

ENEA CR Casaccia Roma alfonso.pozio@casaccia.enea.it



A. Pozio,
M. De Francesco,
G. Monteleone,
R. Oronzio,
S. Galli
Claudio D'Angelo,
Mauro Marrucci
Erredue Srl
Livorno

L'ACCUMULO CHIMICO DELL'IDROGENO MEDIANTE NaBH_4

PARTE 2

Il lavoro analizza l'immagazzinamento chimico dell'idrogeno mediante il boroidruro di sodio. È stata studiata la cinetica e la stabilità di catalizzatori per l'idrolisi di questo sale ed in particolare, viene presentato un dispositivo commerciale innovativo per la produzione di idrogeno gassoso a partire da soluzioni di boroidruro di sodio. Rispetto ai materiali già noti, i catalizzatori studiati per questo dispositivo forniscono elevate cinetiche di reazione presentando notevole stabilità chimica nel tempo.

Il confronto tra diversi tipi di idruri mostrato nella prima parte di quest'articolo, pubblicata sullo scorso numero, evidenziava come il boroidruro di sodio fosse quello più interessante in rapporto alla termodinamica di idrolisi, alla percentuale in peso di idrogeno, alla stabilità e alla sicurezza.

La possibilità di utilizzo di questo sistema di accumulo appariva limitata da una serie di problemi tra cui era stata evidenziata la necessità di ottimizzazione del processo e del catalizzatore necessario alla conversione boroidruro/idrogeno (eq. 1) sia nella cinetica

di reazione che nella stabilità chimica.

Il boroidruro di sodio è un sale bianco cristallino termicamente stabile ed igroscopico che si decompone per idrolisi secondo la reazione esotermica:



La velocità di decomposizione delle soluzioni acquose di boroidruro è convenientemente stimata dall'eq. 2, espressa nella sua emivita

(tempo necessario per l'idrolisi del 50% in peso del boroidruro iniziale) in funzione del pH e della temperatura:

$$\log t_{1/2} = \text{pH} (0,034 T - 1,92) \quad (2)$$

dove $t_{1/2}$ è espresso in minuti e T in gradi Kelvin. Quindi la (1) può essere controllata variando l'acidità e/o la temperatura. La completa idrolisi di 1 g di boroidruro libera 2,374 l di idrogeno in condizioni standard (STP) con una cinetica che in poco tempo rallenta per l'aumento del pH causato dalla formazione del sale basico metaborato. Adatte soluzioni acquose stabili per la generazione di idrogeno sono nell'intervallo di concentrazione di 1-30% in peso di NaBH_4 e di NaOH o KOH con concentrazioni maggiori del 5% in peso.

È noto da studi di James *et al.* [1] che appropriati sali di metalli come il nichel e il cobalto e di metalli nobili come rutenio, platino, rodio, iridio, etc., siano effettivi acceleratori catalitici della reazione (1). Ad esempio, in un brevetto di Amendola *et al.* [2] (*Millennium Cell*), si descrive la preparazione di un catalizzatore di rutenio metallico supportato su una resina anionica (IRA-400). Quest'ultima dovrebbe favorire l'aggancio dello ione boroidruro (BH_4^-) in prossimità del rutenio aumentandone il tempo di contatto e quindi la cinetica di idrolisi, che infatti risulta elevata. Purtroppo, verifiche effettuate hanno mostrato che, agli alti valori di pH considerati, sia la resina anionica che il rutenio sono instabili. La resina, inizialmente presente in piccole sferette, tende a sfibrarsi nel tempo, il rutenio si distacca dalla resina per le tensioni prodotte all'interfaccia durante lo sviluppo dell'idrogeno. Ancora più importante, lo stesso rutenio viene perso per dissoluzione in virtù del forte potere corrosivo dell'ambiente alcalino, come già previsto sperimentalmente da M. Pourbaix [3].

Amendola *et al.* [2] inseriscono il catalizzatore in un reattore provvisto in testa e in coda di filtri per trattenere le particelle di circa 0,025 mm di diametro, la soluzione di $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ è immessa nel reattore mediante una pompa peristaltica attraverso cui si può regolare la velocità di generazione dell'idrogeno.

