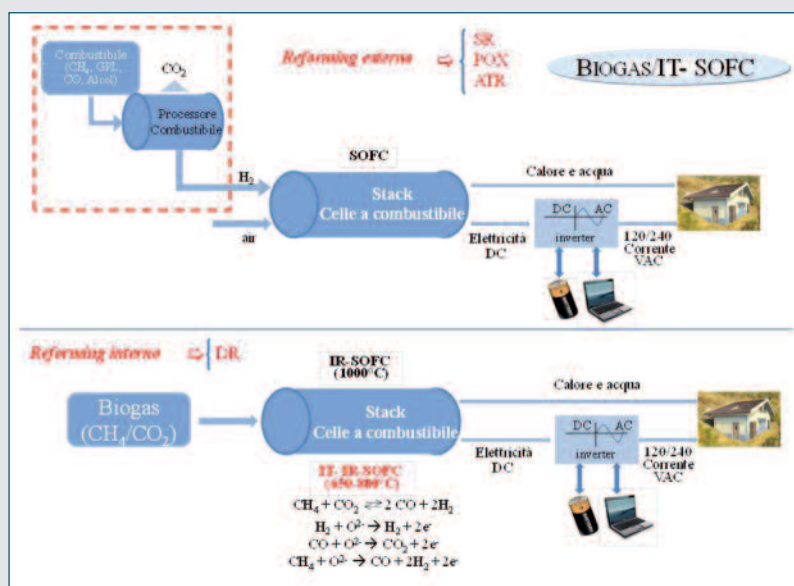




Giuseppe Bonura, Catia Cannilla, Manuela Cordaro,
Aldo Mezzapica, Francesco Frusteri
CNR-ITAE "Nicola Giordano"
Messina
giuseppe.bonura@itae.cnr.it

CERMET ANODICI INNOVATIVI PER BIO-SOFC

Lo sviluppo di materiali elettrochimici da utilizzare nella conversione diretta di biogas all'interno di celle a combustibile ad ossido solido è di grande interesse pratico. In tal senso, promettente appare l'efficienza e la stabilità di nuovi sistemi catalitici bifunzionali a base di leghe Ni-Cu in grado di catalizzare la reazione di reforming del metano con l'anidride carbonica.

È ben noto che l'uso della biomassa permette di creare un sistema di conversione di energia a bilancio nullo di CO₂ ed emissioni zero [1]. In particolare, i rifiuti municipali e i substrati organici in genere, quali acque di scarico o concimi, ma anche frazioni organiche domestiche e rifiuti agro-industriali, producono il *biogas*, una miscela composta principalmente da metano (CH₄) e anidride carbonica (CO₂), mediante fermentazione o conversione catalitica. Il metano rappresenta, come la CO₂, uno dei maggiori gas ad effetto serra e poiché, per il 70%, è prodotto dalle emissioni antropiche provenienti dai siti di discarica e dal bestiame, il suo impiego come fonte di energia contribuisce di fatto alla riduzione dell'effetto serra [2].

Il biogas è impiegato principalmente come combustibile per motori a combustione interna e per la produzione di energia, sebbene, a causa del suo basso potere calorifico, debba essere utilizzato in combinazione con combustibili ausiliari, come il diesel, per ottenere processi stabili. Tra gli impieghi più promettenti del biogas, attualmente sta guadagnando un'importanza sempre crescente l'utilizzo nelle celle a combustibile, ovvero in sistemi modulari che convertono l'energia chimica direttamente in energia elettrica [3], con alte efficienze di conversione energetica (maggiori del 10-20% rispetto ad un moto-

re termico) e basse emissioni di inquinanti, consentendo la cogenerazione di energia elettrica e calore (vedi Fig. 1).

