

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 525**

51 Int. Cl.:
H01M 4/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06700946 .4**
96 Fecha de presentación: **25.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1851815**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2007**

54 Título: **Método de producción de un cátodo para celdas de combustible**

30 Prioridad:
25.01.2005 GB 0501590

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2012

73 Titular/es:
**CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY
LIMITED
VIKING HOUSE, FOUNDRY LANE
HORSHAM SUSSEX RH13 5PX, GB**

72 Inventor/es:
**LEWIS, Gene;
KILNER, John y
MCCOLM, Tom**

74 Agente/Representante:
BALLESTER CAÑIZARES , Rosalia

ES 2 378 525 T3

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).

DESCRIPCION

Método de producción de un cátodo para celdas de combustible

[0001] La presente invención hace referencia a un método de producción de cátodos para celdas de combustible.

[0002] Los cátodos para las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) basados en LSCF (un ejemplo del cual es $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) son comunes en el sector. Este material presenta la mezcla necesaria de conductividad iónica y electrónica y estabilidad química para funcionar como un cátodo SOFC a temperaturas de funcionamiento típicas.

[0003] El procesamiento convencional de los sistemas de cátodos basados en LSFC implican en general la fabricación de una única capa de cerámica en verde mediante un proceso productivo de la cerámica establecido. Tales procesos incluyen la colada laminar, serigrafía, la técnica de *doctor-blading* y deposición electroforética. A continuación, la capa en verde procesada se sinteriza al aire a una temperatura que oscila entre los 900-1000 °C para conservar una alta porosidad.

[0004] Los ejemplos de estos procesos de la técnica precedente para preparar cátodos de LSCF incluyen la serigrafía y cocción al aire a 950 °C durante 2 horas (S.P. Jiang, A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La, Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes – Solid State Ionics 146 (2002-1-22)), serigrafía de suspensión coloidal de LSCF y calentamiento al aire a 900 °C durante 4 horas (J. Liu, A. Co, S. Paulson, V. Birss, Oxygen reduction at sol-gel derived $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathodes – Solid State Ionics disponible en línea a 03 de enero de 2006) goteo de la suspensión precursora de LSCF como electrodo de trabajo y calentamiento al aire a 900 °C durante 4 horas (Liu et al. 2006, supra), fundición centrifugada de la mezcla de LSCF y sinterización en aire a una temperatura que oscila entre 900 y 1250 °C durante 0,2-4 horas (E. Murray, M. Sever, S. Barnett, Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃-(Ce,Gd)O₃ composite cathodes – Solid State Ionics 148 (2002) 27-34) y la técnica de deposición de vapor asistida por eyección electrostática (ESADV) para una capa fina de LSCF, calentamiento a 300-400 °C seguido de cepillado de la mezcla de la colada laminar de LSCF y secado al aire a 1000 °C durante 12 minutos (J-M Bae, B. Steele, Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes – Solid State Ionics 106 (1998) 247-253).

[0005] Notablemente, el procesamiento convencional de cátodos de LSCF exige que la fase de sinterización se lleve a cabo al aire. La creencia convencional hasta la fecha mantiene la opinión de que la cocción de los cátodos LSCF en atmósferas reductoras (baja presión parcial de oxígeno) no puede llevarse a cabo de forma satisfactoria porque se sospecha que la reducción agresiva y extensiva de LSCF por el hidrógeno induce un cambio de fase parcial en el cátodo. Esta descomposición a partir de una sola fase es perjudicial para la función y la estructura del cátodo y generalmente se considera inaceptable para el rendimiento consiguiente del cátodo y la celda de combustible.

