

Alberto Vertova¹, Silvia Ardizzone¹,
 Claudia L. Bianchi¹, Giuseppe Cappelletti¹,
 Paolo Ghigna², Cristina Locatelli¹,
 Ottavio Lugaresi¹, Alessandro Minguzzi¹,
 Marco Scavini¹, Sandra Rondinini¹
¹Dipartimento di Chimica
 Università di Milano
²Dipartimento di Chimica e unità INSTM di Pavia
 Università di Pavia
alberto.vertova@unimi.it

L'ELETTROCATALISI NELLA CONVERSIONE ED ACCUMULO DI ENERGIA

Nel presente articolo vengono discusse le ultime ricerche su nuovi materiali composti elettrocatalitici per la preparazione di elettrodi per la reazione di evoluzione di ossigeno, presentando sia i metodi sintetici di preparazione delle polveri, sia le nuove tecniche di caratterizzazione elettrochimica e chimico-fisica.

La reazione di evoluzione di ossigeno (*Oxygen Evolution Reaction*, OER, Fig. 1) assume un ruolo rilevante nell'elettrochimica industriale, essendo legata ad importanti processi. In particolare modo l'attività legata allo studio dei meccanismi di reazione è notevolmente incrementata negli ultimi quarant'anni perché inserita nel più ampio campo della ricerca di fonti energetiche alternative ai combustibili fossili e dello sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili, in congiunzione con l'impiego di un adeguato vettore energetico.

Tra questi uno dei candidati più promettenti è l'idrogeno, poiché il processo termoelettrico di conversione dell'energia chimica in energia elettrica a partire dalla combustione di H₂ con aria dà come prodotto principale acqua ed evita la produzione di inquinanti, quali SO_x e polveri sottili. Un ulteriore vantaggio si ottiene mediante l'uso di pile a combustibile, nelle quali la produzione di energia elettrica legata alla medesima reazione di combustione avviene a bassa temperatu-

ra e permette di evitare anche la produzione di NO_x. Come è noto, tuttavia, l'idrogeno gassoso non è direttamente disponibile in natura e viene principalmente prodotto da *steam reforming* di gas naturale, processo che, come tutti quelli legati all'uso dei combustibili fossili, non risolve il problema della produzione di CO e CO₂. Inoltre la loro presenza nel gas di alimentazione di una pila a combustibile non è sempre consentita perché può causare avvelenamento dell'elettrocatalizzatore, soprattutto per quelle che operano a bassa temperatura. Nell'ottica di un sistema distribuito di generatori elettrochimici è perciò importante poter disporre di idrogeno di elevata purezza, quale quello che si ottiene per elettrolisi dell'acqua in condizioni acide o alcaline. Benché il processo elettrolitico più studiato ed utilizzato sia l'elettrolisi alcalina [1], esso è meno appetibile per la produzione di idrogeno per *fuel cells* poiché necessita di un processo di abbattimento delle "nebbie alcaline", che risulta particolarmente oneroso nel caso di piccole produzioni. L'idrogeno prodotto per elettrolisi acida

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.

Tab. 1 - Condizioni operative per i processi di elettrolisi dell'acqua in ambiente acido od alcalino

	Acid	Base
Electrolyte	Proton exchange membrane	Diaphragm filled with KOH solution/OH ⁻ exchange membrane
Anode	Precious metal oxides (RuO ₂ , IrO ₂)	Ni/Co ₃ O ₄
Catode	Precious metals (e.g. Pt)	Carbon Steel/Ni Raney
Advantages	Safety, high current densities, low weight	Low costs
Drawbacks	High costs, aggressive conditions for the electrode materials	Unsafe, low current densities

è invece esente da questo tipo di svantaggio. Per contro, il costo di produzione è sensibilmente più elevato (di circa il 20%) a causa del maggior consumo energetico della OER in condizioni acide (Tab. 1). Da qui la necessità primaria di ricerca di nuovi materiali elettrocatalitici adatti all'evoluzione di ossigeno e di studiarne caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche e ruolo nei meccanismi di reazione della OER.

In questo contesto, da alcuni anni, diversi studiosi collaborano nell'ampia tematica dello sviluppo ed applicazione di materiali multifasici con proprietà elettrocatalitiche per l'OER, adatti ai diversi ambienti di reazione. In particolare, per quanto riguarda l'ambiente acido, i materiali considerati sono ossidi misti di metalli di transizione variamente supportati, con caratteristiche di elevata stabilità nelle condizioni di lavoro richieste. Dei migliori candidati al ruolo di catalizzatore per l'evoluzione di ossigeno, RuO₂, Co₃O₄, MnO₂, IrO₂ [2], solo l'ultimo presenta un'elevata stabilità in condizioni di elettrolisi in ambiente acido. Inoltre, per esso, sono già stati proposti meccanismi di reazione possibili [3] (Fig. 2), anche se gli studi per indagare più a fondo il ruolo dei diversi stati di ossidazione dell'Ir sono in continua evoluzione.