In alternativa, Suda *et al.* [4] mettono a punto due catalizzatori a base di polvere di nichel o lega nichel-magnesio (granulometria con diametro circa 0,025 mm); questi vengono fluorurati superficialmente mediante un bagno acquoso di acido fluoridrico-fluoruro di sodio. Le cinetiche di idrolisi del boroidruro risultano inizialmente lente, quindi accelerano e dopo 6 ore di lavoro raggiungono valori interessanti ma comunque inferiori a quelli di Amendola *et al.* [2]. Non vi sono dati per tempi più lunghi e comunque le prove sono svolte in un reattore non in flusso ed è assente qualsiasi informazione sulla stabilità chimica del sistema. Kojima *et al.* [5] descrivono le preparative di catalizzatori metallo/ossido di metallo del tipo: Pt/TiO_2 , Pt/CoO e Pt/LiCoO_2 . Il primo di questi catalizzatori fornisce un buon valore di conversione

del boroidruro in idrogeno; purtroppo la prova è eseguita in una soluzione di $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$ non stabilizzata con NaOH . In queste condizioni, il test è falsato dal fatto che anche senza catalizzatore, dopo un'ora, la conversione è già del 7% a 20-23 °C. Le prove dei catalizzatori a base di Pt supportato su ossidi di cobalto o cobaltiti di litio in un reattore (non in condizioni di flusso) contenente soluzioni di $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, presentano cinetiche di generazione di H_2 eccezionalmente elevate. Tuttavia, le misure sperimentali hanno verificato l'instabilità chimica di questi catalizzatori che reagiscono direttamente con il boroidruro, generando idrogeno e trasformandosi in boruri di cobalto e cobalto metallico finemente divisi con un'area superficiale molto alta. L'elevata cinetica riscontrata è quindi il risultato di reazioni principalmente redox dei catalizzatori stessi. A ciò si aggiunge che i boruri di cobalto e cobalto metallico a pH maggiore di 13 tenderebbero a disciogliersi nella soluzione e a disperdersi in un dispositivo che operasse con alimentazione continua della soluzione di boroidruro. Allo scopo di superare le limitazioni evidenziate dagli autori sopra citati, la ricerca è stata indirizzata alla realizzazione di un catalizzatore con una cinetica almeno paragonabile a quella evidenziata dal lavoro di Amendola *et al.* [2] ma con una maggiore stabilità chimica. Allo stesso tempo è stato affrontato il problema della perdita del catalizzatore per effetto del trascinarsi da parte della soluzione di alimentazione. È stato così messo a punto in scala di laboratorio un dispositivo che, inserito nel circuito di alimentazione di soluzioni acquose di boroidruro di sodio/idrossido di sodio, esplicasse al meglio le tre seguenti caratteristiche fondamentali:

- 1) rapida cinetica di generazione di idrogeno;
- 2) controllo del volume di idrogeno prodotto nell'unità di tempo;
- 3) alta stabilità chimica nel tempo.

Il dispositivo realizzato è basato sull'azione di un campo magnetico direttamente su una parte della linea del circuito di alimentazione della soluzione $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Le linee di forza del campo sono tra loro

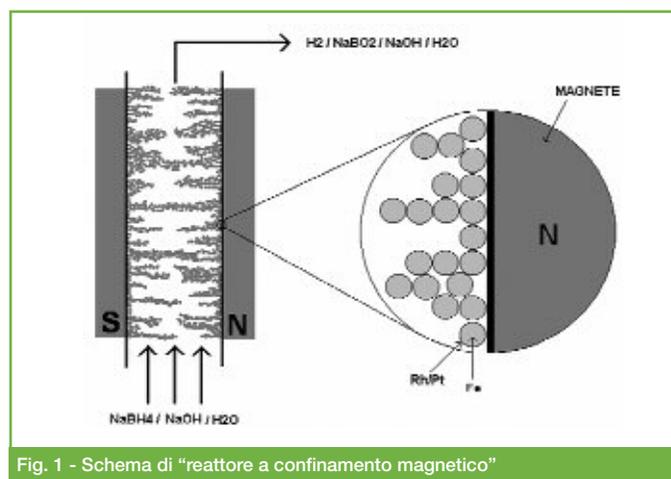


Fig. 1 - Schema di "reattore a confinamento magnetico"