[0006] En resumen, el procesamiento convencional de LSCF implica la cocción de una capa en verde de LSCF al aire a una temperatura de entre 900 y 1000 °C. Para la mayoría de los diseños actuales de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), este proceso productivo no presenta ningún problema grave. Para todos estos sistemas de celda de combustible cerámica (soportados en ánodos o electrolitos), que poseen electrolitos YSZ, ni la atmósfera de sinterización del cátodo, ni la temperatura de sinterización del cátodo son perjudiciales para la integridad de la celda. En todos estos sistemas, el electrolito se cuece al aire a 1400 °C o más y si el ánodo tiene una base de níquel (generalmente un cermet Ni/YSZ), el ánodo se queda completamente en su estado oxidado durante toda la fabricación de la celda, y el óxido de níquel no es reducido a níquel metálico hasta el primer ciclo operativo de la celda. Las celdas de este tipo se manejan típicamente a una temperatura que oscila entre los 700-900 °C.

[0007] Para una SOFC soportada en un metal que opera por debajo de los 700 °C (como se describe p.ej. en GB 2368450), que posee un ánodo formado por cermet de Ni/CGO en estado reducido y un electrolito CGO (óxido de cerio dopado con gadolinio) cocido en la región de los 1000 °C, la cocción convencional del cátodo al aire presenta una amenaza para el mantenimiento de la integridad de la celda durante su procesamiento. La fuente principal de posibles problemas es la reoxidación del ánodo y los cambios de volumen asociados durante la cocción del cátodo al aire, lo que puede resultar en un fallo catastrófico del electrolito debido a un agrietamiento y/o delaminado y/o ruptura. De manera secundaria a este problema, debido al sustrato de acero del soporte, pueden surgir problemas relativos a la oxidación extensiva del acero y la migración de tipos de acero volátil al trabajar a temperaturas altas (como las temperaturas de procesamiento superiores a 1000 °C). Además de los problemas mencionados con el mantenimiento de la integridad de la celda durante la cocción del cátodo, existe otro punto a tener en cuenta. Debido a la significativa conductividad electrónica del CGO a temperaturas superiores a los 650 °C, la celda diseñada según el proceso descrito en la patente GB 2368450 requiere un cátodo que funcione de manera aceptable a un intervalo de temperaturas más bajo que oscile entre los 500-600 °C.

[0008] Aunque estos problemas no impiden el funcionamiento de las celdas de combustible, es deseable mejorar y simplificar la fabricación de los componentes y mejorar el rendimiento de las celdas de combustible. Otras técnicas precedentes incluyen las patentes US 2004/0021240, US 2004/0104519 y US 2002/0081762.

[0009] La presente invención tiene por objeto superar las desventajas de la técnica precedente y proporcionar un método mejorado de fabricación de cátodos y los cátodos fabricados por el mismo.

[0010] Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un cátodo para una celda de combustible que comprende los siguientes pasos:

(i) proporcionar una capa principal que contenga LSCF en una capa de electrolito densa;

(ii) prensar isostáticamente dicha capa principal con una presión que oscila entre 10-300 MPa;

5 (iii) proporcionar en dicha capa principal una capa colectora de la corriente que comprenda un electrodo basado en perovskita, para definir un cátodo de dos capas; y

(iv) cocer dicho cátodo de dos capas en una atmósfera reductora.

[0011] Preferentemente, la capa principal se sitúa sobre un electrolito de CGO denso.

10 **[0012]** Preferentemente, la capa principal sobre el electrolito se proporciona sobre un ánodo, más preferentemente un ánodo poroso, aún más preferentemente un ánodo poroso de Ni-CGO.

[0013] Se proporciona el ánodo preferentemente sobre un sustrato, más preferentemente un sustrato poroso, aún más preferentemente un sustrato de acero inoxidable ferrítico poroso.

[0014] En algunos modos de realización, el electrodo basado en perovskita contiene LSCF. De este modo, la capa principal y la capa colectora de corriente contienen ambas LSCF.

15 **[0015]** Los ejemplos particulares de capas principales son aquellas que contienen un composite de LSCF/CGO.

[0016] En algunos modos de realización, la capa principal tiene un grosor de 0,5-20 μm , más específicamente de 1-10 μm , más específicamente de 1,5-5 μm .

[0017] En algunos modos de realización, el prensado isostático es prensado isostático en frío.

