

# Ricerca di Sistema elettrico



**Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche  
mediante AM: componenti nano-strutturati per  
elettrodi per la produzione di idrogeno; sintesi e test  
elettrochimici (LA 3.8- Report 3.8.1)**

Davide Scarpa, Claudia Cirillo, Mariagrazia Iuliano, Maria Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**F** Dipartimento di  
Fisica E.R. Caianiello



SVILUPPO DI COMPONENTI PER CELLE ELETTROCHIMICHE MEDIANTE AM: COMPONENTI NANO-STRUTTURATI PER ELETTRODI PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO; SINTESI E TEST ELETTROCHIMICI  
(LA3.8 *Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM: test preliminari*)

Davide Scarpa<sup>1,2</sup>, Claudia Cirillo<sup>1,2</sup>, Mariagrazia Iuliano<sup>1,2</sup>, Maria Sarno<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132-84084 Fisciano, Italia;

<sup>2</sup> Centro di ricerca NANO\_MATES, Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132-84084 Fisciano, Italia

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: *LA 3.8*

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *Università di Salerno*

Mese inizio previsto: gennaio 2022

Mese inizio effettivo: gennaio 2022

Mese fine previsto: giugno 2023

Mese fine effettivo: giugno 2023

## Indice

|   |                                      |   |
|---|--------------------------------------|---|
| 1 | RISULTATI ATTESI .....               | 3 |
| 2 | RISULTATI OTTENUTI.....              | 3 |
| 3 | SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....  | 3 |
| 4 | DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE..... | 4 |

## 1 Risultati attesi

Di seguito si elencano i risultati attesi della LA 3.8, come previsti dal capitolato:

1. Scelta delle tipologie di nanocatalizzatori da sintetizzare per i processi di elettrolisi dell'acqua di mare.
2. Sintesi, caratterizzazione dei nanomateriali prodotti, e valutazione preliminare delle performance dei nanocatalizzatori depositati su elettrodi convenzionali e in sistemi elettrochimici da laboratorio in relazione all'elettro-produzione di idrogeno da acqua di mare.

## 2 Risultati ottenuti

Di seguito si elencano i risultati ottenuti nel corso della linea di attività:

1. Selezione dei nanomateriali NiRuIr/G e RuOsO<sub>x</sub>/G per la catalisi della reazione di evoluzione di idrogeno in soluzioni di acqua di mare.
2. Sintesi dei nanomateriali NiRuIr/G e RuOsO<sub>x</sub>/G, e loro caratterizzazione chimico-fisica. Test elettrochimici sui nanomateriali depositati su elettrodi convenzionali e in sistemi elettrochimici da laboratorio per la catalisi della reazione di evoluzione di idrogeno sia in ambiente acido (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) che in soluzioni di acqua di mare.

Il miglioramento della resa del processo elettrochimico preso in considerazione ad opera dei nuovi catalizzatori prodotti durante la linea di attività sarà in grado di fornire un contributo decisamente positivo al sistema energetico, soprattutto dal punto di vista dell'impatto ambientale. L'idrogeno molecolare (H<sub>2</sub>) rappresenta infatti uno dei vettori energetici più promettenti. In particolare, il ricorso al cosiddetto "idrogeno verde" è di fondamentale importanza per lo sviluppo di un'economia a emissioni zero. L'elettrolisi dell'acqua consente la generazione di H<sub>2</sub> al massimo grado di purezza e a temperature più basse rispetto agli altri approcci, consentendo anche contemporaneamente lo sfruttamento di calore fornito a bassa temperatura; partendo da acqua di mare, inoltre, i processi con impatto sull'ambiente (es. purificazione dell'acqua, produzione e smaltimento degli elettroliti aggiunti, rimozione dei sali residui) non devono essere più presi in considerazione. Inoltre, i catalizzatori nano-strutturati prodotti sono in grado di garantire performance elevate sotto forma di sottili film di spessore nanometrico, riducendo ancora una volta l'impatto sull'ambiente rispetto ai catalizzatori cosiddetti "in bulk".

## 3 Sintesi delle attività svolte

Nel corso della presente LA 3.8 sono stati selezionati, sintetizzati, caratterizzati e testati in sistemi elettrochimici convenzionali nuovi catalizzatori nano-strutturati per la reazione di evoluzione di idrogeno (HER) in acqua di mare: (1) NiRuIr/G e (2) RuOsO<sub>x</sub>/G. L'obiettivo è stato quello di ottenere performance elettrocatalitiche elevate ricorrendo a materiali più economici di quelli tradizionalmente impiegati e in minori percentuali, ad esempio sotto forma di sottili film nanometrici. Inoltre, nell'ottica di impiegare tali materiali in prototipi elettrochimici stampati tramite Additive Manufacturing (AM), entrambi i catalizzatori sono stati supportati su grafene. Il grafene rappresenta infatti una scelta promettente, poiché non solo è economico e attivo come catalizzatore per l'HER, ma è anche ampiamente utilizzato e studiato nell'ambito dell'AM come componente di rinforzo nella struttura di diversi filamenti polimerici.

## 4 Dettaglio delle attività svolte

### 4.1 Selezione di nuovi nanocatalizzatori per la hydrogen evolution reaction (HER) in acqua di mare e motivazioni della scelta anche in funzione della loro applicazione in prototipi stampati tramite AM

La letteratura scientifica sulla catalisi dell'HER in acqua di mare è attualmente in una fase embrionale, poiché i catalizzatori da individuare devono non solo garantire elevate performance, ma anche alta tolleranza alle impurità, stabilità e resistenza agli ambienti corrosivi. Il platino (Pt) nanometrico, sebbene considerato il punto di riferimento per l'HER, non è la scelta ottimale a causa dell'alta sensibilità all'avvelenamento in ambienti salini [1–8].

Alla luce di quanto riportato, durante la presente LA 3.8 sono state esplorate nuove alternative al Pt, costituite da ridotte quantità di metalli più disponibili, economici e stabili. Nell'ottica di realizzare materiali ancora più performanti e, al contempo, dal ridotto carico di metalli nobili, entrambi i catalizzatori sono stati supportati su grafene sottoforma di pochi strati (*few-layer graphene*), ed in percentuale significativa rispetto agli altri componenti.

