



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Departamento de Físico Química



CNR-ITAE, Messina, Italy

R.E. n° 41/16

Short-Term Mobility

Report

Proponente: Dr. Massimiliano Lo Faro

Fruitore: Dr.ssa Sabrina Campagna Zignani

Introduzione

L'attività di ricerca finanziata dal CNR col programma Short-Term Mobility 2016 è stata svolta dalla candidata presso i laboratori dell'Istituto di Chimica di Sao Carlos dell'Università di Sao Paulo diretti del Prof. Edson A. Ticianelli. Com'è ben risaputo, il Brasile è il principale produttore mondiale di bioetanolo ed è da più di quarant'anni che le automobili usano bioetanolo come combustibile.^[1] Pertanto in Brasile, e più in particolare nello stato di San Paolo, c'è un forte interesse nell'impiego di tale combustibile in tecnologie altamente efficienti quali appunto le celle a combustibili e più in particolare quelle ad ossidi solidi (SOFC).^[2] Ciononostante, l'impiego delle attuali celle SOFC di tipo commerciale è limitata dalla elevata formazione di carbone e avvelenamento da zolfo in conseguenza dell'impiego di combustibili organici.^[3] Pertanto i sistemi basati su celle SOFC commerciali possono utilizzare combustibili organici solo se includono una unità di trattamento del combustibile per la desolforazione e ad un processore catalitico di reforming, i quali comunque non sono esenti da rischi data la complessità del sistema e del management dei flussi in entrata.^[4] D'altro canto, l'impiego diretto di biocombustibili può migliorare l'efficienza elettrica (in pratica si realizza la conversione diretta dell'etanolo in energia elettrica) e portare ad una significativa semplificazione del sistema (escludendo di fatto le unità di trattamento del combustibile) e ad un miglioramento complessivo del management dei flussi in entrata (in pratica può essere escluso l'uso d'acqua).^[5]

Esistono già materiali più tolleranti ai combustibili organici e ad i relativi contaminanti di quanto non lo sia il Nickel il quale viene oggigiorno usato come anodo delle celle commerciali. Sebbene queste formulazioni catalitiche abbiano dimostrato buone performance catalitiche nei confronti del bioetanolo, e seppure talune di queste risultino essere prive di metalli nobili, la maggior parte di esse è costituita da materiali isolanti e pertanto non possono trovare impiego nella formulazioni di anodi per celle a combustibile^[6]. Altri materiali quali perovskiti e cermeti a base di metalli miscelati con ossido di cerio stanno dimostrando una buona resistenza all'impiego di combustibili organici.^[7] Questi materiali sono stati sviluppati e testati dal gruppo di ricerca al quale la candidata afferisce. Sebbene sia stato dimostrato ampiamente che tali materiali sono resistenti all'impiego diretto di idrocarburi, allo stato attuale tali materiali non stanno trovando impiego come anodi principalmente a causa di una significativa modifica della filiera manifatturiera delle celle derivante dall'impiego di tali materiali. Pertanto, la sottoscritta sta collaborando ad una attività di ricerca finalizzata all'impiego di tali materiali sotto forma di strato protettivo anodico che nulla modifica nella manifattura delle celle e allo stesso tempo rende le celle commerciali molto più resistenti all'impiego di idrocarburi. Con queste premesse, la ricerca svolta nell'ambito del programma short term mobility 2016 ha avuto per titolo: "BioSOFC - Elettrocatalizzatori anodici per celle a combustibile ad ossido solido operanti a temperatura intermedia (IT-SOFC) alimentate con bioetanolo" ed ha perseguito l'obiettivo di esplorare nuovi cermet a base di leghe di Nichel ed ossido

di cerio e perovskiti opportunamente modificate da usare come strato protettivo per celle SOFC commerciali al fine di aumentarne la tolleranza all'impiego di biocombustibili ed in particolare all'etanolo (Fig. 1). Complessivamente questa attività di ricerca è servita ad aumentare i rapporti scientifici con un gruppo di ricerca brasiliano strutturato in una delle università più competitive del Brasile e che già da molti anni svolge attività nell'ambito delle celle a combustibile alimentate ad etanolo.

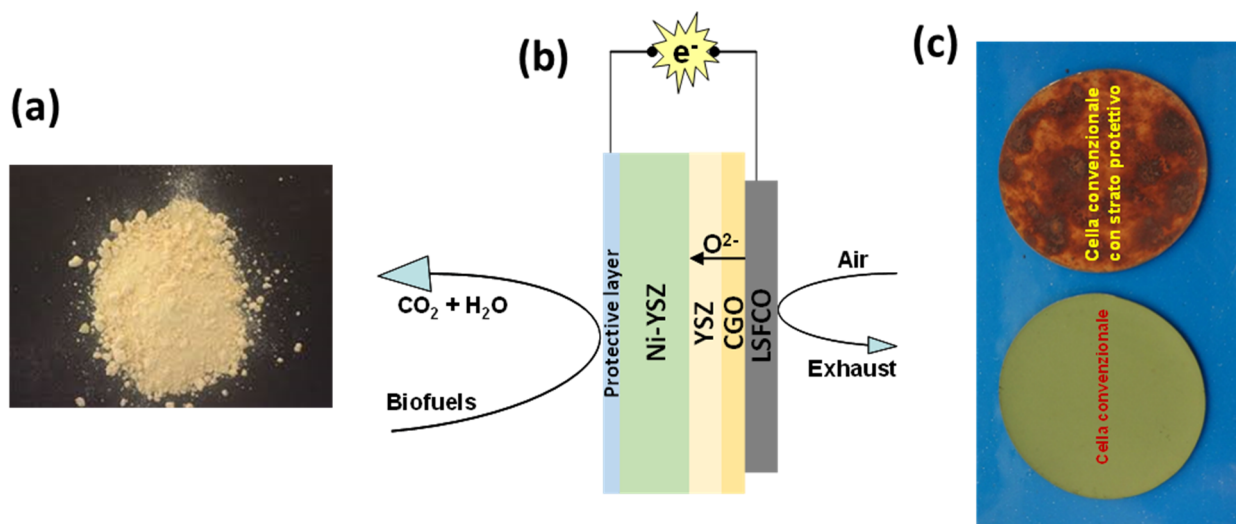
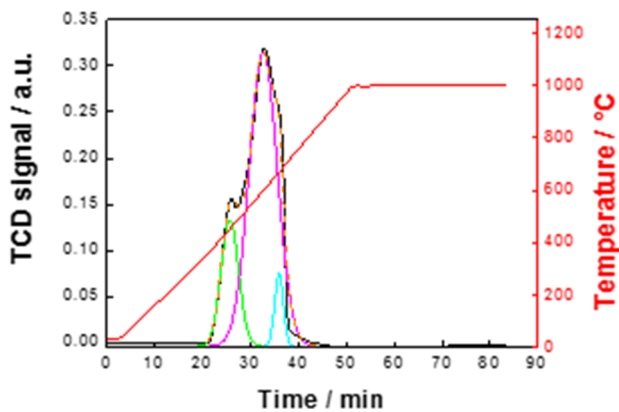


Figura 1. Attività svolta nell'ambito del programma short term mobility 2016: (a) preparazione di polveri di cermet a base di leghe di nickel e perovskiti modificate in combinazione con ossido di cerio; (b) schema concettuale della cella SOFC commerciale ricoperta da uno strato protettivo; (c) esempio di cella commerciale ricoperta con strato protettivo mediante spray coating e successivo trattamento termico per fissare lo strato protettivo al supporto.