L'elevato costo dell'ossido di Ir(IV) ha però volto la ricerca verso lo studio di sistemi elettrodi basati su miscele di ossidi, in modo da ridurre il carico del materiale più prezioso. In questo modo l'ossido catalizzatore viene disperso in un sistema a più componenti che, oltre a possedere un'elevata resistenza nelle condizioni operative, risulta a basso costo. Gli ossidi diluenti possono anche avere un effetto sinergico, in quanto amplificano le caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche dell'ossido catalizzatore.

Da alcuni anni i diversi gruppi di ricerca dell'Università degli Studi di Milano, interessati ai materiali elettrocatalitici innovativi, stanno studiando e sviluppando elettrodi a base di ossidi nanocristallini di Ir, Sn e Ta preparati tramite sintesi *sol-gel*.

La scelta dell'ossido di Sn(IV) come principale diluente della polvere elettrocatalitica è giustificata dal basso costo del materiale e dalle proprietà di semiconduttore di tipo *n* dovute ad una naturale tendenza alla non-stoichiometricità per difetto di ossigeno [4, 5].

È stato verificato che la scarsa conducibilità intrinseca di SnO₂ può essere grandemente

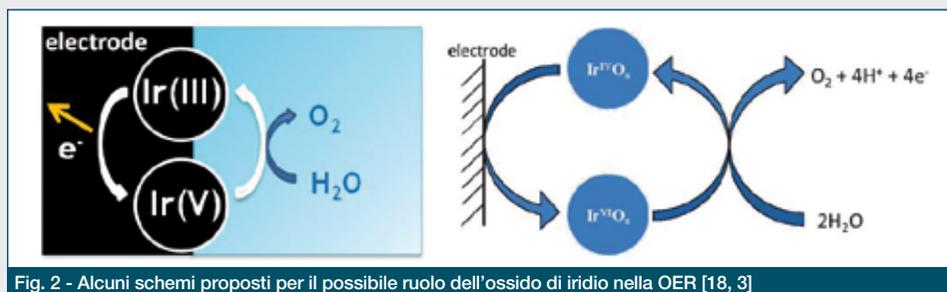
migliorata per drogaggio mediante aggiunta di Ta₂O₅ [6]. La scelta del metodo di preparazione, la sintesi *sol-gel*, è legata all'esigenza di ottenere materiali nanostrutturati sia in stato di elevata suddivisione sia come strato sottile, con caratteristiche massive, morfologiche e superficiali progettate *ad hoc*.

Il controllo delle proprietà del solido, per quanto riguarda la composizione di fase, la forma/dimensione delle particelle e lo stato superficiale, si ottiene, primariamente, intervenendo in maniera mirata sull'*iter* sintetico del materiale. In anni recenti le sintesi *sol-gel* sono diventate molto popolari per ottenere fasi solide con caratteristiche morfologiche e di composizione di fase controllate [7-14]. In queste reazioni, condotte generalmente in miscela idro-alcolica, si ottiene di norma, in un primo stadio, una fase solida dispersa intermedia, il *sol*, che poi viene successivamente solubilizzata e policondensata a dare il *gel*. Le particolari caratteristiche reologiche del *gel* sono il risultato della presenza di un articolato *network* tridimensionale che ospita nelle cavità molecole di solvente e specie ioniche.

La rimozione finale di acqua e solvente dal gel può essere prodotta come una semplice evaporazione a pressione atmosferica (*xerogel*), tramite liofilizzazione (*criogel*) o in condizioni supercritiche (*aerogel*). La fase finale di calcinazione permette il completarsi del network ossidico tridimensionale con la degradazione del solvente e degli alcoli derivanti dagli alcossidi residui. In questo modo si sono preparate nanoparticelle di IrO₂ e SnO₂, a varia composizione percentuale, che si sono dimostrate degli ottimi elettrocatalizzatori compositi per la OER. Solo recentemente, tramite il processo di screening rapido permesso dagli elettrodi a microcavità [15], si è dimostrato come vi siano alcune vie sintetiche (impregnazione o miscela meccanica a seguito della sintesi *sol-gel*) per la preparazione delle polveri nanostrutturate composite, IrO₂+SnO₂, che danno miscele elettrocatalitiche molto performanti per la OER in ambiente acido. Questi compositi sono stati testati anche per la reazione di riduzione dell'ossigeno in ambiente alcalino, in previsione di un loro impiego nelle *Direct Alcohol Fuel Cells* (DAFC) [16], dimostrando interessanti proprietà elettrocatalitiche.

