

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

Keio Riikjärv

**LaSrMnO₃ KILEDE SADESTAMINE
METALLOKSIIDSETE MIKROTORUDE
SISEPINNALE**

Magistritöö

Juhendaja: Dr. Tanel Tätte

Tartu 2012

Sisukord

Töös kasutatavad lühendid	4
1. Sissejuhatus	5
2. Kirjanduse ülevaade	7
2.1 Kütuseelement	7
2.1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement	8
2.1.1.2 Katood	10
2.1.1.3 Elektrolüüt	10
2.1.1.4 Anood	11
2.2 ZrO ₂ ja sellest valmistatud mikrotorud	11
2.3 LaSrMnO ₃	14
2.3.1 LaSrMnO ₃ süntees	14
3. Eksperimentaalne osa	16
3.1 ZrO ₂ mikrotorud	16
3.2 LaSrMnO ₃ valmistamine	16
3.2.1 LaSrMnO ₃ valmistamine sool-geel meetodil: vee ja sidrunhappe meetod	17
3.2.2 LaSrMnO ₃ valmistamine sool-geel meetodil: äädikhappe ja heksmetüleenetraamiin (HMTA) meetod	17
3.3 Valmistatud sooli viimine mikrotorusse	18
3.3.1 Toru lahusesse sissekastmine	18
3.3.2 Viskoossema sooli viimine mikrotorusse	18
3.3.3 Sooli viimine mikrotorusse süstlapumba abil	19
3.4 Mikrotorude termotöötlus	19
3.5 Mikrotorude vaatlemine mikroskoobiga	20
3.6 Kaetud mikrotorude ettevalmistamine elektrijuhtivuse uuringuteks	20
4. Tulemuste arutelu	22
4.1 ZrO ₂ mikrotorud	22

4.2 LaSrMnO ₃ sool-geel lahused ja toru sisepinna katmine	22
4.3 Sadestatud kiled	24
5. Kokkuvõte	27
6. Järeldused	28
7. Summary.....	29
8. Kasutatud kirjandus	30
9. Tänuavaldused	35
10. Lisad	36

Töös kasutatavad lühendid

SOFC – Tahkeoksiidne kütuselement

YSZ – Ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid

LSM – Strontsiumiga dopeeritud lantaan mangaanoksiid

PEMFC – Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuselement

AFC – Leeliselektrolüüdiga kütuselement

PAFC – Fosforhappelektrolüüdiga kütuselement

MCFC – Sulakarbonaatelektrolüüdiga kütuselement

CGO – Gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiid

1. Sissejuhatus

Energia- ja keskkonnakriis on ühed suurimad probleemid, millega inimkonnal tuleb nüüd ja tulevikus rinda pista. Mõlemad probleemid on omavahel tihedalt seotud, sest fossiilkütuste põletamine on suurim keskkonnasaaste põhjustaja. Inimkonna kasv tähendab ka energiatarbimise kasvu ja selle tulemuseks on veelgi suurem looduse saastamine. Seetõttu on tähtis töötada välja nii uusi keskkonnasõbralikumaid kütuseid kui ka uusi, puhtamaid ja efektiivsemaid energia tootmise seadmeid.

Üheks lootustandvamaks ja palju teadusvaldkondade tähelepanu pälvinud energiaallikaks on kütuseelement (*inglise k. fuel cell*). Tõsisem uurimustöö nende vallas algas juba 1950-ndatel aastatel [1, 2]. Vaatamata sellele on nad tänapäevalgi endiselt vähe levinud, peamiseks probleemiks nende kõrge hind. Kallid on nii seadmete komponendid kui ka jooksvad kulutused seadme tööhoidmisele. Kütuseelemendi teeb aga perspektiivikaks tema suur energia muundamise efektiivsus võrrelduna sise põlemismootoritega. Samuti on võimalik kütusena kasutada nii tulevikukütuseks peetavat vesinikku, mille jääkproduktiks on ainult vesi, kui ka süsivesinikke (metaanist bensiini ja diislikütuseni) [1]. Seejuures saab neid süsivesinikke elemendis „põletada“ oluliselt puhtamalt, kui sise põlemismootorites.