Tra i supporti carboniosi, il grafene è una valida scelta sia perché in grado di assicurare un percorso conduttivo ottimale per la corrente grazie alla sua elevata conducibilità elettrica, sia perché agisce da pre-adsorbitore per le molecole dei reagenti, migliorando l'attività catalitica [9]. D'altra parte, diverse sono le formulazioni di filamenti per AM in commercio, come il PLA, che includono grafene come filler nella struttura polimerica [10–12].

Nel corso dell'attività, sono state pertanto selezionate le seguenti nanostrutture:

1. **NiRuIr/G**: nanoparticelle di una lega di nichel, rutenio e iridio su *few-layer graphene*. Questa combinazione offre elevata resistenza alla corrosione e stabilità, grazie al Ru e all'Ir, oltre ad un'alta attività, grazie soprattutto all'Ir. Il grafene come supporto catalitico migliora sia stabilità che attività dei metalli [13–17].
2. **RuOsO<sub>x</sub>/G**: una nanostruttura quaternaria composta da rutenio, osmio e i loro ossidi su *few-layer graphene*. Questa combinazione sfrutta le proprietà anticorrosive del Ru e dell'Os, entrambi metalli del gruppo del Pt, ma con costo inferiore. Gli ossidi presenti favoriscono l'accumulo di cariche sulle inclusioni metalliche, contribuendo alla stabilità complessiva della struttura [7].

### 4.2 Caratterizzazioni chimico-fisiche e test elettrochimici dei nanocatalizzatori prodotti per la generazione di H<sub>2</sub> da acqua di mare

#### 7.2.1 NiRuIr/G

##### 7.2.1.1. Sintesi

Per quanto riguarda la sintesi del catalizzatore NiRuIr/G, è stato selezionato un approccio sintetico che non impiega surfattanti[18]. In sintesi, cloruro di rutenio (III) idrato, cloruro di nichel (II) (0.5 mmol cad.) e NaOH (0.288 g) sono stati miscelati in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (66 mL) e H<sub>2</sub>O (6 mL). Dopo l'agitazione e il riscaldamento, è stata aggiunta una soluzione di cloruro di iridio (III). Successivamente, la soluzione è stata reiniettata nel reattore e mantenuta sotto flusso di azoto. Dopo il raffreddamento, è stato aggiunto *few-layer graphene* (0.5 g) e la miscela è stata agitata per 24 h prima di essere trattata con acetone per rimuovere il C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Infine, il campione è stato sottoposto a un trattamento in autoclave a 205 °C e 10 bar sotto un flusso di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 5 vol.%

##### 7.2.1.2 Caratterizzazioni chimico-fisiche

Le immagini TEM in Figura 1, evidenziano la presenza di nanoparticelle di dimensioni uniformi con diametro medio di 8 nm ancorate su *few-layer graphene*. È stata anche eseguita l'analisi EDS, che ha mostrato un rapporto atomico Ir/Ru/Ni di 3.2:3.0:3.1, che è in linea con quello dei precursori metallici adottati per la sintesi. Infine, sono riportate anche le mappe EDX di Ir, Ru e Ni, che risultano sovrapponibili, suggerendo una distribuzione omogenea dei tre metalli nella nanostruttura e, quindi, la natura di lega trimetallica del campione. In aggiunta, le immagini FESEM del campione sintetizzato sono riportate in Figura 2, evidenziando la presenza di una rete tridimensionale di *graphene microflakes* strettamente interconnessi tra loro.

