]](#)
 117. Zaman, N.; Iqbal, N.; Noor, T.; Advances and challenges of MOF derived carbon-based electrocatalysts and photocatalyst for water splitting: A review. *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, *15*, 103906. [\[Crossref\]](#)
 118. Shao, X.; Yang, X.; Xu, J.; Liu, S.; Miao, S.; Liu, X.; Su, X.; Duan, H.; Huang, Y.; Zhang, T.; Iridium Single-Atom Catalyst Performing a Quasi-homogeneous Hydrogenation Transformation of CO₂ to Formate. *Chem* **2019**, *5*, 693. [\[Crossref\]](#)
 119. Yang, S.; Zhang, J.; Peng, L.; Asgari, M.; Stoian, D.; Kochetygov, I.; Luo, W.; Oveisi, E.; Trukhina, O.; Clark, A. H.; Sun, D. T.; Queen, W. L.; A metal-organic framework/polymer derived catalyst containing single-atom nickel species for electrocatalysis. *Chemical Science* **2020**, *11*, 10991. [\[Crossref\]](#)
 120. Jiao, L.; Jiang, H.-L.; Metal-Organic-Framework-Based Single-Atom Catalysts for Energy Applications. *Chem* **2019**, *5*, 786. [\[Crossref\]](#)
 121. Kassymova, M.; de Mahieu, A.; Chaemchuen, S.; Demeyere, P.; Mousavi, B.; Zhuyikov, S.; Yusubov, M. S.; Verpoort, F.; Post-synthetically modified MOF for the A³-coupling reaction of aldehyde, amine, and alkyne. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 4129. [\[Crossref\]](#)
 122. Mekkering, M. J.; Biemolt, J.; de Graaf, J.; Lin, Y.-A.; van Leest, N. P.; Troglia, A.; Bliem, R.; de Bruin, B.; Rothenberg, G.; Yan, N.; Dry reforming of methane over single-atom Rh/Al₂O₃ catalysts prepared by exsolution. *Catalysis Science & Technology* **2023**, *13*, 2255. [\[Crossref\]](#)
 123. Shi, L.; Ren, X.; Wang, Q.; Li, Y.; Ichihara, F.; Zhang, H.; Izumi, Y.; Ren, L.; Zhou, W.; Yang, Y.; Ye, J.; Stabilizing Atomically Dispersed Catalytic Sites on Tellurium Nanosheets with Strong Metal-Support Interaction Boosts Photocatalysis. *Small* **2020**, *16*, 2002356. [\[Crossref\]](#)
 124. Farpón, M. G.; Henao, W.; Plessow, P. N.; Andrés, E.; Arenal, R.; Marini, C.; Agostini, G.; Studt, F.; Prieto, G.; Rhodium Single-Atom Catalyst Design through Oxide Support Modulation for Selective Gas-Phase Ethylene Hydroformylation. *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, e202214048. [\[Crossref\]](#)
 125. Ji, P.; Song, Y.; Drake, T.; Veroneau, S. S.; Lin, Z.; Pan, X.; Lin, W.; Titanium(III)-Oxo Clusters in a Metal-Organic Framework Support Single-Site Co(II)-Hydride Catalysts for Arene

- Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 433. [Crossref]
126. Huang, H.; Shen, K.; Chen, F.; Li, Y.; Metal–Organic Frameworks as a Good Platform for the Fabrication of Single-Atom Catalysts. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 6579. [Crossref]
127. Lu, X. F.; Fang, Y.; Luan, D.; Lou, X. W. D.; Metal–Organic Frameworks Derived Functional Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion: A Mini Review. *Nano Letters* **2021**, *21*, 1555. [Crossref]
128. Lei, Z.; Cai, W.; Rao, Y.; Wang, K.; Jiang, Y.; Liu, Y.; Jin, X.; Li, J.; Lv, Z.; Jiao, S.; Zhang, W.; Yan, P.; Zhang, S.; Cao, R.; Coordination modulation of iridium single-atom catalyst maximizing water oxidation activity. *Nature Communications* **2022**, *13*, 24. [Crossref]
129. Wei, Q.; Sun, Y.; Wang, S.; Hu, Z.; Liu, Q.; Zheng, X.; Construction of highly dispersed Pt single sites and high-efficiency-heterocatalysis silylation of alcohols with silanes. *Nano Research* **2023**, *16*, 4643. [Crossref]
130. Zhou, W.; Li, H.; Xia, B.; Ji, W.; Ji, S.; Zhang, W.; Huang, W.; Huo, F.; Xu, H.; Selenium-functionalized metal-organic frameworks as enzyme mimics. *Nano Research* **2018**, *11*, 5761. [Crossref]
