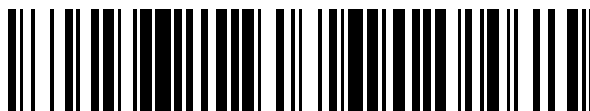


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 681**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90

(2006.01)

H01M 8/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09154652 .3**

96 Fecha de presentación: **21.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **2068386**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **MATERIAL DE ÓXIDO Y ELECTRODO PARA PILA DE COMBUSTIBLE QUE COMPRENDE EL MISMO.**

30 Prioridad:
24.03.2004 FR 0403036

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2012

73 Titular/es:
**ELECTRICITÉ DE FRANCE
22-30 AVENUE DE WAGRAM
75008 PARIS, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE- CNRS**

72 Inventor/es:
**Stevens, Philippe;
Boehm, Emmanuelle;
Bassat, Jean-Marc;
Mauvy, Fabrice y
Grenier, Jean-Claude**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 374 681 T3

DESCRIPCIÓN

Material de óxido y electrodo para pila de combustible que comprende el mismo.

5 La invención se refiere a un nuevo material de óxido. La invención se refiere también a un electrodo que comprende dicho material. La invención se refiere finalmente a un dispositivo de producción de energía eléctrica del tipo de una pila de combustible, que comprende, como mínimo, una célula electroquímica, y que comprende un cátodo que es dicho electrodo.

10 Una pila, o batería secundaria, tal como una célula electroquímica, convierte la energía química en energía eléctrica. En una pila de combustible, del hidrógeno que procede, por ejemplo, de cualquier combustible a base de carbono, tal como gas, un producto del petróleo a base de petróleo, o metanol, se combina con oxígeno del aire para producir electricidad, agua y calor, por medio de una reacción electroquímica. El núcleo de la pila de combustible se compone de un ánodo, un cátodo y un electrolito que es sólido y está realizado a base de cerámica. Los iones de oxígeno circulan a través del electrolito y la corriente eléctrica del cátodo hacia el ánodo.

15 Las SOFC, abreviatura de "Solid Oxid Fuel Cell" (Célula de combustible de óxido sólido), son pilas de combustible que funcionan frecuentemente a alta temperatura del orden de 650 a 1000°C. Pueden ser utilizadas en sistemas de alimentación estacionarios de gran potencia (250 kW) y de pequeña potencia (1 a 50 kW). Son potencialmente interesantes por su rendimiento eléctrico elevado (en general, del orden de 50 a 70%), y por la utilización del calor que producen.

20 Los materiales actuales de las SOFC funcionan a temperaturas aproximadamente de 900 a 1000°C. Se explican a continuación. El electrolito sólido más habitualmente utilizado es zirconio estabilizado con ytrio, es decir, YSZ (acrónimo de "Yttria Stabilized Zirconia" en inglés) (óxido de circonio estabilizado con ytrio). El ánodo, que es en especial, el asiento de la reacción entre H₂ y los aniones O²⁻ que proceden del electrolito, es habitualmente un cermet (cerámica metálica) del tipo de níquel dispersado en circonio estabilizado (YSZ), eventualmente dopado con rutenio Ru. El cátodo que recoge las cargas y que es el asiento de la reducción de oxígeno que se difunde a continuación, al estado de anión O²⁻ a través el electrolito, está realizado muy habitualmente a base de óxido de estructura de perovskita, tal como la manganita de lantano dopado con estroncio (La, Sr) MnO_{3±δ}. Finalmente, existen placas bipolares o interconectores, en general, en número de dos, y tienen por función recoger las cargas en el ánodo y en el cátodo, y separar los dos gases, combustible (H₂) y comburente (O₂).

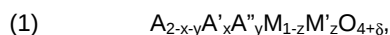
35 No obstante, el funcionamiento de la pila a una temperatura tan elevada comporta numerosos problemas, en especial el coste de los interconectores y la resistencia química y sobretodo resistencia mecánica de los materiales a la temperatura. Es por esta razón que se ha previsto disminuir la temperatura de funcionamiento de la pila alrededor de 600-800°C, lo que permite utilizar como interconectores inconel® (aleación resistente al calor a base de Ni, Cr y Fe) o aceros inoxidables. El electrolito que se ha previsto para sustituir el YSZ es cerina dopada con óxido de gadolinio, CeO₂: Gd₂O₃ (Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}) con estructura de flúor, o la perovskita LaGaO₃ sustituida (La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,65}). El ánodo podría ser a base de cromito de vanadio. En cuanto al cátodo, diversos materiales han sido estudiados cuyas perovskitas de tipo ABO₃, y en particular LaMnO₃ dopado por una cuestión de buena resistencia mecánica, deficitarios o no en el lugar A, y sobretodo las perovskitas deficitarias en oxígeno ABO_{3-δ} tal como (La, Sr) CoO_{3-δ}. Se debe indicar que no existe en la actualidad un material que permite utilizar el cátodo con, simultáneamente, una buena conductividad electrónica y una buena conductividad iónica, así como una buena estabilidad térmica, y un rendimiento suficiente, desde el punto de vista industrial.