Nagu öeldud on üheks kütuselementide kasutuselevõttu takistavaks teguriks nende kõrge hind. Seadmete väiksemaks modelleerimisega soovitakse vähendada valmistamiskulusid, sest kasutatavad materjalid on tihti väga kallid (plaatina, NafionTM, kõrgtehnoloogiline keraamika) [3]. Kütuseelemendi elektroodi ja elektrolüüdi kihid valmistatakse mikromeetermõõdustikus paksustega. Lisaks materjalikulu vähendamisele on miniaturiseerimine tulnud kasuks ka mõnede tehniliste probleemide lahendamisel. Näiteks omavad õhemad kihid väiksemat elektrilist takistust ning väiksemat seadet on lihtsam ka töötemperatuurile viia. Kokkuvõttes suureneb sellega seadme efektiivsus veelgi.

Antud töö on motiveeritud peamiselt eelkirjeldatud probleemist – kütuseelemendi mõõtmete vähendamisest. Uurituim ja lootusandvaim kütuseelemendi tüüp on tahkeoksiidne kütuselement (*inglise k. Solid Oxide Fuel Cell* e. SOFC). Tahkeoksiidse kütuseelemendi levinuimaks elektrolüüdimaterjaliks on olnud 8-10% ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid ($Y_2O_3:ZrO_2$). Sellest materjalist on valmistatud meie laboris nii mikroskaalas fiibreid kui ka toruja kujuga mikrostruktuure. Kuna nii mitmedki

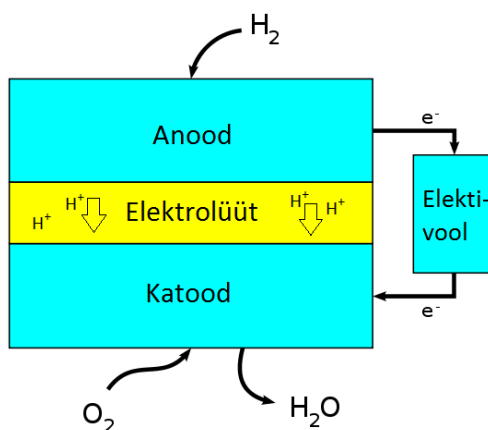
uurimisgrupid on valmistatud SOFC-e lisaks tavapärasele tasapinnalise kujuga elementidele ka torukujulisi elemente, siis me näeme siinkohal potentsiaali uurida meil valmistatavate mikrotorude sobivust SOFC elektrolüüdina. Tähtis on selle juures see, et senimaani on olnud torujad kütuseelemendid läbimõõduga millimeetrist kuni sentimeetri suurusjärku. Meil kasutatavad mikrotorud on aga läbimõõduga mikromeetrites (torude läbimõõt $d < 100 \mu\text{m}$). Toimiva katseseadme valmistamiseks tuleb esmalt aga katta mikrotoru nii seest, kui ka väljast elektrootideks (anood ja katood) sobivate materjalidega.

Antud töö eesmärgiks on mikrotoru sisemuse katmine katoodiks sobiva materjalikihiga selliselt, et toru väliskiht jääks puhas. Leida toru katmiseks sobiv meetod ja teha kindlaks selle kihi olulised omadused.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Kütuseelement

Kütuselement on elektrokeemiline energiamuundamise seade. Kütuseelemendis toimub keemilise energia muundamine elektrienergiaks kütuse reageerimisel (oksüdeerumisel) hapniku või muu oksüdeerijaga [1, 18, 19, 20]. Kütusena leiab kasutust tavaliselt vesinik, aga võidakse kasutada ka süsivesinikühendeid (alkaanid, alkoholid jne.). Reaktsiooni kõrvalproduktideks on soojus ja vesi (süsivesinike puhul ka CO_2). Kütuselement koosneb paarsetest elektrodidest (katood ja anood), mille vahel on elektrolüüt või ionvahetusmembraan. Elektrolüüt võib olla vedel (alused, happed, sulas olekus karbonaat) või tahke (metalli oksiidid). Elektrodid (negatiivne anood ja positiivne katood) absorbeerivad ja aktiveerivad (muudavad ionideks) nii kütuse kui ka oksüdeerija (õhuhapnik). Kahte elektroodi eraldav elektrolüüt laseb endast läbi ainult ühte kahest, sõltuvalt kütuseelemendi tüübist, kas vesiniku või hapniku iooni. Reaktsiooniks vajalik elektronide vahetus vesiniku ja hapniku vahel ei toimu mitte läbi elektrolüüdi, vaid välist elektriringi pidi. Anoodi ja katoodi vahel tekib potentsiaalide vahe, tekib alalisvool. Kütuse sellisel oksüdatsioonil ehk külmpõlemisel on keemilise energia elektriks muundamise kasutegur üsna kõrge (40–90 %).