Una volta preparato, il materiale composito viene caratterizzato sia con tecniche chimico-fisiche sia con tecniche elettrochimiche.

Le tecniche di caratterizzazione non elettrochimica più utilizzate prevedono tipicamente metodi *ex situ*; in particolare vengono utilizzati metodi di adsorbimento e porosimetrici per la determinazione dell'area superficiale, della dimensione e distribuzione media dei pori;



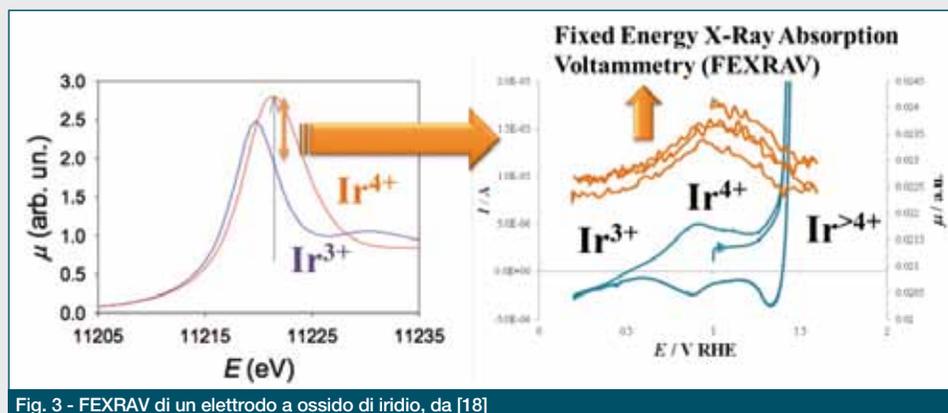


Fig. 3 - FEXRAV di un elettrodo a ossido di iridio, da [18]

tecniche termogravimetriche; tecniche spettroscopiche. Vengono anche largamente impiegate le tecniche di microscopia elettronica (TEM e SEM + EDS), per la caratterizzazione sia in termini di struttura, sia in termini di composizione, di bulk e di superficie, dei materiali elettrocatalitici anche in forma supportata.

La presenza di stati superficiali a differente grado di ossidazione e di interazioni specifiche con adsorbati vengono messe in risalto attraverso le tecniche XPS. Lo studio strutturale viene condotto mediante diffrazione a raggi-X da polveri, che indica le fasi cristalline presenti, le eventuali fasi amorphe e le variazioni nei parametri di cella in funzione dei vari composti aggiunti e dei vari trattamenti. Per quanto detto sopra risulta chiaro come sia fondamentale, in questo tipo di ricerche, l'integrazione di diverse competenze e la collaborazione di diversi gruppi di ricerca. In quest'ottica è stato possibile anche elaborare progetti di ricerca che prevedono l'uso, per la caratterizzazione chimico-fisica del materiale elettrocatalitico (*in situ* ed *ex-situ*), di apparecchiature sperimentali avanzate presenti presso sorgenti di sincrotrone per eseguire indagini di assorbimento di raggi X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS).

In un esperimento XAS è misurato il coefficiente di assorbimento a diverse energie intorno ad una soglia di assorbimento (K o L) di un elemento presente nel campione sotto indagine. Generalmente l'intervallo di energie si estende da qualche centinaio di eV prima della soglia a un migliaio di eV dopo la soglia.

La zona XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) in prossimità della soglia fornisce informazioni circa lo stato di carica dell'atomo assorbitore, cioè l'elemento chimico alla cui soglia viene effettuato l'esperimento, mentre la zona EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure che si estende per centinaia/migliaia di eV oltre la soglia) fornisce informazioni sul suo intorno chimico. Queste indagini hanno permesso di evidenziare, in una prima serie di esperimenti *ex-situ*, la presenza di una soluzione solida tra SnO₂ ed IrO₂ nel bulk delle nanoparticelle descritte in precedenza, anche in quelle in cui IrO₂ veniva concentrato di proposito in superficie. Questo equivale ad un drogaggio di SnO₂ da parte di ioni di Ir (presumibilmente Ir³⁺) con un conseguente netto miglioramento della conducibilità dei materiali finali. Analogamente è stato definito il ruolo del Ta⁵⁺ quando aggiunto, in piccole quantità, a materiali a base di SnO₂-IrO₂:

anche in questo caso Ta⁵⁺ ha funzione di drogante che migliora ulteriormente la conducibilità elettronica dei materiali compositi finali [17]. Più recentemente è stato possibile dimostrare la fattibilità di una nuova tecnica di assorbimento di raggi X che permette la misura del coefficiente di assorbimento in funzione del potenziale applicato all'elettrodo. La tecnica, Fixed Energy X-Ray Absorption Voltammetry (FEXRAV) [18] permette di identificare le variazioni dello stato di ossidazione dell'elemento considerato (Fig. 3 - FEXRAV di un elettrodo ad ossido di iridio)

ed ha permesso di chiarire alcuni aspetti sul meccanismo della OER catalizzata da elettrodi ad IrO₂.