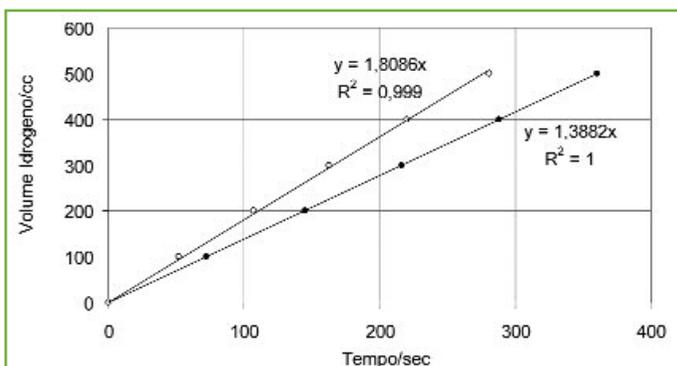


Fig. 2 - Volume di idrogeno prodotto vs. tempo per catalizzatori IRA-400/Ru5% (○) ed ENEA (=)

parallele e di densità omogenea ed esplicano la loro azione con una geometria trasversale rispetto alla linea del circuito attraversandone l'intero lume e per un tratto di lunghezza ben stabilito (Fig. 1).

All'interno della zona di azione del campo magnetico viene posizionato un materiale catalitico sotto forma di polvere a granulometria variabile realizzato *ad hoc* ed in grado di promuovere la reazione di idrolisi del boroidruro di sodio per la generazione di idrogeno. Ovviamente questo materiale gode di proprietà ferromagnetiche tali che l'intensità del campo magnetico applicato dall'esterno del circuito è adeguata in modo tale da bloccare in modo stabile il materiale catalitico stesso nel tratto di circuito considerato, senza alcuna perdita per effetto del trascinarsi da parte della soluzione di alimentazione o della turbolenza creata dalla formazione di bolle di gas di idrogeno sulla sua superficie. Il catalizzatore prodotto è costituito da un cuore di materiale ferromagnetico scelto tra elementi metallici singoli o in lega quali il ferro, il cobalto, il nichel; leghe quali ferro-cromo, ferro-platino; acciai ferromagnetici (es. serie AISI 400); ossidi di ferro (es. magnetite). Uno strato protettivo a base di metallo nobile avvolge il nucleo ferromagnetico. Infine un terzo strato metallico a base di metalli nobili e non nobili in lega fra di loro esplica la vera e propria azione catalitica. Le proporzioni tra i vari strati sono tali da avere un prodotto finale costituito all'80-99% dal materiale/i ferromagnetico, al 1-10% dallo strato protettivo e allo 0,1-10% dallo strato catalitico.

Prima della realizzazione del dispositivo, il catalizzatore sperimentale è stato sottoposto a due diverse prove per la generazione di idrogeno da boroidruro di sodio. Nella prima prova è stata confrontata la cinetica di idrolisi del nuovo catalizzatore rispetto a quella ottenuta con catalizzatore IRA-400/Ru5% realizzato secondo la metodologia di Amendola *et al.* [2].