Joonis 1. Kütuseelemendi töö põhimõtte skemaatiline joonis. [1]

Vastavalt tööprintsibile ja elektrolüüdi keemilisele koostisele on tänapäeva kütuseelemendid jaotatavad viieks põhitüübiks: polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement (*ingl. k. polymer electrolyte membrane* või *proton exchange membrane* e. PEMFC), fosforhappe kütuseelement (*Phosphoric Acid fuel cell* e. PAFC),

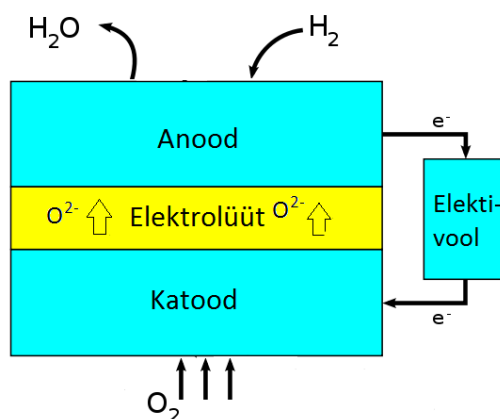
leeliselektrolüüdiga kütuselement (alkaline fuel cell AFC), sulatatud karbonaatkütuseelement (*Molten Carbonate fuel cells* e. MCFC) ja tahkeoksiidne kütuseelement (*solid oxide fuel cell* e. SOFC). Lisaks leidub veel erinevaid modifikatsioone.

Kütuselemente jagatakse ka vastavalt töötemperatuurile madalatemperatuurseteks (kuni 100 °C, PEMFC, AFC), keskmistemperatuurseteks (kuni 500 °C, PAFC) ja kõrgetemperatuurseteks (600-1200 °C, MCFC, SOFC). Kütuseelemendi töötemperatuuri määrab reeglina elektrolüüdi ioonjuhtivuse temperatuurisõltuvus. Madalatemperatuursete kütuseelementide vajavad oma tööks katalüsaatorite (plaatina, nikkel) olemasolu elektrootodides, seevastu kõrgel temperatuuril töötavatel kütuseelementidel võib see puududa.

2.1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement

Tahkeoksiidse kütuseelemendi puhul on elektrolüüdiks kõva keraamiline metalloksiid. SOFC töötemperatuur on üldjuhul 800-1000 °C. Seetõttu liigitatakse neid, kui kõrgetemperatuurseteks kütuseelementideks.

Elektrolüüdina kasutatakse tavaliselt ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi (*yttria-stabilized zirconia* e. YSZ) või tseerium gadoliiniumi oksidi (*cerium gadolinium oxide* e. CGO) [20]. Kütusena kasutatakse tavaliselt vesinikku, aga saab kasutada ka erinevaid süsivesinikke (metaanist kuni bensiinini). Süsivesinike puhul tuleb esmalt vesiniku aatomid molekulist eraldada, molekulid lõhustada, mingi eraldiseisva reaktsiooni käigus. Seejärel kasutatakse seda vabanenud vesinikku juba kui vesinikkütust. Kergemate süsivesinike puhul toimub molekulide lõhustumine koheselt katoodil kõrge kuumuse mõjul.

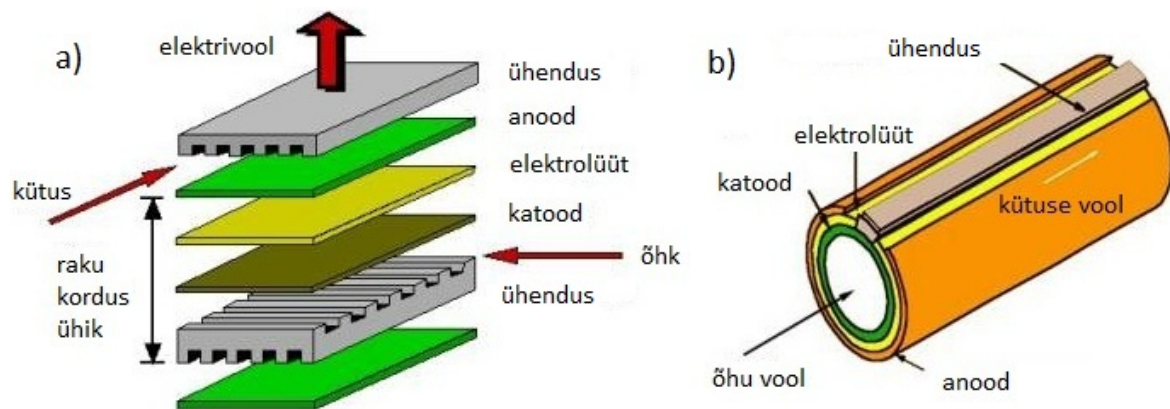


Joonis 2. Tahkeoksiidse kütuseelemendi skemaatiline joonis.