Naturalmente fondamentali risultano le caratterizzazioni dei materiali compositi elettrocatalitici mediante tecniche elettrochimiche che prevedono l'impiego di tutte le tecniche classiche (ad esempio voltammetria AC e DC, step di potenziale o di corrente, curve di polarizzazione potenziostatiche e potenziodinamiche), e di quelle di più recente sviluppo (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS; *Doppler Effect Light Scattering Analysis*, DELSA; *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, EQCM; *Cavity MicroElectrode*, C-ME e *Scanning ElectroChemical Microscopy*, SECM). Non si possono discutere tutti gli aspetti inerenti alle informazioni che si ottengono dalle diverse tecniche sopra accennate, ma di seguito verranno presentate quelle più innovative.

La tecnica EQCM (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*) è stata impiegata per la prima volta nel 1985 da Bruckenstein e Shay [19]. Gli elettrodi per EQCM sono costituiti da un sottile cristallo di quarzo, opportunamente tagliato rispetto all'asse principale del cristallo, e da due elettrodi metallici aderenti alle facce. Il principio di funzionamento si basa sull'effetto piezoelettrico inverso, che consiste nella deformazione meccanica di un materiale piezoelettrico, come il quarzo, quando si applica attraverso esso un potenziale elettrico. Se il potenziale viene fatto variare sinusoidalmente nel tempo si ottiene l'oscillazione del wafer ad una frequenza caratteristica, detta di risonanza, che dipende dal mezzo a contatto con il sistema. Sfruttando questo fenomeno è possibile determinare la variazione di massa - dovuta al deposito di uno strato rigido e uniforme di materia sull'elettrodo - in base alla variazione di frequenza di oscillazione del cristallo [20].

EQCM è quindi una tecnica di indagine adatta a studiare i fenomeni di interfase che avvengono alla superficie elettrodica. Durante una misura EQCM una faccia del cristallo di quarzo viene impiegata come elettrodo di lavoro immerso nell'opportuna soluzione elettrolitica e viene polarizzata nel corso della misura di frequenza, in modo da acquisire contemporaneamente e correlare il segnale elettrochimico e la variazione di massa. EQCM è stata utilizzata per l'individuazione delle correlazioni tra variazione di massa del materiale elettrocatalitico e potenziale di lavoro, con specifico riferimen-

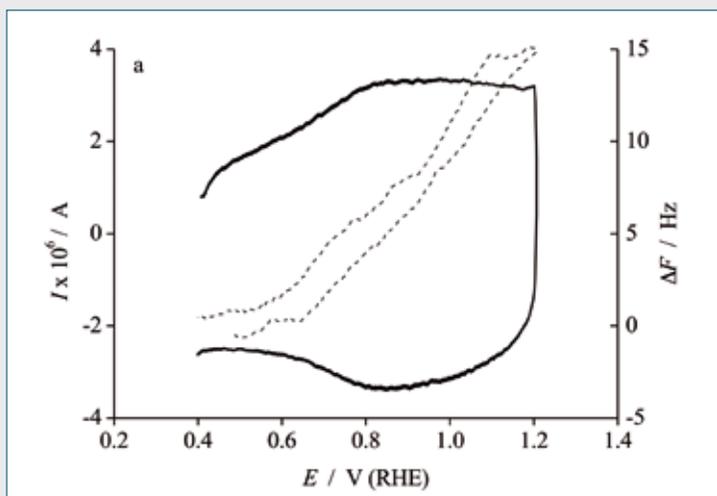


Fig. 4 - Misure EQCM su una polvere di $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$. Si evidenzia come nella zona pseudocapacitiva vi siano fenomeni di adsorbimento/desorbimento di ioni (variazione di frequenza e quindi di peso del piezoelettrico). Da [21]