Per alimentare gli anodi delle celle, il combustibile deve essere convertito in uno *stream* ricco di idrogeno (H₂) - successivamente ossidato elettrochimicamente sull'anodo per produrre elettricità - in uno stadio di *reforming*, che comporta l'impiego di costosi catalizzatori a base di

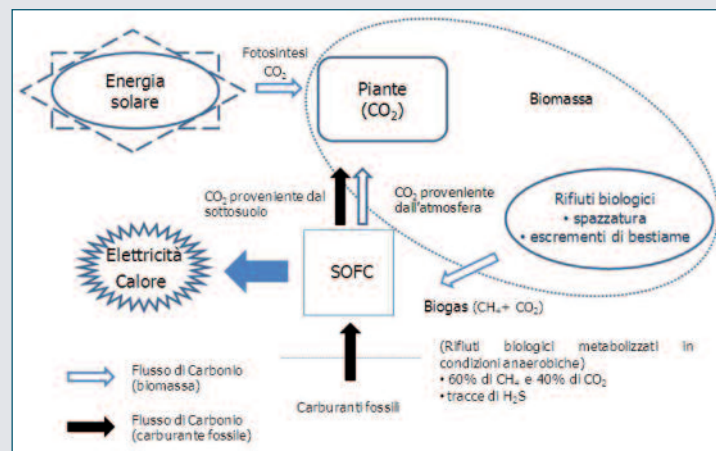
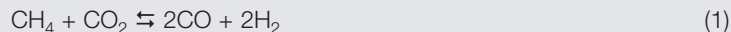


Fig. 1 - Produzione di elettricità e calore da bio-rifiuti impiegando la tecnologia SOFC

metalli nobili. In tale contesto, tra le varie tecnologie di celle a combustibile, le *celle ad ossidi solidi* (SOFC) sono caratterizzate da elevate temperature di funzionamento (900-1.000 °C) che rendono più flessibile la tecnologia nei confronti del combustibile utilizzato [4-6]. D'altra parte, a causa delle alte temperature di esercizio, le SOFC consentono anche il *reforming interno* (IR) del combustibile, permettendo così la conversione del metano in una miscela CO-H₂ (*syngas*) direttamente sull'anodo, secondo la (1):



Nelle SOFC, il CO non rappresenta un veleno per l'anodo, ma può essere considerato un combustibile. Il calore di scarto prodotto dalle SOFC consente di sviluppare sistemi a *ciclo combinato avanzato* (in combinazione con turbina a gas) con rendimenti elettrici del 60-70%. Nel caso delle *IR-SOFC*, le unità di produzione di idrogeno, purificazione e immagazzinamento possono quindi essere eliminate dal sistema con evidenti riduzioni dei costi e miglioramento dell'efficienza di tutto il sistema [1]. Tra i vari combustibili potenzialmente impiegabili nelle SOFC, il biogas rappresenta di fatto un'opzione vantaggiosa perché, rispetto al gas naturale, è privo di idrocarburi non metanici (unica eccezione del gas di discarica) e possiede un elevato contenuto (40-60 vol.%) di CO₂. Questi due aspetti sono entrambi positivi per l'alimentazione di SOFC; gli idrocarburi più pesanti, presenti nel gas naturale, difatti, favoriscono maggiormente la formazione di carbone rispetto al metano e la presenza di CO₂, l'*agente di reforming* del metano, offre la possibilità di alimentare il biogas direttamente in cella senza dover impiegare l'umidificatore. Il biogas inoltre essendo prodotto localmente è ampiamente distribuito sul territorio, contribuendo positivamente sia alla sicurezza degli approvvigionamenti che all'economia locale. Alla luce di queste considerazioni, si comprende come il sistema di conversione energetica *biogas/IR-SOFC* sia particolarmente vantaggioso dal punto di vista ambientale, risultando peraltro compatto ed a basso costo.

Un ulteriore vantaggio derivante dall'impiego di SOFC alimentate a biogas risiede nel fatto che, a differenza dei motori a combustione, non è necessario un combustibile aggiuntivo per compensarne il minore potere calorifico, con emissioni di NO_x ed SO_x praticamente nulle [1, 7]. Il biogas viene prodotto soprattutto da fonti di piccola scala e pertanto può essere impiegato solo in generatori di energia di piccole dimensioni (5-100 kW) [8]; tuttavia, questo problema è superabile con l'impiego delle celle a combustibile, poiché il numero di SOFC di bassa potenza (5-500 kW) che può essere installato nelle aziende, nei siti di discarica, negli impianti di trattamento delle acque di scarto, nei digestori dei rifiuti organici solidi o nei siti di trattamento degli effluenti liquidi è potenzialmente illimitato. Di fatto, le SOFC alimentate a biogas possono raggiungere efficienze elevate (30-40 %) anche con generatori di energia di piccole dimensioni (5-20 kW_e) con limitati costi di manutenzione, rappresentando quindi la soluzione a più alta efficienza per la generazione distribuita di energia da biogas. Ad oggi, uno sfor-