SOFC energiatootlikkuse efektiivsuseks on hinnatud üle 70%, mis sisaldab nii elektrienergiat kui ka eralduvat soojust, võimaldades samas süsinikdioksiidi emissiooni vähenemist 50% võrra.

Kuna kõik koostisdetailid on tahked materjalid, siis on võimalik valmistada lisaks tavapärasele tasapinnalise või planaarsele kujule ka torukujulisi vorme [19]. Torujatel geometriatel on planaarse ees mõned eelised. Näiteks on materjalis tekkivad mehaanilised pinged rakkude töötemperatuurile viimisel (*ingl. k. start-up time*) oluliselt väiksemad. Kui suurte massiivsete rakkude kuumutamine töötemperatuurini võib võtta tunde, siis väikeseid mikrotorusid on võimalik kütta töötemperatuurile vähem kui sekundiga. Samuti on torukujulise elemendi puhul lihtsam eraldada teineteisest gaase, jättes ühe neist toru sisse ja teise torust välja.

Tahkeoksiidne kütuseelement on kõrge kasuteguriga, stabiilne, paindlik kütuse suhtes ja teoorias odavam, kui näiteks PEMFC. Tahkeoksiidse kütuseelementide puuduseks on aga nende kõrge töötemperatuur. Konstruksiooni- ja sidematerjalidena tuleb kasutada spetsiifilisi keraamilisi materjale. Paljudele termilistele tsüklitele vastupidavate keraamiliste materjalide väljatöötamine on keeruline ja kulukas. Samuti on probleemiks pikad käivitusajad, mille tõttu on raskendatud nende kasutamine mobiilsetes rakendustes. Samas kõrge temperatuur on aga ka kasuks – ei pea kasutama kalleid katalüsaatoreid (plaatina) [20, 21, 22, 23].



Joonis 3. a) Tasapinnalise konstruktsiooniga SOFC ja b) toru kujuline SOFC [20]

Üldine uurimussuund tänapäeval on võetud alandamaks elemendi töötemperatuuri 1000 °C-lt umbes 500-800 °C–ni, mis võimaldaks kasutusele võtta odavamaid kontaktmaterjale. Eesmärki üritatakse saavutada uute elektrolüüdi ja elektroodide materjalide kasutusele

võtmisega ning õhemate kihtide valmistamisega [22, 23]. Samuti paremini kontrollitavate ja paremat materjali mikrostruktuuri saavutavate sadestamisprotseduuride välja töötamisega ja kasutusele võtmisega. Õhukesel kihil on ka väiksem takistus ja võimalik saavutada suurem võimsustihedus.

2.1.1.2 Katood

Tahkeoksiidses kütuseelemendis kasutatakse katoodina poorset kihti, millel toimub õhuhapniku redutseerumine hapnikioonideks. Katoodimaterjal peab olema vähemalt elektrijuht, aga soovitatav on ka ioonjuhtivuse olemasolu [22, 23]. Peamiselt kasutatakse perovskiit tüüpi materjale ABO_3 , kus A on haruldane muldmetall ja B on üleminekumetall. $Y_2O_3:ZrO_2$ elektroodi puhul kasutatakse katoodina strontsiumiga dopeeritud $LaMnO_3$ (LSM). Tal on YSZ-ga sarnane soojuspaisuvus ning ta ei reageeri kõrgel temperatuuril (kuni 1000 °C) elektrolüüdiga.

2.1.1.3 Elektrolüüt

Elektrolüüdina kasutatakse tihedat keraamilist materjali, mis peab olema töötemperatuuril ioonjuhtiv. Läbi tema toimub hapniku ionide difusioon. Elektronjuhtivus peab elektrolüüdimaterjalil kas puuduma või olema võimalikult madal, et vältida lekkevoolusid. Tihedus on vajalik tagamaks gaasitihedus. Samas peab kiht olema jällegi võimalikult õhuke, et vähendada elektrilist takistust. Materjal peab olema ka keemiliselt püsiv laias temperatuurivahemikus [22, 23].