20 **[0018]** En diversos modos de realización, el prensado isostático se lleva a cabo a una presión de 10-300 MPa, más específicamente 20-100 MPa, más específicamente 30-70 MPa.

[0019] En diversos modos de realización, la capa colectora de corriente tiene un grosor de 5-100 μm , más específicamente 10-70 μm , más específicamente 30-50 μm .

[0020] En algunos modos de realización, la fase de cocción del cátodo de dos capas se lleva a cabo a una temperatura de 700-900 $^{\circ}\text{C}$, más específicamente de 800-900 $^{\circ}\text{C}$.

25 **[0021]** En algunos modos de realización, el cátodo de dos capas se cuece en el rango de $p\text{O}_2$ de 10^{-10} - 10^{-20} .

[0022] En algunos modos de realización, el cátodo de dos capas se cuece bajo una atmósfera de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ diluida y tamponada.

[0023] En algunos modos de realización, el cátodo de dos capas es reoxidado tras haber sido cocido en dicha atmósfera reductora, específicamente a una temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}$.

30 **[0024]** Un ejemplo del modo en el que pueden utilizarse los métodos de la presente invención para fabricar cátodos para celdas de combustible incluye el siguiente "Proceso 1" en el que se llevan a cabo los siguientes pasos:

(i) Se coloca una capa "activa" de composite de LSCF/CGO (la capa principal) mediante, por ejemplo, deposición por pulverización o serigrafía;

35 (ii) A continuación se lleva a cabo el prensado isostático en frío de la capa "activa" (principal). En el campo del tratamiento de SOFC, prensar isostáticamente un electrodo cuando se considere que la microestructura es contraintuitiva. Una cuestión general que se da en el procesamiento de electrodos es el deseo de crear y preservar la porosidad debido a consideraciones del transporte de masa y acceso de gas. El prensado isostático en frío (PIF) es una técnica asociada normalmente a la eliminación de la porosidad para crear un producto más denso. En este caso, el PIF se emplea para mejorar el contacto entre el electrolito y el cátodo para permitir una temperatura de cocción por debajo de las típicas para los cátodos de LSCF. Los resultados mostraron que la mejora en el rendimiento adquirida por el prensado, y por tanto el mejor contacto cátodo- electrodo, compensa significativamente cualquier degradación debida a la pérdida de porosidad del cátodo;

40

(iii) Se aplica una capa colectora de la corriente de LSCF mediante, por ejemplo, deposición por pulverización o serigrafía, creando un cátodo de dos capas verde;

45

(iv) Se cuece el cátodo de dos capas verde bajo una atmósfera de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ diluida y amortiguada en el rango de $p\text{O}_2$ de 10^{-10} - 10^{-20} . Como se ha explicado arriba, para los sistemas de cátodos basados en LSCF, la

creencia convencional es que no es posible la cocción con baja pO_2 debido a la extensa descomposición química y el consiguiente fallo del cátodo. Debido a la preocupación por la reoxidación del ánodo, los inventores exploraron el uso de la cocción del cátodo con una pO_2 baja durante el procesamiento, y los resultados no fueron los que cabría esperar por la técnica precedente, y en su lugar fueron altamente positivos;

- (v) Reoxidación del cátodo. La descomposición de la estructura de LSCF prensada isostáticamente en la atmósfera de cocción del cátodo con una pO_2 baja seguida de una reoxidación, dio como resultado un cátodo con una estructura que superó a los cátodos de LSCF convencionales. La reducción de la estructura prensada seguida de reoxidación provocó una proporción, estructura y escala de porosidad que aumentó de manera significativa la longitud de la frontera de tres fases (TPB) y, por tanto, el rendimiento del cátodo.

[0025] Aunque aún se conoce por completo la naturaleza física y estructural exacta de los cátodos así producidos, los resultados logrados constituyen una notable mejora de la técnica precedente. Sin querer quedar limitados por especulaciones, se cree que un factor que contribuye a la mejora del rendimiento a temperaturas más bajas se encuentra en la reducción de la capa "activa" del cátodo durante la cocción del cátodo. La reacción produce una microestructura altamente porosa con una porosidad que se cree que se sitúa en la escala nanométrica. Esta microestructura posee un área de superficie activa infinitamente aumentada cercana a la superficie del electrolito, y esta área de superficie específica aumentada se manifiesta como una resistencia de área específica (ASR) enormemente reducida.