zo particolare è rivolto verso la diminuzione delle temperature di esercizio, al fine di ridurre le sollecitazioni nei materiali, senza sensibili decadimenti nelle prestazioni ed attualmente ampi studi sono dedicati alla individuazione delle condizioni migliori per lo sviluppo di processi integrati *biogas/SOFC*, operanti a temperature di esercizio intermedie (650-800 °C).

Principali difficoltà connesse all'impiego del biogas per alimentazione diretta di una SOFC

La composizione del biogas può rappresentare un problema nelle celle a combustibile, poiché, in base alla provenienza della biomassa e alla tecnologia di produzione, accanto a metano e anidride carbonica - che sono i composti principali -, possono essere anche presenti quantità variabili di acqua, azoto, ossigeno, ammoniaca, cloro, acido solfidrico, silossani e sostanze odorigene (mercaptani e tetraidrotiofene). Le SOFC, grazie alla loro modularità, oltre a rappresentare una tecnologia semplice e altamente efficiente, sono poco sensibili alle impurezze e ai micro-contaminanti che il biogas può contenere [9, 10]; tuttavia, le sostanze contenenti zolfo rappresentano un veleno per i catalizzatori già a basse concentrazioni (<1 ppm). Il biogas, pertanto, deve rispettare determinate caratteristiche chimico-fisiche e, in base alla fonte di origine, va quindi individuata la tecnologia più efficiente per l'abbattimento delle impurezze che causano il decadimento dell'attività elettrocatalitica. Nei processi di purificazione, ampio spazio viene oggi dato ai trattamenti biologici, mediante l'uso di biofiltri a gocciolamento, nonché allo sviluppo di materiali adsorbenti innovativi, in grado di lavorare a temperature di reazione vicine a quelle delle SOFC.

Sfortunatamente non esiste ancora una tecnologia industriale consolidata per il *reforming* del CH₄ con CO₂ e sono disponibili solo pochi dati di letteratura sulle performance delle IR-SOFC alimentate con biogas, poiché all'anodo si possono formare depositi carboniosi che disattivano velocemente i *catalizzatori di reforming*, con conseguente peggioramento delle prestazioni della cella [2, 11-13]. Per esempio, per lavorare in una regione termodinamicamente sicura in cui può essere soppressa la formazione del carbone (sopra i 600 °C), è richiesto un rapporto CO₂:CH₄ pari a 10:1 [14]. Nondimeno, con una concentrazione eccessiva di CO₂ nel biogas diminuisce la resa in H₂ nella *reazione di reforming*, a causa della reazione competitiva di *reverse water gas shift* tra l'anidride carbonica e l'idrogeno prodotto [15].

La minore quantità di H₂ prodotto causa, a sua volta, una diminuzione di densità di potenza, che rende necessario l'aumento delle dimensioni di *stack* (con conseguenti maggiori costi di investimento) per garantire prestazioni elevate.

In generale, per evitare la deposizione di carbone sarebbe opportuno operare ad elevati rapporti *steam/fuel* (S/F) ma un eccesso di vapore provoca la riduzione del potenziale elettrochimico nonché l'aggregazione delle particelle metalliche della fase catalitica attiva. Pertanto, il materiale anodico ideale dovrebbe catalizzare la *reazione di reforming* e la reazione elettrochimica a bassi rapporti S/F senza deposizione di carbone.