131. Celikin, M.; Maalekian, M.; Pekguleryuz, M.; Effect of Sb Additions on the Creep Behaviour of Bi Containing SAC Alloys. *Journal of Electronic Materials* **2019**, *48*, 5562. [Crossref]
132. Luo, Z.; Wang, Z.; Liu, J.; Jin, H.; Han, C.; Wang, X.; Hierarchical Carbon Network Composites Derived from ZIF-8 for High-Efficiency Microwave Absorption. *Materials* **2023**, *16*, 5551. [Crossref]
133. Tan, K.; Zuluaga, S.; Wang, H.; Canepa, P.; Soliman, K.; Cure, J.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J.; Interaction of Acid Gases SO₂ and NO₂ with Coordinatively Unsaturated Metal Organic Frameworks: M-MOF-74 (M = Zn, Mg, Ni, Co). *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 4227. [Crossref]
134. Jiang, H.; Niu, Y.; Wang, Q.; Chen, Y.; Zhang, M.; Single-phase SO₂-resistant to poisoning Co/Mn-MOF-74 catalysts for NH₃-SCR. *Catalysis Communications* **2018**, *113*, 46. [Crossref]
135. Han, W.; Wu, S.; Dong, F.; Han, W.; Chu, Y.; Su, L.; Tang, Z.; A confined growth strategy to construct 3DOM SiO₂ nanoreactor *in-situ* embedded Co₃O₄ nanoparticles catalyst for the catalytic combustion of VOCs: Superior H₂O and SO₂ resistance. *Nano Research* **2024**, *17*, 207. [Crossref]
136. Zhou, Y.; Tang, B.; Wang, S.; Long, J.; Cu-MOF@Co-MOF derived Co–Cu alloy nanoparticles and N atoms co-doped carbon matrix as efficient catalyst for enhanced oxygen reduction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 15785. [Crossref]
137. Zeng, D.; Li, Y.; Xia, T.; Cui, F.; Zhang, J.; MOF-Derived Co₃O₄ Nanoparticles Catalyzing Hydrothermal Deoxygenation of Fatty Acids for Alkane Production. *ACS Omega* **2022**, *7*, 33482. [Crossref]
138. Wang, Y.; Zheng, J.; He, C.; Li, X.; Rui, Y.; Tang, B.; Co-MnO/C nanoparticles derived from MOFs with improved conductivity and reduced volume change for lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry* **2024**, *48*, 171. [Crossref]
139. Hootifard, G.; Sheikhsosseini, E.; Ahmadi, S. A.; Yahyazadehfar, M.; Synthesis and characterization of Co-MOF@Ag₂O nanocomposite and its application as a nano-organic catalyst for one-pot synthesis of pyrazolopyranopyrimidines. *Scientific Reports* **2023**, *13*, 17500. [Crossref]
140. Do, H. H.; Nguyen, T. H. C.; Nguyen, T. V.; Xia, C.; Nguyen, D. L. T.; Raizada, P.; Singh, P.; Nguyen, V.-H.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y.; Le, Q. V.; Metal-organic-framework based catalyst for hydrogen production: Progress and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 37552. [Crossref]
141. Thakur, S.; Bharti, S.; The synergy of nanoparticles and metal-organic frameworks in antimicrobial applications: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11*, 111458. [Crossref]
142. Nazir, A.; Le, H. T. T.; Nguyen, A.-G.; Kim, J.; Park, C.-J.; Conductive metal organic framework mediated Sb nanoparticles as high-capacity anodes for rechargeable potassium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *450*, 138408. [Crossref]
143. Vaitis, C.; Mechili, M.; Argirusis, N.; Pandis, P. K.; Sourkouni, G.; Argirusis, C.; Em *Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*; Editors Gupta, R. K.; Nguyen, T. A.; Yasin, G., Ed. Elsevier, 2022, chapter 10, 207. [Link]
144. Koo, W.-T.; Jang, H.-Y.; Kim, C.; Jung, J.-W.; Cheong, J. Y.; Kim, I.-D.; MOF derived ZnCo₂O₄ porous hollow spheres functionalized with Ag nanoparticles for a long-cycle and high-capacity lithium ion battery anode. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 22717. [Crossref]