[0026] En otros modos de realización, el cátodo de dos capas se cuece bajo en una atmósfera de aire diluido/argón o de aire diluido/nitrógeno.

[0027] En tales modos de realización, el cátodo de dos capas puede ser cocido con una pO_2 en el rango de 10^{-1} y 10^{-10} , por ejemplo en el rango de pO_2 de 10^{-1} y 10^{-5} .

[0028] La fase de reoxidación descrita para el Proceso 1 no es necesaria en tales modos de realización.

[0029] Un ejemplo de un modo en el que los métodos de la presente invención pueden utilizarse para fabricar cátodos para celdas de combustible incluye el siguiente "Proceso 2" en el que se llevan a cabo las siguientes etapas:

- (i) Igual que en el Proceso 1;
- (ii) Igual que en el Proceso 1;
- (iii) Igual que en el Proceso 1;

- (iv) Se cuece el cátodo de dos capas verde en un ambiente de aire diluido en un entorno de gas diluyente (dicho gas diluyente puede ser argón o nitrógeno) en un rango de pO_2 de 10^{-1} - 10^{-10} . La ventaja adicional que supone esta fase de procesamiento en comparación con la fase (iv) del Proceso 1 es que ocurre en un entorno más oxidante, lo que resulta en un número más alto de vacantes iónicas en la estructura del cátodo, una mayor conductividad del cátodo, y una resistencia de área específica más baja y por tanto un mayor rendimiento operativo de la celda. Además, elimina la necesidad de una fase de reoxidación (como la fase (v) del Proceso 1), ya que puede suceder cuando la celda de combustible se usa por primera vez sin ningún riesgo degradante o estructural asociado a la reoxidación en un estado más reducido.

[0030] Por ello, no es necesario realizar la fase (v) del Proceso 1.

[0031] El método de la presente invención produce un cátodo de dos capas funcional que posee una estructura única y beneficiosa que tiene una estructura microporosa en la capa activa (principal) y la colectora de corriente capaz de tener un buen rendimiento a temperaturas operativas de entre 500-600 °C. Los cátodos procesados mediante este método muestran un rendimiento excepcional como se muestra en la Figura 2, y al usarlos con la celda de combustible IT-SOFC soportada en metal de la patente GB 2368450 mantienen su integridad durante todo el procesamiento y la consiguiente operación de la celda de combustible.

[0032] Las ventajas notables logradas sobre la técnica precedente por la presente invención incluyen:

- (i) Un excelente rendimiento del cátodo a temperaturas operativas de entre 500-600 °C que no se había registrado con anterioridad;
- (ii) La conservación de los componentes metálicos de la celda y por tanto de la integridad del electrolito durante el procesamiento del cátodo; y
- (iii) La creación de una capa de cátodo microporoso en contacto directo con la superficie del electrolito que reduce significativamente la resistencia de área específica (ASR).

[0033] Según el método de la presente invención, se proporciona un cátodo de dos capas para una celda de combustible que contiene una primera y una segunda capa, dicha primera capa contiene LSCF, y dicha segunda capa contiene un electrodo basado en perovskita, y una de dichas capas es prensada isostáticamente.

[0034] Tales cátodos de dos capas para celdas de combustible tienen una microestructura novedosa, de la cual se muestra un ejemplo en la Figura 1 y que, como se ha detallado arriba, permita un rendimiento inesperadamente alto a temperaturas de entre 500-600 °C que no se había registrado anteriormente.

[0035] En particular, el cátodo de dos capas para celdas de combustible puede fabricarse según el método de la presente invención. Según la presente invención, también se proporciona una celda de combustible que incorpora un cátodo fabricado según la presente invención.