Strategia di ricerca rivolta allo sviluppo di sistemi catalitici per il *reforming* interno di biogas in una SOFC

I notevoli sforzi dedicati allo sviluppo di catalizzatori caratterizzati da elevata attività e stabilità in condizioni di *dry reforming del metano* hanno mostrato che i sistemi più promettenti, in grado di assicurare elevate performance catalitiche, in termini di attività e selettività a *syngas*, sono quelli a base di nichel (Ni) [16-20] e di metalli nobili (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) [21-24]. Questi ultimi sono meno sensibili al fenomeno del *coking* ma, considerato l'alto costo e la loro limitata disponibilità, risulta più opportuno sviluppare sistemi catalitici "*low cost*" a base di Ni, stabili nel tempo. Tra le possibili strategie adottabili per evitare o limitare la quantità di *coke* formato, l'approccio maggiormente seguito è rappresentato dall'impiego di un *supporto* adatto o di una *fase attiva* alternativa ai metalli convenzionali. Per lo sviluppo di un materiale adatto al *reforming interno* in una SOFC, inoltre, è necessario considerare anche la composizione del *cermet anodico* tradizionalmente utilizzato. A tal proposito, la zirconia stabilizzata con ittria è spesso impiegata nelle SOFC ad alta temperatura, ma materiali a base di ceria mostrano una conduttività ionica significativamente più alta e maggiore attività nei confronti dell'ossidazione diretta degli idrocarburi, grazie alla mobilità dell'ossigeno reticolare [25, 26]. Peraltro, è stato anche osservato che la ceria dopata con terre rare è un conduttore misto (ionico ed elettronico) che può essere impiegato come componente chiave di un anodo SOFC che opera in condizioni di *dry reforming*, con una resistenza eccellente alla formazione del carbone. L'attività della ceria, tuttavia, è troppo bassa per permettere operazioni all'anodo a temperature intermedie; pertanto, l'attività deve essere migliorata con l'uso di adeguate fasi attive e/o promotori. L'accoppiamento di nichel e ceria-gadolinia (Ni/CGO) può rappresentare la chiave vincente per migliorare l'attività catalitica del sistema, grazie alla possibilità di aumentare la velocità di ossidazione dell'idrogeno e mantenere la conduttività elettronica all'anodo. Tuttavia, il Ni metallico, seppur attivo nei confronti della reazione di *cracking* e *reforming* degli idrocarburi, favorisce la formazione di carbone (amorfo, filamentoso, incapsulante...) che avvelena la superficie dell'anodo [25, 26].

A tal proposito, è stato osservato che, durante la reazione di *reforming* catalizzata dal nichel, il tipo e la quantità di specie carboniose formate dipende sia dalle condizioni di reazione che dalla dimensione delle particelle metalliche, nonché dall'interazione metallo-supporto [27, 28]. In particolare, la deposizione carboniosa sembra favorita quando la dimensione delle particelle di Ni metallico risulta maggiore di 5-10 nm [27, 28]. Tale dimensione può essere diminuita promuovendo la formazione di soluzioni solide [29] o mediante processo di solforazione [30]. Una possibile strategia per minimizzare la deposizione carboniosa consiste anche nell'aggiungere rame (Cu) nella formulazione catalitica dei sistemi a base di Ni, modificando cioè l'ambiente intorno al nichel mediante la formazione di una lega NiCu [26, 27].

In questo lavoro sono riportati i risultati più significativi ottenuti nel *reforming di miscele simulate di biogas*, in presenza di sistemi cataliti-

Tab. 1 - Proprietà chimico-fisiche dei sistemi preparati

Sistema catalitico	Metodo di preparazione	Composizione analitica			Proprietà strutturali		
		χ_{Ni} (at./at.)	χ_{Cu} (at./at.)	Ni+Cu (wt.%)	SA_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	PV ($cm^3 g^{-1}$)	APD (Å)
N9C0	Miscelazione meccanica di NiO commerciale con CGO	1,00	0,00	68,3	3,7	0,04	396
N5C4-W1	Impregnazione ad umido dei precursori metallici su CGO	0,58	0,42	74,5	15,9	0,05	128
N5C4-P1	Coprecipitazione dei precursori metallici in una soluzione di CGO	0,55	0,45	71,7	117,5	0,11	37
N5C4-P2	Coprecipitazione dei precursori metallici seguita da miscelazione meccanica con CGO	0,56	0,44	67,1	119,1	0,13	44
N5C4-F2	Combustione dei precursori metallici seguita da miscelazione meccanica con CGO	0,57	0,43	64,4	5,3	0,03	226

