

Pile a combustibile

Seminario
organizzato dal
Centro di Studio Materiali per l'Energia
dell'**Associazione Italiana di Metallurgia**
in collaborazione con
Associazione Termotecnica Italiana
e con l'adesione di:
AEM
CISE
ENI

programma

Milano 14-15 dicembre 1992
in sede: Aula Maggiore - Piazzale Rodolfo Morandi, 2



**ASSOCIAZIONE
ITALIANA DI
METALLURGIA**

Pile a combustibile

Seminario

organizzato dal Centro Materiali per l'Energia dell'Associazione Italiana di Metallurgia
in collaborazione con Associazione Termotecnica Italiana

e con l'adesione di

AEM
CISE
ENI

programma

Milano, 14 - 15 dicembre 1992
in sede: Aula Maggiore - Piazzale Rodolfo Morandi, 2



**ASSOCIAZIONE
ITALIANA DI
METALLURGIA**

STUDIO DI OSSIDI MISTI CERAMICI CONDUTTORI PER LA REALIZZAZIONE DI CATODI ALTERNATIVI PER MCFC

L. Giorgi, M. Carewska
ENEA, C.R.E. Casaccia, Roma

F. Croce, A. Pozio
Universita' La Sapienza, Roma

RIASSUNTO

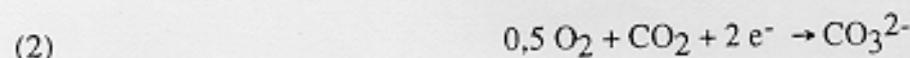
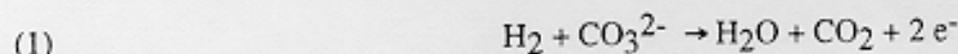
Uno dei principali problemi da risolvere per lo sviluppo della tecnologia delle MCFC e' costituito dalla lenta dissoluzione del catodo di ossido di nichel litiato nell'elettrolita. In risposta a questo problema e' necessario sviluppare nuovi materiali catodici alternativi all'NiO. Tali materiali devono possedere elevata conducibilita' elettronica, stabilita' nelle condizioni di funzionamento del catodo, bassa solubilita' nell'elettrolita, elevata attivita' catalitica per l'elettroriduzione dell'ossigeno. Nel presente lavoro sono stati preparati catodi porosi di perovskite a base di La, Sr e Co allo scopo di caratterizzarli in una MCFC in scala di laboratorio, utilizzando la tecnica della spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE). Le misure SIE hanno evidenziato una instabilita' del suddetto materiale in carbonati fusi, in quanto subisce, nel tempo, una progressiva passivazione che aumenta l'impedenza totale dell'elettrodo. Tale crescita di un film di ossido non influenza la cinetica elettrodica (diffusione delle specie reagenti e trasferimento di carica), ma impedisce una determinazione degli ordini di reazione rispetto ad O₂ e CO₂. Cosi' risulta impossibile stabilire il meccanismo di elettroriduzione della miscela O₂/CO₂ e confrontarlo con quello in atto su un elettrodo tradizionale NiO(Li). Durante la crescita del film di passivazione si ha anche un notevole aumento della resistenza elettrica dell'elettrolita. In conclusione e' necessario rendere piu' stabile il composto La_{1-x}Sr_xCoO₃ per poterlo impiegare come catodo per MCFC. Tale stabilizzazione devra' riguardare sia lo stato di ossidazione, che la conducibilita' elettronica.

PAROLE CHIAVE: MCFC, catodi alternativi, spettroscopia di impedenza, perovskite, film di passivazione.

INTRODUZIONE

Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) sono oggetto di numerosi programmi di ricerca e sviluppo poiche' presentano caratteristiche molto promettenti per la generazione di energia elettrica. Infatti, esse uniscono rendimenti potenzialmente molto elevati alla capacita' di utilizzare monossido di carbonio come combustibile e alla produzione di calore residuo a temperatura elevata.

Relativamente ad altre celle a combustibile con elettrolita liquido (acido fosforico, idrossido di potassio, etc.), il sistema a carbonati fusi offre il vantaggio che la composizione dell'elettrolita rimane invariato durante l'impiego. Le reazioni elettrochimiche implicate nella ossidazione dell'idrogeno all'anodo e nella riduzione di ossigeno al catodo, sono le seguenti:



Lo ione carbonato, consumato all'anodo e generato al catodo, viene continuamente trasportato tra gli elettrodi attraverso una struttura ceramica porosa (γ -LiAlO₂) riempita con una miscela di carbonati alcalini.

I componenti convenzionali di una MCFC consistono in un anodo poroso di nichel stabilizzato, un catodo poroso di ossido di nichel drogato con litio e una matrice elettrolitica ("tile") contenente tipicamente Li₂CO₃/K₂CO₃=62/38 %mol.

Uno dei principali problemi da risolvere per lo sviluppo di questa tecnologia e' costituito dalla lenta dissoluzione del catodo di ossido di nichel litiato nell'elettrolita [1,2,3]. A seguito di tale fenomeno il materiale catodico viene trasportato per diffusione nell'elettrolita.