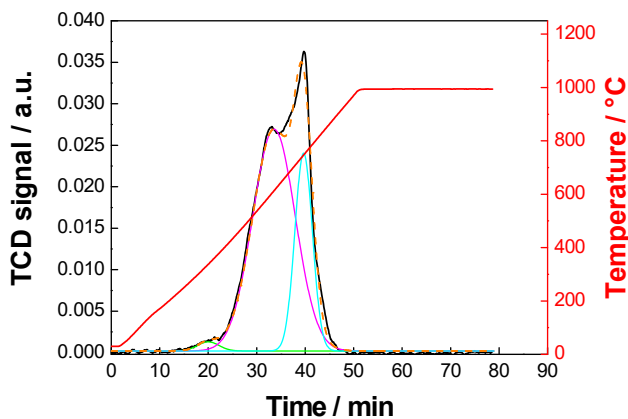
Attività svolte

In una fase preliminare è stata fissata la composizione dei materiali da sviluppare facendo riferimento ai risultati conseguiti in questo settore da parte del gruppo di ricerca al quale la sottoscritta afferisce. La formulazione sintetizzata e messa a punto fa riferimento ad un cermet costituito per il 70 % in peso da una lega bimetalliche di Ni con Fe e per il 30 % in peso da ceria drogata con gadolinia. Tale materiale è adatto ad una successiva integrazione sotto forma di strato protettivo per celle SOFC convenzionali in quanto già per altre formulazioni analoghe era stata dimostrata una buona percolazione elettrica alle temperature di esercizio. A tale proposito va sottolineato che l'opportunità di miscelare un secondo metallo al Nickel è da riferirsi alla necessità di interrompere il network Ni-Ni che è alla base del processo di cracking di molecole organiche e della conseguente formazione e deposizione di carbone. Pertanto sempre in una fase preventiva è stata messa a punto una metodica di preparazione denominata come "ossalati"^[8] in grado di garantire una ottimale miscelazione a livello atomico dei due metalli.

Successivamente un trattamento termico eseguito alle temperature consuete per l'adesione del materiale al supporto (1100 °C) ha evidenziato un significativo aumento delle dimensioni delle particelle metalliche. A questo punto il catalizzatore a base di Ni-Fe/CGO è stato caratterizzato mediante cicli termici di riduzione (TPR) e ossidazione (TPO) al fine di determinare le proprietà redox del cermet e successivamente verificare l'area metallica superficiale. La figura 2 mostra i profili di riduzione/ossidazione/riduzione fino ad 800 °C che convenzionalmente corrisponde alla temperatura di esercizio di una cella SOFC effettuati in sequenza sul catalizzatore. In seguito a tali trattamenti, il catalizzatore non ha mostrato una significativa variazione delle superficie seppure l'area metallica superficiale misurata mediante assorbimento di CO è risultata essere di circa $0.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con una dispersione della fase metallica di circa il 0.016 %. Questi valori causati evidentemente da una elevata sinterizzazione delle particelle metalliche per effetto dell'alta percentuale di fase metallica (70 % in peso) e da una relativamente bassa temperatura di fusione sono da considerarsi scarsi per applicazioni catalitiche. Tuttavia per una fase di screening preliminare, tali valori possono essere accettabili per applicazioni in SOFC soprattutto alla luce del fatto che i processi di elettrossidazione del fuel ha una cinetica decisamente migliore di quella catalitica.



(a) Profilo del primo step di riduzione H_2 -TPR del catalizzatore Ni-Fe/CGO trattato a 1100 °C



(b) Profilo del primo step di ossidazione O_2 -TPO del catalizzatore Ni-Fe/CGO trattato a 1100 °C

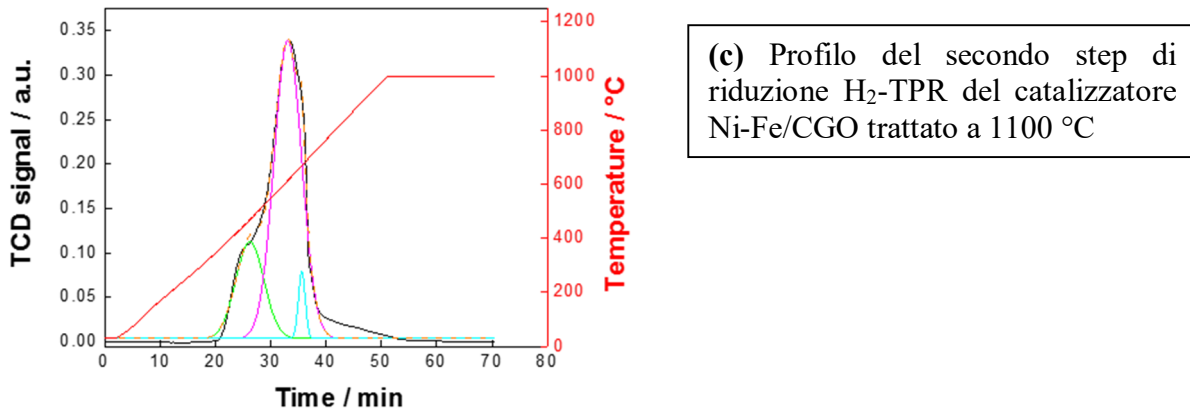


Fig. 2 Profili derivanti da procedure termiche per la riduzione (a), successiva ossidazione (b) e successiva riduzione (c)

Il profilo XRD ha mostrato anche in questo caso una buona interazione tra Ni e Fe a dimostrazione che il metodo di sintesi è valido anche per il Fe se comparato a quello che in una fase preliminare era stato riscontrato con altri metalli (Fig. 3).