Levinud elektrolüüdimaterjalid on ütriumoksiidiga stabiliseeritud ZrO_2 (lühendatult YSZ), skandiumoksiidiga stabiliseeritud ZrO_2 (SDZ) ja gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiid (CGO). Lisandid (või dopandid) stabiliseerivad põhiaine mingisse kristallfaasi ning ühtlasi tekitavad oksiidis hapnikku vakantse, tagades sellega ioonjuhtivuse. YSZ töötemperatuur on ligikaudu 900 °C, mis on mõneti problemaatiline. Tänapäeval on keskendunud uuringud peamiselt madalatemperatuursetele SOFC-dele, millede puhul kasutatakse elektrolüüdina gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidi ($Gd_2O_3:CeO_2$). Tseeriumoksiid on ioonjuhtiv juba temperatuuridel allpool 700 °C. Lisaks uuritakse madalatemperatuursete SOFC puhul elektrolüütidena veel ka skandiumoksiidiga dopeeritud tsirkooniumoksiidi ($Sc_2O_3:ZrO_2$, SDZ), samaariumoksiidiga dopeeritud tseeriumoksiidi ($Sm_2O_3:CeO_2$), strontsiumi ja magneesiumiga dopeeritud $LaGaO_3$ ($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x}$) [28].

2.1.1.4 Anood

Tahkeoksiidse kütuseelemendi puhul toimub anoodis elektrolüüdist läbi difundeeruvate hapniku ionide oksüdeerumine vesinikuga. Reaktsioonil eraldub soojus ja elektrodide vahele tekib elektriline potentsiaal. Süsivesinikkütuste puhul töötab anood ka katalüsaatorina eraldades süsivesiniku molekulist vesinikke.

Anoodiks on poorne, elektritjuhtiv, redutseerivas keskkonnas toimiv materjali kiht, mis laseb kütusel elektrolüüdi poole liikuda. Metallid, eriti nikkel, on olnud peamised kandidaatmaterjalid. Puhtakujulise nikli kasutamisel on aga mõningaid probleeme – tema termiline paisumiskoeffitsient on liiga suur võrreldes YSZ-ga ning kõrgel temperatuuril nikkel paakub sulgedes poore. Seetõttu kasutatakse anoodina nikli ja elektrolüüdina kasutatava oksiidi segu – näiteks Ni ja YSZ või Ni ja CGO kermetit (*inglise k. cermet*, metalli ja keraamilise materjali segu). $Y_2O_3:ZrO_2$ elektrolüüdi puhul aitab YSZ piirata nikli terakeste suurust, vältida pooride kinni paakumist ning parandab anoodi kleepuvust elektrolüüdi külge. Süsivesinikkütuste puhul Ni-YSZ toimib aga katalüsaatorina grafiidi-laadse süsiniku tekkimiseks, mis on kahjulik kütuseelemendi elueale. CGO põhise kütuseelemendi puhul on kasutatud vase ja tseeriumoksiidi segu vältimaks seda probleemi [20, 22].

Anoodi kiht on tihti kõige paksem kiht kütuselemendis, sest teda saab valmistada nn. *slurry*-tüüpi protsesside tulemina. Seetõttu kannab see kiht kütuselemendis sageli ka tugikonstruktsiooni rolli (*inglise k. anode supported fuel cell*).

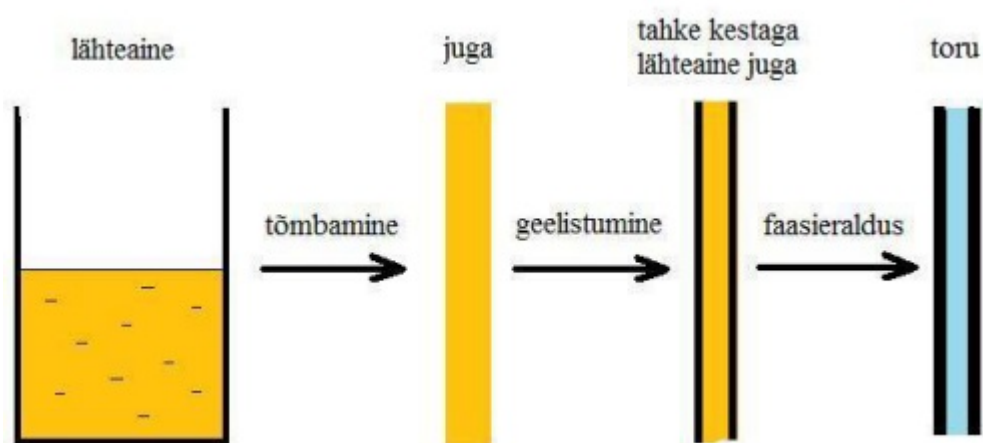
2.2 ZrO_2 ja sellest valmistatud mikrotorud