145. Han, Y.; Qi, P.; Feng, X.; Li, S.; Fu, X.; Li, H.; Chen, Y.; Zhou, J.; Li, X.; Wang, B.; In Situ Growth of MOFs on the Surface of Si Nanoparticles for Highly Efficient Lithium Storage: Si@MOF Nanocomposites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 2178. [Crossref]
146. Li, Z.; Xu, Q.; Metal-Nanoparticle-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 1449. [Crossref]
147. Hansen, J. N.; Prats, H.; Toudahl, K. K.; Mørch Secher, N.; Chan, K.; Kibsgaard, J.; Chorkendorff, I.; Is There Anything Better than Pt for HER? *ACS Energy Letters* **2021**, *6*, 1175. [Crossref]
148. Chen, W.; Pei, J.; He, C.-T.; Wan, J.; Ren, H.; Wang, Y.; Dong, J.; Wu, K.; Cheong, W.-C.; Mao, J.; Zheng, X.; Yan, W.; Zhuang, Z.; Chen, C.; Peng, Q.; Wang, D.; Li, Y.; Single Tungsten Atoms Supported on MOF-Derived N-Doped Carbon for Robust Electrochemical Hydrogen Evolution. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1800396. [Crossref]
149. Do, H. H.; Nguyen, C. C.; Nguyen, D. L. T.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y.; Le, Q. Van; MOF-derived NiSe₂ nanoparticles grown on carbon fiber as a binder-free and efficient catalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 41587. [Crossref]
150. Sahu, N.; Das, J. K.; Behera, J. N.; Metal–organic framework (MOF)-derived plate-shaped CoS_{1.097} nanoparticles for an improved hydrogen evolution reaction. *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 10272. [Crossref]
151. Qin, L.; Zheng, Q.-M.; Liu, J.-L.; Zhang, M.-D.; Zhang, M.-X.; Zheng, H.-G.; A novel and efficient method of MOF-derived

- electrocatalyst for HER performance through doping organic ligands. *Materials Chemistry Frontiers* **2021**, 5, 7833. [Crossref]
152. Sun, Y.; Xue, Z.; Liu, Q.; Jia, Y.; Li, Y.; Liu, K.; Lin, Y.; Liu, M.; Li, G.; Su, C.-Y.; Modulating electronic structure of metal-organic frameworks by introducing atomically dispersed Ru for efficient hydrogen evolution. *Nature Communications* **2021**, 12, 1369. [Crossref]
 153. Duan, J.; Chen, S.; Zhao, C.; Ultrathin metal-organic framework array for efficient electrocatalytic water splitting. *Nature Communications* **2017**, 8, 15341. [Crossref]
 154. Gu, T.; Sa, R.; Zhang, L.; Li, D.-S.; Wang, R.; Engineering interfacial coupling between Mo₂C nanosheets and Co@NC polyhedron for boosting electrocatalytic water splitting and zinc-air batteries. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, 296, 120360. [Crossref]
 155. Chen, Z.; Ha, Y.; Jia, H.; Yan, X.; Chen, M.; Liu, M.; Wu, R.; Oriented Transformation of Co-LDH into 2D/3D ZIF-67 to Achieve Co–N–C Hybrids for Efficient Overall Water Splitting. *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1803918. [Crossref]
 156. Yang, M.; Jiao, L.; Dong, H.; Zhou, L.; Teng, C.; Yan, D.; Ye, T.-N.; Chen, X.; Liu, Y.; Jiang, H.-L.; Conversion of bimetallic MOF to Ru-doped Cu electrocatalysts for efficient hydrogen evolution in alkaline media. *Science Bulletin* **2021**, 66, 257. [Crossref]
 157. Rong, C.; Shen, X.; Wang, Y.; Thomsen, L.; Zhao, T.; Li, Y.; Lu, X.; Amal, R.; Zhao, C.; Electronic Structure Engineering of Single-Atom Ru Sites via Co–N₄ Sites for Bifunctional pH-Universal Water Splitting. *Advanced Materials* **2022**, 34, 2110103. [Crossref]
 158. Yang, K.; Xu, P.; Lin, Z.; Yang, Y.; Jiang, P.; Wang, C.; Liu, S.; Gong, S.; Hu, L.; Chen, Q.; Ultrasmall Ru/Cu-doped RuO₂ Complex Embedded in Amorphous Carbon Skeleton as Highly Active Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Small* **2018**, 14, 1803009. [Crossref]