ci NiCu/CGO aventi una formulazione costituita dal 70 wt.% di fase metallica (NiCu) e 30 wt.% di fase ceramica ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x}$). Scopo della ricerca era appunto quello di sviluppare un sistema bifunzionale, in grado di abbinare la buona conducibilità ionico-elettronica dei materiali utilizzati ad un'alta efficienza e stabilità catalitica. A tal proposito, sono state impiegate diverse metodologie di preparazione mono-stadio e multi-stadio per promuovere una forte interazione metallo-supporto ed ottenere catalizzatori caratterizzati da una fase attiva a base di leghe NiCu, con alta resistenza sia nei confronti del *sintering metallico* che verso la formazione di *coke* anche a bassi rapporti CO_2/CH_4 . In Tab. 1, sono riportate le principali proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori preparati, in termini di frazione atomica di Ni (χ_{Ni}) e Cu (χ_{Cu}), concentrazione della fase metallica (Ni+Cu), area superficiale (SA_{BET}), volume dei pori (PV) e diametro medio delle particelle (APD). I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche chimico-fisiche per avere informazioni riguardo la composizione analitica, le proprietà superficiali, strutturali e morfologiche. Le misure di diffrazione dei raggi X (XRD) hanno permesso di determinare i parametri cristallografici, la composizione della lega NiCu e la concentrazione relativa delle fasi metalliche. Le osservazioni mediante microscopio a trasmissione elettronica (TEM), invece, hanno fornito informazioni riguardo la tipologia e i meccanismi di formazione del carbone.

Le misure di attività catalitica nella reazione di *reforming* di CH_4 in presenza di CO_2 sono state condotte utilizzando un impianto di laboratorio operante a pressione atmosferica nell'intervallo di temperatura 650-800 °C, valutando l'influenza della velocità spaziale (GHSV) sulla conversione di CO_2 e CH_4 e variando il rapporto CO_2/CH_4 nella miscela di alimentazione tra 0,5 e 2, per individuare le condizioni sperimentali ottimali per minimizzare la formazione di carbone. Prima di ogni prova, i catalizzatori sono stati attivati *in situ* per 1 h a 825 °C in corrente di idrogeno.

Risultati e discussione

I risultati dei test catalitici condotti nella reazione di *dry reforming* hanno evidenziato che il sistema NiCu/CGO è un catalizzatore promettente per la conversione di miscele di biogas a temperature di esercizio tipiche delle IR-SOFC [31]. In particolare, tutti i catalizzatori preparati risultano attivi nella reazione di *CO₂ reforming del CH₄* nell'intervallo di tempera-

tura compreso tra 650 e 800 °C, operando a pressione atmosferica e con velocità spaziali di 6.600 h⁻¹. L'attività catalitica aumenta con la temperatura di reazione, mentre a 650 °C è evidente un significativo *trend di disattivazione*, sebbene differente da sistema a sistema. Indipendentemente dalla composizione dello *stream* di alimentazione, il rapporto H₂/CO diminuisce con il tempo fino al raggiungimento di un *plateau*. All'aumentare della concentrazione di CO₂, il *trend* di disattivazione si appiattisce. Come mostrato in Fig. 2, a bassi rapporti CO₂/CH₄, la conversione di CH₄ non supera il 50%, mentre la conversione di CO₂ raggiunge valori vicini al 90%. Alimentando una miscela ricca in CO₂, la conversione della CO₂ diminuisce drasticamente senza un corrispondente aumento di conversione del CH₄, il cui valore rimane pressoché uguale a quello ottenuto con rapporto pari a 1 (67%). In tali condizioni, la concentrazione di H₂ è inferiore rispetto a quella di CO, mentre la quantità di acqua formata aumenta da 1,92 a 8,11%.

Una dettagliata analisi termodinamica dei principali percorsi di reazione in grado di descrivere complessivamente la reazione di *reforming del CH₄ con CO₂* ha confermato che la decomposizione del metano rappresenta lo "stadion lento" della reazione di *dry reforming* ed ha permesso di comprendere come gli andamenti delle curve di disattivazione dei sistemi siano principalmente imputabili alla differente efficienza dei catalizzatori nel promuovere la gassificazione del carbone per reazione con la CO₂. Anche se la velocità di disattivazione risulta maggiore a basse temperature (650 °C) ed in presenza di miscele di biogas a basso tenore di CO₂, alte concentrazioni di CH₄ nel biocombustibile favoriscono l'ottenimento di un *syngas* con un rapporto H₂/CO maggiore di 1, a causa di un minor contributo della reazione di *water gas shift*.