Trenta ml di una soluzione acquosa di NaBH_4 20%_p/NaOH 10%_p sono stati posti in una beuta da 100 ml fornita di un tappo forato con un tubicino passante in vetro in grado di convogliare il gas generato e misurare il volume in funzione del tempo. La soluzione posta nella beuta è stata termostata a 35 °C, poi sono stati aggiunti 0,25 g del

catalizzatore prodotto come detto sopra. Il grafico di Fig. 2 mostra il volume di idrogeno generato (STP) in funzione del tempo trascorso in secondi dall'inizio della reazione di catalisi. La pendenza della retta rappresenta la cinetica dell'idrolisi del NaBH_4 (cinetica di ordine 0) sui differenti catalizzatori e risulta: 7,1 cm^3 di H_2 /sec per grammo di catalizzatore per il catalizzatore ENEA contro i 5,6 cm^3 di H_2 /sec per grammo di catalizzatore per il catalizzatore IRA-400/Ru 5% del brevetto di Amendola *et al.* [2].

La seconda prova, riguardante la stabilità chimica e quindi l'attività catalitica nel tempo, è stata eseguita utilizzando una coppia di magneti permanenti, affacciati, il cui campo magnetico, con intensità di circa 1 KGauss, agiva su un tratto di un circuito chiuso di diametro di 16 mm e di lunghezza di 50 mm. Una quantità pari a 0,50 g del catalizzatore ENEA è stata confinata in questa zona del circuito. Una pompa peristaltica provvedeva a riciclare in modo continuo, una soluzione acquosa di 1 l di NaBH_4 20%_p/NaOH 10%_p alla velocità di circa 1 ml/min., a temperatura ambiente (22-27 °C) per 6 gg. Al termine della prova il catalizzatore è stato recuperato e sottoposto alla prova cinetica già descritta precedente (0,25 g cat./T=35 °C/V=30 ml sol.). Il flusso di idrogeno prodotto per grammo di catalizzatore risulta praticamente invariato, evidenziando una cinetica stabile.

Generatori di idrogeno da sodio boroidruro (SBH)

Pioniere di queste applicazioni è la *Millennium Cell* proprietaria di numerosi brevetti sulla produzione di idrogeno mediante SBH [6-9]. Non esistono prodotti commerciali di questo tipo di dispositivi ma numerosi prototipi realizzati dalla *Millennium* in collaborazione con case automobilistiche e/o di produttori di fuel cell. Ad esempio, la *Daimler Chrysler* [10] ha sviluppato un veicolo a celle a combustibile (Natrium) in cui l'idrogeno viene prodotto da un sistema SBH sviluppato dalla *Millennium Cell*.

Sempre la *Millennium* in collaborazione con *Hydrogenics* ha realizzato un sistema per la produzione di idrogeno SBH ad usi portatili. Anche la *Peugeot/Citroen* ha sviluppato un prototipo di auto con fuel cell (*Hpower*) e sistema di produzione di idrogeno da boroidruro [11]. Suda *et al.* [12] hanno sviluppato un generatore di idrogeno in cui una solu-

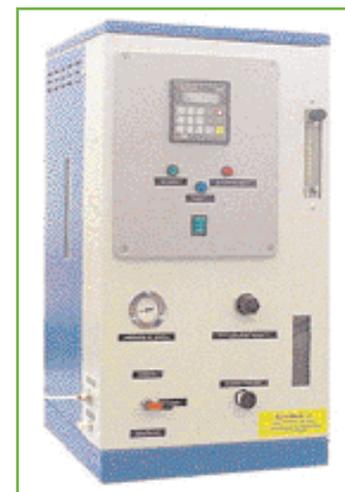


Fig. 4 - Generatore di idrogeno ErreDue mod. GBH02

Tab. 1 - Caratteristiche tecniche generali dei generatori ErreDue

Portata H ₂ (Nml/min.)	150
Temperatura (°C)	5-35
Pressioni (bar)	≤4,5
Purezza H ₂	99,9995%

zione acquosa di cloruro di cobalto alimenta un sale di boroidruo solido. La reazione di idrolisi del boroidruo, catalizzato dal cobalto genera in tal modo idrogeno.

L'americana Protonex Technology Corporation [13] ha sviluppato sistemi portatili SBH per applicazioni militari da 10-100 W, anche in questo caso la tecnologia è quella Millennium.