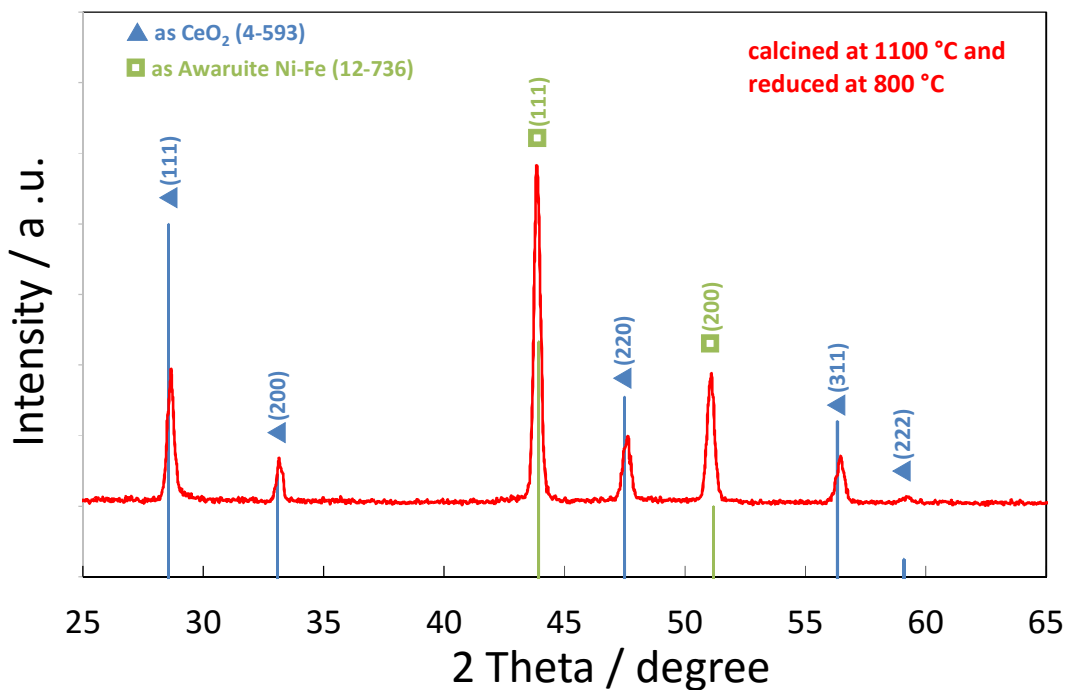


Fig. 3 Profili XRD del catalizzatore Ni-Fe/CGO dopo calcinazione a 1100°C e successiva riduzione a 800 °C.

Solo successivamente sono state effettuate le analisi elettrochimiche con la medesima architettura di cella vista sopra, ovvero adottando il catalizzatore di Ni-Fe/CGO come strato protettivo anodico. La cella è stata alimentata con H₂, biogas, metano ed etanolo anidri in maniera consecutiva allo scopo di verificare la fuel flexibility di tale strato protettivo. Ad ogni transizione gas, sono state effettuate delle analisi

elettrochimiche approfondite per verificare le resistenze interne, i sovrapotenziali e le prestazioni di cella. La Figura 4 mostra il profilo della prova potenziostatica eseguita sulla cella in questione. La prova è stata eseguita in largo eccesso di fuel. Questo modo di operare corrisponde ad una condizione di stress per la cella soprattutto in presenza di idrocarburi ed alcoli anidri. Infatti, seppure l'acqua prodotta dalla reazione di ossidazione del fuel può creare le condizioni per un reforming interno del combustibile, le quantità di acqua in questione sono notevolmente più basse di quelle richieste da una reazione di reforming sicura ($S/C=2$). Inoltre, durante le transizioni di flusso, la cella è stata lasciata per 1 h in condizioni di circuito aperto (OCV). Questa condizione risulta essere ancora più drammatica della precedente in quanto sono escluse le condizioni per lo steam reforming interno. Pertanto, avendo la cella mostrato un comportamento stabile, si ritiene che lo strato protettivo ha effettivamente mitigato gli effetti di cracking degli idrocarburi e degli alcoli che normalmente avvengono su un anodo di Ni a queste condizioni.

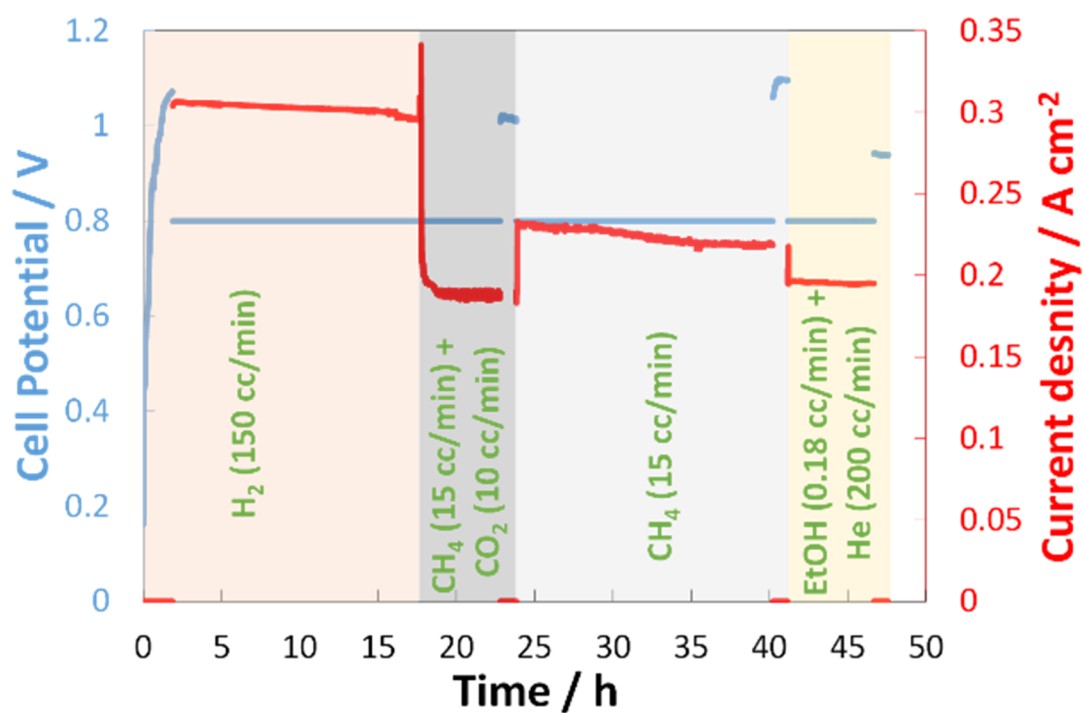


Fig. 4 Prova di durata potenziostatica eseguita con una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO.

La figura 5 riporta gli spettri di impedenza complessa determinati per la cella a diverse condizioni operative. Tale analisi è risultata utile per determinare le resistenze interne alla cella. In particolare è stato trovato che la cella può essere rappresentata da un circuito equivalente del tipo $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)(R_4Q_4)$ in cui la resistenza 1 è associata all'elettrolita mentre gli elementi resistenza-pseudo capacità (Q) connessi in parallelo sono associati alle differenti reazioni che avvengono al catodo, all'anodo e sullo strato protettivo. È da notare che gli spettri ottenuti flussando H_2 possono essere fittati da due soli semicerchi. Pertanto il circuito equivalente risulta essere semplificato e del tipo $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ a riprova del fatto che la

reazione di ossidazione dell' H_2 risulta avere cinetiche confrontabili tanto sullo strato protettivo quanto sul supporto.