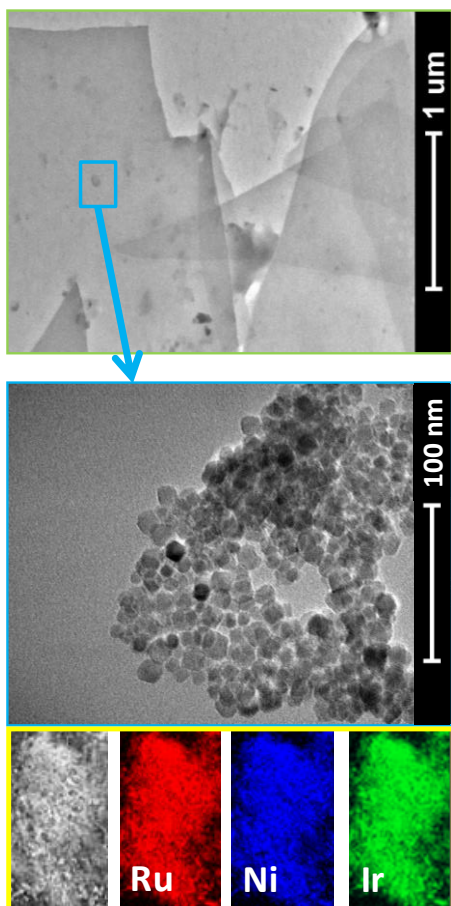


Figura 1. Immagini TEM e mappe EDX di NiRuIr/G

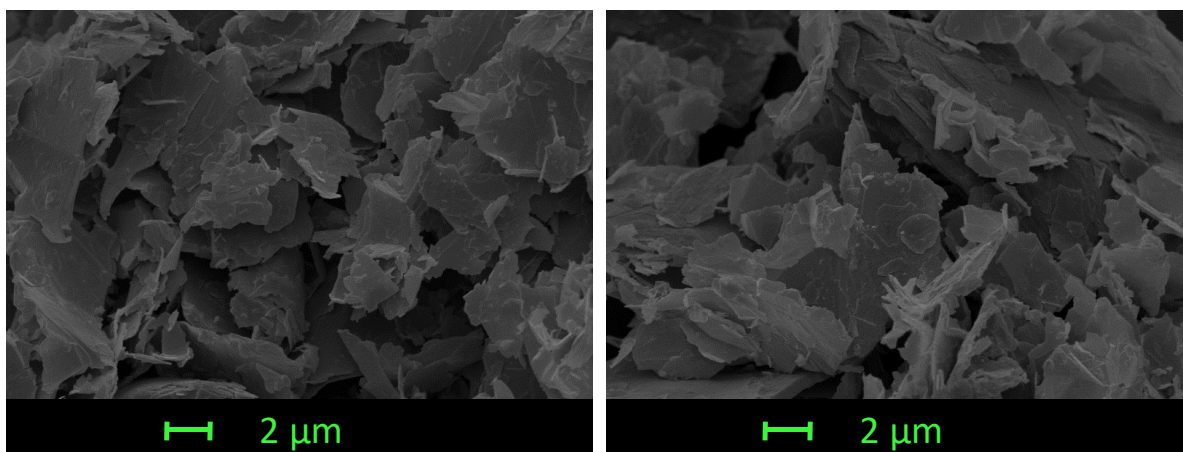


Figura 2. Immagini SEM di NiRuIr/G

L'analisi XRD in Figura 3 mostra i picchi di diffrazione nelle nanoparticelle corrispondenti ai piani (111), (200) e (220) tipici della struttura fcc dell'Ir, che risultano tuttavia leggermente shiftati verso valori maggiori di  $2\theta$ . L'assenza di picchi correlati alla struttura hcp del Ru e alla struttura fcc del Ni, insieme allo spostamento dei picchi, probabilmente causato da una modifica del reticolo cristallino indotta dall'incorporazione in esso di atomi di Ru e Ni, conferma l'esistenza di una lega trimetallica [19]. Inoltre, il picco di diffrazione relativo al piano (002) del *few-layer graphene* è individuabile a  $2\theta = 26,0^\circ$ , suggerendo l'esistenza di una struttura cristallina altamente ordinata con una distanza interstrato pari a  $3.4 \text{ \AA}$  [20,21].

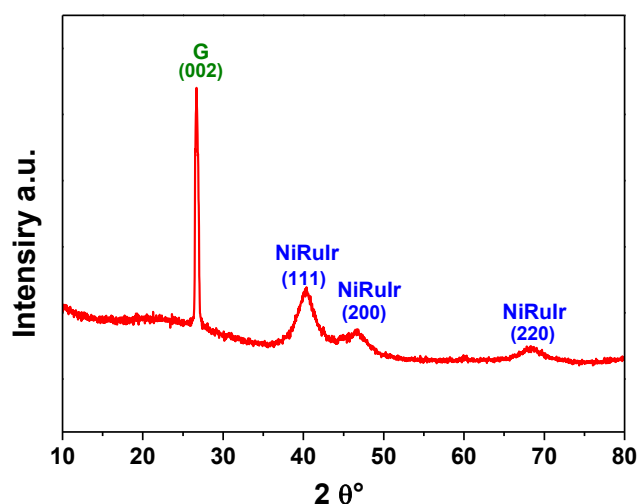


Figura 3. Spettro XRD di NiRuIr/G

### 7.2.1.3 Test elettrochimici

I test elettrochimici sono stati condotti utilizzando un potenziostato Autolab PGSTAT302N. Le performance elettrochimiche di NiRuIr/G verso l'HER sono state prima testate in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M prima e dopo 11000 cicli di test (Figura 4a). Come osservabile dalle curve di polarizzazione a  $20 \text{ mV/s}$ , il campione mostra bassi overpotential, il cui valore rimane approssimativamente lo stesso ( $0.06 \text{ V}$ ), anche dopo 11000 cicli di test, suggerendo quindi l'alta stabilità del materiale in elettrolita acido. In Figura 4b è riportato il corrispondente Tafel plot, da cui è stata valutata una Tafel slope molto bassa di  $28 \text{ mV/dec}$ , indicativa di un meccanismo di Volmer-Tafel [22].

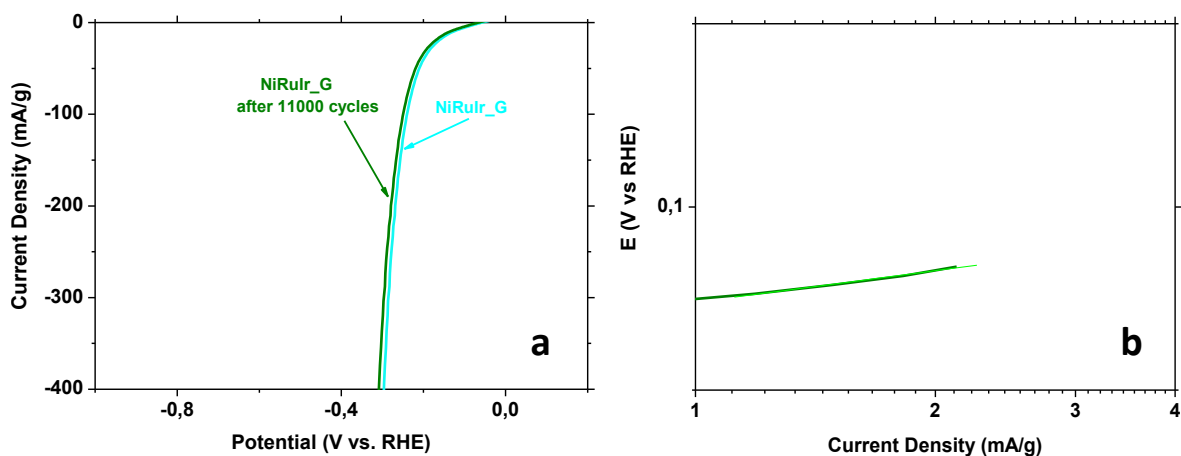


Figura 4. (a) Curve di polarizzazione prima e dopo 11000 cicli e (b) Tafel plot per NiRuIr/G valutati a  $20 \text{ mV/sec}$  in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Successivamente è stato testato anche il comportamento del campione in una soluzione di acqua di mare. Nelle Figure 5a e b, la curva di polarizzazione e il corrispondente Tafel plot permettono di evidenziare performance migliorate, in particolare un overpotential di 0.08 V e una Tafel slope di 25 mV/dec. La stabilità in acqua di mare è confermata dalla cronoamperometria (Figura 6a). A 0.23 V, la densità di corrente è 40 mA/g, con una perdita del 10% entro 200 ore. L'analisi post-test mostra una struttura sostanzialmente intatta, con lievi variazioni dei picchi principali, probabilmente dovute all'aumento della percentuale di Ir a discapito di Ni e Ru. La produzione di idrogeno e l'efficienza di produzione (Figura 6b), confermate da spettrometria di massa-gas cromatografia, mostrano un buon accordo tra dati sperimentali e teorici.