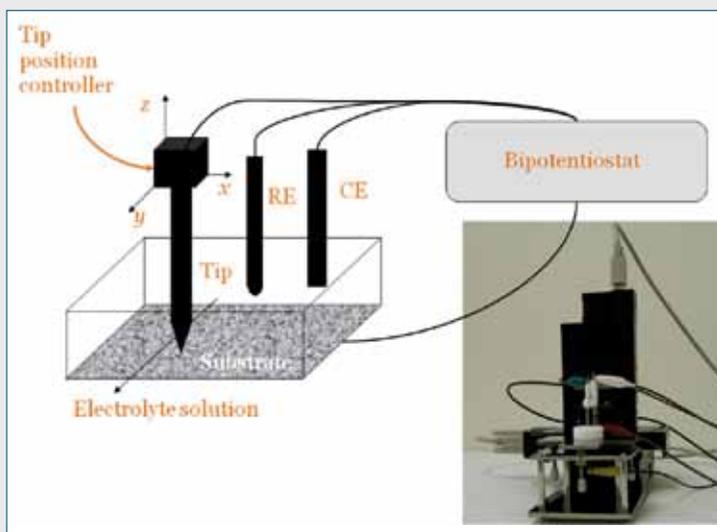
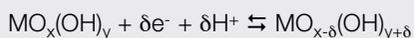


Fig. 5 - Strumento SECM e schema di funzionamento

to all'adsorbimento/desorbimento di specie dell'ossigeno a diverso stato di ossidazione, tutte riconducibili a stadi intermedi della OER, e dei diversi ioni presenti in soluzione. Infatti, nel caso di sistemi binari tipo $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$ è stato osservato che la OER è preceduta da fenomeni di modificazione superficiale: misure ciclovoltammetriche eseguite nella zona di carica dell'ossido (0,4-1,4 V vs. RHE, Reversible Hydrogen Electrode) hanno evidenziato la presenza di un picco molto largo, corrispondente alla transizione Ir(III)/Ir(IV) . La transizione redox può essere descritta dalla seguente reazione pseudocapacitiva [6]:



ed è accompagnata dallo scambio protonico tra soluzione e ossido catalitico. Per comprendere il meccanismo di tale reazione e per migliorare le conoscenze relative ai fenomeni di scambio tra materiale elettrodico ed elettrolita l'impiego di EQCM si è rivelato fondamentale, Fig. 4 [21].

La microscopia elettrochimica a scansione (Scanning ElectroChemical Microscopy, SECM) è una tecnica elettrochimica recentemente sviluppata utilizzabile in numerosi campi della chimica. Essa è in grado di fornire informazioni non solo sulla topografia locale dei substrati esaminati, ma anche di studiare la reattività locale degli stessi su scala micrometrica in quanto si basa sull'uso di un elettrodo di dimensioni micrometriche (tip) che può essere mosso nelle tre dimensioni con elevata precisione. Per questo motivo le applicazioni di questa tecnica sono svariate.

La nascita del SECM si può far risalire al 1989, anno in cui A.J. Bard e collaboratori svilupparono le prime modalità di utilizzo della tecnica. Dal 2000, poi, la tecnica si è ulteriormente sviluppata con l'immissione in commercio della strumentazione [22, 23]. Lo sviluppo del SECM è stato reso però possibile dai lavori precedenti sull'uso degli ultramicroelettrodi in elettrochimica e dall'applicazione di elementi piezoelettrici per il posizionamento delle tip, come nella *Scanning Tunneling Microscopy* (STM).

Infatti le misure SECM vengono condotte registrando la corrente che scorre in una tip posizionata vicino a un substrato conduttivo, isolante o semiconduttore immerso in soluzione, Fig. 5. I substrati, perturbano la risposta elettrochimica della tip e questa perturbazione fornisce informazioni sulla natura e sulle proprietà del substrato. I microelettrodi possono essere di diverse forme ed i vantaggi derivanti dal loro uso sono legate alle basse correnti (10^{-9} - 10^{-11} A) registrate grazie principalmente alla ridottissima dimensione della superficie elettrodica. Di conseguenza, le cadute ohmiche sono bassissime e la corrente raggiunge lo stato stazionario in tempi dell'ordine dei millisecondi: la rapidità di risposta del microelettrodo a nuove condizioni nel suo intorno fanno del SECM una tecnica risolta nel tempo e nello spazio.