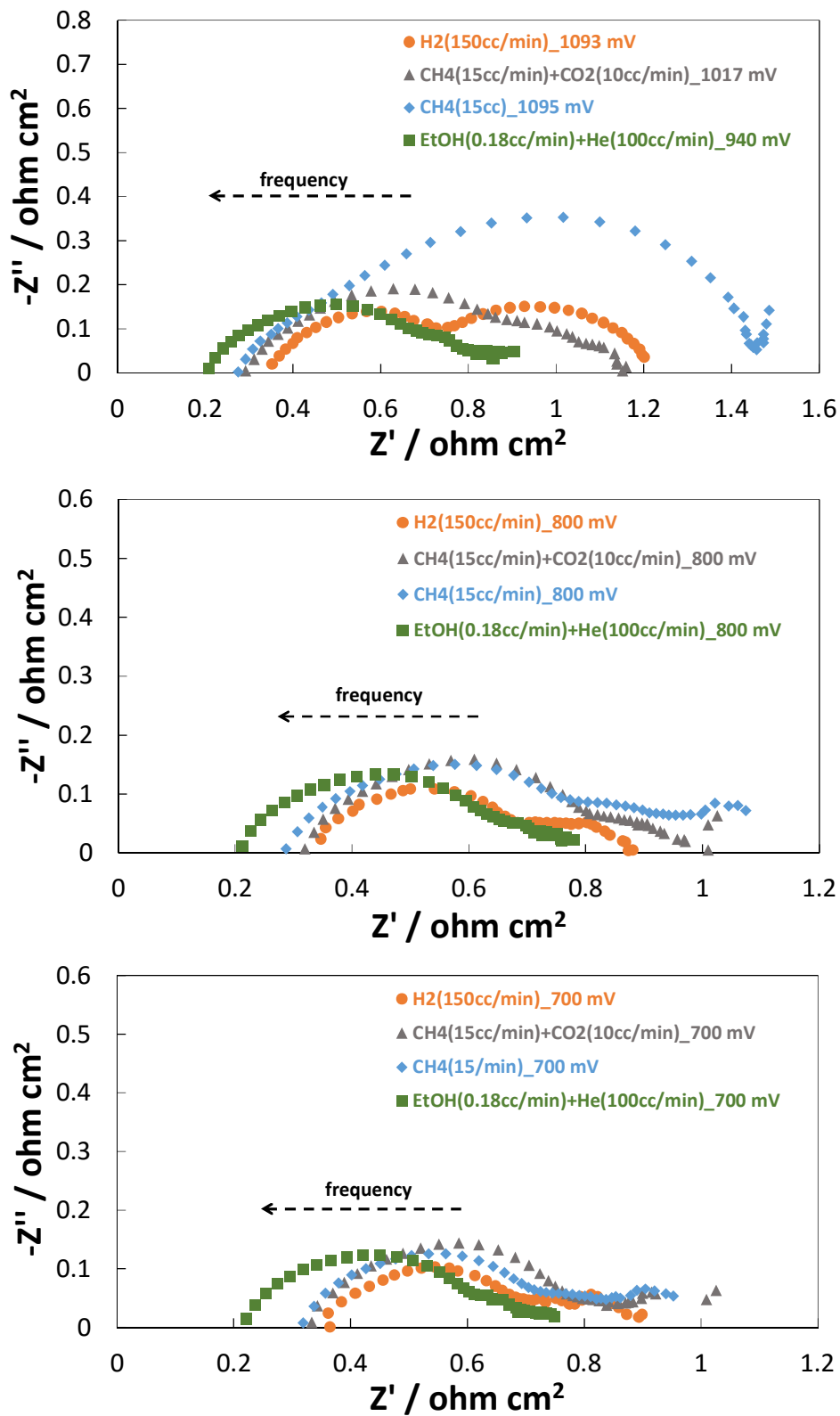


Fig. 5 Spettri di impedenza complessa eseguiti su una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO. I test sono stati effettuati in presenza di H_2 , CH_4 , biogas ed etanolo a diversi valori di potenziale (OCV, 800 mV, 700 mV).

I risultati della simulazione dei semicerchi riconducibili ai valori di resistenze (R) e pseudo-capacità (Q) sono stati riportati in tabella 1. Si può notare che gli elementi Q hanno sempre un indice n minore di 1 e questo è associato ad una eterogeneità delle superfici catalitiche (catodo, anodo e strato protettivo). R1 che generalmente è associato alla resistenza dell'elettrolita al più di un contributo ohmico dovuto agli elettrodi, risulta essere simile in tutti i casi ad eccezione che nel caso dell'etanolo. Questo fenomeno è associato ad una leggera formazione di carbone sull'anodo che ne migliora la conducibilità elettrica. Inoltre è importante notare che l'elemento R3Q3 è significativamente differente nel caso dei test effettuati in presenza di combustibili organici piuttosto che in H₂. Tale effetto è giustificato dai molteplici step di adsorbimento-desorbimento che si verificano nel caso di un combustibile più complesso dell'H₂ quali sono per l'appunto il CH₄, il biogas e l'etanolo.

Tabella 1. Elementi R e Q dei circuiti equivalenti ricavati dal fitting degli spettri di impedenza complessa determinati per una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO. I test sono stati effettuati in presenza di H₂, CH₄, biogas ed etanolo a diversi valori di potenziale (OCV, 800 mV, 700 mV).

	Potential	R ₁	R ₂ Q ₂			R ₃ Q ₃			R ₄ Q ₄		
		R ₁ (Ω cm ²)	R ₂ (Ω cm ²)	Y ₀ (mho cm ⁻²)	n	R ₃ (Ω cm ²)	Y ₀ (mho cm ⁻²)	n	R ₄ (Ω cm ²)	Y ₀ (mho cm ⁻²)	n
H ₂	0.8 V	0.331	0.317	0.009	0.7	0.244	1.0	0.5			
	0.7 V	0.360	0.350	0.009	0.64	0.160	1.0	0.68			
Biogas	0.8 V	0.320	0.50	0.0012	0.7	0.115	0.070	0.8	0.071	0.9	0.9
	0.7 V	0.320	0.46	0.0012	0.7	0.090	0.070	0.8	0.057	0.9	0.9
Methane	0.8 V	0.288	0.50	0.0012	0.7	0.150	0.040	0.8	0.113	0.4	0.9
	0.7 V	0.320	0.40	0.0012	0.7	0.120	0.070	0.8	0.113	0.9	0.9
EtOH	0.8 V	0.201	0.44	0.0012	0.7	0.100	0.040	0.8	0.05	0.9	0.9
	0.7 V	0.215	0.40	0.0012	0.7	0.080	0.040	0.8	0.05	0.9	0.9

Le curve I-V caratteristiche per la cella in questione sono riportati in figura 6. La cella ha mostrato un potenziale relativamente alto in presenza di tutti i combustibili impiegati. Questo prova una buona reattività dell'anodo o dello strato protettivo nei confronti dei combustibili investigati. Le migliori prestazioni sono state ottenute in presenza di H₂ raggiungendo prestazioni di circa 350 mW cm⁻² a 0.5 V. Inoltre, le curve determinate in presenza di CH₄ e biogas hanno mostrato un significativo aumento del sovrapotenziale associato alla cinetica di ossidazione del combustibile. Nel caso del funzionamento in etanolo è stato riscontrato un più basso OCV (circa 0.95 V) ed un comportamento ohmico leggermente migliore se comparato ai test effettuati in presenza di H₂, CH₄ e biogas. Quest'ultimo effetto concorda con quanto osservato negli spettri di impedenza ed è da ricondurre ad una leggera formazione di carbone che ne migliora la conducibilità elettrica.