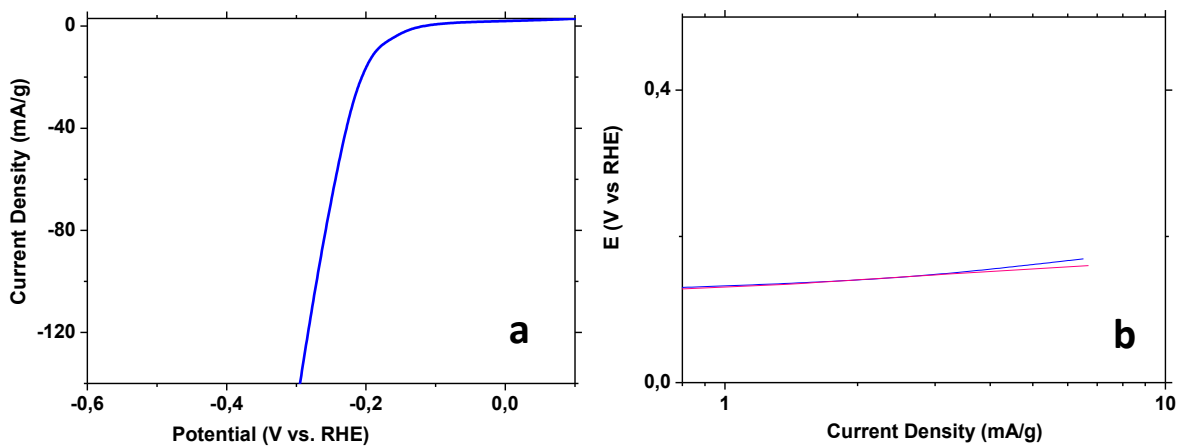


Figura 5. (a) Curva di polarizzazione e (b) Tafel plot per NiRuIr/G valutati a 20 mV/sec in acqua di mare

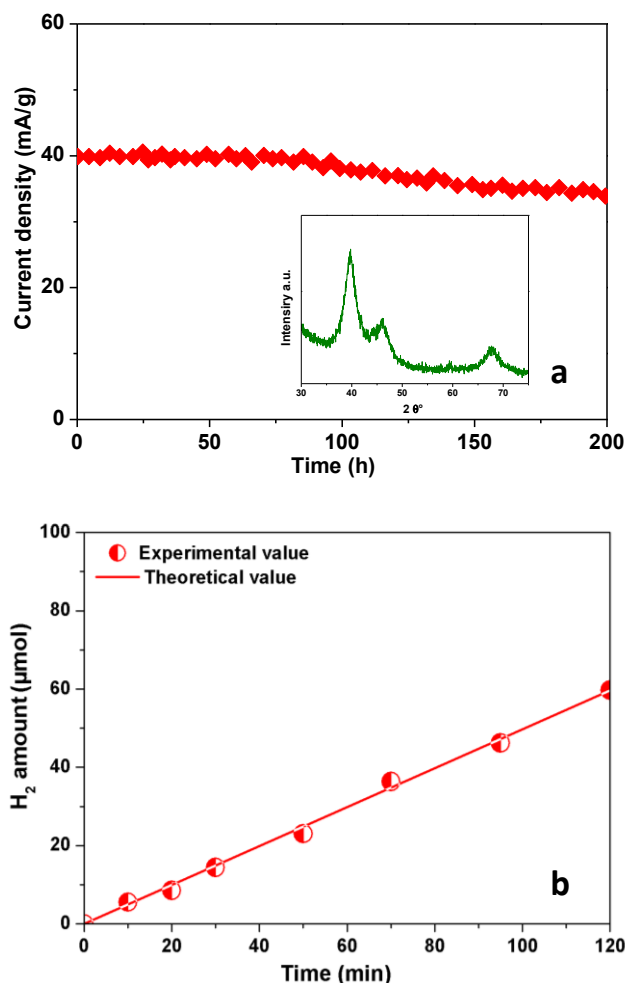


Figura 6. (a) Curva cronamperometrica di NiRuIr/G in acqua di mare. Nel riquadro, il profilo XRD di NiRuIr/G dopo 200 h di elettrolisi; b) efficienza di produzione di NiRuIr/G

In conclusione, l'eccellente performance di NiRuIr\_G può essere attribuita alle caratteristiche intrinseche dei suoi componenti, agli effetti sinergici dei metalli nella lega e, infine, al ruolo del grafene. In particolare:

1. La scelta dell'Ir, che ha un comportamento simile a quello del Pt, garantisce un'alta attività verso l'HER e contribuisce maggiormente alla stabilità della lega sia in ambiente acido che in acqua di mare, insieme al Ru.
2. Le differenti work functions tra i metalli, che inducono l'accumulo di elettroni sulla superficie dell'Ir, aumentano ulteriormente (i) l'attività, grazie alle più forti interazioni di Ir con gli ioni H<sup>+</sup> [23,24], e (ii) la stabilità, a causa della repulsione degli ioni Cl<sup>-</sup> dalla superficie carica negativamente dell'Ir.
3. Le proprietà anticorrosive della lega, attribuibili alla diversa tendenza dei tre metalli alla dissoluzione con il Cl<sub>2</sub> generato all'anodo [23]. Infatti, la dissoluzione di Ir, Ru e Ni in presenza di Cl<sub>2</sub> è termodinamicamente spontanea (cioè  $\Delta G$  fortemente negativi), ma il valore assoluto di  $\Delta G_{Ir}$  è molto più piccolo rispetto a  $\Delta G_{Ni}$  e  $\Delta G_{Ru}$ .
4. La stabilità della lega indotta dal supporto di grafene, che è in grado di ridurre la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia catalizzatore/elettrolita e aumentare la conducibilità elettrica del sistema, oltre che contribuire esso stesso alla catalisi, fungendo da pre-adsorbitore di protoni H<sup>+</sup>, che risultano quindi più facilmente e rapidamente disponibili per la fase attiva [3].