In una cella reale si crea un gradiente di concentrazione per l'ossigeno entro l'elettrolita, che diminuisce dal catodo verso l'anodo. Pertanto, in alcune zone fra i due elettrodi la pO₂ scende sotto i valori per cui l'NiO risulta stabile [4]. In tali posizioni la solubilita' di equilibrio del nichel diminuisce e si ha la deposizione di nichel metallico per riduzione da parte dell'idrogeno proveniente dall'anodo. Queste isole di nichel metallico, localizzate all'interno del "tile", creano un gradiente di concentrazione per il nichel che causa un trasporto continuo di materiale catodico dall'interfaccia elettrodo/elettrolita.

Un tale fenomeno limita la durata della cella, sia perche' provoca dei corti circuiti interni, sia perche' il consumo del materiale catodico riduce la capacita' elettrocatalitica dello stesso.

In risposta a questo problema e' necessario sviluppare nuovi materiali catodici alternativi all'NiO. Tali materiali devono possedere i seguenti requisiti:

- elevata conducibilita' elettronica a 650 °C (superiore a 1 ohm⁻¹cm⁻¹);
- stabilita' nelle condizioni di funzionamento del catodo nelle MCFC (650 °C, aria+30% CO₂);
- solubilita' nell'elettrolita inferiore in ambiente catodico e superiore in ambiente anodico a quella dell'ossido di nichel litiato;
- elevata attivita' catalitica per l'elettroriduzione dell'ossigeno;
- essere adatto per la produzione di elettrodi porosi (porosita' 70÷80%, dimensioni dei pori 7÷15 µm; spessore 0,5÷0,75 mm, elevata superficie specifica).

Gli studi finora effettuati [5,6,7,8,9,10] hanno riguardato soprattutto la conducibilita' elettrica e la stabilita' nelle condizioni di esercizio dei diversi materiali, mentre sono disponibili poche informazioni relative all'influenza delle condizioni di preparazione sulle caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche dei materiali stessi; per questo motivo i risultati ottenuti da diversi autori sono spesso tra loro contrastanti.

Come materiali alternativi all'ossido di nichel litiato sono stati presi in considerazione piu' di 50 materiali ceramici, tra cui ferriti, cobaltiti, manganiti, ossidi metallici drogati, perovskiti, ilmeniti e spinelli.

Sulla base dei risultati finora pubblicati si e' portati a concludere che i materiali per catodi alternativi sono da ricercare tra gli ossidi metallici (Fe, Co, Mn) drogati con litio e perovskiti aventi formula Ln_xM_{1-x}MtO₃, in cui Ln e' un elemento dalla serie dei lantanidi, M un elemento alcalino terroso o di transizione e Mt un elemento di transizione.

Nel presente lavoro sono stati preparati catodi porosi di perovskite a base di La, Sr e Co per caratterizzarli in una MCFC in scala di laboratorio. Lo scopo della sperimentazione e' stato quello di determinare gli ordini di reazione, rispetto all'O₂ e alla CO₂, al fine di verificare quale tra i possibili meccanismi di reazione proposti in letteratura [13,14,15] fosse operante su tale materiale. Per ricavare queste informazioni e' stata utilizzata una tecnica di misura basata sulla spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE), gia' impiegata nel caso dell'NiO(Li) [12,16].

PREPARAZIONE DELLE POLVERI E DEGLI ELETTRODI

Le perovskiti di composizione $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x=0,5 \div 1$) sono state preparate partendo da soluzioni di acetati, con composizione stechiometrica, essiccate mediante la tecnica dello "spray dryer". Quindi le polveri, dopo calcinazione, sono state utilizzate per preparare pasticche dense (per misure di conducibilita' elettrica) e catodi porosi (per misure elettrochimiche in cella). E' stata misurata la densita' dei manufatti e ne e' stata controllata la microstruttura e la cristallografia.

Gli acetati di La, Sr e Co sono stati disciolti in acqua calda a 50 °C sotto agitazione per 1 h, in modo tale da accelerare la loro dissociazione. Le soluzioni cosi' preparate sono state essiccate mediante uno "spray dryer" e le polveri cosi' ottenute sono state calcinate fino a 550 °C in una bacinella di quarzo in una muffola in aria, con un opportuno ciclo termico [17].

Per ottimizzare il trattamento termico e' stata effettuata un'analisi termogravimetrica delle polveri, da cui risulta che la decomposizione degli acetati avviene fra 270 e 360 °C.

Le polveri sono state pressate a 100 MPa, per i campioni densi da utilizzare per le misure di conducibilita' elettrica, ed a 2 MPa per gli elettrodi porosi. Dalle misure di conducibilita' elettrica e' stato scelto il composto con composizione $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$.

La fabbricazione di manufatti porosi ha presentato diversi problemi, in quanto le pasticche "crude" sono risultate estremamente fragili; pertanto e' stato necessario ricorrere all'impiego di leganti. Tra i diversi leganti provati (metilcellulosa, alcool polivinilico e olio di paraffina) il migliore e' risultato la metilcellulosa in soluzione acquosa.

Le pasticche cosi' ottenute sono state sinterizzate a 1150 °C in aria per 15 h su lamina di platino, dopo averle ricoperte con polvere della stessa composizione per evitare contaminazione da forno e variazione di composizione superficiale.

Da misure XRD e' stato stabilito che il composto cristallizza nel sistema romboedrico, tipico delle perovskiti, con i seguenti parametri reticolari: $a=13,187 \text{ \AA}$ e $b=5,448 \text{ \AA}$. Tali valori sono in accordo con quanto riportato in letteratura per il composto $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ [18].