Tänu oma mitmekülgetele omadustele on ZrO_2 rakenduste amplituuda valdkonniti väga lai. Ta on kõva, mehaaniliselt kulumiskindel ja talub hästi kõrgeid temperatuure. Seetõttu kasutatakse tsirkooniumoksiidi erinevates mehaanilistes tihendites, kulumiskindlates katetes, hõõrdumist vähendavates laagrites ja kõrget temperatuuri taluma pidavates seadmetes. Lisaks on nanohomogeenne tsirkooniumoksiid heade optiliste omadustega omades suurt murdumisnäitajat (2,15-2,18) ja on optiliselt läbipaistev laias lainepikkuste vahemikus (300nm – 8µm). Laia keelutsooni ja suure dielektrilise läbitavuse tõttu on ZrO_2 leidnud kasutust isolaatormaterjalina elektroonikatehnoloogiates. Lisand aatomitega dopeerides on võimalik muuta ZrO_2 ioonjuhtivaks materjaliks. Sellisel juhul saab teda kasutada hapnikusensorites, pH-meetrites ja nagu eespool kirjeldatud –

kütuseelementides elektrolüüdimaterjalina [9, 14, 15]. Meditsiinis kasutatakse tsirkooniumoksiidi oma bioühilduvate omaduste tõttu implantaatide, nagu näiteks hambakroonid ja liigesedetailid, valmistamiseks[9, 15],.

Antud töös kasutatud mikrotorud on valmistanud TÜ FI doktorant Marko Part ning lähemalt saab nende sünteesi ja omaduste kohta lugeda tema bakalaureuse- [16] ja magistritöödest [17].

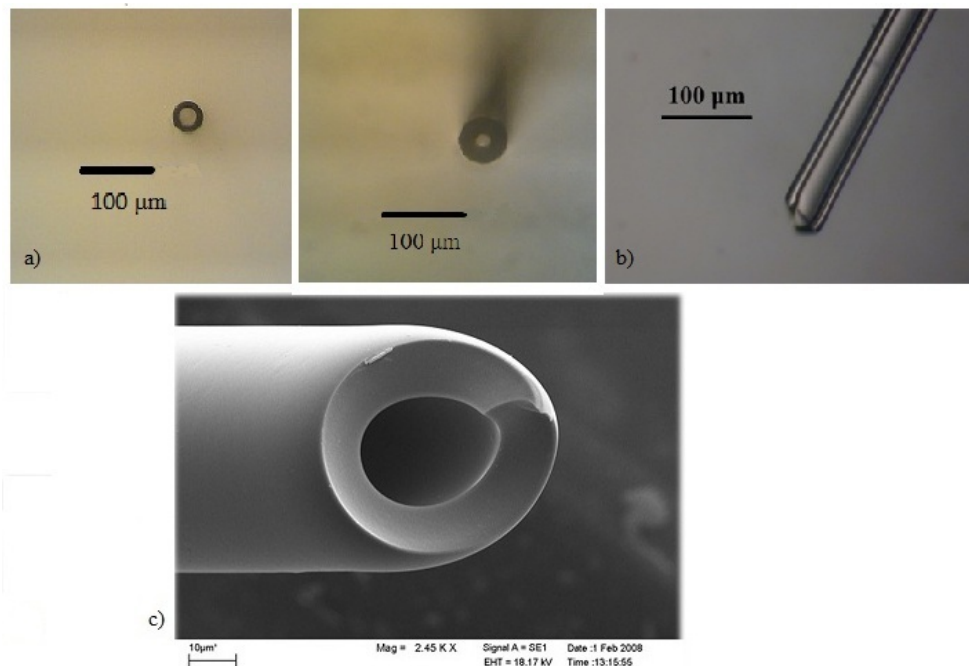
Mikrotorude valmistamine kujutab endast viskoosset geeljast lahusest klaaspulga abil fiibrите tõmbamist. Tõmmatud fiibri välispind tahkestub koheselt – tekib kest. Sisemus jääb samas vedelaks. Selle vedela siseosa viskoossus väheneb, sest oksiidne materjal kasutatakse ära toru seinte ülesehitamiseks. Toru sisemusse jääb ainult alkohol või alkoholi ja väga vähesel kogusel oksiidi segu. Õõnsus tekib kui pool sisemuse oksiidi sisaldusest on kasutatud seinade moodustamiseks. Tekivad mullid, sest vabanenud alkohol difundeerub läbi tekkinud mikrotorude seinte välja.