### 7.2.2 RuOsO<sub>x</sub>/G

### 7.2.2.1. Sintesi

Per la sintesi del catalizzatore sono stati utilizzati i seguenti reagenti: acetilacetionato di rutenio e cloruro di osmio(III) (0.15 mmol cad.), *few-layer graphene* (3 mmol),  $C_{14}H_{14}O$  come solvente di reazione, 1,2-esadecanediolo come agente riducente, acido oleico e oleilammina come tensioattivi e stabilizzatori [25]. La riduzione termica dei precursori è stata effettuata in flusso di  $N_2$  a 200 °C per 2 h, seguita da un riscaldamento a 285 °C per 1h. Dopo la sintesi, il campione è stato trattato per rimuovere le catene organiche che coprivano le nanostrutture, riscaldandolo sotto flusso d'aria a 150 °C per 8 h [18].

### 7.2.2.2 Caratterizzazioni chimico-fisiche

In Figura 8a, l'immagine SEM mostra il *few-layer-graphene* ottenuto da esfoliazione fisica della grafite. Le immagini SEM del campione mostrano una rete tridimensionale di *graphene microflakes*, che diventano ancora più frammentati durante la sintesi (Fig. 8b, c, d). Si osserva una struttura gerarchica con pori di diverse dimensioni: in particolare i mesopori, cruciali per il trasferimento ionico, sono più evidenti dopo la sintesi. La Figura 9 mostra l'analisi TEM del campione sintetizzato: nanoparticelle con diametro medio 10 nm ricoprono le aree dei fogli di grafene, con anche alcune nanoparticelle con un diametro fino a 2-3 nm. L'immagine TEM ad alta risoluzione conferma la formazione di nanoparticelle di ossidi con inclusioni metalliche. L'analisi EDS mostra rapporti atomici in linea con i precursori adottati nella sintesi: 1.02:1.10 per Ru/Os e 10.09:1.13 per G/(Ru + Os).

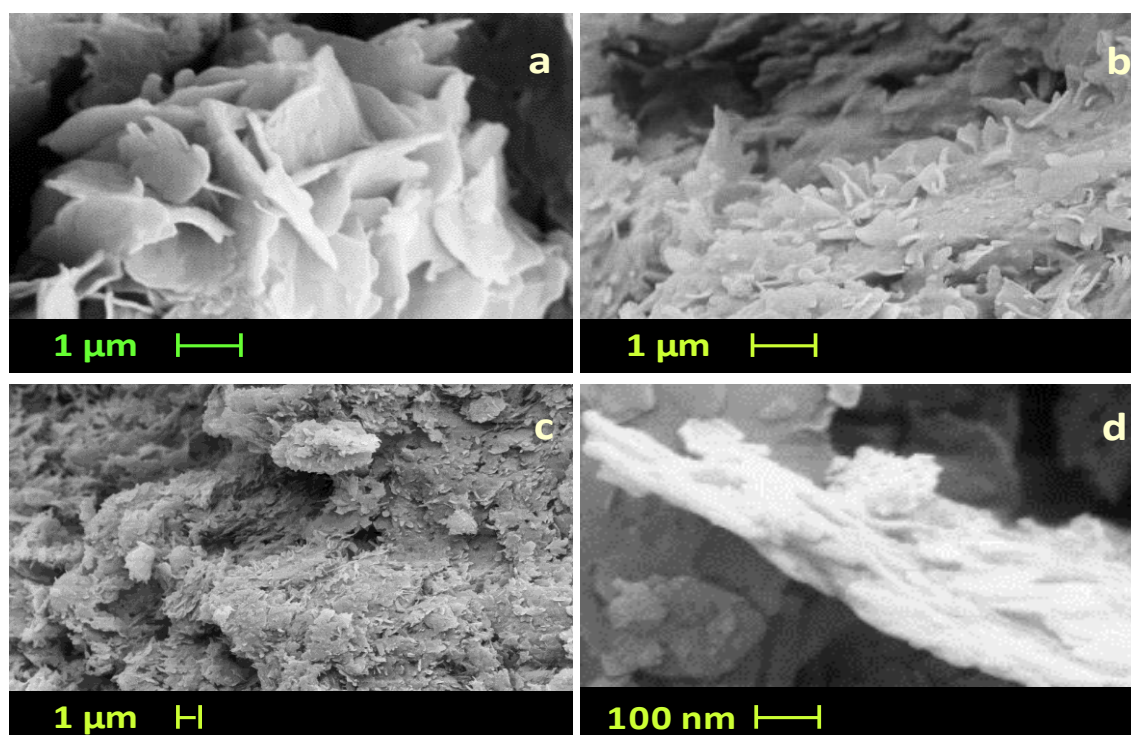


Figura 8. Immagini SEM di: *few-layer graphene* (a) e di  $RuOsO_x/G$  (b, c, d)

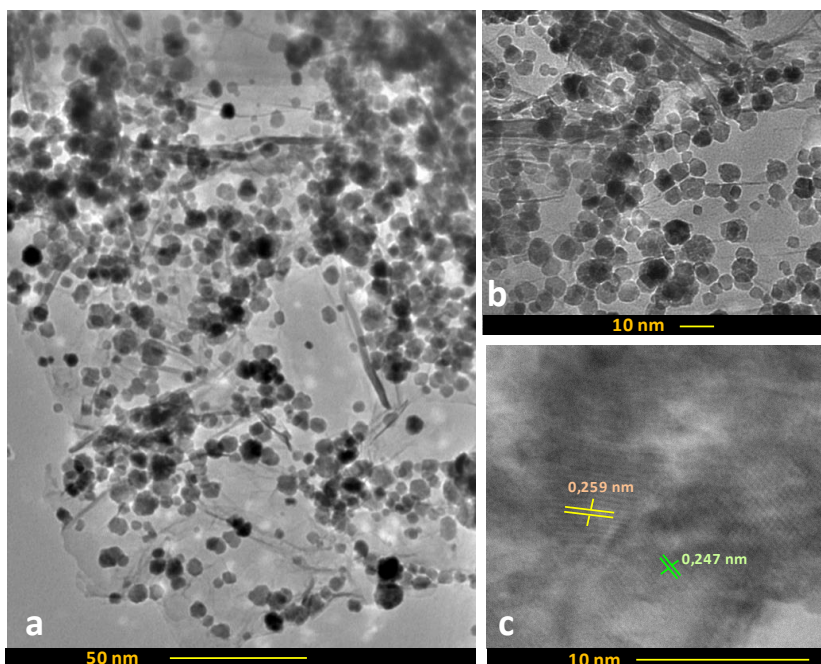


Figura 9. Immagini TEM di RuOsO<sub>x</sub>/G con scale bar di (a) 50 nm e (b) 10 nm. In (c) immagini TEM ad alta risoluzione dello stesso campione, che evidenziano le distanze interplanari dei reticoli degli ossidi e del Ru