Gli elettrodi, preparati per pressatura a 2 MPa, hanno una porosita' compresa fra 45 e 55%, con una struttura bi-modale, cioe' quella necessaria per un funzionamento ottimale come catodo per MCFC.

MISURE DI SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (SIE)

Per le misure SIE e' stato impiegata una cella costruita in allumina ricristallizzata, gia' descritta in precedenza [11,12]. Tale cella e' stata assemblata utilizzando due catodi invece di un anodo ed un catodo. Una simile configurazione consente di eliminare l'influenza del controlettrodo (in questo caso l'anodo) sulla misura dell'impedenza del catodo ed evita l'impiego di un elettrodo di riferimento, il quale e' di per se stesso una sorgente di rumore.

Come elettrodi sono stati impiegati due dischi porosi di $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ con area geometrica superficiale pari a 3 cm^2 e porosita' del 50%.

La matrice elettrolitica ("tile") e' stata preparata pressando, a 35 MPa 495 °C, una miscela 48%_p γ - LiAlO_2 /52%_p carbonati; i carbonati sono stati pemicelati nel rapporto eutettico $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3=62/38\%$ mol.

La cella e' stata portata alla temperatura di misura (660 ± 2 °C) con una rampa di 30 °C/h, e alimentata nei due scomparti elettrodici con la stessa miscela gassosa ($\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$).

Per effettuare le misure SIE e' stato impiegato un potenziostato-galvanostato Solartron mod.1286 ed un analizzatore di risposta in frequenza Solartron mod.1250, entrambi controllati da un calcolatore Hewlett-Packard mod.310. La cella e' stata polarizzata galvanostaticamente a corrente imposta $i=0$, con sovrapposto un segnale sinusoidale pari a $236 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nel campo di frequenza fra 0,1 Hz e 65 kHz.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le misure SIE sono state effettuate variando la composizione del gas in equilibrio con gli elettrodi ($p\text{O}_2=0,05 \div 0,60 \text{ atm}$, $p\text{CO}_2=0,05 \div 0,65 \text{ atm}$) e mantenendo costante il flusso totale (180 ml/min). Un tipico spettro SIE ($p\text{O}_2=0,14 \text{ atm}$, $p\text{CO}_2=0,30 \text{ atm}$) e' mostrato in fig.1, ottenuto dopo il raggiungimento della temperatura di esercizio della cella.

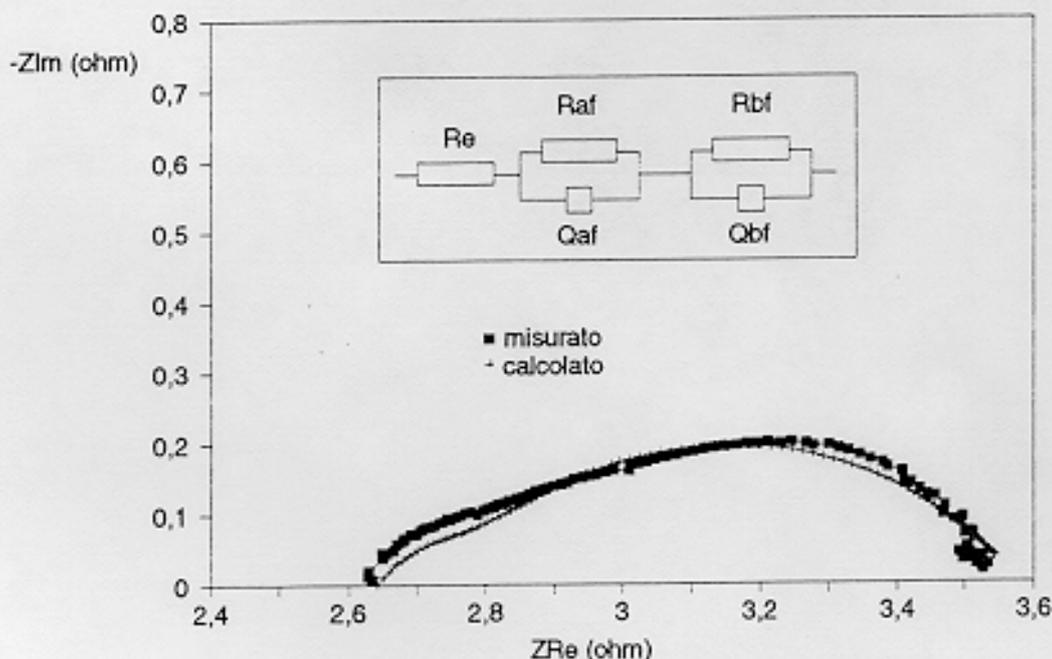


Fig.1 - Tipico spettro SIE di $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ registrato dopo circa 22 h dall'accensione della cella ($T=660 \text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=0,14 \text{ atm}$, $p\text{CO}_2=0,30 \text{ atm}$).

Una dispersione in frequenza di tale tipo puo' essere analizzata, come nel caso dell' $\text{NiO}(\text{Li})$ [16], mediante il circuito equivalente mostrato nell'inserzione di fig.1. Tale circuito con due costanti di tempo, a cui e' difficile assegnare un significato fisico chiaro, e' legato a due diversi fenomeni: la

diffusione (a basse frequenze) e il trasferimento di carica (ad alte frequenze). Pertanto con una opportuna procedura di "fitting" [12] e' possibile ricavare la resistenza al trasferimento di carica (R_{TC}) la quale e' proporzionale alla densita' di corrente di scambio come descritto altrove [12,16,21]. Pertanto variando la $p\text{O}_2$, a $p\text{CO}_2$ costante, e' possibile determinare l'ordine della reazione catodica

rispetto all'ossigeno.