Joonis 4. Torude valmimisprotsess [17]

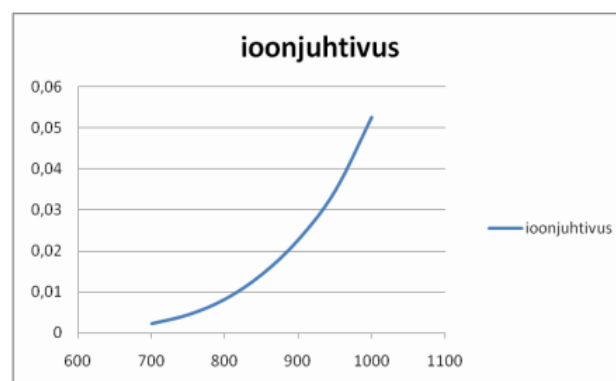
Sünteesi lähteainetena kasutatakse tsirkoonium-oxo-butoksiidi, mis saadakse tsirkooniumbutoksiidi reageerimisel veega. Tõmmatud torudel lastakse nädal aega õhu käes toatemperatuuril hüdrolüüsida. Seejärel viiakse läbi termiline järeltöötlus – torud kuumutatakse 800-1100 °C-ni. Seejuures temperatuurini kuni 400 °C toimub kuumutamine väga aeglaselt (orgaaniliste ühendite väljapõletamine), et vältida torude pragunemist. Kuumutamise tulemuseks on orgaanikast vabanenud, tihenenud ja kristalliseerunud mikrotorud, mis seejuures kaotanud ~30% oma mahust. Saadud mikrotorude välisläbimõõdud varieeruvad suurusjärgus 30-130 µm (tavaliselt ~50 µm) ning

seintepaksused suurusjärgus 1,5-30 μm . Suures ulatuses varieeruvad ka mikrotorude pikkused jäädes vahemikku 1 mm – 50 mm (tavaliselt ~ 10 mm).



Joonis 5. Kasutatavad mikrotorud. **a)** erinevate sisediameetritega torude avad optilise mikroskoobiga vaadatuna, **b)** toru külgsaade ja **c)** skaneeriva elektronmikroskoobi pilt torus avast

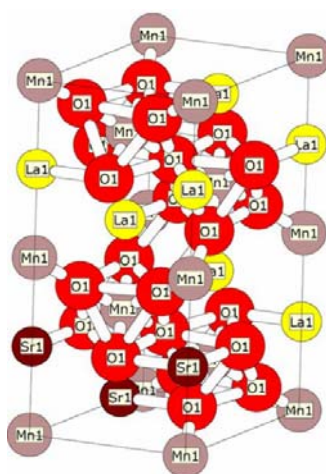
Marko Pardi magistritööst on teada ka, et kasutatavad mikrotorud on ioonjuhtivad, mis on antud töö jaoks ülioluline. Joonisel 6 on näha torude ioonjuhtivuse sõltuvust temperatuurist.



Joonis 6. Mikrotorude ioonjuhtivuse sõltuvus temperatuurist. [17]

2.3 LaSrMnO₃

Lantaanmanganiit või lantaanmangaanoksiid (LaMnO₃) ja strontsiumiga dopeeritud lantaanmanganiit (La_{1-x}Sr_xMnO₃) kuuluvad ABO₃ perovskiidide perekonda. Lantaanmanganiidi elektrijuhtivus ja katalüütilised omadused kasvavad, kui La asendatakse osaliselt strontsiumiga. Samuti kasvab perovskiidide stabiilsus [29, 30]. Strontsiumi lisamine tekitab ka elektron auke, hapniku vakantse ja mitmevalentseid mangaani ioone (Mn³⁺ ja Mn⁴⁺). Sõltuvalt Sr lisandi mahust, esineb LSM-il 3 erinevat kristallstruktuuri: romboedriline 0 ≤ x ≤ 0,5; tetragonaalne x = 0,5; ja kuubiline x = 0,7 [30]. La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ kristallvõre on toodud joonisel 7.