Goldstein *et al.* [14] hanno brevettato un sistema di generazione di idrogeno da boroidruo in fase solida in cui il boroidruo viene inserito in capsule di lunghezza 40 mm che rilasciano idrogeno per dissoluzione in ambiente acquoso o per polverizzazione attraverso mezzo meccanico. Infine, Prosini *et al.* [15] hanno brevettato un dispositivo portatile per la produzione di idrogeno basato sulla miscelazione

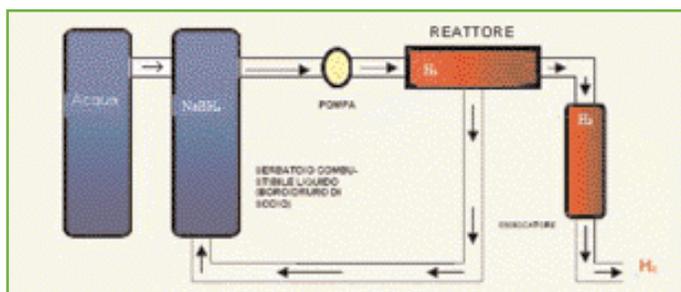


Fig. 5 - Schema del processo

controllata di una soluzione di acido cloridrico in un reattore contenente boroidruo di sodio solido. Gli stessi hanno messo a punto un procedimento per la produzione di idrogeno mediante idrolisi di NaBH₄ solido [16].

Il generatore Erredue

Mettendo a frutto le conoscenze acquisite, la società ErreDue di Livorno [17], già produttrice di elettrolizzatori alcalini e generatori di gas per applicazioni industriali, ha effettuato un'ingegnerizzazione del dispositivo basato sulla tecnologia del reattore a confinamento magnetico (RCM) [18]. È stato così realizzato il primo dispositivo commerciale in grado di generare idrogeno a richiesta partendo da soluzioni di boroidruo di sodio. Il dispositivo è indicato per tutte le applicazioni che richiedono la produzione sul posto ed in quantità desiderata di idrogeno (ad esempio autoveicoli alimentati ad idrogeno). In particolare il modello prodotto (Fig. 4) è soprattutto indicato per laboratori e per applicazioni di basso consumo.

Si tratta di un sistema che può fornire piccole quantità di idrogeno con un elevato grado di purezza. La Tab. 1 riporta le caratteristiche tecniche del generatore. Lo schema semplificato del processo è rappresentato in Fig. 5. Una soluzione di boroidruo di sodio viene ricircolata in modo discontinuo per mezzo di una pompa dal serbatoio (volume 1,5 o 3 l) nel reattore, dove si sviluppa idrogeno e si produce metaborato (NaBO₂) che rimane disciolto in soluzione. L'idrogeno che si sviluppa viene convogliato in un letto di essiccazione e quindi reso disponibile in uscita, a pressione costante. Durante l'esercizio, la soluzione di boroidruo in ricircolo tende ad esaurirsi divenendo sempre più saturata di metaborato; quando la concentrazione di boroidruo risulta insufficiente per la produzione di idrogeno richiesta, è necessaria la sostituzione della soluzione esausta con altra nuova. Il sistema consente di produrre idrogeno a pressioni regolabili fino a 4,5 bar ed a flussi variabili fino ai valori massimi di 150 o 300 Nml/min. con un'autonomia di 24 h alla massima produzione.

Il processo è interamente controllato da un PLC con display alfanumerico e tastiera, che permette di visualizzarne i parametri principali, gestire tutte le funzioni di sicurezza e guidare l'operatore in tutte le operazioni necessarie al corretto funzionamento. In particolare il controllore PLC provvede a segnalare la riserva di combustibile e richiede di attivare la procedura di sostituzione della soluzione di boroidruo nel serbatoio. Il vantaggio di usare un processo di questo tipo è la semplicità e quindi l'affidabilità della macchina stessa per produrre idrogeno puro (99,9995%). La manutenzione inoltre è particolarmente ridotta grazie all'adozione del catalizzatore a confinamento magnetico che, a differenza di altre soluzioni simili, non ha bisogno di essere periodicamente ripristinato a causa di dispersione e trascinamento durante il processo stesso.