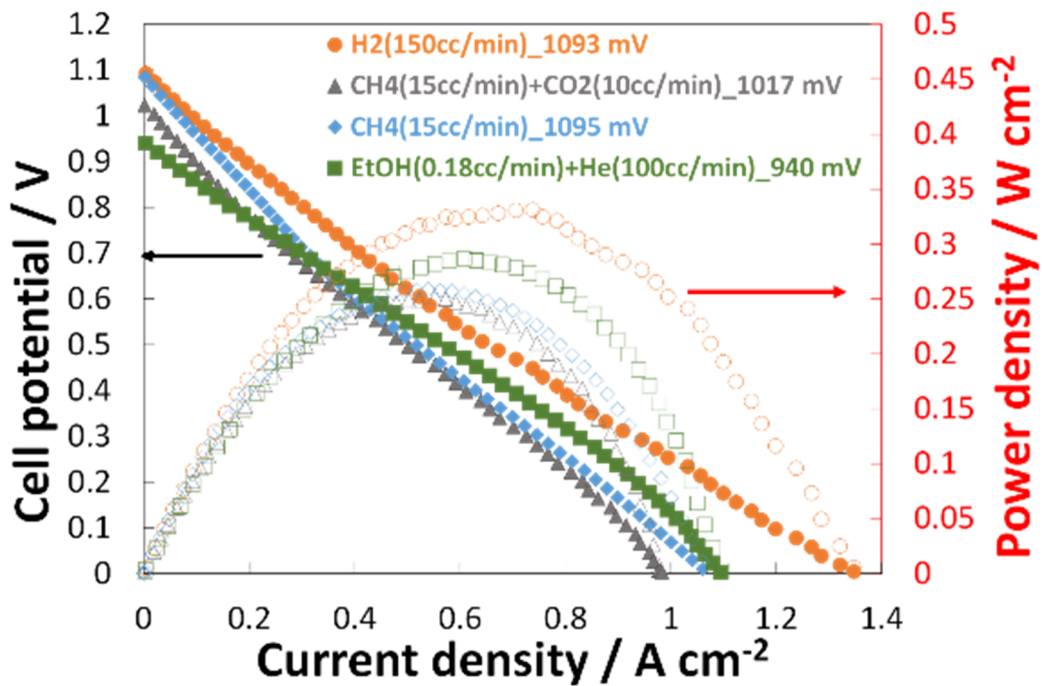
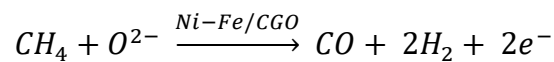


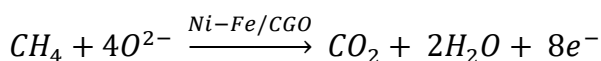
Fig. 6 Curve I-V determinate per una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO. I test sono stati effettuati in presenza di H₂, CH₄, biogas ed etanolo a diversi valori di potenziale (OCV, 800 mV, 700 mV).

I prodotti della reazione elettrochimica sono stati analizzati mediante spettrometria di massa.

La figura 7 riporta la variazione della risposta dello strumento per le specie prodotte in funzione del potenziale di cella riferiti alla composizione in assenza di reazione elettrochimica (OCV). Dalla figura 7 è stato possibile fare delle deduzioni riguardanti il meccanismo di reazione ovvero è stato possibile derivare che ad alti potenziali è privilegiata l'ossidazione parziale del metano che produce H₂ e CO secondo la reazione



Similmente, a potenziali più bassi risulta essere privilegiata l'ossidazione completa del combustibile secondo la reazione



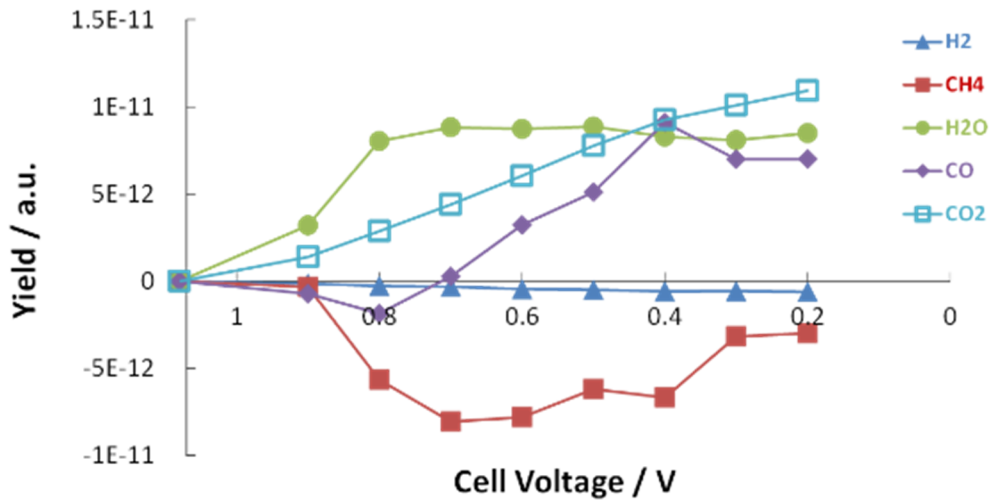


Fig. 7 Plot della risposta dello spettrometro di massa ottenuta durante la prova elettrochimica eseguita alimentando CH_4 su una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO.

Sullo stesso tipo di cella è stata inoltre eseguita una prova elettrochimica flussando varie percentuali di zolfo per determinare la resistenza di tale cella ricoperta con strato protettivo anche allo zolfo che solitamente è sempre presente nel biogas comune.

La figura 8 mostra che tale cella ha un'eccellente stabilità fino ad almeno 80 ppm di H_2S . Questi valori sono da considerarsi estremamente promettenti.

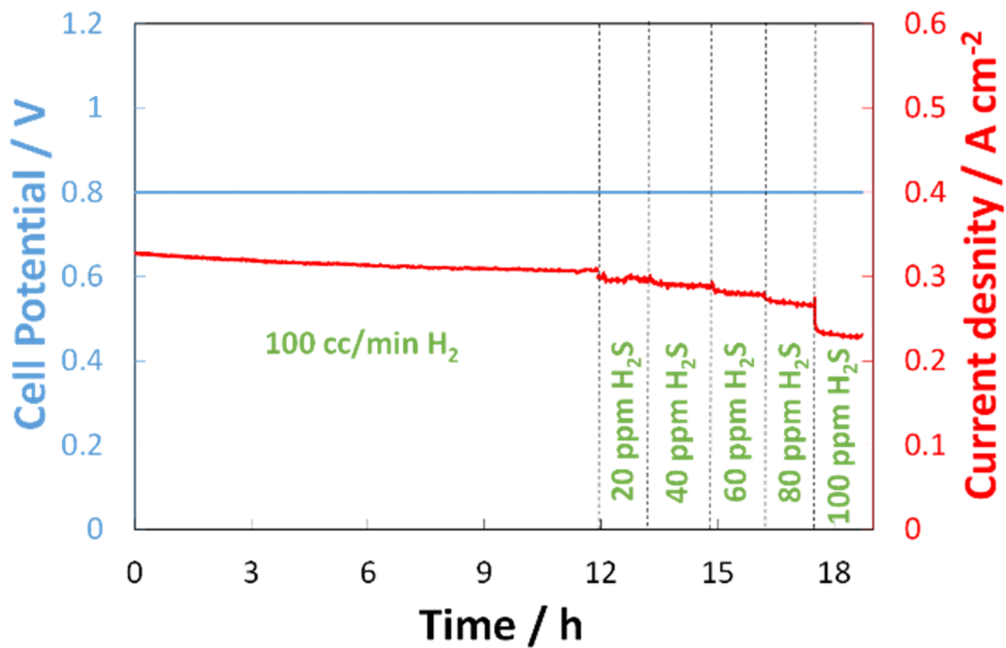


Fig. 8 Test elettrochimico eseguito alimentando H_2S a varie concentrazioni in una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO.