E' stata effettuata una serie di misure con $p\text{CO}_2=0,10$ atm e $p\text{CO}_2=0,30$ atm, da cui sono stati ricavati due valori dell'ordine di reazione ($0,62\pm 0,12$ e $0,29\pm 0,06$). Quindi si e' proceduto ad una serie di misure a $p\text{O}_2=0,14$ atm e $p\text{O}_2=0,30$ atm, variando la $p\text{CO}_2$, da cui e' stato calcolato l'ordine di reazione rispetto all'anidride carbonica ($-0,15\pm 0,13$ e $-0,25\pm 0,03$).

E' chiaro che i valori ottenuti non sono riproducibili e non concordano con nessuno dei tre meccanismi teorici proposti per l'elettroreduzione della miscela CO_2/O_2 in carbonati fusi (tab.1).

Tab.1 - Ordini di reazione teorici per tre diversi meccanismi (SO=superossido, PO=perossido, POMC=perossimonocarbonato, a=ordine di reazione rispetto a O_2 , b=ordine di reazione rispetto a CO_2).

meccanismo	a	b
SO	0,625	-0,750
PO	0,375	-1,250
POMC	0,375	-0,250

Il motivo di tale variabilita' dei dati risiede nel fatto che gli spettri SIE cambiano nel tempo. Seguendo nel tempo l'evoluzione della forma degli spettri, si ricavano le curve riportate in fig.2.

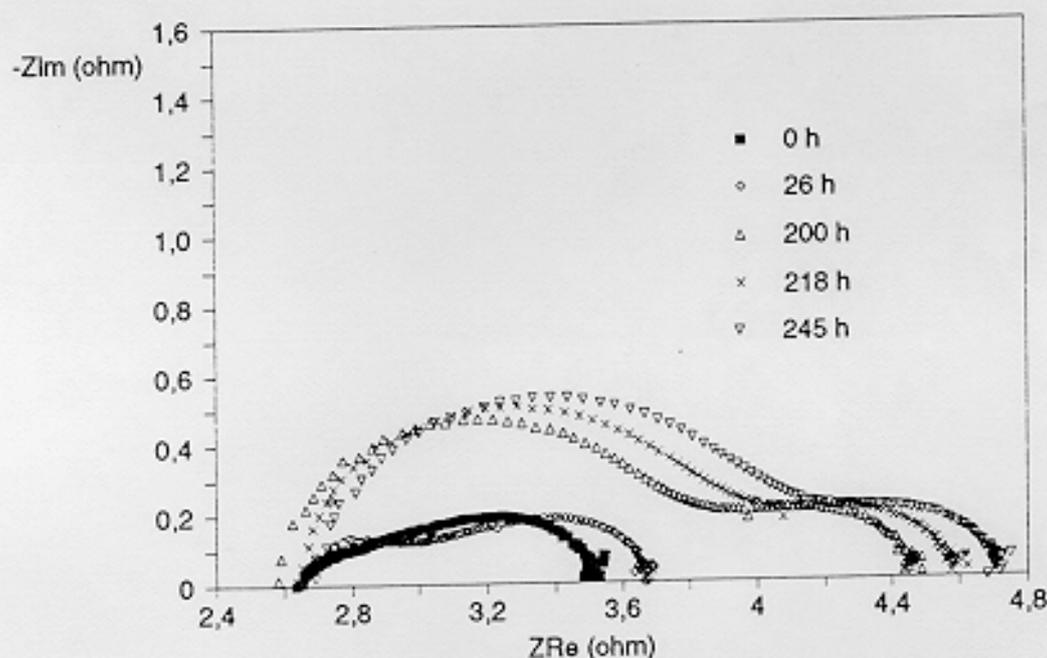


Fig.2 - Cambiamento della forma degli spettri SIE nel tempo.
($T=660^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=0,14$ atm, $p\text{CO}_2=0,30$ atm).

Mentre la resistenza dell'elettrolita si mantiene praticamente costante, i fenomeni interfacciali subiscono una notevole variazione. In particolare, dopo 200 h la resistenza totale di polarizzazione (R_p) raddoppia il suo valore e sopra i 10^2 Hz compare un semicerchio molto grande relativo ad un nuovo fenomeno che si sovrappone sia ai fenomeni diffusivi che reattivi. In tale situazione il circuito equivalente non e' piu' quello descritto in precedenza, ma deve essere aggiunta un'altra costante di tempo.

E' da notare che osservando un grafico $-Z_{Im}$ vs. $\log f$ (fig.3) risulta evidente che il fenomeno in realta' comincia a manifestarsi anche dopo 26 h, il che induce a pensare che il sistema evolve molto rapidamente.