In Figura 10, l'analisi XRD mostra una nanostruttura quaternaria di Ru, Os e i loro ossidi. I picchi di diffrazione più elevati rilevabili possono essere attribuiti alla presenza dei reticoli tetragonali sia del RuO<sub>2</sub> che di OsO<sub>2</sub>, con i piani (101) a ~34.46° 2θ, i piani (200) a ~41.91° 2θ e i piani (211) a ~54.11° 2θ (JCPDS 43-1027 e JCPDS 43-1044) [26]. La presenza di Ru metallico è evidenziata dai tre picchi di diffrazione indicati in magenta nel modello corrispondenti ai piani principali del reticolo esagonale del metallo (JCPDS 06-0663). Sono infine rilevabili anche i picchi di diffrazione dell'Os metallico, corrispondenti ai piani cristallini del reticolo esagonale (JCPDS 06-0662) [27].

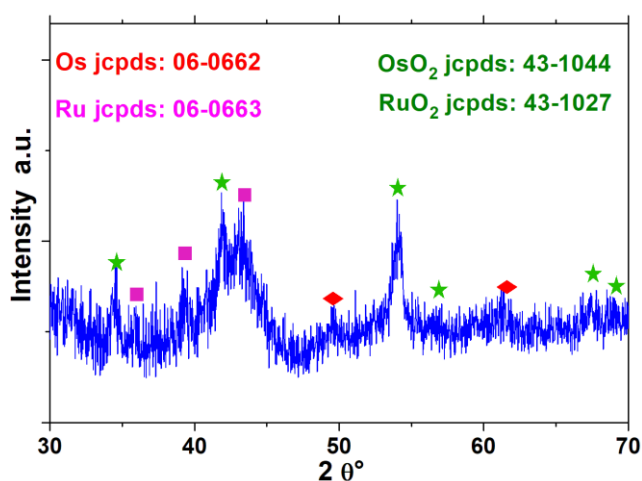


Figura 10. Spettro XRD di RuOsO<sub>x</sub>/G

### 7.2.2.3 Test elettrochimici

RuOsO<sub>x</sub>/G in ambiente acido mostra performance elevate, con un overpotential trascurabile (0.02 V vs. RHE) e un rapido aumento della corrente a tensioni crescenti. Anche in acqua di mare, RuOsO<sub>x</sub>/G presenta prestazioni superiori a quelle delle nanoparticelle (NPs) di Pt, con una densità di corrente catalitica di 5 mA/cm<sup>2</sup> a un potenziale di meno di 500 mV (Figura 11). In Figura 12, le Tafel slope in ambiente acido risultano simili per entrambi i catalizzatori, suggerendo un meccanismo di evoluzione di idrogeno del tipo Volmer-Tafel. In acqua di mare, le Tafel slope suggeriscono che l'adsorbimento elettrochimico degli atomi di idrogeno potrebbe essere lo step di reazione limitante.

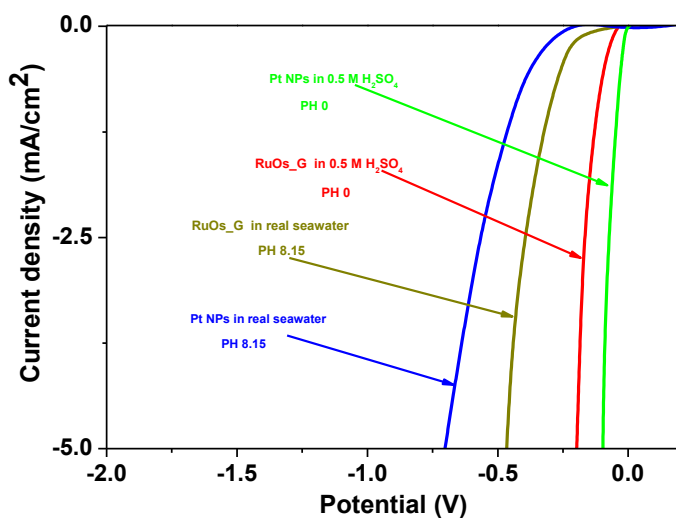


Figura 11. Curve di polarizzazione di RuOsO<sub>x</sub>/G e di Pt NPs, in 0.5 M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e in acqua di mare a 20 mV/sec

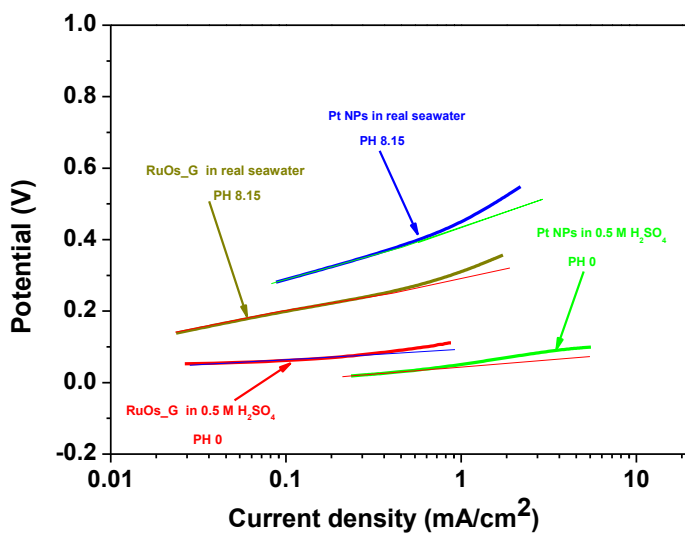


Figura 12. Tafel plot di RuOsO<sub>x</sub>/G e di Pt NPs in 0.5 M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e acqua di mare reale

La stabilità di RuOsO<sub>x</sub>/G in acqua di mare è stata testata monitorando la corrente catodica a 420 mV per diverse ore (Figura 13). Il grafico mostra un mantenimento dell'attività elettrocatalitica per 24 ore, in virtù dell'elevata tolleranza del grafene verso le impurità marine e all'uso di metalli stabili.