El artículo de Kulichenko y otros, en Chemistry Journal, vol. 62, nº 3, 1996, páginas 5-7, divulga un material de óxido de fórmula La_{2-x}NiO_{4-δ} utilizado como material superconductor, pero no como electrodo.

50 La solicitud de patente WO 03/075377 da a conocer un cátodo a base de un material de óxido de fórmula Ln_{2-a}A_aBO_{4-δ}, en la que Ln es un elemento de tierras raras, A = Ca ó Sr, B = Fe, Co, Ni ó Mn, a está comprendido entre 0 y 1,6 y δ es determinado por la valencia de los metales. Este electrodo a base de un material de óxido deficitario en oxígeno presenta una estructura de tipo K₂NiF₄ y una conductividad eléctrica elevada a temperaturas comprendidas entre 700°C y 100°C.

55 El artículo de Kharton y otros, en Solid State Ionics, 166 (2004), páginas 327-337 divulga un material de óxido de fórmula La₂Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+δ} y su utilización como electrodo. Este material presenta, como el material de la presente invención, un exceso de oxígeno, pero contrariamente al óxido de la invención, no es deficitario en lantano.

60 Es para resolver estos problemas de la técnica anterior, que la presente invención propone utilizar como electrodo un material de óxido que tiene la fórmula general siguiente:



65 en la que:

A es un catión metálico que pertenece al grupo formado por los lantánidos y/o los alcalinos y/o los alcalino-térreos

A' es, como mínimo, un catión metálico que pertenece al grupo formado por los lantánidos y/o los alcalinos y/o los alcalino-térreos,

A" es una laguna catiónica, es decir, una vacante de cationes A y/o A',

M es un metal que pertenece al grupo formado por los metales de los elementos de transición,

M' es, como mínimo, un metal que pertenece al grupo formado por los metales de los elementos de transición,

siendo dicho material, tal que

$0 < y < 0,30$, preferentemente $0 < y \leq 0,20$;

$0 < \delta < 0,25$, preferentemente $0 < \delta \leq 0,10$;

$0 \leq x \leq 1$; y

$0 \leq z \leq 1$.

La fórmula anterior comprende, por lo tanto, el caso en el que x es igual a 0, es decir, el caso de la presencia de un solo catión metálico, y también, independiente o no del caso anterior, el caso en el que z es igual a 0 ó 1, es decir, el caso de la presencia de un solo metal.

A' puede representar varios cationes metálicos y M' puede representar también, independientemente, varios metales; los técnicos en la materia podrán modificar la fórmula (1) en función del número de componentes.

La presencia de un coeficiente δ sobre la estequiometría de oxígeno de valor estrictamente superior a 0, contribuye ventajosamente a la conductividad iónica del material.

Según una forma de realización particularmente preferente de la invención, M y M' tienen valencia mixta, es decir, ventajosamente estos metales contribuyen a la conductividad electrónica del material.

De manera ventajosa, estos materiales, utilizados según la invención, presentan una buena estabilidad térmica en su composición. Esto ha sido demostrado por la medición de ATG (análisis termogravimétrico en aire), y verificado por difracción de los rayos X en temperatura, en dos materiales, según la invención que son $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$. En efecto, la medición del coeficiente δ de sobre-estequiometría del oxígeno con respecto a la temperatura, en un rango que va de la temperatura ambiente, es decir 20°C a 1000°C , no muestra accidente y verifica que la pérdida de masa es directamente y únicamente proporcional a la variación del contenido de oxígeno del material.

De manera ventajosa, las lagunas A" están repartidas de forma estadística. En efecto, placas de difracción electrónica obtenidas por microscopio electrónico con transmisión de material, según la invención, que es $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ no permiten registrar ningún alargamiento o arrastre de las principales manchas (0, 0, 1), lo que revela un orden perfecto, según el eje c y la ausencia de entrecruzamientos de tipo de Ruddlesden-Popper en el seno de los apilamientos $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, confirmando de esta manera una distribución estadística de este tipo de las lagunas de neodimio.