[0036] La invención quedará más clara a partir de la siguiente descripción en referencia a algunas de las figuras de los dibujos adjuntos que muestran, a modo de ejemplo únicamente, métodos de fabricación de cátodos de dos capas para celdas de combustible, y cátodos de dos capas para celdas de combustible realizados según el mismo. Descripción de las figuras:

La Figura 1 muestra una imagen transversal del microscopio electrónico de exploración de una celda de combustible soportada sobre un sustrato que contiene una estructura de cátodo de dos capas, un electrolito denso, una estructura de ánodo poroso y un sustrato de metal. La capa superior de la estructura de cátodo de dos capas es el colector de corriente, y la capa de debajo es la capa principal;

La Figura 2 muestra (abajo) la función Cole-Cole de un cátodo de LSCF convencional cocido al aire medido a 600 °C, mostrando una resistencia de área específica (ASR) relativamente alta; y (arriba) la función Cole-Cole de dos cátodos de LSCF fabricados según la presente invención, uno (línea discontinua) cocido en una pO_2 de 10^{-17} , y uno (línea continua) cocido en una pO_2 de 10^{-13} , ambos medidos a una temperatura de 600 °C, mostrando valores de resistencia de área específica (ASR) significativamente más bajos. El eje X muestra Z' (ohm) y el eje Y muestra Z'' (ohm); y

La Figura 3 muestra las diferentes densidades de potencia obtenidas utilizando una celda de combustible según la patente GB 2368450 fabricada con un cátodo de LSCF sinterizado a una pO_2 de 10^{-17} atm para el Proceso A (abajo) y para un cátodo de LSCF sinterizado a una pO_2 de 10^{-3} atm para el Proceso B (abajo). Se obtuvieron los datos a 600 °C en aire de flujo y 97% H_2 húmedo. El eje X muestra la densidad de la corriente ($A\ cm^{-2}$); el eje Y muestra (izquierda, para curvas que se originan en (0,0.9)) voltaje (V), y (derecha, para curvas que se originan en (0,0)) densidad de potencia ($W\ cm^{-2}$). La curva superior que se origina en (0,0.9) muestra un cátodo a una pO_2 de 4×10^{-3} atm; la curva inferior que se origina en (0,0.9) muestra un cátodo a una pO_2 de 10^{-17} atm; la curva superior que se origina en (0,0) muestra un cátodo a una pO_2 de 4×10^{-3} atm; la curva inferior que se origina en (0,0) muestra un cátodo a una pO_2 de 10^{-17} atm.

[0037] Se prepara una semicelda del electrodo de LSCF simétrica sobre una soporte de CGO mediante el Proceso 1 y otra mediante el Proceso 2 (arriba).

[0038] Siguiendo el método del Proceso 1, se llevó a cabo el siguiente proceso (Proceso A). Primero, se colocó mediante serigrafía una capa de LSCF activa de 5 μm sobre un electrolito de CGO, y se realizó un prensado isostático en frío a 50 MPa. Se colocó mediante serigrafía una capa colectora de corriente de LSCF de 35 μm para definir un cátodo de dos capas, y se coció el ensamblaje del cátodo en una atmósfera reductora de H_2O/H_2 de 10^{-17} a 900 °C durante una hora. A continuación, se calentó el cátodo al aire a 700 °C durante 30 minutos antes de ser utilizado y de realizar las mediciones.

[0039] Siguiendo el método del Proceso 2, que implica la cocción en una atmósfera ligeramente reductora, se llevó a cabo el siguiente proceso (Proceso B). Primero, se colocó mediante serigrafía una capa de LSCF activa de 5 μm sobre un electrolito de CGO, y se realizó un prensado isostático en frío a 50 MPa. Se colocó mediante serigrafía una capa colectora de corriente de LSCF de 35 μm para definir un cátodo de dos capas, y se coció el ensamblaje del cátodo en una atmósfera reductora de aire/Ar de 10^{-3} a 900 °C durante 1 hora. No fue necesario el consiguiente acondicionamiento del cátodo en aire.