Un'ulteriore indagine è stata avviata anche in merito all'impiego di una catalizzatore a base di perovskite ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFCO)) modificata con il 10% in peso di Ni. Tale catalizzatore è stato ulteriormente miscelato con ceria dopata con gadolina al fine di migliorarne la percolazione elettronica con un rapporto in peso rispettivamente di 70:30. Questo catalizzatore è stato ampiamente e per anni caratterizzato dai componenti del gruppo al quale la candidata afferisce.^[9]

In questa fase è stato invece verificato l'uso di tale materiale come strato protettivo per celle commerciali con l'obiettivo di alimentarle con bioetanolo. Ad un primo tentativo di trattamento termico a 1100 °C per favorirne l'adesione al substrato di Ni è seguito un notevole aumento della resistenza ohmica. Tale evento è stato visto essere dovuto ad una diretta interazione del Ni del supporto con il lantanio della perovskite con successiva formazione di uno strato isolante a base di La_2NiO_4 tra lo strato protettivo ed il supporto. Pertanto è stato scelto di operare depositando lo strato protettivo immediatamente sopra i contatti elettrici col supporto. In questa nuova configurazione di cella, lo strato protettivo risulta favorire una azione catalitica nei confronti del combustibile contrariamente a quanto visto per lo strato protettivo a base di Ni-Fe/CGO il quale era direttamente connesso al supporto e per il quale ci si aspetta una azione di tipo elettrocatalitica.

Queste prove preliminari hanno evidenziato una accettabile stabilità elettrochimica della cella sottoposta ad un flusso di etanolo anidro 10 volte maggiore di quello richiesto dalla reazione faradica (Fig. 9).

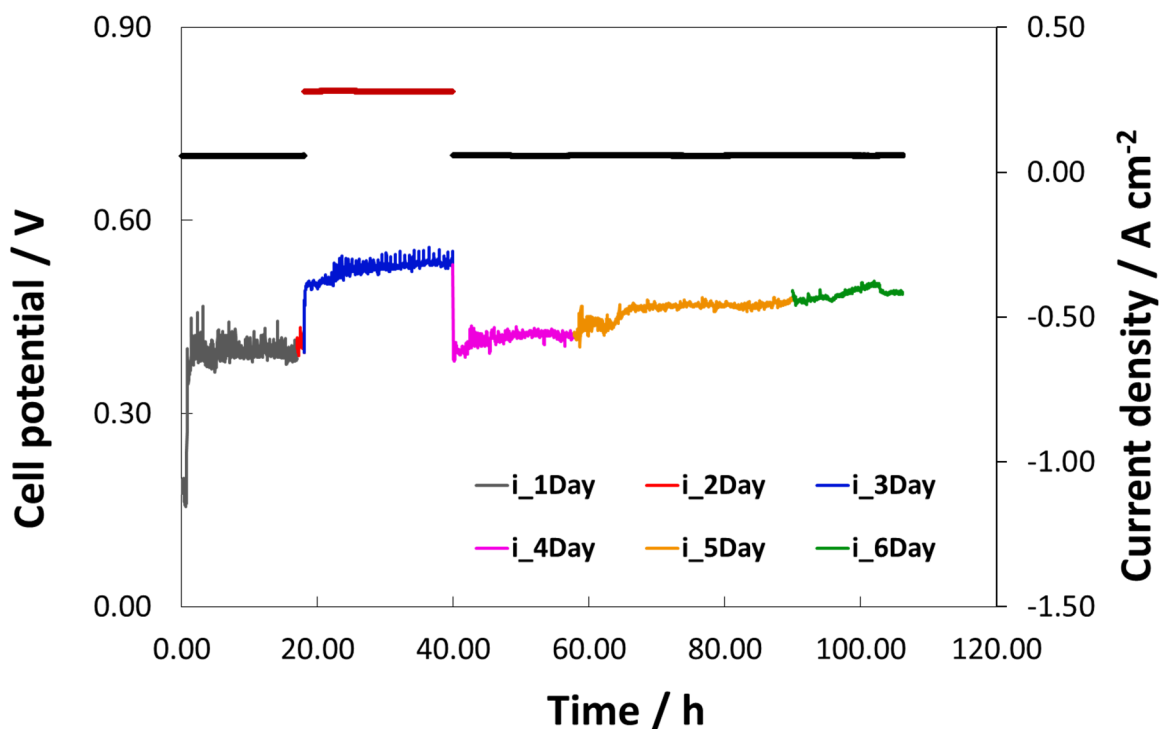


Fig. 9 Test elettrochimico eseguito alimentando etanolo puro in una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-LSFCO/CGO.

Gli spettri di impedenza collezionati quotidianamente e ad ogni transizione di flusso hanno evidenziato un aumento della resistenza in serie (intercetta ad alta frequenza della curva con l'asse x) a dimostrazione di un progressivo deterioramento della cella (Fig. 10).