 159. Kou, Z.; Li, X.; Zhang, L.; Zang, W.; Gao, X.; Wang, J.; Dynamic Surface Chemistry of Catalysts in Oxygen Evolution Reaction. *Small Science* **2021**, 1, 2100011. [Crossref]
 160. Xu, Y.; Tu, W.; Zhang, B.; Yin, S.; Huang, Y.; Kraft, M.; Xu, R.; Nickel Nanoparticles Encapsulated in Few-Layer Nitrogen-Doped Graphene Derived from Metal–Organic Frameworks as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Advanced Materials* **2017**, 29, 1605957. [Crossref]
 161. Zhang, W.; Yao, X.; Zhou, S.; Li, X.; Li, L.; Yu, Z.; Gu, L.; ZIF-8/ZIF-67-Derived Co–Nx-Embedded 1D Porous Carbon Nanofibers with Graphitic Carbon-Encased Co Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst. *Small* **2018**, 14, 1800423. [Crossref]
 162. Wang, H.; Fu, W.; Yang, X.; Huang, Z.; Li, J.; Zhang, H.; Wang, Y.; Recent advancements in heterostructured interface engineering for hydrogen evolution reaction electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8, 6926. [Crossref]
 163. Wei, J.; Zhou, M.; Long, A.; Xue, Y.; Liao, H.; Wei, C.; Xu, Z. J.; Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions. *Nano-Micro Letters* **2018**, 10, 75. [Crossref]
 164. Wang, D.; Yang, L.; Liu, R.; Guo, T.; Fei, H.; Wu, Z.; Preparation and electrocatalytic hydrogen evolution performance of spherical hollow MoS₂/WS₂ heterostructures. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2023**, 33, 1540. [Crossref]
 165. Zhang, J.; Wang, Q.; Wang, L.; Li, X.; Huang, W.; Layer-controllable WS₂-reduced graphene oxide hybrid nanosheets with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution. *Nanoscale* **2015**, 7, 10391. [Crossref]
 166. Xing, Z.; Wang, D.; Li, Q.; Asiri, A. M.; Sun, X.; Self-standing Ni–WN heterostructure nanowires array: A highly efficient catalytic cathode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Electrochimica Acta* **2016**, 210, 729. [Crossref]
 167. Li, W.; Liu, D.; Yang, N.; Wang, J.; Huang, M.; Liu, L.; Peng, X.; Wang, G.; Yu, X.-F.; Chu, P. K.; Molybdenum diselenide – black phosphorus heterostructures for electrocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science* **2019**, 467–468, 328. [Crossref]
 168. Wiensch, J. D.; John, J.; Velazquez, J. M.; Torelli, D. A.; Pieterick, A. P.; McDowell, M. T.; Sun, K.; Zhao, X.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Comparative Study in Acidic and Alkaline Media of the Effects of pH and Crystallinity on the Hydrogen-Evolution Reaction on MoS₂ and MoSe₂. *ACS Energy Letters* **2017**, 2, 2234. [Crossref]
 169. Pei, Y.; Rezaei, B.; Zhang, X.; Li, Z.; Shen, H.; Yang, M.; Wang, J.; Interface catalysis by Pt nanocluster@Ni₃N for bifunctional hydrogen evolution and oxygen evolution. *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, 4, 2665. [Crossref]
 170. Li, Y.; Lu, Z.; Zheng, L.; Yan, X.; Xie, J.; Yu, Z.; Zhang, S.; Jiang, F.; Chen, H.; The synergistic catalysis effect on electrochemical nitrate reduction at the dual-function active sites of the heterostructure. *Energy & Environmental Science* **2024**, 17, 4582. [Crossref]
 171. Geng, S.; Chen, L.; Kang, L.; Li, R.; Chen, H.; Cheng, L.; Cai, D.; Wang, Y.; Song, S.; Synergistic d-p hybridized Co/W₅N₄ heterostructure catalyst for industrial alkaline water/seawater hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2024**, 343, 123486. [Crossref]
 172. Zheng, S.-L.; Xu, H.-M.; Zhu, H.-R.; Shuai, T.-Y.; Zhan, Q.-N.; Huang, C.-J.; Li, G.-R.; Heterostructured electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2024**, 12, 18832. [Crossref]