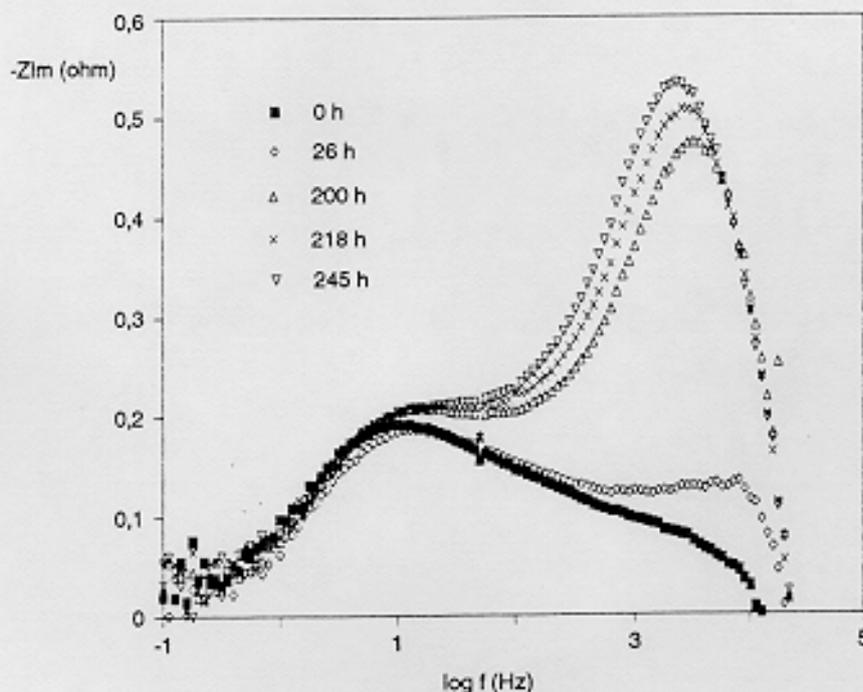


Fig.3 - Andamento nel tempo della componente immaginaria dell'impedenza.
($T=660$ °C, $pO_2=0,14$ atm, $pCO_2=0,30$ atm).

Quindi non e' possibile studiare la cinetica di elettroreduzione di O_2/CO_2 a causa della instabilita' dell'interfaccia elettrodo/elettrolita.

E' comunque da notare che la dipendenza degli spettri dalla composizione gassosa, in un ristretto arco di tempo (condizione quasi stazionaria per qualche ora) segue l'andamento previsto teoricamente e confermato sperimentalmente sull' $NiO(Li)$ [12,16]. Infatti la resistenza di polarizzazione totale (R_p) ed il massimo della $-Z_{Im}$ a bassa frequenza diminuiscono con la pO_2 e aumentano con la pCO_2 (fig.4), indicando che la cinetica elettrodica viene accelerata dall' O_2 e rallentata dalla CO_2 .

E' impossibile determinare il valore della R_{TC} , a causa della presenza del fenomeno ad alta frequenza che maschera completamente il processo di trasferimento di carica. La dimensione del cerchio ad alta frequenza non e' funzione della composizione della miscela O_2/CO_2 e quindi tale cerchio non puo' essere messo in relazione con fenomeni di trasferimento di carica.

La natura del processo chimico-fisico alla base del fenomeno evidenziato ad alta frequenza, e del tutto assente nel caso dell'ossido di nichel litato, non e' stato finora mai studiato, anche da chi si e' occupato di caratterizzare elettrochimicamente una perovskite a base di La, Sr e Co [18].

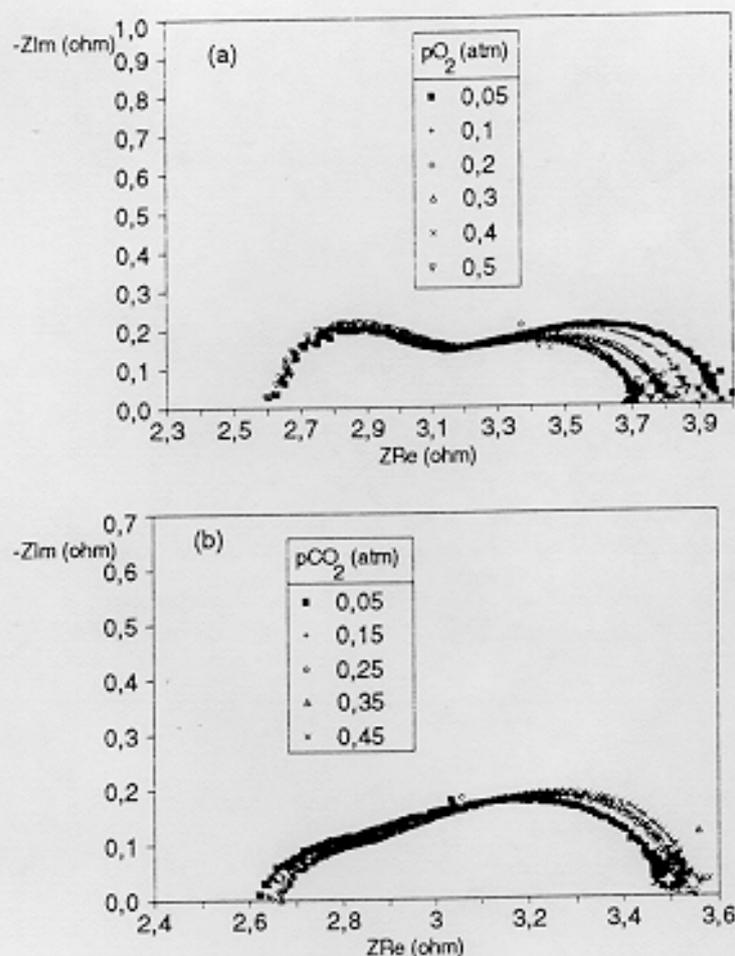


Fig.4 - Influenza della composizione gassosa sulla forma degli spettri SIE nel caso di variazione della pO_2 (a) e della pCO_2 (b).