[0040] Las funciones Cole-Cole generadas a partir de las mediciones de los cátodos (Figura 2, arriba) muestran el efecto de estos métodos de procesamiento en un cátodo LSCF estándar cocido al aire (Figura 2, abajo) (realizadas a partir de las mediciones a 600 °C para un cátodo de $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ sobre un electrolito de $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2.5}$ (Kilner JA, Lane JA, Fox H, Development and evaluation of oxide cathodes for ceramic fuel cell operation at intermediate temperatures, British Ceramic Proceedings, 1994, Vol:52, Página: 268). Las mediciones de Z' con cocción en atmósfera reductora han sido normalizadas a 8,52 ohm para proporcionar consistencia en la presentación sobre el eje X. Esta normalización es necesaria puesto que los valores absolutos de las mediciones dependen del tipo de sustrato, pero la respuesta a la impedancia (y los cambios en las mediciones resultantes) solo depende del electrodo y no se ven afectadas por el sustrato.

[0041] Los resultados muestran valores de resistencia de área específica (ASR) superiores a 3 Ω/cm^2 para el cátodo cocido al aire, menos de 0,5 Ω/cm^2 para la cocción reductora más alta y menos de 0,15 Ω/cm^2 para la atmósfera

ligeramente reductora, mostrando así las ventajas de poder cocer los cátodos de LSCF en una atmósfera parcialmente reductora.

5 **[0042]** Se han producido niveles similares de mejora de la resistencia de área específica (ASR) en electrolitos de CGO reales de celdas de combustible IT-SOFC que operan a 550-600 °C. La Figura 3 muestra los resultados, con una densidad de potencia máxima de 0,465 W/cm² del segundo proceso de fabricación del cátodo comparado con los 0,32 W/cm² del primer proceso de fabricación del cátodo.

10 **[0043]** En la Figura 1 se muestra la estructura de los cátodos obtenidos mediante el Proceso A. De arriba hacia abajo, la primera capa (negra) es aire; la segunda capa es un colector de corriente; la tercera capa es la capa activa (principal); la segunda y la tercera capa juntas definen el cátodo de dos capas; la cuarta capa es el electrolito de CGO denso; la quinta capa es el ánodo de Ni-CGO; y la sexta capa (abajo) es el sustrato de acero inoxidable ferrítico.

[0044] Se comprende que no se pretende limitar la presente invención a los ejemplos expuestos arriba únicamente, puesto que pueden ser evidentes muchas variantes para expertos en la técnica sin alejarse del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un cátodo para celdas de combustible que comprende los siguientes pasos:
 - (i) proporcionar una capa principal que contenga LSCF sobre una capa densa de electrolito;
 - (ii) prensar isostáticamente dicha capa principal en el rango de presión de 10-300 MPa;
 - 5 (iii) proporcionar sobre dicha capa principal una capa colectora de corriente que contenga un electrodo basado en perovskita, para definir un cátodo de dos capas; y
 - (iv) cocer dicho cátodo de dos capas en una atmósfera reductora.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho electrodo basado en perovskita contiene LSCF.
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha capa principal contiene un composite de LSCF/CGO.
- 10 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha capa principal tiene un grosor de 0,5-20 μm .
5. El método de la reivindicación 4, en el que dicha capa principal tiene un grosor de 1-10 μm .
6. El método de la reivindicación 5, en el que dicha capa principal tiene un grosor de 1,5-5 μm .
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho prensado isostático consiste en un prensado isostático en frío.
- 15 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho prensado isostático se lleva a cabo a una presión de 10-300 MPa.
9. El método de la reivindicación 8, en el que dicho prensado isostático se lleva a cabo a una presión de 20-100 MPa.
10. El método de la reivindicación 9, en el que dicho prensado isostático se lleva a cabo a una presión de 30-70 MPa.
- 20 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha capa colectora de corriente tiene un grosor de 5-100 μm .
12. El método de la reivindicación 11, en el que dicha capa colectora de corriente tiene un grosor de 10-70 μm .
13. El método de la reivindicación 12, en el que dicha capa colectora de corriente tiene un grosor de 30-50 μm .
- 25 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece a una temperatura de entre 700-900 $^{\circ}\text{C}$.
15. El método de la reivindicación 14, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece a una temperatura de entre 800-900 $^{\circ}\text{C}$.
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece en una pO_2 de entre 10^{-10} - 10^{-20} .
- 30 17. El método de la reivindicación 16, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece en una atmósfera de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ diluida y tamponada.
18. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho cátodo de dos capas es reoxidado tras la cocción en dicha atmósfera reductora.
19. El método de la reivindicación 18, en el que dicho cátodo de dos capas es reoxidado a una temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}$.
- 35 20. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece en una atmósfera de aire diluido/argón o de aire diluido/nitrógeno.
21. El método de la reivindicación 20, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece en una pO_2 de entre 10^{-1} - 10^{-10} .
22. El método de la reivindicación 21, en el que dicho cátodo de dos capas se cuece en una pO_2 de entre 10^{-1} - 10^{-5} .
- 40 23. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que cada una de dichas capas es depositada mediante deposición por pulverización o serigrafía.