I dati di caratterizzazione XRD hanno mostrato che, indipendentemente dal metodo di preparazione impiegato e dal grado di interazione metallo-sostegno (Fig. 3), la lega NiCu si forma in seguito al trattamento di attivazione in H₂ (riduzione) dei sistemi calcinati. Come è osservabile in Tab. 2, l'ottimo accordo tra i valori di costante reticolare "a₂₀₀", calcolati e teorici, conferma la formazione di leghe NiCu su tutti i catalizzatori ridotti. La distanza reticolare "a" è stata calcolata considerando le intensità integrali delle linee <200>, in accordo alla (2):

$$a_{200} = \lambda \cdot k_{\alpha 1} \sin \theta_{\max}^{-1} \quad (2)$$

dove "λ" è la lunghezza d'onda della sorgente di raggi X e θ_{max} l'angolo di Bragg.

La frazione di Cu (χ_{Cu}) nella lega NiCu è stata, invece, determinata mediante la (3):

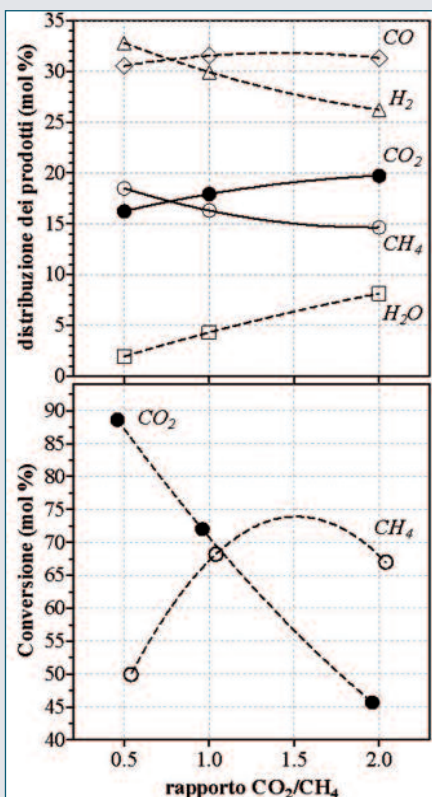


Fig. 2 - Influenza della composizione della miscela di alimentazione sull'attività catalitica e sulla distribuzione dei prodotti del catalizzatore N5C4-P1 (T_R=800 °C; GHSV=6.600 h⁻¹, t.o.s.=10 min)

$$\chi_{Cu} = (a_{200} - a_{Ni}) / (a_{Cu} - a_{Ni}) \quad (3)$$

dove "a_{Ni}" (3,524 Å) e "a_{Cu}" (3,615 Å) sono le dimensioni del reticolo fcc rispettivamente di Ni e Cu. Sulla base degli studi condotti sui catalizzatori *used* è stato osservato che i principali fattori che influenzano la cinetica di disattivazione sono la formazione di depositi carboniosi (*capacità di coking*) e l'accrescimento del diametro medio delle particelle metalliche (*sintering*). Infatti, la distanza reticolare delle leghe NiCu dopo l'uso appare maggiore rispetto ai valori calcolati nei catalizzatori *fresh* allo stato ridotto, verosimilmente a causa di un'espansione del volume di cella durante la reazione. Di conseguenza, i *cluster* NiCu si arricchiscono superficialmente di rame (χ_{Cu}) diventando sempre più grandi. L'alterazione del diametro delle particelle di NiCu dopo la reazione (Tab. 2) riflette per l'appunto l'entità del *sintering metallico*. Ad ogni modo, si è osservato una dipendenza prevalente della costante di disattivazione catalitica (k_{deact}) dalla quantità di carbone formato, con un rapporto k_{coking}/k_{sintering} di circa 70.