Modello matematico

Le prime prove sperimentali sul generatore di idrogeno ed i risultati ottenuti hanno permesso di definire un modello matematico per descrivere il processo di idrolisi catalitica del sodioboroidruo [19].

La Fig. 6 riporta uno schema di funzionamento del reattore modellizzato che, per il suo funzionamento caratterizzato da una fase di ricir-

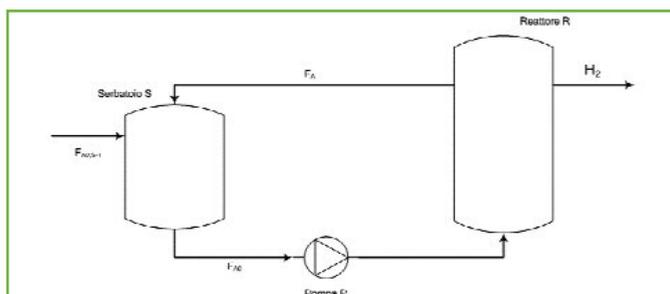


Fig. 6 - Rappresentazione schematica del reattore CSTR

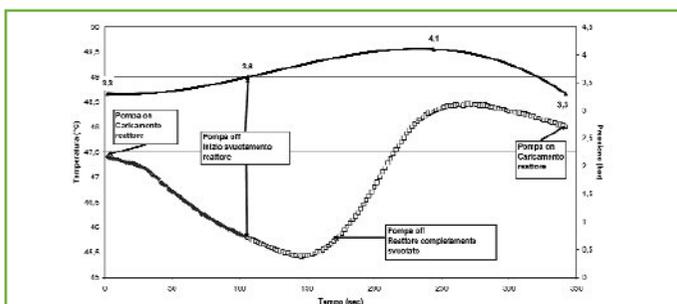


Fig. 7 - Pressione (-) e temperatura (./g) del reattore vs. tempo durante le varie fasi di funzionamento. Concentrazione NaBH₄ 7,4p%, volume 1.150 cc, P_{sp} 3,5 bar

colo e da una di mescolamento interno, si può assimilare ad un reattore ideale a mescolamento perfetto con flusso continuo (Continuous Stirred Tank Reactor - CSTR). Nella Fig. 6, sono indicate:

- $F_{A,S-1}^0$: portata di soluzione di sodioboroidruro alimentata all'istante t_0
- F_A^0 : portata di soluzione in ingresso al reattore
- F_A : portata di soluzione in uscita dal reattore
- H_2 : portata di idrogeno in uscita dal reattore.

Per definire l'equazione del modello è stato considerato il bilancio di materia espresso dall'equazione seguente:

$$V(dC/dt) = F_{in} - F_{out} \pm rV \quad (3)$$

In cui C indica la concentrazione della soluzione di boroidruro, V il volume della soluzione, ed r la velocità di reazione. Considerando che non vi è accumulo di materia possiamo imporre la condizione:

$$dC/dt = 0 \quad (4)$$

da cui si ottiene che:

$$F_{in} - F_{out} \pm rV = 0 \quad (5)$$

Nel reattore ha luogo la reazione di idrolisi espressa dall'eq. 1. Se indichiamo con la notazione "A" il sodioboroidruro, possiamo riscrivere il bilancio di materia dell'eq. 5 riferendoci a tale specie ed alla sua velocità di consumo r_A :

$$F_A^0 - F_A - r_A V = 0 \quad (6)$$

Esprimendo le portate in funzione della concentrazione si ha:

$$F_T C_A^0 - F_T C_A - r_A V = 0 \quad (7)$$

nella quale F_T indica la portata totale, C_A indica la concentrazione di sodioboroidruro entrante con la portata F_A e C_A^0 la concentrazione di sodioboroidruro uscente con la portata F_{A0} .