Nello spettro SIE possono essere individuati alcuni parametri caratteristici (fig.5) che aiutano a comprendere i fenomeni interfacciali.

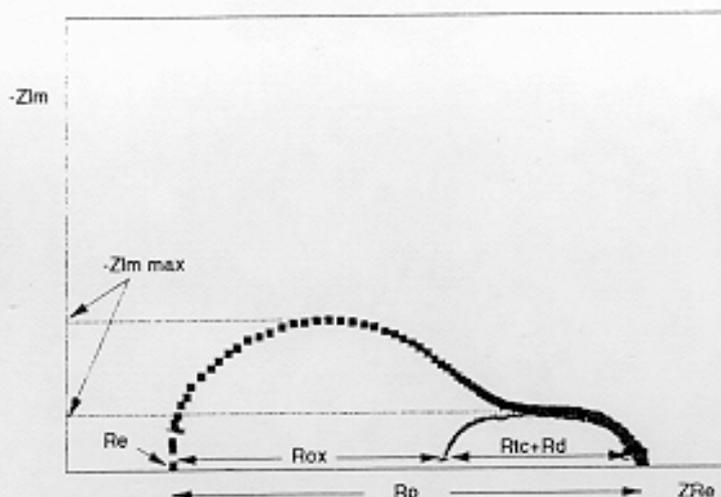


Fig.5 - Parametri ricavabili dagli spettri SIE: R_e =resistenza dell'elettrolita, R_{OX} =resistenza dell'ossido, R_p =resistenza totale di polarizzazione, R_{tc} =resistenza al trasferimento di carica, R_d =resistenza diffusiva, $-Z_{Im\max}$ =impedenza immaginaria massima.

Poiche' il cerchio ad alta frequenza diventa sempre piu' grande col passare del tempo (fig.2), e' stata ipotizzata la possibilita' che sia relativo ad un processo di passivazione, come avviene nel caso degli elettrodi di litio nelle batterie con elettrolita polimerico [19,20].

Per comprendere se tale ipotesi avesse un fondamento si e' cercato di ridurre l'eventuale film di passivazione mediante un ciclaggio galvanostatico (± 1 A per 3 min).

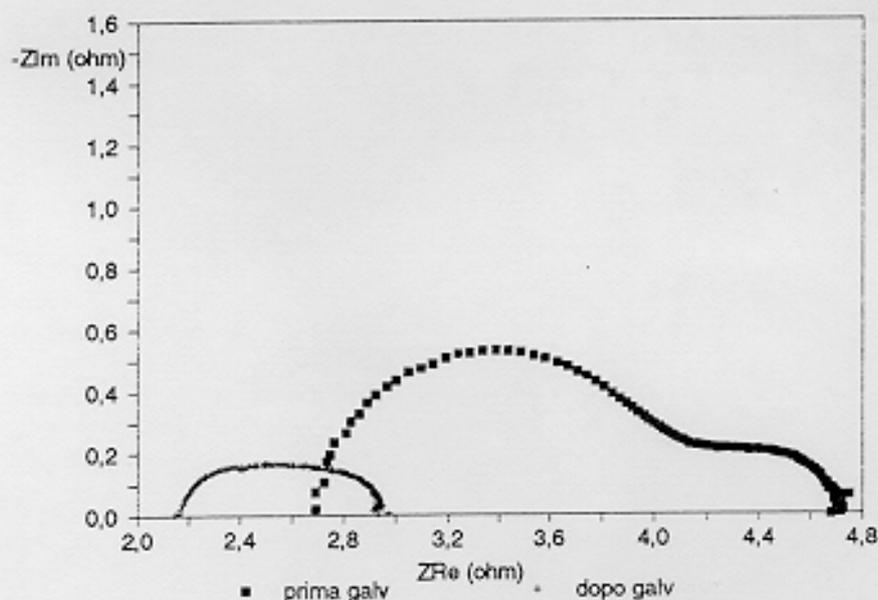


Fig.6 - Spettri SIE prima e dopo un ciclaggio galvanostatico.

Confrontando gli spettri SIE prima e dopo il trattamento galvanostatico (fig.6) risulta chiaro che il film di passivazione e' stato in gran parte distrutto e cio' ne conferma la presenza.

Dopo il trattamento elettrochimico la resistenza totale di polarizzazione si riduce di circa il 50% e la resistenza dell'elettrolita (R_e) diminuisce di quasi il 20%. La diminuzione dei valori di questi due parametri puo' essere correlata con la riduzione del film di passivazione, ed in particolare si puo' dedurre che lo strato di ossido che cresce sull'elettrodo possiede una conducibilita' sia ionica che elettronica. Infatti la diminuzione di R_e indica che tale parametro e' la somma di due contributi: la resistenza del carbonati fusi e quella del film di passivazione.

Una conferma che siamo in presenza di un film dinamico e' fornita dalla fig.7, in cui sono riportati gli spettri nel tempo dopo il trattamento galvanostatico descritto in precedenza. L' R_e riprende a crescere, mentre il totale dell'impedenza diffusiva (R_d) piu' quella reattiva (R_{tc}) si mantiene praticamente costante (fig.8), a conferma che solo il processo di crescita del film di passivazione dipende dal tempo.