Dibujos

Figura 1

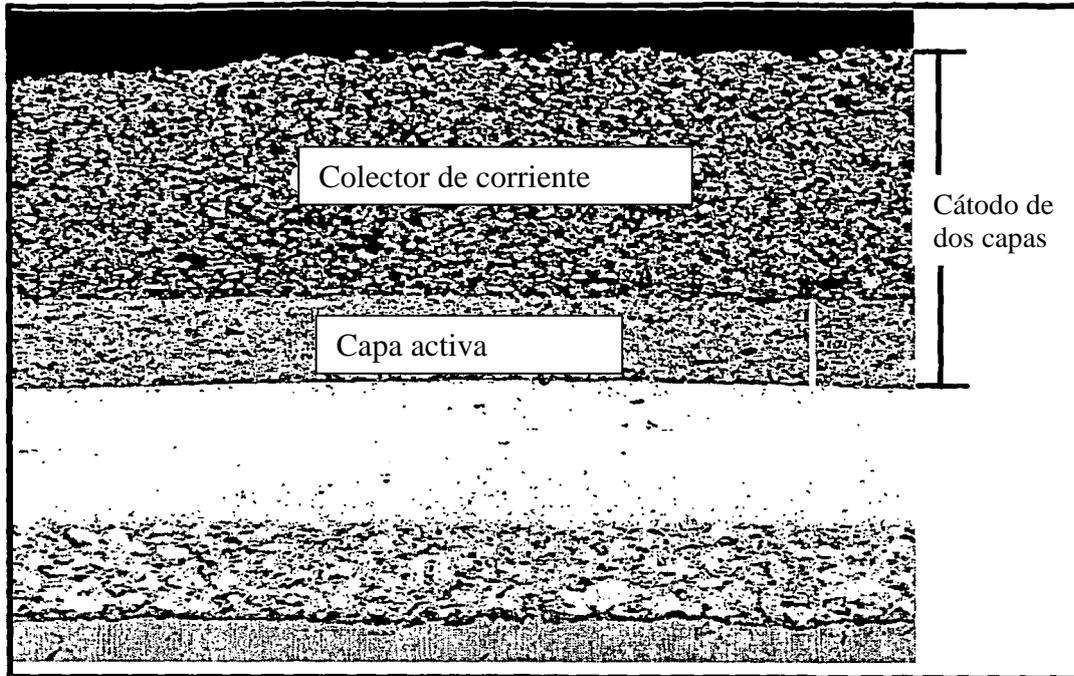


Figura 2