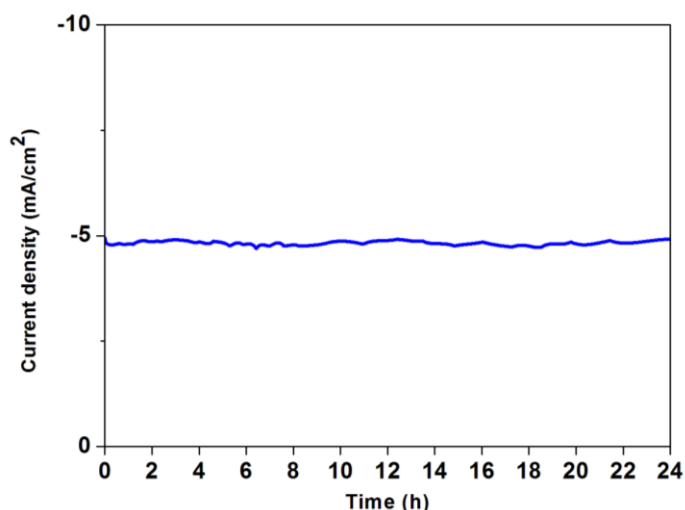


Figura 13. Curva cronomaperometrica di RuOsO<sub>x</sub>/G in acqua di mare

#### 4.2.3 Confronto con la letteratura

In Tabella 1 sono riportati i principali parametri elettrochimici dei catalizzatori per l'HER più performanti in acqua di mare, a confronto con quelli relativi ai due catalizzatori sintetizzati. Entrambi i catalizzatori sintetizzati mostrano overpotential di un ordine di grandezza inferiore rispetto agli altri catalizzatori, così come una maggiore stabilità in ambiente marino.

Tabella 1. Confronto delle prestazioni HER in acqua marina tra RuOsO<sub>x</sub>/G, NiRuIr/G e gli elettrocatalizzatori più performanti riportati in letteratura

| Catalizzatore               | Tafel slope [mV/dec]           | Overpotential [V]    | Stabilità  | Rif. |
|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|--|------|
| Ni-Mo(1)_11Mo/Nif           | 105                            | ~0.152 (vs. Ag/AgCl) | -  | [1]  |
| Co,N-codoped CNT            | ~159 (soluzione buffer a pH 7) | ~0.5 (vs. RHE)       | Nessuna significativa riduzione di corrente in 10h         | [2]  |
| CoMoP@C                     | ~140 (soluzione buffer a pH 7) | ~0.3 (vs. RHE)       | Nessuna significativa riduzione di corrente in 10h         | [3]  |
| RuCo/Ti                     | 107                            | 0.253 (vs. RHE)      | 30% di riduzione di corrente in 12 h                       | [4]  |
| RuCoMo/Ti                   | 140                            | 0.354 (vs. RHE)      | Nessuna significativa riduzione di corrente in 12h         | [4]  |
| Ni-Fe-C                     | -                              | ~0.76 (vs. Hg/HgO)   | -  | [5]  |
| MoS <sub>2</sub> QD areogel | -                              | ~0.25 (vs. RHE)      | A 80 mA/g il potenziale si mantiene costante per 150 cicli | [6]  |
| Commercial Pt               | -                              | Negligible (vs. RHE) | A 80 mA/g il potenziale cresce da 0.6 V a più di           | [6]  |

|                                    |      |                 |  |               |
|------------------------------------|------|-----------------|--|---------------|
|                                    |      |                 | 0.8 V in 150 cicli   |               |
| Pt NPs                             | 45.8 | ~0.23 (vs. RHE) | ~8% di riduzione di corrente in 13.9 h   | [24]          |
| PtRuMo/Ti                          | 44   | ~0.1 (vs. RHE)  | ~15% di riduzione di corrente in 172 h   | [24]          |
| RuO <sub>s</sub> O <sub>x</sub> /G | 79   | ~0.06 (vs. RHE) | <b>Nessuna significativa riduzione di corrente in 24 h</b>                                   | <b>LA 3.8</b> |
| NiRuIr/G                           | 48   | ~0.08 (vs. RHE) | <b>Il potenziale si mantiene costante per 250 cicli; ~10% riduzione di corrente in 200 h</b> | <b>LA 3.8</b> |

## Bibliografia

- [1] F. Golgovici, A. Pumnea, A. Petica, A.C. Manea, O. Brincoveanu, M. Enachescu, L. Anicai, Ni–Mo alloy nanostructures as cathodic materials for hydrogen evolution reaction during seawater electrolysis, *Chemical Papers* 72 (2018) 1889–1903. <https://doi.org/10.1007/S11696-018-0486-7/TABLES/6>.
- [2] S. Gao, G.D. Li, Y. Liu, H. Chen, L.L. Feng, Y. Wang, M. Yang, D. Wang, S. Wang, X. Zou, Electrocatalytic H<sub>2</sub> production from seawater over Co, N-codoped nanocarbons, *Nanoscale* 7 (2015) 2306–2316. <https://doi.org/10.1039/C4NR04924A>.
- [3] Y.Y. Ma, C.X. Wu, X.J. Feng, H.Q. Tan, L.K. Yan, Y. Liu, Z.H. Kang, E.B. Wang, Y.G. Li, Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C, *Energy Environ Sci* 10 (2017) 788–798. <https://doi.org/10.1039/C6EE03768B>.
- [4] X. Niu, Q. Tang, B. He, P. Yang, Robust and stable ruthenium alloy electrocatalysts for hydrogen evolution by seawater splitting, *Electrochim Acta* 208 (2016) 180–187. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.04.184>.
- [5] L.J. Song, H.M. Meng, Effect of carbon content on Ni–Fe–C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater, *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 10060–10066. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.08.003>.
- [6] I.W.P. Chen, C.H. Hsiao, J.Y. Huang, Y.H. Peng, C.Y. Chang, Highly Efficient Hydrogen Evolution from Seawater by Biofunctionalized Exfoliated MoS<sub>2</sub> Quantum Dot Aerogel Electrocatalysts That Is Superior to Pt, *ACS Appl Mater Interfaces* 11 (2019) 14159–14165. [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B02582/SUPPL\\_FILE/AM9B02582\\_SI\\_002.AVI](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B02582/SUPPL_FILE/AM9B02582_SI_002.AVI).
- [7] H. Li, Q. Tang, B. He, P. Yang, Robust electrocatalysts from an alloyed Pt–Ru–M (M = Cr, Fe, Co, Ni, Mo)-decorated Ti mesh for hydrogen evolution by seawater splitting, *J Mater Chem A Mater* 4 (2016) 6513–6520. <https://doi.org/10.1039/C6TA00785F>.
- [8] D. Liu, L. Li, T. You, Superior catalytic performances of platinum nanoparticles loaded nitrogen-doped graphene toward methanol oxidation and hydrogen evolution reaction, *J Colloid Interface Sci* 487 (2017) 330–335. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.10.038>.
- [9] H. Yin, A. Du, Activating the hydrogen evolution reaction in low-dimensional carbon by partial hydrogenation: Role of the hybrid sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> orbital interface, *ChemPhysMater* 2 (2023) 180–184. <https://doi.org/10.1016/J.CHPHMA.2022.12.001>.
- [10] D.P. Rocha, R.G. Rocha, S.V.F. Castro, M.A.G. Trindade, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, L. Angnes, Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols, *Electrochemical Science Advances* 2 (2022) e2100136. <https://doi.org/10.1002/ELSA.202100136>.