Dividendo l'eq. 7 per la portata totale "FT" e introducendo il tempo di residenza idraulico della soluzione nel reattore, τ , definito come rapporto tra il volume V e tale portata:

$$\tau = V/F_T \quad (8)$$

si ottiene:

$$C_A = C_A^0 - r\tau \quad (9)$$

Attraverso questa equazione è possibile calcolare la velocità di reazione in funzione della concentrazione del sodioboroidruro.

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di caratterizzare il dispositivo GBH02 in modo tale da dimostrare la validità e l'efficienza del modello matematico definito.

Tab. 2 - Condizioni operative sperimentazione generatore GBH02

Concentrazione iniziale di NaBH ₄ (p/V)	mol	C_A^0	0,08
Volume iniziale di NaBH ₄	l	$V_{A,S-1}^0$	1.175
Valore di set point per la pressione	bar	P_{sp}	3,5
Portata oraria di H ₂	NI/min.	F_{H2}	100
Volume di H ₂ atteso	l	V_{H2}^0	161,6

Nella Tab. 2 si riportano le condizioni operative imposte per la campagna di prove.

Dall'analisi del funzionamento del reattore sono state individuate due fasi di produzione dell'idrogeno:

- "Fase attiva": la produzione di idrogeno è dovuta al contatto tra soluzione e catalizzatore;
- "Fase passiva": nonostante il reattore sia vuoto si ha ugualmente produzione di idrogeno, dovuta probabilmente a piccole quantità di soluzione rimaste adese al catalizzatore.

La Fig. 7 evidenzia l'andamento qualitativo delle fasi attive e passive del generatore. I dati mostrano che, con il procedere della reazione, si registra una variazione della pressione di esercizio, tra un valore minimo, corrispondente all'istante iniziale della fase attiva del

Hydrogen Chemical Storage by Means of NaBH₄ Part 2

Hydrogen chemical storage by means of sodium borohydride salt is presented. The salt hydrolysis reaction is studied with regard to the catalyst kinetic and stability. Research at ENEA produced a catalyst for this technology able to allow high kinetic rate and good stability with respect to known materials. Starting from this know-how a new brand commercial device was assembled and commercialised by the industry as hydrogen generator for lab applications.

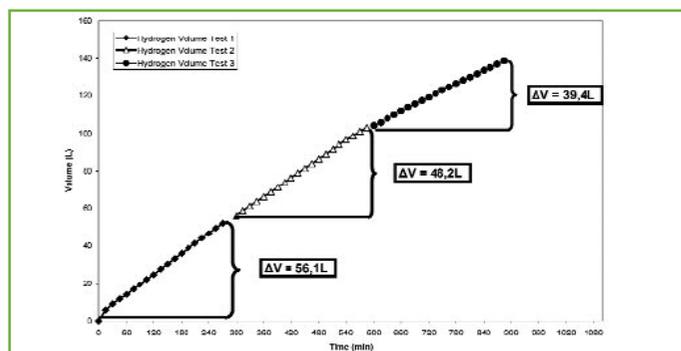


Fig. 8 - Volume di idrogeno prodotto vs. tempo da una soluzione al 8% (g/l) di sodioboroidruro

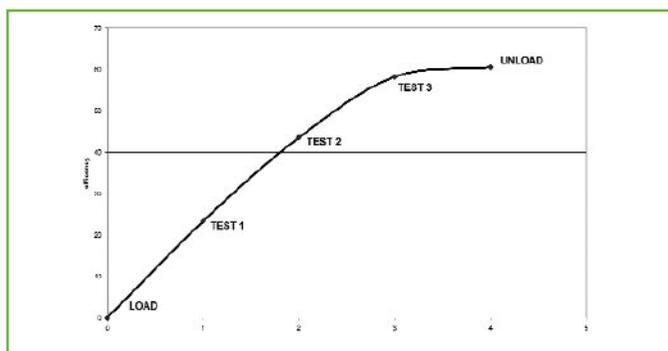


Fig. 9 - Efficienza del generatore GBH02

reattore, e un valore massimo che è funzione della quantità di idrogeno prodotto, e quindi dell'impoverimento della soluzione. Anche la temperatura subisce una variazione legata al calore sviluppato dalla reazione di idrolisi nella fase attiva.