Ad esempio, è possibile (ed è regolarmente fatto all'inizio di ogni esperimento) posizionare il tip ad una distanza desiderata dal substrato: le curve di lavoro corrente-distanza ottenute quando la Tip è mossa in direzione perpendicolare al substrato sono dette curve di approccio. Queste possono essere usate per trovare la velocità di trasferimento di carica all'interfase. Le caratteristiche distanza-corrente sono fortemente dipendenti dalla natura del substrato (isolante o conduttore,

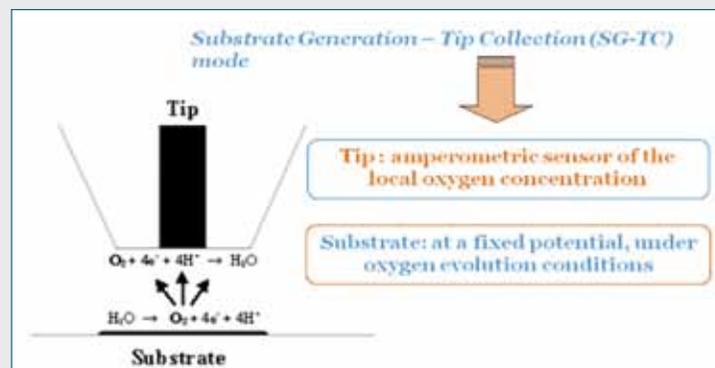


Fig. 6 - Utilizzo della Tip del SECM per generare mappe dell'attività elettrocatalitica del substrato. Adattata da [25]

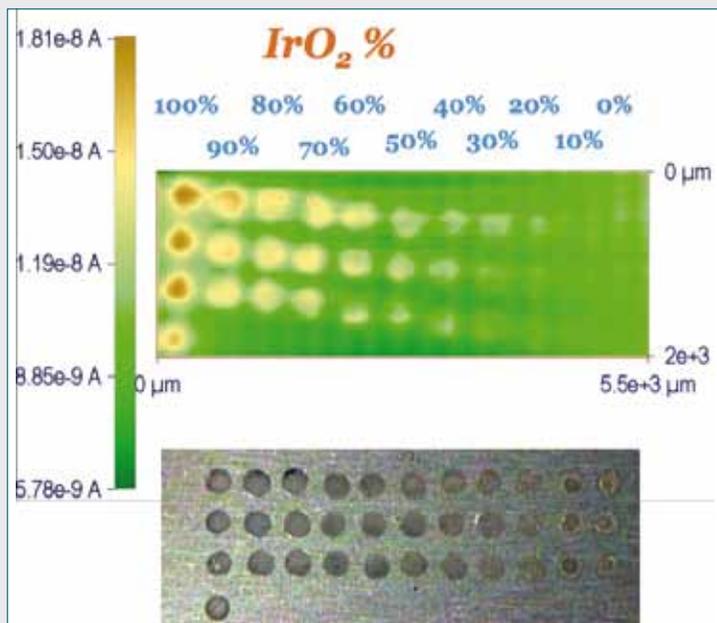


Fig. 7 - Screening di catalizzatori per la OER a base di IrO_2 ed SnO_2 : confronto tra immagine SECM (in marrone gli spot più attivi) e immagine al microscopio ottico. Adattata da [25]

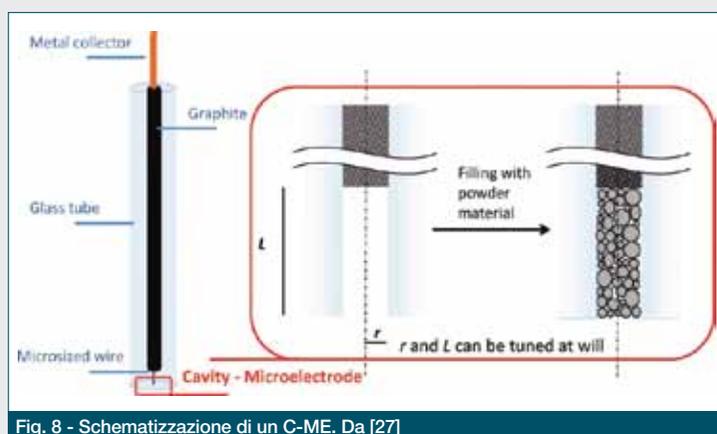


Fig. 8 - Schematizzazione di un C-ME. Da [27]

ma anche presentante attività catalitiche) Quindi tramite la tecnica SECM è possibile ottenere delle immagini che indicano le proprietà chimiche/chimico-fisiche in dipendenza delle coordinate x-y. Anche nel campo della caratterizzazione elettrochimica di materiali compositi per la preparazione di elettrodi per la OER la tecnica SECM viene usata per ottenere “immagini chimiche”.

In questo caso il substrato è posto ad un potenziale sufficiente per ossidare l'acqua ad ossigeno ed il tip assume la funzione di un sensore amperometrico in quanto è posto nelle condizioni di ridurre l'ossigeno con una cinetica dipendente unicamente dal trasporto di materia, Fig. 6: in questo caso la corrente del tip è in ogni istante proporzionale alla concentrazione di ossigeno. Come detto in precedenza, la ripo-

sta del tip è rapida e, se usato per scansionare la superficie in oggetto, fornisce la misura della concentrazione locale di O_2 prodotto in ogni punto del substrato.