- [11] S. Barone, P. Neri, S. Orsi, A. Paoli, A. V. Rationale, F. Tamburrino, Two coatings that enhance mechanical properties of fused filament-fabricated carbon-fiber reinforced composites, *Addit Manuf* 32 (2020) 101105. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2020.101105>.
- [12] M.C. Vu, T.H. Jeong, J.B. Kim, W.K. Choi, D.H. Kim, S.R. Kim, 3D printing of copper particles and poly(methyl methacrylate) beads containing poly(lactic acid) composites for enhancing thermomechanical properties, *J Appl Polym Sci* 138 (2021) 49776. <https://doi.org/10.1002/APP.49776>.
- [13] S. Štrbac, I. Srejić, Z. Rakočević, Electrocatalysis of Hydrogen Evolution Reaction on Au(111) by Spontaneously Deposited Iridium in Acid Solution, *J Electrochem Soc* 165 (2018) J3335–J3341. <https://doi.org/10.1149/2.0441815JES/XML>.
- [14] C.H. Chen, D. Wu, Z. Li, R. Zhang, C.G. Kuai, X.R. Zhao, C.K. Dong, S.Z. Qiao, H. Liu, X.W. Du, Ruthenium-Based Single-Atom Alloy with High Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution, *Adv Energy Mater* 9 (2019) 1803913. <https://doi.org/10.1002/AENM.201803913>.
- [15] Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, Selective control of fcc and hcp crystal structures in Au–Ru solid-solution alloy nanoparticles, *Nature Communications* 2018 9:1 9 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02933-6>.
- [16] X. Yu, T. Hua, X. Liu, Z. Yan, P. Xu, P. Du, Nickel-based thin film on multiwalled carbon nanotubes as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting, *ACS Appl Mater Interfaces* 6 (2014) 15395–15402. [https://doi.org/10.1021/AM503938C/SUPPL\\_FILE/AM503938C\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/AM503938C/SUPPL_FILE/AM503938C_SI_001.PDF).
- [17] S. Gao, G.D. Li, Y. Liu, H. Chen, L.L. Feng, Y. Wang, M. Yang, D. Wang, S. Wang, X. Zou, Electrocatalytic H<sub>2</sub> production from seawater over Co, N-codoped nanocarbons, *Nanoscale* 7 (2015) 2306–2316. <https://doi.org/10.1039/C4NR04924A>.
- [18] M. Sarno, E. Ponticorvo, D. Scarpa, Controlled PtIr nanoalloy as an electro-oxidation platform for methanol reaction and ammonia detection, *Nanotechnology* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB2C3C>.
- [19] K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, S.A. Lee, Y.E. Sung, H.Y. Ha, S.A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1869–1877. <https://doi.org/10.1021/JP013168V>.
- [20] L. Guadagno, M. Sarno, U. Vietri, M. Raimondo, C. Cirillo, P. Ciambelli, Graphene-based structural adhesive to enhance adhesion performance, (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ra00819k>.
- [21] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* (1979) 321 (2008) 385–388. [https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1157996/SUPPL\\_FILE/LEE-SOM.PDF](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1157996/SUPPL_FILE/LEE-SOM.PDF).
- [22] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, *J Am Chem Soc* 133 (2011) 7296–7299. [https://doi.org/10.1021/JA201269B/SUPPL\\_FILE/JA201269B\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JA201269B/SUPPL_FILE/JA201269B_SI_001.PDF).
- [23] Y. Kuang, M.J. Kenney, Y. Meng, W.-H. Hung, Y. Liu, J.E. Huang, R. Prasanna, P. Li, Y. Li, L. Wang, M.-C. Lin, M.D. McGehee, X. Sun, H. Dai, H.D. Designed, Y. Liu, Y. Li, M.-C.L. Performed, Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels, 116 (2019) 6624–6629. <https://doi.org/10.1073/pnas.1900556116>.
- [24] H. Li, Q. Tang, B. He, P. Yang, Robust electrocatalysts from an alloyed Pt–Ru–M (M = Cr, Fe, Co, Ni, Mo)-decorated Ti mesh for hydrogen evolution by seawater splitting, *J Mater Chem A Mater* 4 (2016) 6513–6520. <https://doi.org/10.1039/C6TA00785F>.
- [25] S. Mourdikoudis, L.M. Liz-Marzán, Oleylamine in nanoparticle synthesis, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 1465–1476. [https://doi.org/10.1021/CM4000476/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2013-000476\\_0013.GIF](https://doi.org/10.1021/CM4000476/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2013-000476_0013.GIF).
- [26] P.C. Yen, R.S. Chen, C.C. Chen, Y.S. Huang, K.K. Tiong, Growth and characterization of OsO<sub>2</sub> single crystals, *J Cryst Growth* 262 (2004) 271–276. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2003.10.021>.

- [27] S.R. Ede, U. Nithiyantham, S. Kundu, Enhanced catalytic and SERS activities of CTAB stabilized interconnected osmium nanoclusters, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 22723–22734. <https://doi.org/10.1039/C4CP03068K>.