Por lantanida, se entiende, según la invención el lantano La o un elemento del grupo de los lantánidos, tal como Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ó Lu y Y. Por alcalino se entiende, según la invención un elemento fuera del hidrógeno del grupo 1 (versión IUPAC) de la clasificación periódica de los elementos. Por alcalino-térreo, se entiende, según la invención un elemento de grupo 2 (versión IUPAC) de la clasificación periódica de los elementos. Por metal de transición se entiende, según la invención un elemento de los grupos 3 a 14 (versión IUPAC) de la clasificación periódica de elementos, en los que se cuentan los elementos de periodo 4, tal como titanio Ti o Galio Ga, los elementos del periodo 5, tal como zirconio Zr ó estaño Sn, y los elementos de periodo 6, tal como, tal como tántalo Ta o mercurio Hg. Preferentemente, según la invención, el metal de transición es un elemento de periodo 4.

El material, según la invención, se caracteriza ventajosamente por medidas muy finas de las relaciones (A y/o A')/(M y/o M') por microsonda de Castaing (o EPMA acrónimo de "Electron Probe Micro Analysis"), que permiten poner en valor la estructura de lagunas en cationes de dicho material.

En un modo de realización preferente de la invención, dicho material es tal que:

A y A' se escogen independientemente dentro del grupo formado por lantano La, praseodimio Pr, estroncio Sr, calcio Ca, y neodimio Nd, de manera preferente el neodimio Nd, el estroncio Sr y el calcio Ca, de manera todavía más preferente el neodimio Nd, y de manera tal que:

5 M y M' se escogen independientemente en el grupo formado por el cromo Cr, manganeso Mn, hierro Fe, cobalto Co, níquel Ni y cobre Cu, preferentemente níquel Ni y cobre Cu, de manera todavía más preferente níquel Ni.

10 En los casos particulares según la invención, en los que x no es igual a 0 y z no es igual a 0 ó 1, el número de cationes de tipo A es, como mínimo, dos: A y A', y el número de cationes de tipo M es, como mínimo, de dos: M y M'.

En este caso, preferentemente:

15 A se escoge dentro del grupo formado por el lantano La, praseodimio Pr y neodimio Nd, de manera preferente, el neodimio Nd,

20 A' es escogido dentro del grupo formado por el estroncio Sr y el calcio Ca, de manera preferente calcio Ca,

M es escogido en el grupo formado por cromo Cr, manganeso Mn, hierro Fe, cobalto Co, níquel Ni y cobre Cu, preferentemente níquel Ni, y

25 M' es escogido en el grupo formado por el manganeso Mn, hierro Fe, cobre Cu ó cobalto Co, preferentemente cobre Cu ó manganeso Mn.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención, el material tiene una estructura cristalográfica de tipo K_2NiF_4 , tal como se ha representado, por ejemplo, en "Inorganic Crystal Structures", p 30, de B.G. Hyde y S. Anderson, Wiley Interscience Publication (1988). La estructura está, por lo tanto, formada por capas de octaedros oxigenados MO_6 desplazadas unas con respecto a las otras $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, asegurando átomos A la cohesión entre las capas y oxígenos adicionales Oi se pueden insertar entre estas capas en los lugares intersticiales vacantes.

35 En una forma de realización preferente, el material según la invención posee un coeficiente de cambio de superficie del oxígeno k superior a $1,10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y a $2,10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C para el oxígeno. La variación de dicho coeficiente sigue una ley de Arrhenius, lo que hace fácil el cálculo de este coeficiente para otra temperatura del rango de temperaturas que interesa a la invención. Este valor es generalmente difícil de conseguir por los materiales existentes utilizados en pilas de combustible.

40 En una forma de realización preferente, independientemente o no del modo de realización anterior, el material según la invención posee una conductividad electrónica σ_e como mínimo igual a $70 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferentemente como mínimo igual a $80 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, y de manera todavía más preferente superior a $90 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 700°C .

45 En una forma de realización preferente, independientemente o no de la forma de realización anterior, el material según la invención posee un coeficiente de difusión de oxígeno superior a $1,10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y $1,10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C . La variación de dicho coeficiente sigue una ley de Arrhenius, lo que hace fácil el cálculo de este coeficiente para otra temperatura del rango de temperaturas que interesa a la invención. Este valor es en general inalcanzable para los materiales existentes utilizados en pilas de combustible.

50 En una forma de realización preferente, el material según la invención posee un coeficiente de intercambio de superficie de oxígeno k superior a $1,10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y a $2,10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C para el oxígeno, una conductividad electrónica σ_e por lo menos igual a $70 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferentemente igual a $80 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, de manera todavía más preferente superior a $90 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 700°C , y un coeficiente de difusión de oxígeno superior a $1,10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y $1,10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C .