Se il substrato è composto da campioni di elettrocatalizzatori di diversa natura (ad esempio aventi diverse composizioni), l'immagine finale permette immediatamente di stilare una lista dei materiali in ordine di attività nei confronti della OER, Fig. 7.

Un altro potente strumento per la caratterizzazione *in situ* di polveri di materiali compositi elettrocatalitici è il Cavity MicroElectrode, C-ME, un recesso di dimensioni micrometriche all'interno del quale è possibile alloggiare una minima quantità di polvere di elettrocatalizzatore. Si tratta di un sistema di facile utilizzo che permette un'indagine piuttosto rapida dei materiali di interesse; esso consiste in una cavità cilindrica con base metallica, costituita da un disco di platino o di altro metallo (ad esempio oro) e pareti laterali in vetro (Fig. 8) [24, 25].

Il materiale da analizzare viene inserito all'interno della cavità per semplice pressatura andando così a costituire un microelettrodo tridimensionale. La C-ME rientra nella categoria dei microelettrodi, e ne possiede quindi tutti i vantaggi tipici:

- 1) contributo del supporto trascurabile nella risposta elettrochimica;
- 2) basse cadute ohmiche e basso contributo delle correnti capacitive;
- 3) esteso *range* operativo di velocità di scansione. È possibile condurre voltammetrie da pochi millivolt per secondo fino a diverse centinaia di volt per secondo, permettendo così la valutazione di parametri cinetici di reazione e lo studio dei cicli di carica-scarica per applicazioni nel campo delle batterie;
- 4) possibile utilizzo in solventi non acquosi (per le ragioni del punto 2);
- 5) utilizzo di una ridotta quantità di materiale (tipicamente 8-10 ng), tanto da poter classificare questo metodo tra le metodologie di indagine non distruttive;
- 6) possibilità di studio del materiale di interesse tal quale, senza l'aggiunta di additivi;
- 7) possibile valutazione dei parametri geometrici del recesso (raggio, lunghezza, volume operativo) e, quindi, della quantità di materiale elettroattivo utilizzata. Questo, unito alla buona riproducibilità dei riempimenti garantita dal sistema, permette confronti tra i campioni non solo in termini qualitativi ma anche quantitativi.

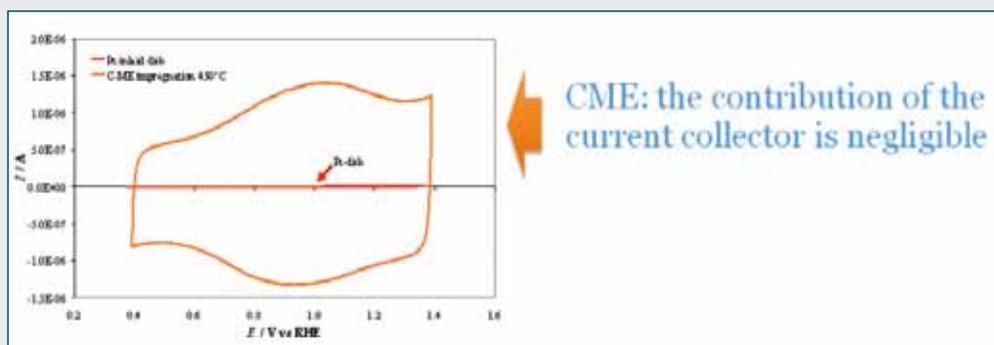


Fig. 9 - Confronto tra un ciclo voltammogramma di una C-ME riempita con un materiale composito elettrocatalitico ed il disco di Pt base del C-ME

La peculiarità più importante dei C-ME è la possibilità di alloggiare al suo interno elettrocatalizzatori in fase dispersa permettendone la loro rapida caratterizzazione. Le misure elettrochimiche effettuate sui riempimenti mostrano infatti soltanto le caratteristiche del materiale stesso, senza alcun contributo dovuto al C-ME utilizzato, Fig. 9 [15, 17, 26, 27]. Ciò che risulta estremamente interessante, confrontando tale metodo di indagine con altri più noti e utilizzati, è che il materiale elettrocatalitico può essere valutato tal quale, senza l'ausilio di supporti estranei o agenti leganti (nafion) per l'adesione del materiale all'elettrodo. La velocità di riempimento e svuotamento e la facilità di utilizzo permette poi una caratterizzazione elettrochimica di molte polveri elettrocatalitiche in un breve lasso di tempo. Inoltre è possibile utilizzare una cella di analisi di ridotte dimensioni e soprattutto una ridotta quantità di materiale, così da limitare al massimo la sua produzione sintetica. Infine, è stato dimostrato come la C-ME garantisca una buona riproducibilità dei riempimenti, e quindi delle misure elettrochimiche relative, soprattutto laddove si utilizzino polveri nanometriche di distribuzione dimensionale omogenea [27].