 173. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K.-C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M.; Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Materials* **2012**, 11, 550. [Crossref]
 174. Wu, S.; Qu, X.; Zhu, J.; Liu, X.; Mao, H.; Wang, K.; Zhou, G.; Chi, J.; Wang, L.; Recent advances in metal-organic frameworks derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds* **2024**, 970, 172518. [Crossref]
 175. Asghari, E.; Abdullah, M. I.; Foroughi, F.; Lamb, J. J.; Pollet, B. G.; Advances, opportunities, and challenges of hydrogen and oxygen production from seawater electrolysis: An electrocatalysis perspective. *Current Opinion in Electrochemistry* **2022**, 31, 100879. [Crossref]
 176. United Nation Summary Progress Update 2021: SDG 6-water and sanitation for all **2021**. [Link]

177. Vörösmarty, C. J.; Green, P.; Salisbury, J.; Lammers, R. B.; Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth. *Science* **2000**, *289*, 284. [Crossref]
178. Khatun, S.; Hirani, H.; Roy, P.; Seawater electrocatalysis: activity and selectivity. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 74. [Crossref]
179. Xiao, X.; Yang, L.; Sun, W.; Chen, Y.; Yu, H.; Li, K.; Jia, B.; Zhang, L.; Ma, T.; Electrocatalytic Water Splitting: From Harsh and Mild Conditions to Natural Seawater. *Small* **2022**, *18*, 2105830. [Crossref]
180. Fauvarque, J.; The Chlorine Industry. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 1713. [Crossref]
181. Shin, S.; Wi, T.-U.; Kong, T.-H.; Park, C.; Lee, H.; Jeong, J.; Lee, E.; Yoon, S.; Kim, T.-H.; Lee, H.-W.; Kwon, Y.; Song, H.-K.; Selectively Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution within Nanoscopic Channels Fitting a Specific Reaction Intermediate for Seawater Splitting. *Small* **2023**, *19*, 2206918. [Crossref]
182. Liu, G.; Oxygen evolution reaction electrocatalysts for seawater splitting: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2022**, *923*, 116805. [Crossref]
183. Tong, W.; Forster, M.; Dionigi, F.; Dresp, S.; Sadeghi Erami, R.; Strasser, P.; Cowan, A. J.; Farràs, P.; Electrolysis of low-grade and saline surface water. *Nature Energy* **2020**, *5*, 367. [Crossref]
184. Dresp, S.; Dionigi, F.; Klingenhof, M.; Strasser, P.; Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges. *ACS Energy Letters* **2019**, *4*, 933. [Crossref]
185. Huang, J.; Wang, Y.; Efficient Renewable-to-Hydrogen Conversion via Decoupled Electrochemical Water Splitting. *Cell Reports Physical Science* **2020**, *1*, 128. [Crossref]
186. Fei, H.; Liu, R.; Liu, T.; Ju, M.; Lei, J.; Wang, Z.; Wang, S.; Zhang, Y.; Chen, W.; Wu, Z.; Ni, M.; Wang, J.; Direct Seawater Electrolysis: From Catalyst Design to Device Applications. *Advanced Materials* **2024**, *36*, 2309211. [Crossref]
187. Vos, J. G.; Wezendonk, T. A.; Jeremiasse, A. W.; Koper, M. T. M.; MnOx/IrOx as Selective Oxygen Evolution Electrocatalyst in Acidic Chloride Solution. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 10270. [Crossref]
188. Bahuguna, G.; Filanovsky, B.; Patolsky, F.; Pioneering practical direct sea water splitting via an intrinsically selective chlorine-phobic nickel polysulphide nanostructured electrocatalyst for pure oxygen evolution. *Nano Energy* **2023**, *111*, 108439. [Crossref]
189. Zhou, G.; Guo, Z.; Shan, Y.; Wu, S.; Zhang, J.; Yan, K.; Liu, L.; Chu, P. K.; Wu, X.; High-efficiency hydrogen evolution from seawater using hetero-structured T/Td phase ReS₂ nanosheets with cationic vacancies. *Nano Energy* **2019**, *55*, 42. [Crossref]