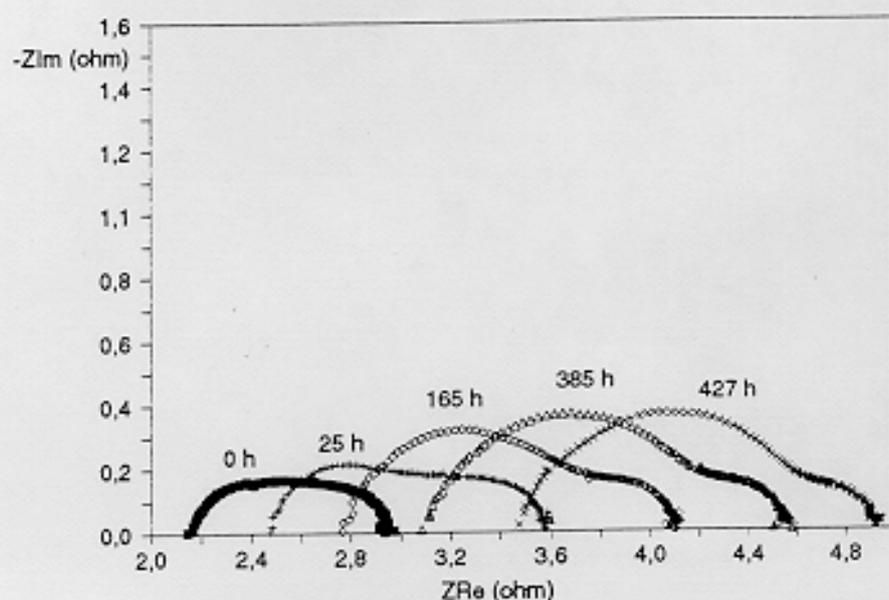


Fig.7 - Cambiamento nel tempo della forma degli spettri SIE dopo un trattamento galvanostatico.

Per spiegare l'aumento di R_e con il tempo possono essere formulate diverse ipotesi. R_e puo' aumentare per un impoverimento del litio, presente nell'elettrolita, che entra nel reticolo della perovskite. La diminuzione della concentrazione di Li^+ all'interfaccia elettrodo/elettrolita aggiunge una componente resistiva che contribuisce al valore totale di R_e .

Un'altra causa puo' essere una diminuzione della conducibilita' dell'elettrodo, dovuta alla solubilizzazione dello stronzio che agisce da drogante del composto ceramico.

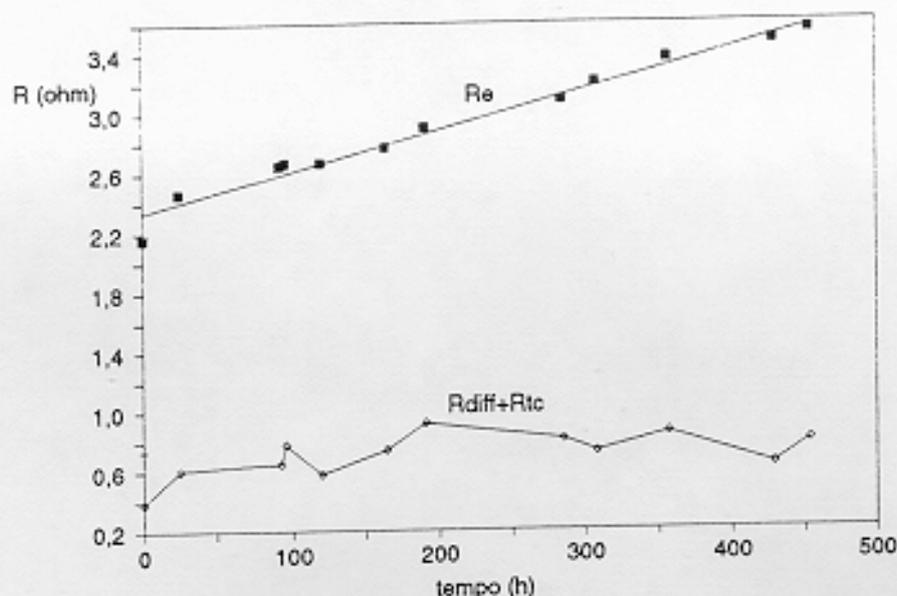


Fig.8 - Variazione nel tempo della resistenza dell'elettrolita (R_e) e della somma della resistenza al trasferimento di carica (R_{tc}) e della resistenza diffusiva (R_d).

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Dalla sperimentazione effettuata e' risultato che, dopo aver messo a punto le opportune procedure di sintesi e sinterizzazione, e' possibile produrre elettrodi di $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ con caratteristiche chimico-fisiche che si adattano all'impiego come catodi per MCFC.

Le misure SIE hanno pero' evidenziato una instabilita' del suddetto materiale in carbonati fusi, in quanto subisce, nel tempo, una progressiva passivazione che aumenta l'impedenza totale dell'elettrodo. Tale crescita di un film di ossido non influenza la cinetica elettrodica (diffusione delle specie reagenti e trasferimento di carica), ma impedisce una determinazione degli ordini di reazione rispetto ad O_2 e CO_2 . Cosi' risulta impossibile stabilire il meccanismo di elettroriduzione della miscela O_2/CO_2 e confrontarlo con quello in atto su un elettrodo tradizionale NiO(Li).