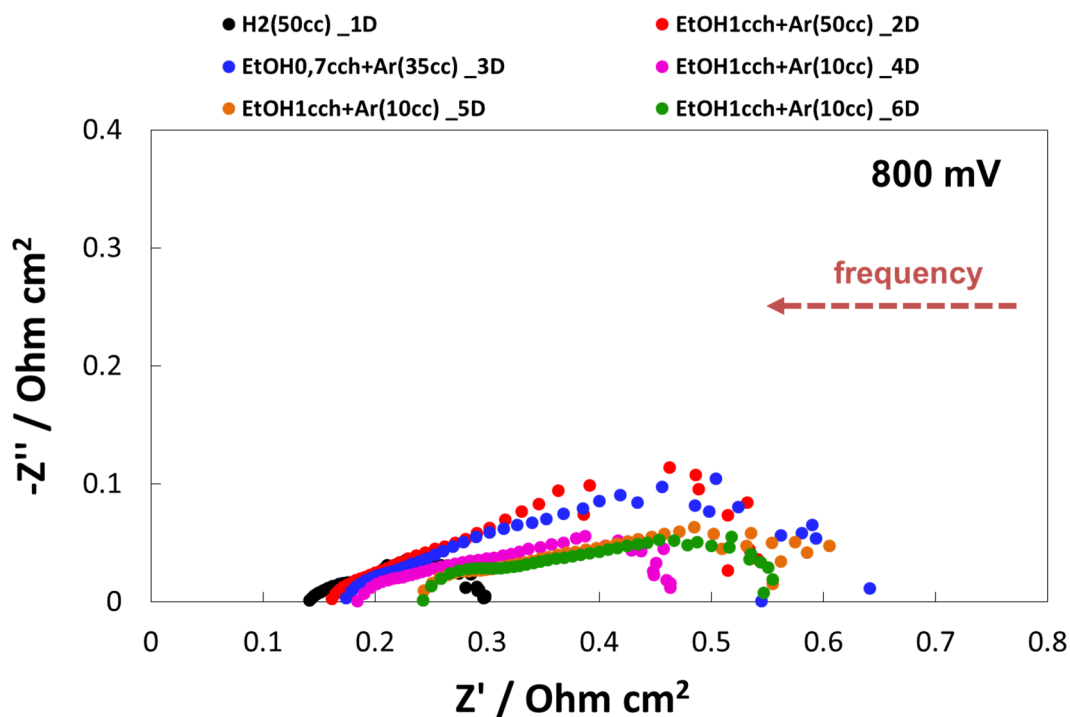


Fig. 10 Spettri di impedenza eseguiti quotidianamente e ad ogni transizione di flusso alimentando etanolo puro in una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-LSFCO/CGO.

Tale progressivo deterioramento è stata riscontrata anche sulle curve di polarizzazione che evidenziano chiaramente una progressiva perdita di prestazioni a causa di un aumento della resistenza ohmica (fig. 11).

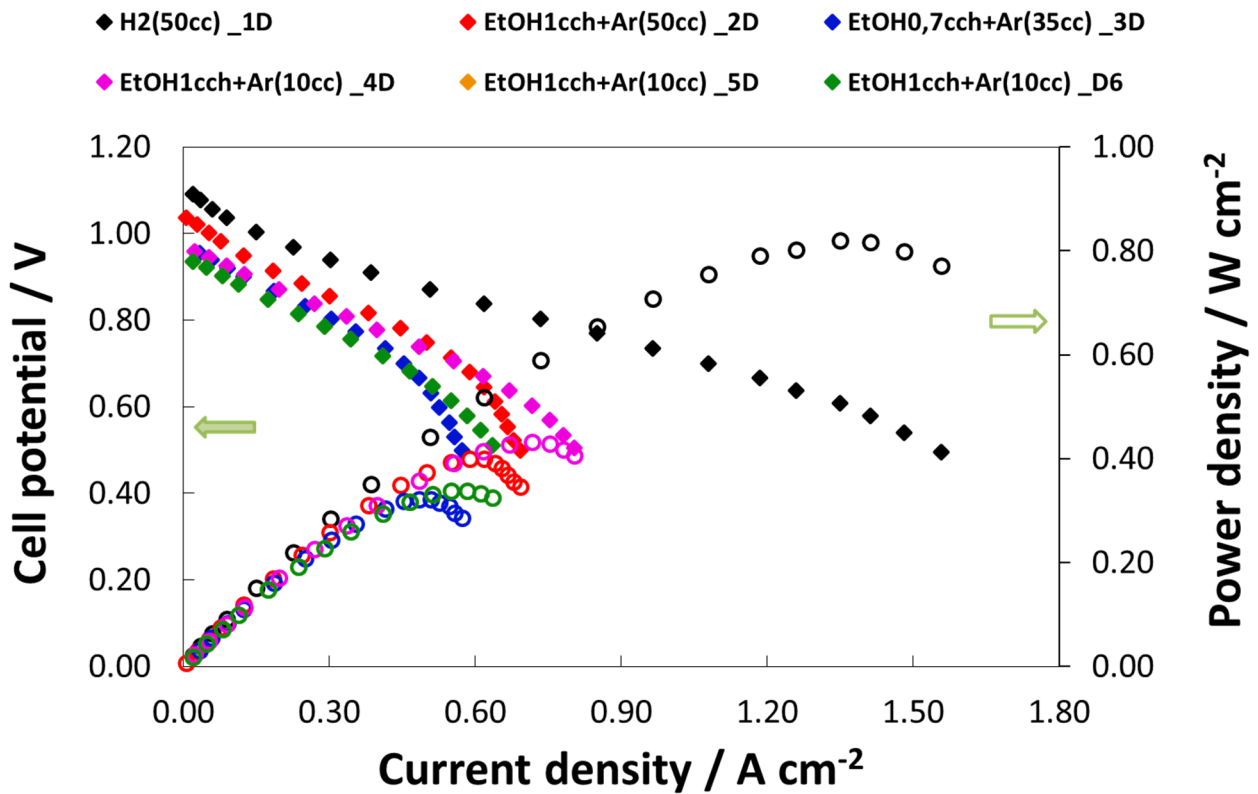
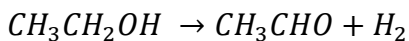
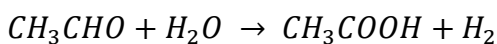


Fig. 11 Curve di polarizzazione eseguite quotidianamente e ad ogni transizione di flusso alimentando etanolo puro in una cella SOFC ricoperta da uno strato protettivo a base di Ni-LSFCO/CGO.

Nel corso della prova elettrochimica, l'effluente anodico è stato raffreddato con ghiaccio, raccolto ed analizzato mediante hplc. Complessivamente è stata riscontrata la presenza di acetaldeide, e acido acetico oltre che di etanolo non convertito e acqua come prodotto di reazione. Pertanto si suppone che la reazione di ossidazione proceda mediante deidrogenazione



E continui mediante reazione di ulteriore ossidazione



Entrambe le reazioni sono di tipo catalitico e producono H_2 che può essere ulteriormente convertito in elettricità direttamente dal supporto anodico della cella.

È degno di nota che l'esame SEM effettuato sulla cella scaricata non ha evidenziato alcun deposito di carbone tanto sullo strato protettivo quanto sul supporto (fig. 12). Pertanto si ritiene che l'aumento di resistenza ohmica sia da attribuire alla graduale formazione di uno strato isolante costituito da La_2NiO_4 che si va via via formando all'interfaccia tra lo strato protettivo ed il supporto.