Nella Fig. 8 è riportato il volume totale di idrogeno prodotto durante la sperimentazione ottenuto sommando i volumi parziali prodotti durante tre analisi successive. Il volume di gas prodotto, ovviamente, diminuisce all'impoverirsi della soluzione di boroidruro. La pendenza della curva che rappresenta il flusso di gas medio prodotto nel tempo di funzionamento (15 h) è pari a 0,16 l/min. con una deviazione standard di 0,03 l/min. La concentrazione del sodioboroidruro si può ricavare dalla stechiometria della reaz. 1, semplicemente calcolando le moli di idrogeno in condizioni normali contenute nel volume di gas prodotto. I calcoli evidenziano un profilo di concentrazione lineare per il sodioboroidruro a conferma della validità del modello utilizzato per descrivere il comportamento reale del reattore (eq. 9).

La reazione di idrolisi del sodioboroidruro è di ordine zero: infatti la velocità di consumo del NaBH_4 definita come:

$$r_A = KC_A \quad (10)$$

non dipende dalla concentrazione (C_A), ma solo dalla costante cinetica (K). L'efficienza del generatore è stata valutata sulla base del volume di idrogeno prodotto rispetto al valore teorico. La Fig. 9 mostra il rendimento ottenuto utilizzando 1,2 l di soluzione contenente l'8% di sodioboroidruro (peso/volume). La curva dell'efficienza inizialmente ha un andamento lineare e poi, all'esaurirsi della concentrazione di boroidruro, tende ad un valore asintotico.

Conclusioni

Uno dei problemi legati allo sviluppo di una tecnologia di immagazzinamento dell'idrogeno di tipo chimico mediante boridruro di sodio risiede nella capacità di realizzare sistemi di conversione boroidruro/idrogeno efficienti e stabili. In questa ottica, i risultati di questo lavoro rappresentano un punto definito per successivi sviluppi. Si è infatti dimostrata la fattibilità, sia in fase di laboratorio che in fase di ingegnerizzazione, di un sistema per la produzione di idrogeno a partire da soluzioni di boroidruro di sodio in grado di funzionare in maniera costante e affidabile. Il prodotto finale del lavoro è già in una fase di commercializzazione a dimostrazione dell'avvenuta maturità di questa tecnologia per future applicazioni che implicino la produzione e l'utilizzo dell'idrogeno a richiesta.

Bibliografia

- [1] James *et al.*, *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 97
- [2] S. Amendola, *US Pat.* no. 5,804,329.
- [3] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars and C. Editeur, Paris 1963.
- [4] S. Suda, *US Pat.* no. 6,358,488
- [5] Y. Kojima *et al.*, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**, 10.
- [6] S. Amendola *et al.*, *US Pat.* no. US2003/0037487.
- [7] S. Amendola *et al.*, *US Pat.* no. US2005/0268555.
- [8] S. Amendola *et al.*, *US Pat.* no. US6932847.
- [9] S. Amendola *et al.*, *WO Pat.* no. 03/004145.
- [10] [http://www.daimlerchrysler.com/Projects/c2c/channel/](http://www.daimlerchrysler.com/Projects/c2c/channel/documents/102771_broschure_e.pdf)
- [11] http://www.psa-peugeot-citroen.com/en/news/tmp_innovation_details_a.php?id=103
- [12] S. Suda *et al.*, *Jap. Pat.* no. JP2006069869.
- [13] <http://www.protonex.com>
- [14] J. Goldstein, M. Givon, *US Pat.* no. US2006/042162.
- [15] P.P. Prosini *et al.*, *It. Pat.* RM2005A000132.
- [16] P.P. Prosini *et al.*, *It. Pat.* RM2006A000221.
- [17] <http://www.erreduegas.it>
- [18] M. De Francesco, A. Pozio, *EP* 1 496 014 A1.
- [19] A. Pozio *et al.*, *Fuel Cells*, 2006 Science and Technology, Turin - Italy, September 13-14, 2006.