190. Sarno, M.; Ponticorvo, E.; Scarpa, D.; Active and stable graphene supporting trimetallic alloy-based electrocatalyst for hydrogen evolution by seawater splitting. *Electrochemistry Communications* **2020**, *111*, 106647. [Crossref]
191. Qiao, Z.; Lin, B.; Zhang, H.; Yan, Y.; Li, L.; Tang, J.; Wang, Y.; Zhou, T.; Cathode and anode catalysis mechanism and design principle of water all splitting in chlorinated neutral environment: A review *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *63*, 1182. [Crossref]
192. Zhao, Y.; Tang, Q.; He, B.; Yang, P.; Carbide decorated carbon nanotube electrocatalyst for high-efficiency hydrogen evolution from seawater. *RSC Advances* **2016**, *6*, 93267. [Crossref]
193. Sun, F.; Qin, J.; Wang, Z.; Yu, M.; Wu, X.; Sun, X.; Qiu, J.; Energy-saving hydrogen production by chlorine-free hybrid seawater splitting coupling hydrazine degradation. *Nature Communications* **2021**, *12*, 4182. [Crossref]
194. Gong, H.; Zhu, B.; Zhang, D.; Liu, T.; Kuang, P.; Yu, J.; Ru dopant induced high selectivity and stability of ternary RuSnTi electrode toward chlorine evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environment and Energy* **2024**, *349*, 123892. [Crossref]
195. Lim, T.; Kim, J.; Joo, S. H.; Electrocatalysis of Selective Chlorine Evolution Reaction: Fundamental Understanding and Catalyst Design. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **2023**, *14*, 105. [Crossref]
196. Wang, Y.; Liu, Y.; Wiley, D.; Zhao, S.; Tang, Z.; Recent advances in electrocatalytic chloride oxidation for chlorine gas production. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 18974. [Crossref]
197. Chen, M.; Kitiphatpiboon, N.; Feng, C.; Abudula, A.; Ma, Y.; Guan, G.; Recent progress in transition-metal-oxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in natural seawater splitting: A critical review. *eScience* **2023**, *3*, 100111. [Crossref]
198. Guo, D.; Zong, M.; Zhao, Z.; Fan, C.; Wang, D.; A dual-strategy of interface and reconstruction engineering to boost efficient alkaline water and seawater oxidation. *Sustain Energy & Fuels* **2022**, *6*, 5521. [Crossref]
199. Macounová, K. M.; Pittkowski, R. K.; Nebel, R.; Zitolo, A.; Krtil, P.; Selectivity of Ru-rich Ru-Ti-O oxide surfaces in parallel oxygen and chlorine evolution reactions. *Electrochimica Acta* **2022**, *427*, 140878. [Crossref]
200. Saha, S.; Kishor, K.; Pala, R. G.; Modulating Selectivity in CER and OER through Doped RuO₂. *ECS Transactions* **2018**, *85*, 201. [Crossref]
201. Vos, J. G.; Liu, Z.; Speck, F. D.; Perini, N.; Fu, W.; Cherevko, S.; Koper, M. T. M.; Selectivity Trends Between Oxygen Evolution and Chlorine Evolution on Iridium-Based Double Perovskites in Acidic Media. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 8561. [Crossref]
202. Wang, H.; Li, J.; Zhang, D.; Wang, G.; Wang, P.; Morphology regulation and application of nano cobalt oxide (Co₃O₄) electrocatalysts for chlorine evolution toward marine anti-biofouling. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *628*, 794. [Crossref]
203. Chen, J.; Zhang, L.; Li, J.; He, X.; Zheng, Y.; Sun, S.; Fang, X.; Zheng, D.; Luo, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Xie, L.; Cai, Z.; Sun, Y.; Alshehri, A. A.; Kong, Q.; Tang, C.; Sun, X.; High-efficiency overall alkaline seawater splitting: using a nickel-iron sulfide nanosheet array as a bifunctional electrocatalyst. *Journal of Materials A* **2023**, *11*, 1116. [Crossref]