E' da notare che durante la crescita del film di passivazione si ha anche un notevole aumento della resistenza elettrica dell'elettrolita. Ovviamente e' difficile pensare che un impoverimento in Li^+ dell'elettrolita, all'interfaccia elettrodo/elettrolita, possa causare una cosi' grande variazione di R_e . E' piu' probabile una perdita di ioni Sr^{2+} (elemento drogante della perovskite) da parte dell'elettrodo, che riduce la conducibilita' elettronica della perovskite.

Quindi sembra che i problemi principali da risolvere per l'impiego di $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ come catodo per MCFC, siano la crescita del film di ossido e la variazione di conducibilita', piuttosto che l'interazione con l'alluminato di litio del "tile" come ipotizzati da Baumgartner [4].

In conclusione e' necessario rendere piu' stabile il composto $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ per poterlo impiegare come catodo per MCFC. Tale stabilizzazione devra' riguardare sia lo stato di ossidazione, che la conducibilita' elettronica.

BIBLIOGRAFIA

1. N.Q. Minh. "Technological status of nickel oxide cathodes in molten carbonate fuel cells - A review". *J. Power Sources*, **24** (1989), 1.
2. I. Uchida. "Technology base research for molten carbonate fuel cell development in Japan". Proceedings of 2nd Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, p.206. The Electrochemical Society, Proc. Vol. 90-16, 1990.
3. Y. Qu, G. Zhao e D.A. Shores. "The dissolution of NiO carbonate mixtures". Proceedings of 2nd Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, p.338. The Electrochemical Society, Proc. Vol. 90-16, 1990
4. C.E Baumgartner, R.H. Arendt, C.D. Iacovangelo e B.R. Karas. "Molten carbonate fuel cell cathode materials". *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984), 2217.
5. J.B.J. Veldhuis, F.C. Eckes e L. Plomp. "The dissolution properties of LiCoO₂ in molten 62:38 mol% Li:K carbonate". *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992), L6.
6. J.L. Smith, G.H. Kucera e A.P. Brown. "Lithium manganite development as a molten carbonate fuel cell cathode". EPRI Research Project 1085-15, Final Report, May 1991.
7. L. Plomp, J.B.J. Veldhuis e E.F. Sittes. "Status of MCFC materials at ECN". Proceedings of The International Fuel Cell Conference, p.157. 3÷6 febbraio 1992, Makuhari (Giappone).
8. M. Frank e J. Winnick. "High-performance perovskite cathode for molten carbonate fuel cell". *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988), 991.
9. J.L. Smith, G.H. Kucera e A.P. Brown. "Development of cathode materials and structures for the molten carbonate fuel cell". Proceedings of 2nd Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, p.226. The Electrochemical Society, Proc. Vol. 90-16, 1990
10. M.R. De Guire, M.J. Shingler e E. Dincer. "Doped cerium oxide for molten carbonate fuel cell cathodes". EPRI Research Project 2278-6, Final Report, September 1990.
11. L. Giorgi e E. Simonetti. "Caratterizzazione di una cella a combustibile a carbonati fusi: tecnologie per la determinazione delle caratteristiche elettriche e risultati sperimentali". Rapporto Tecnico ENEA, ENERG/RT/91/04. Aprile 1992.
12. A. Pozio. "Cinetica di riduzione catodica dell'ossigeno gassoso nelle celle a combustibile a carbonati fusi: caratterizzazione dell'elettrodo poroso di nichel mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica". Tesi di laurea in chimica. Università di Roma. Dicembre 1991.
13. A.J. Appleby e S.B. Nicholson. "Reduction of oxygen on silver electrodes in ternary alkali carbonate melt". *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 759.
14. A.J. Appleby e S.B. Nicholson. "Reduction of oxygen in alkali carbonate melts". *J. Electroanal. Chem.*, **83** (1977), 309.
15. T. Nishina e I. Uchida. "Integration analysis of coulometric transients and its application to the oxygen reduction in molten carbonate at 750 °C". *denki Kagaku*, **56** (1988), 419.
16. L. Giorgi, E. Simonetti, F. Croce e A. Pozio. "Electrode kinetics of oxygen reduction on porous nickel in carbonate melt". Proceedings of 2nd International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 11÷17 luglio 1992. S. Barbara (USA).
17. F. Croce. "Studio di nuovi materiali per celle a combustibile a carbonati fusi". Contratto ENEA-Università di Roma n.873881KMO86. Gennaio 1991.
18. M. Franke e J. Winnick. "A high performance molten carbonate fuel cell cathode". *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989), 1.
19. S. Pantaloni, S. Passerini, F. Croce e B. Scrosati. "Electrochemical characterization of a class of low temperature conducting polymer electrolytes". *Electrochim. Acta*, **34** (1989), 635.

20. F. Capuano, F. Croce e B. Scrosati. "Composite polymer electrolytes". J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 1918.
21. L. Giorgi, E. Simonetti, A. Ciancia e A. Pozio. "Caratterizzazione elettrochimica di componenti funzionali per MCFC mediante una cella a tre elettrodi in scala di laboratorio". Seminario AIM "Pile a combustibile". 14÷15 dicembre 1992.