55 La invención se refiere también a un electrodo que comprende, como mínimo, un material según la invención.

La invención se refiere finalmente a un dispositivo para la producción de energía eléctrica del tipo de una pila de combustible, que comprende por lo menos una célula electroquímica que comprende un electrolito sólido, un ánodo y un cátodo que es un electrodo según la invención. Dicho dispositivo comprende también frecuentemente dos interconectores anódico y catódico. Además del cátodo, todas las demás piezas de dicho dispositivo son elementos conocidos por el técnico en la materia.

65 De manera ventajosa, el dispositivo según la invención permite la utilización del cátodo según la invención con simultáneamente una buena conductividad electrónica y una buena conductividad iónica, así como una buena estabilidad térmica y un rendimiento suficiente desde el punto de vista industrial.

La invención se refiere finalmente a cualquier procedimiento de realización de dicho dispositivo.

La invención se refiere también a la utilización del electrodo según la invención como electrodo de bomba de oxígeno que sirve para la purificación de gas.

Las figuras 1 a 3 sirven para ilustrar la invención de manera no limitativa en los gráficos comparativos.

La figura 1 es un gráfico que muestra, para diferentes materiales (un material según la invención, dos materiales comparativos), a diferentes temperaturas, la sobretensión catódica ΔV en mV en función de j (mA/cm^2).

La figura 2 es un gráfico que muestra, para diferentes materiales (dos materiales según la invención, un material comparativo), el coeficiente de difusión de oxígeno D^* ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) en función de $1000/T$ (K^{-1}) siendo T la temperatura.

La figura 3 es un gráfico que muestra, para diferentes materiales (un material según la invención, dos materiales comparativos, dos materiales según la invención, un material comparativo), el coeficiente de cambio de superficie del oxígeno k ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), en función de $1000/T$ (K^{-1}), siendo T la temperatura.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes muestran la invención sin limitar su alcance.

Se han sintetizado dos materiales según la invención: $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$, que tienen respectivamente un valor de δ igual a 0,05 y 0,10. Estos materiales son sintetizados por reacción en estado sólido de los óxidos Nd_2O_3 y NiO a 1100°C o por vía de química suave o de sol-gel a partir, por ejemplo, de los nitratos de neodimio y níquel en solución. Su valor de sobre-estequiometría es igual respectivamente a $\delta = 0,15$ y a $\delta = 0,06$, determinado por análisis químico del Ni^{3+} (iodometría).

Se mide a 700°C su conductividad electrónica σ_e igual respectivamente a $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $80 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Su coeficiente de cambio de superficie para el oxígeno k es igual respectivamente a $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ y a $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y respectivamente a $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ y a $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C . Su coeficiente de difusión del oxígeno es igual respectivamente a $3,2 \cdot 10^{-9}$ y $5,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y a $3,5 \cdot 10^{-7}$ y $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C . El porcentaje de cationes Ni^{3+} a 700°C determinado por ATG (análisis termogravimétrico en el aire) es igual respectivamente a 35% y a 28%. La variación de estequiometría en oxígeno en este campo de temperatura al que pertenece la temperatura de funcionamiento de una pila de combustible es débil y no tiene influencia en el coeficiente de dilatación térmica que continúa constante e igual a $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Las propiedades electroquímicas de estos dos materiales según la invención han sido evaluadas en un montaje de tres electrodos en una semipila de tipo material de electrodo /YSZ/ material de electrodo, en la que el contra electrodo y el electrodo de trabajo son simétricos, depositados por pintado sobre el electrolito y recocidos a 1100°C durante 2 horas. El electrodo de referencia de platino es situado lejos de los otros dos electrodos. El comportamiento de este material ha sido analizado en condiciones próximas a las de una pila SOFC, es decir, bajo corriente y con una gama de temperaturas de 500 a 800°C . Las sobretensiones catódicas medidas deben ser las más débiles posibles. Se observa, lo que no es sorprendente, que disminuyen fuertemente con la temperatura.

La figura 1 es un gráfico que muestra, para diferentes materiales (un material según la invención, dos materiales comparativos), a diferentes temperaturas, la sobretensión catódica ΔV en mV en función de j (mA/cm^2).

La sobretensión catódica del material según la invención de composición específica $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ ha sido comparada a las sobretensiones catódicas de materiales tradicionales (LSM) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ y LSF ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$) a partir de datos de la literatura (M. Krumpelt y otros, Proceedings European SOFC Forum (Lucerna 2002), Ed. J. Huilsmans, vol. 1, p.215. La figura 1 presenta curvas que indican, para los materiales probados, a diferentes temperaturas, la sobretensión catódica en mV en función de la densidad de corriente j (mA/cm^2) que pasa a través de la célula. Se aprecia que de manera muy ventajosa, los comportamientos del material según la invención $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ son mejores que los de los materiales utilizados.