204. Tang, J.; Sun, S.; He, X.; Zhang, H.; Yang, C.; Zhang, M.; Yue, M.; Wang, H.; Sun, Y.; Luo, Y.; Alfaifi, S.; Farouk, A.; Hamdy, M. S.; Sun, X.; Wang, H.; Ying, B.; An amorphous FeMoO₄ nanorod array enabled high-efficiency oxygen evolution electrocatalysis in alkaline seawater. *Nano Research* **2024**, *17*, 2270. [Crossref]
205. Gupta, S.; Forster, M.; Yadav, A.; Cowan, A. J.; Patel, N.; Patel, M.; Highly Efficient and Selective Metal Oxy-Boride Electrocatalysts for Oxygen Evolution from Alkali and Saline

- Solutions. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 7619. [[Crossref](#)]
206. Juodkazytė, J.; Šebeka, B.; Savickaja, I.; Petrulevičienė, M.; Butkutė, S.; Jasulaitienė, V.; Selskis, A.; Ramanauskas, R.; Electrolytic splitting of saline water: Durable nickel oxide anode for selective oxygen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 5929. [[Crossref](#)]
 207. Yu, F.; Yu, L.; Mishra, I. K.; Yu, Y.; Ren, Z. F.; Zhou, H. Q.; Recent developments in earth-abundant and non-noble electrocatalysts for water electrolysis. *Materials Today Physics* **2018**, *7*, 121-138. [[Crossref](#)]
 208. Wu, H.; Wang, Y.; Shi, Z.; Wang, X.; Yang, J.; Xiao, M.; Ge, J.; Xing, W.; Liu, C.; Recent developments of iridium-based catalysts for the oxygen evolution reaction in acidic water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10*, 13170. [[Crossref](#)]
 209. Zhan, Y.; Zhou, X.; Nie, H.; Xu, X.; Zheng, X.; Hou, J.; Duan, H.; Huang, S.; Yang, Z.; Designing Pd/O co-doped MoS_x for boosting the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 15599. [[Crossref](#)]
 210. Lin, Y.; Sun, K.; Liu, S.; Chen, X.; Cheng, Y.; Cheong, W.-C.; Chen, Z.; Zheng, L.; Zhang, J.; Li, X.; Pan, Y.; Chen, C.; Construction of CoP/NiCoP Nanotadpoles Heterojunction Interface for Wide pH Hydrogen Evolution Electrocatalysis and Supercapacitor. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1901213. [[Crossref](#)]
 211. Yu, S. H.; Chen, W.; Wang, H.; Pan, H.; Chua, D. H. C.; Highly stable tungsten disulfide supported on a self-standing nickel phosphide foam as a hybrid electrocatalyst for efficient electrolytic hydrogen evolution. *Nano Energy* **2019**, *55*, 193. [[Crossref](#)]
 212. Jin, H.; Liu, X.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Zhao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z.; Single-Crystal Nitrogen-Rich Two-Dimensional Mo₅N₆ Nanosheets for Efficient and Stable Seawater Splitting. *ACS Nano* **2018**, *12*, 12761. [[Crossref](#)]
 213. Lv, Q.; Han, J.; Tan, X.; Wang, W.; Cao, L.; Dong, B.; Featherlike NiCoP Holey Nanoarrays for Efficient and Stable Seawater Splitting. *Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 3910. [[Crossref](#)]
 214. Cui, B.; Hu, Z.; Liu, C.; Liu, S.; Chen, F.; Hu, S.; Zhang, J.; Zhou, W.; Deng, Y.; Qin, Z.; Wu, Z.; Chen, Y.; Cui, L.; Hu, W.; Heterogeneous lamellar-edged Fe-Ni(OH)₂/Ni₃S₂ nanoarray for efficient and stable seawater oxidation. *Nano Research* **2021**, *14*, 1149. [[Crossref](#)]
 215. Zhao, Y. Q.; Jin, B.; Zheng, Y.; Jin, H. Y.; Jiao, Y.; Qiao, S. Z.; Charge State Manipulation of Cobalt Selenide Catalyst for Overall Seawater Electrolysis. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1801926. [[Crossref](#)]
 216. Terlouw, T.; Bauer, C.; McKenna, R.; Mazzotti, M.; Large-scale hydrogen production via water electrolysis: a techno-economic and environmental assessment. *Energy & Environmental Science* **2022**, *15*, 3583. [[Crossref](#)]
 217. Ren, J.-T.; Chen, L.; Wang, H.-Y.; Tian, W.-W.; Yuan, Z.-Y.; Water electrolysis for hydrogen production: from hybrid systems to self-powered/catalyzed devices. *Energy & Environmental Science* **2024**, *17*, 49. [[Crossref](#)]