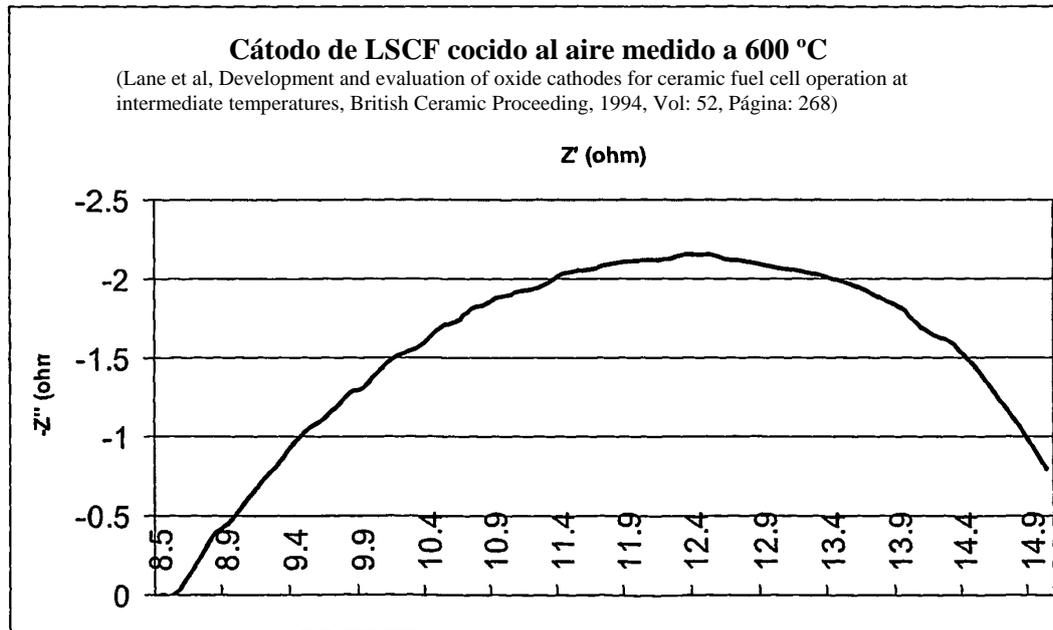
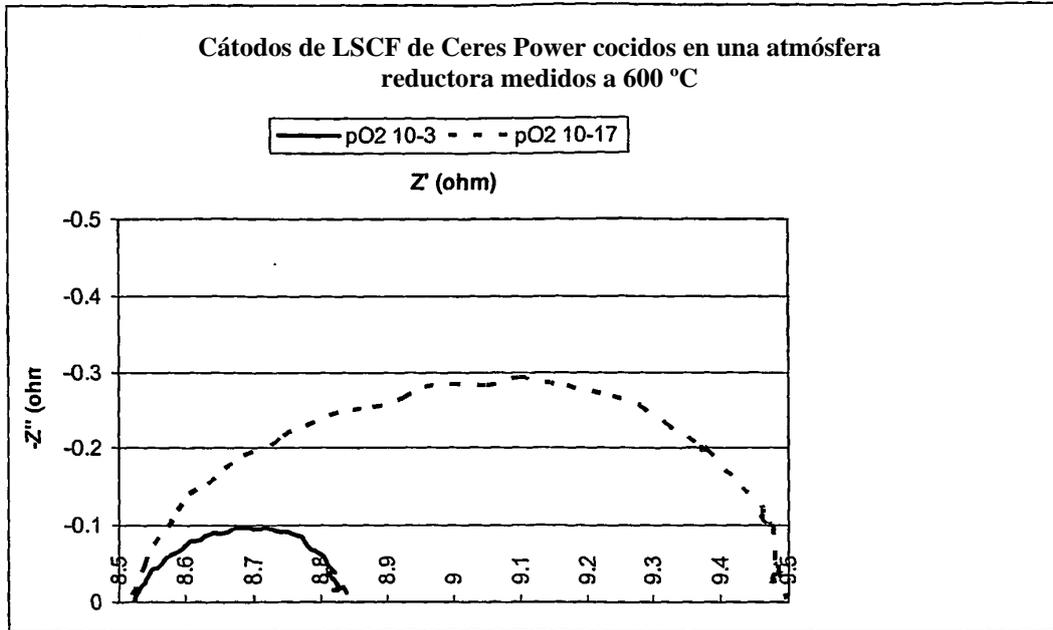


Figura 3