Come noto, indipendentemente dal metodo di preparazione impiegato, l'accumulo e la tipolo-

gia di depositi carboniosi dipendono in modo significativo dalle condizioni di reazione, a seguito di una costante competizione tra le reazioni di formazione e quelle di rimozione del carbone. Rispetto al catalizzatore di riferimento N9C0 (contenente solo Ni), i catalizzatori bimetallici preparati mostrano concentrazioni minori di carbone dopo l'uso, grazie alla superiore abilità di rimozione del carbone da parte della CO₂ quando il rame è aggiunto nella formulazione catalitica. Peraltro, le

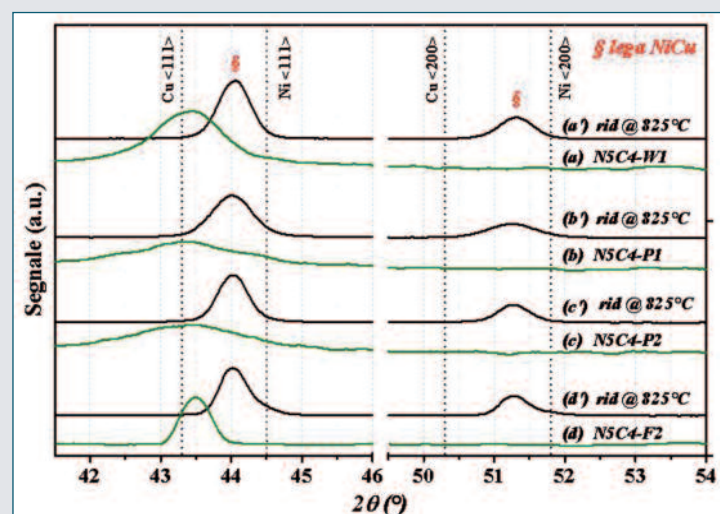


Fig. 3 - Confronto dei profili XRD dei catalizzatori calcinati e ridotti. Le linee tratteggiate si riferiscono ai segnali di Cu e Ni metallico

analisi TEM hanno evidenziato che la deposizione di carbone può essere controllata al di sotto di 800 °C impiegando miscele di biogas ricche in CO₂. A tale temperatura, infatti, sia la velocità di dissociazione della CO₂ che quella di gassificazione del carbone possono aumentare fino a raggiungere un livello in cui la velocità di rimozione supera la velocità di formazione del carbone stesso. Il fatto che anche a 800 °C, in presenza di miscele di biogas a bassa concentrazione di CO₂, si formi carbone in maniera significativa evidenzia come la concentrazione superficiale di ossigeno, derivante dalla decomposizione di CO₂ sui siti metallici, rappresenti un fattore cruciale per accelerare i processi di rimozione del carbone, proveniente sia dalla decomposizione di CO₂ che di CH₄.

Conclusioni

Il processo integrato biogas/IR-SOFC è di particolare interesse pratico, poiché rappresenta un sistema di conversione energetica vantaggioso sia sotto il profilo energetico che ambientale. Le SOFC rimangono, di fatto, l'unica realtà in grado di convertire direttamente biogas di bassa qualità proveniente dalle discariche. Per superare le difficoltà connesse all'alimentazione diretta del biogas all'anodo di una cella SOFC, risulta fondamentale sviluppare sistemi catalitici bifunzionali, in grado di produrre miscele di syngas ad elevati rapporti H₂/CO (>1) e

caratterizzati da buona stabilità chimica ed elettrochimica. In tal senso, l'aggiunta di rame al sistema Ni/CGO favorisce la formazione di leghe Ni-Cu, contribuendo a stabilizzare la fase attiva presente in superficie e limitando così sia la velocità di *coking* che il *sintering* metallico.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano il Ministero dello Sviluppo Economico (Roma) per il contributo finanziario dato alla ricerca, nell'ambito dell'accordo di programma CNR-MSE, riguardante il progetto "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative".