L'uso di C-ME si è rilevato fondamentale nello sviluppo di una (già menzionata) metodica di screening rapido di elettrocatalizzatori [15] che ha permesso, in tempi rapidi, di caratterizzare diversi materiali finemente suddivisi a $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ (diversificati da diversi parametri sintetici) e di determinare la concentrazione superficiale di IrO_2 e la percentuale di Ir attiva (Fig. 10 - Screening rapido quantitativo elettroca-

talizzatori in fase dispersa). Il miglior materiale selezionato (preparato per impregnazione) è stato testato in una cella di elettrolisi a membrana ed ha mostrato prestazioni in linea con i migliori risultati riportati nella letteratura. In conclusione, la caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di innovativi materiali compositi per la OER rende necessaria una forte integrazione tra diverse competenze scientifiche e tecniche, data l'elevata complessità del sistema sotto indagine, e può essere efficacemente condotta solo facendo ricorso a tutte le più moderne tecniche di indagine scientifica che sono oggi disponibili.

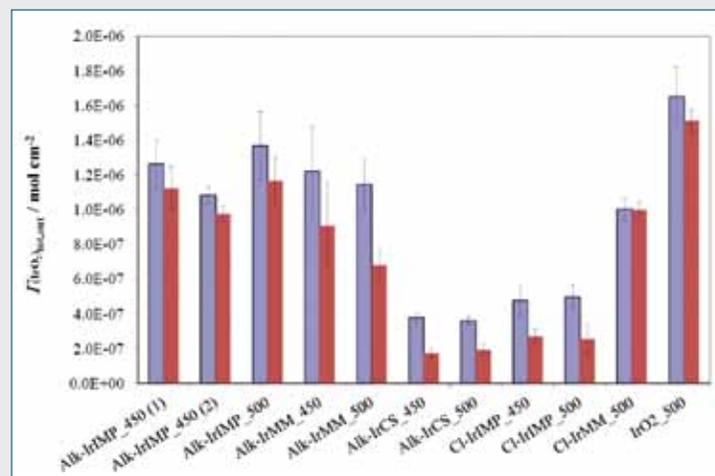


Fig. 10 - Screening rapido quantitativo elettrocatalizzatori in fase dispersa. Da [15]

Bibliografia

- [1] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering. Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer, Berlin, 1999, Ch. 11, 318.
- [2] S. Trasatti (Ed.) *Electrodes of conductive metallic oxides*, Elsevier, Amsterdam, 1980-1981.
- [3] T. Nakagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **191**, 15579.
- [4] R. Ramamoorthy *et al.*, *Sensors and Actuators B*, 2003, **88**, 281.
- [5] C. Nayral *et al.*, *Chemistry: an European Journal*, 2000, **22**, 4082.
- [6] S. Ardizzone *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**, 160.
- [7] P. Kluson *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 644.
- [8] T. Boiadjeva *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1689.
- [9] S. Ardizzone *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 452
- [10] S. Ardizzone *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 4419.
- [11] M. Ionita *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, 2006, **8**, 653.
- [12] S. Ardizzone *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 2093.
- [13] A. Matsuda *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2000, **19**, 585.
- [14] Y. Djauoued *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2002, **24**, 247.
- [15] A. Minguzzi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8896
- [16] C. Locatelli *et al.*, *J. App. Electrochem.*, 2013, **43**, 171.
- [17] A. Minguzzi *et al.*, *J. Phys Chem A*, 2012, **116**, 6497.
- [18] A. Minguzzi *et al.*, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 7009.
- [19] S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 1295.
- [20] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206.
- [21] A. Vertova *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**, 973.
- [22] A.J. Bard *et al.*, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 132.
- [23] J. Kwak, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 1221.
- [24] J.L. Fernandez, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2967.
- [25] A. Minguzzi *et al.*, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 4055.
- [26] A. Vertova *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**, 965.
- [27] C. Locatelli *et al.*, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 2819.

ABSTRACT

Electrocatalysis for Energy Conversion and Storage

In the present paper the most recent studies on electrocatalytic composite materials for the preparation of new electrodes for the oxygen evolution reaction will be presented and discussed. The synthetic routes to prepare the electrocatalytic powder and the innovative methods for the electrochemical and physico-chemical characterization will be also highlighted.