La figura 2 es un gráfico que muestra, para diferentes materiales (dos materiales según la invención, un material comparativo), el coeficiente de difusión de oxígeno D^* ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) en función de $1000/T$ (K^{-1}) siendo T la temperatura. Cada curva es una recta. Los dos materiales según la invención son $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ y $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$. El material comparativo es $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, es decir, un material con una sobre-estequiometría en oxígeno pero sin laguna catiónica. Se observa que en el rango de temperaturas interesante para la invención, los materiales según la invención tienen generalmente, dentro del error de medición, un coeficiente D^* más elevado y, por lo tanto, más interesante. La figura 2 representa también la recta que indica el D^* mínimo, o D^*_{min} , según la invención.

La figura 3 es un gráfico que muestra, para diferentes materiales (dos materiales según la invención, un material comparativo), el coeficiente de cambio de superficie del oxígeno k ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) en función de $1000/T$ (K^{-1}), en la que T es la temperatura. Cada una de las curvas es una recta. Los dos materiales según la invención son $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ y

$\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$. El material comparativo es $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, es decir, un material con una sobre-estequiometría en oxígeno pero sin laguna catiónica. Se observa que en el rango de temperaturas interesante para la invención los materiales según la invención tienen un coeficiente k más elevado y, por lo tanto, más interesante. La figura 3 representa también la recta que indica el D^* mínimo, o $D^* \text{ min}$, según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un material de óxido de fórmula general:

5 (1) $A_{2-x-y}A'_xA''M_{1-z}M'_zO_{4+\delta}$,

en la que:

10 A y A' son escogidos independientemente dentro del grupo formado por el lantano La, praseodinio Pr, estroncio Sr, calcio Ca y neodimio Nd, de manera preferente neodimio Nd, estroncio Sr y calcio Ca, de manera todavía más preferente neodimio Nd,
 A'' es una laguna catiónica, es decir, una vacante de cationes A y/o A',
 M y M' se escogen independientemente en el grupo formado por cromo Cr, manganeso Mn, hierro Fe, cobalto Co, níquel Ni y cobre Cu, preferentemente níquel Ni y cobre Cu, de manera todavía más preferente, níquel Ni,
 15 siendo dicho material tal que
 $0 < y < 0,30$, preferentemente $0 < y \leq 0,20$;
 $0 < \delta < 0,25$, preferentemente $0 < \delta \leq 0,10$;
 $0 \leq x \leq 1$; y
 $0 \leq z \leq 1$,
 20 como electrodo.

2. Utilización, según la reivindicación 1, caracterizada porque:

A es escogido dentro del grupo formado por el lantano La, praseodimio Pr y neodimio Nd, de manera preferente el neodimio Nd, y
 25 A' es escogido en el grupo formado por estroncio Sr y calcio Ca, de manera preferente calcio Ca y tal que:
 M es escogido dentro del grupo formado por el cromo Cr, manganeso Mn, hierro Fe, cobalto Co, níquel Ni y cobre Cu, preferentemente níquel Ni, y
 M' es escogido dentro del grupo formado por manganeso Mn, hierro Fe, cobre Cu o cobalto Co, preferentemente cobre Cu o manganeso Mn.

30 3. Utilización, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material de óxido presenta una estructura cristalográfica de tipo K_2NiF_4 .

35 4. Utilización, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material de óxido posee un coeficiente de cambio de superficie del oxígeno k superior a $1,10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y a $2,10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C para el oxígeno.

40 5. Utilización, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material de óxido posee una conductividad electrónica σ_e por lo menos igual a $70 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferentemente por lo menos igual a $80 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, de manera todavía más preferente superior a $90 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 700°C .

6. Utilización, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material de óxido posee un coeficiente de difusión de oxígeno superior a $1,10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C y a $1,10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 900°C .

45 7. Utilización, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el electrodo es un cátodo.

8. Utilización, según la reivindicación 7, caracterizada porque el cátodo es utilizado en un dispositivo de producción de energía eléctrica del tipo de una pila de combustible, comprendiendo como mínimo una célula electroquímica que comprende un electrolito sólido, un ánodo y un cátodo que es un electrodo tal como se ha definido en la
 50 reivindicación anterior.

9. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el electrodo es utilizado en una bomba de oxígeno que sirve para la purificación de gas.

55