Tab. 2 - Stabilità e disattivazione catalitica: costante di disattivazione, capacità di coking, parametri cristallografici e dimensione media delle particelle NiCu (T_R, 800 °C; GHSV=6600 h⁻¹; CO₂/CH₄=1)

Catalizzatore	k _{deact} ^a (h ⁻¹)	Capacità di coking ^b (mgC g _{cat} ⁻¹)	a ₂₂₀ ^c (Å)			γ-Cu ^d		d _s ^e (Å)	
			Teorico	Ridotto	Used	Ridotto	Used	Ridotto	Used
N9C0	0,078	73,4	3,524	-	-	0,000	0,000	152	315
N5C4-W1	0,061	14,1	3,562	3,562	3,567	0,422	0,482	222	277
N5C4-P1	0,071	46,0	3,565	3,566	3,568	0,463	0,483	161	281
N5C4-P2	0,069	38,5	3,564	3,564	3,566	0,444	0,468	192	288
N5C4-F2	0,055	5,6	3,563	3,562	3,569	0,423	0,490	258	284

^aValori ottenuti dall'analisi delle velocità di conversione del CH₄ normalizzate.

^bQuantità di carbone determinata sui sistemi "used" mediante analisi termogravimetriche.

^cDistanza reticolare teorica nelle leghe NiCu e valori calcolati sui sistemi ridotti (prima della reazione) e used.

^dFrazione atomica di rame nella lega NiCu per i sistemi ridotti (prima della reazione) e used.

^eDimensione delle particelle ottenuta mediante misure XRD dei catalizzatori ridotti e used (t.o.s., 6h).

Bibliografia

- [1] Y. Shiratori *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 7905.
- [2] Y. Shiratori *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 6316.
- [3] M. Duerr *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 705.
- [4] B.C.H. Steele, A. Heinzel, *Nature*, 2001, **414**, 345.
- [5] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(3), 563.
- [6] K. Sasaki, Y. Teraoka, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(7) A878.
- [7] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2002, **6**, 433.
- [8] P. Piroonlerkgul *et al.*, *Chem. Eng. Process.*, 2009, **48** 672.
- [9] J.V. Herle *et al.*, *J. Power Sources*, 2004, **127**, 300.
- [10] J.V. Herle *et al.*, *J. Power Sources*, 2003, **118**, 375.
- [11] J. Staniforth, K. Kendal, *J. Power Sources*, 2000, **86**, 401.
- [12] K. Girona *et al.*, *ECS Transactions*, 2009, **25**(2) 1041.
- [13] A. Lanzini, P. Leone, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 2463.
- [14] J.V. Herle *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 1855.
- [15] P. Piroonlerkgul *et al.*, *Chem. Eng. Process.*, 2009, **48**, 672.
- [16] A. Djaidja *et al.*, *Catal. Today*, 2006, **113**, 194.
- [17] X.-Y. Quek *et al.*, *Appl. Catal. B*, 2010, **95**, 374.
- [18] M.V. Sivaiah *et al.*, *Catal. Today*, 2010, **157**, 397.
- [19] M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 6052.
- [20] V.M. Gonzalez-DelaCruz *et al.*, *J. Catal.*, 2008, **257**, 307.
- [21] A.T. Ashcroft *et al.*, *Nature*, 1990, **344**, 319.
- [22] B. Nematollahi *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 2969.
- [23] A.T. Ashcroft *et al.*, *Science*, 1991, **352**, 225.
- [24] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.*, 1993, **144**, 38.
- [25] J. Mermelstein *et al.*, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 5027.
- [26] Z. Xie *et al.*, *J. Power Sources*, 2006, **161**, 1056.
- [27] J.-H. Lee *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2004, **269**, 1.
- [28] S. Tang *et al.*, *J. Catal.*, 2000, **194**, 424.
- [29] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Rev.*, 2002, **44**(3), 423.
- [30] J. Ogonowski, E. Skrzyńska, *Catal. Lett.*, 2008, **124**, 52.
- [31] G. Bonura *et al.*, *Appl. Catal. B*, 2012, **121**, 135.

ABSTRACT

Integrated Biogas/IR-SOFC Process

Biogas (CH₄-CO₂) could represent an attractive fuel SOFC applications. It could be directly fed under internal reforming conditions to produce H₂-rich fuel for the electrochemical reaction at the anode side. On this account, a bifunctional system (NiCu/CGO) active and resistant in both catalytic and SOFC conditions was designed with the aim to obtain good resistance to metal sintering and suppression of undesirable carbon formation.