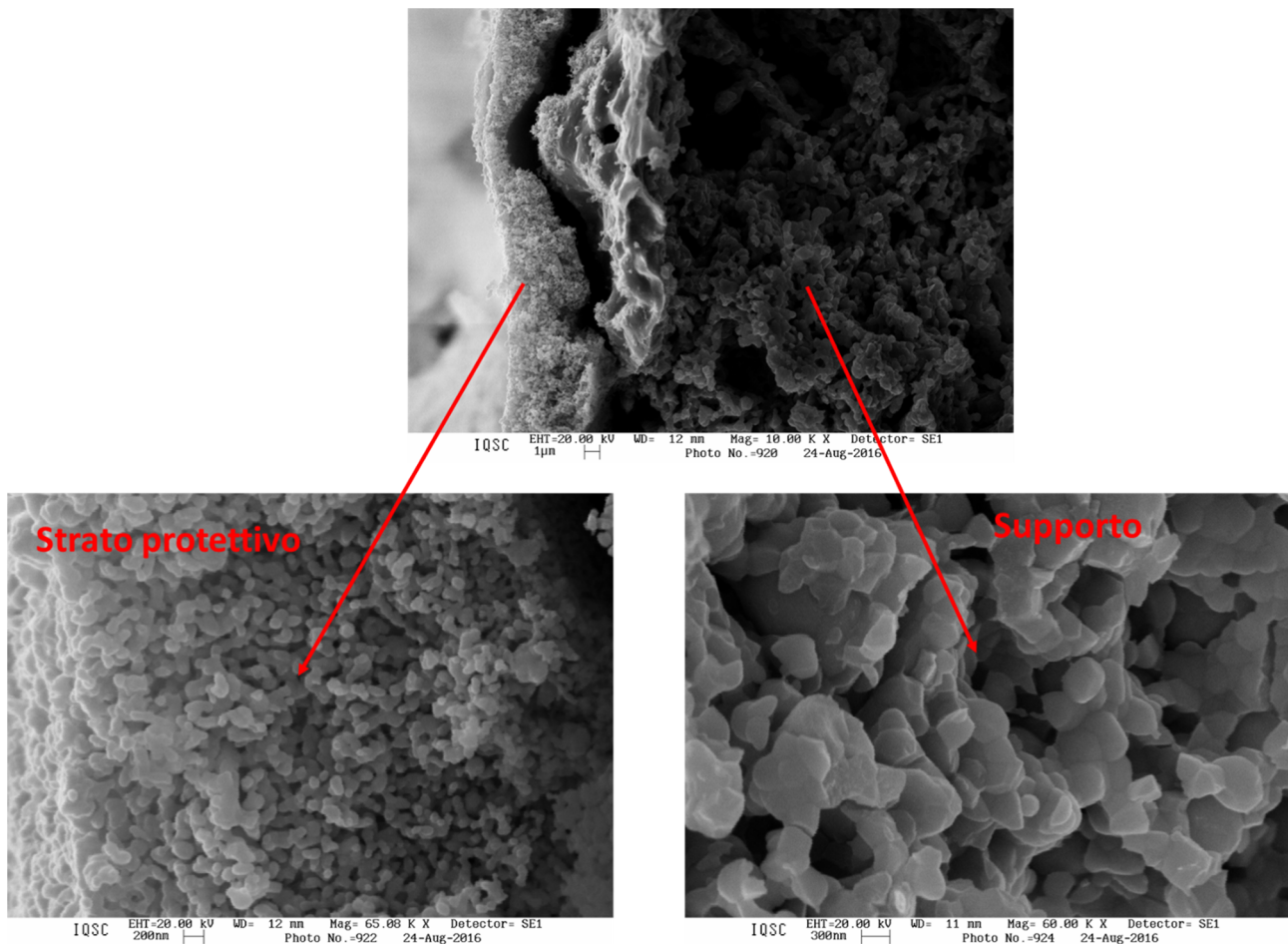


Fig. 12 Immagini SEM eseguite sulla cella ricoperta con Ni-LSFCO/CGO e dopo aver lavorato in presenza di etanolo anidro.

Conclusioni

Questa attività di ricerca si inquadra in un contesto più ampio che ha per finalità l'introduzione nel breve termine delle celle a combustibili ad alta temperatura (SOFC) nel mercato della generazione distribuita di elettricità. Allo stato attuale, tale tecnologia soffre le limitazioni derivanti dalla disponibilità di idrogeno. D'altro canto le celle SOFC commerciali possono usare combustibili comuni (di tipo organico) solo in conseguenza dell'aggiunta di ulteriori unità di trattamento del combustibile (desolforazione e reformer). Tutto ciò naturalmente rappresenta una complicazione non banale per il sistema nel suo complesso e che oltretutto mette a dura prova il tempo di vita medio delle celle stesse. Con queste premesse, è necessario adottare delle strategie per semplificare gli impianti SOFC per l'utilizzo diretto di combustibili anche di tipo biologico e che allo stesso tempo non rappresentino un cambiamento tecnologico per la filiera manifatturiera già abbastanza ben consolidata.

Pertanto il gruppo al quale la candidata afferisce ha pensato di impiegare materiali nanostrutturati direttamente a contatto con l'anodo per mitigare i più comuni fenomeni di degrado chimico che

avvengono in anodi convenzionali alimentati con combustibili organici (avvelenamento e formazione di carbone). Pertanto questa ricerca ha cercato di approfondire gli aspetti legati all'impiego di due classi differenti di materiali, ovvero una lega di nickel ed una perovskite modificata, depositati sull'anodo di una cella commerciale ed il relativo comportamento elettrochimico in presenza di biocombustibili e più in particolare di bioetanolo. La scelta di effettuare tale approfondimento presso uno dei laboratori di elettrochimica più stimati al mondo e più in particolare in uno stato, quello di San Paolo, che è il più grande produttore di bioetanolo al mondo non è casuale e si inquadra in una logica di approfondimento relazionale e scientifica per lo sfruttamento di tale risorsa e per finalità energetiche con tecnologie avanzate quali appunto quelle a celle a combustibile.

Complessivamente, l'attività svolta ha dei connotati di originalità che potranno essere sfruttati per pubblicazioni scientifiche per le quali la candidata già da adesso si impegna a dare i ringraziamenti al programma "short term mobility" finanziato dal CNR ed altresì offre spunto per la stesura di progetti di ricerca nazionali ed internazionali.

Riferimenti

- [1] a) A. Walter, P. Dolzan, O. Quilodrán, J. G. de Oliveira, C. da Silva, F. Piacente, A. Segerstedt, *Energy Policy* **2011**, *39*, 5703-5716; b) S. C. Zignani, V. Baglio, E. R. Gonzalez, A. S. Aricò, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1403-1406.
- [2] L. Hernández, V. Kafarov, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7041-7050.
- [3] P. Holtappels, U. Stimming, *Solid oxide fuel cells (SOFC)*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**.
- [4] a) M. Lo Faro, S. Trocino, S. C. Zignani, A. S. Aricò, G. Maggio, C. Italiano, C. Fabiano, L. Pino, A. Vita, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 5741-5747; b) P. Tippawan, A. Arpornwichanop, *Bioresource Technology* **2014**, *157*, 231-239.
- [5] M. Lo Faro, V. Antonucci, P. L. Antonucci, A. S. Aricò, *Fuel* **2012**, *102*, 554-559.
- [6] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catalysis Communications* **2002**, *3*, 565-571.
- [7] a) M. Lo Faro, R. M. Reis, G. G. A. Saglietti, A. G. Sato, E. A. Ticianelli, S. C. Zignani, A. S. Aricò, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1395-1402; b) M. Lo Faro, A. S. Aricò, *ECS Transactions* **2013**, *57*, 781-787.
- [8] M. Lo Faro, P. Frontera, P. Antonucci, A. S. Aricò, *Chemical Engineering Research and Design* **2015**, *93*, 269-277.
- [9] a) G. Brunaccini, M. Lo Faro, D. La Rosa, V. Antonucci, A. S. Arico, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 3150-3152; b) M. Lo Faro, A. S. Aricò, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14773-14778.