Joonis 7. La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ kristallvõre [30].

LSM on kõige levinum katoodimaterjal YSZ elektrolüüdiga tahkeoksiidse kütuseelemendis, sest ta omab YSZ-ga sarnast soojuspaisumist, on katalüsaatoriks hapniku molekulide redutseerimisel ning ta on keemiliselt ühilduv YSZ allpool 1000 °C [27]. Kõrgematel temperatuuridel on täheldatud La₂Zr₂O₇ teke, mis omab suurt elektrilist takistust ja on seetõttu väga ebasoovitav. LSM on hea elektrijuht ning ta on ka piesoelektriliste ja fotojuhtivate omadustega ning omab kolossaalset megnettakistust (*colossal magnetoresistance*) [24, 29]. Samas on LSM kehv ioonjuht. Katoodimaterjalina SOFC-s töötab ta temperatuuridel üle 800 °C [22, 23].

2.3.1 LaSrMnO₃ süntees

Kirjandusest leitud informatsiooni põhjal on võimalik LSM sünteesida tsitraat-geel (*citrate-gel*) [31], sool-geel [24, 43], lahusest sadestus (*co-precipitation*) [32], põletamis- (*combustion*) [33] ja süütamis- (*auto-ignition*) ning tahkefaasi reaktsioonide (*solid-state*

reactions) [34] meetoditega. Üldjuhul kasutatakse neid meetodeid aga pulbrilise LSM valmistamiseks magnetakistuse uuringutes. Meie töös on vajalik valmistada pigem LSM-i õhukesti kilesid. Kilede sadestamiseks on kasutatud lasersadestus meetodeid (pulseeritud laser ablatsioon [35]), pihustus meetodeid (elektrostaatiline pihustus sadestamine [36], leek pihustus sadestamine [37], gaasirõhu abil pihustamine (*pressurized gas spray deposition*) [38]), keemilist aurufaasist sadestust [39, 40] ja mõningaid vedelikust sadestamismeetodeid (sool-geel kiled, polümeer kiled) [46,48].

Pulbri sünteesimine on oma üldiselt läbiviimiselt küllaltki lihtsaid protseduure kasutav tegevus. Valmistatud sade või geel lõõmutatakse või põletatakse kõrgel temperatuuril pulbriks. Kõige keerulisemaks sammuks ongi lähteainete süntees. Enamike meetoditega on võimalik saada üsna kindla tera suuruse vahemikega pulbreid (sadade nanomeetrite kuni mikromeetri suurusjärgus).

Kilede süntees on mõneti keerulisem, sest SOFC-s on vajalik poorne, puhas ja suure eripinnaga materjalikiht. Häid tulemusi on saadud pihustussadestustega [36, 37, 38]. Samas on kirjeldatud korralikke tulemusi ka sool-geel ja teiste vedelikust sadestamise meetoditega. Töodes [46, 48] on kirjeldatud ühtlaseid, homogeenseid ja pragudeta $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ kilesid, mis saadud YSZ plaatide lahusesse sukeldamise abil. Töös [41] on kasutatud vurrkatmist räni ja YSZ alustele metallorgaanilise vedelikust sadestamise (*metalorganic chemical liquid deposition*) meetodil. Töös [42] kaeti SrTiO_3 pindu vurrkatmise teel samuti metallorgaanilise keemilise sadestamisega. Vurrkatmise meetoditega on kihtide poorsus olnud mõnevõrra halvem, kui eelpool mainitud sool-geel meetodites. Ära märkimist väärib, ka asja olu, et viimasid meetodeid kasutati kolossaalse magnetakistuse uurimiseks, mitte SOFC-s rakendamiseks.

3. Eksperimentaalne osa

Eksperimentaalse osa eesmärgiks seadsime olemasolevate ZrO_2 mikrotorude sisemuse katmise $LaSrMnO_3$ katoodmaterjaliga. Kirjanduse põhjal selgus, et LSM kilesid on võimalik valmistada erinevate pihustus-, gaasifaasist sadestamise ja sool-geel katmistehnikatega. Kuna gaasifaasist sadestamise ja pihustus meetodid oleksid esmaste uuringute läbiviimiseks natuke liiga keerulised (kui puudub oskusteave ja taristu), siis seetõttu sai valitud nn. määrg-keemia. Üheks suurt rolli mängivaks faktoriks oli ka torude väike läbimõõt, millesse on vedelikke oluliselt lihtsam juhtida .

Töö eesmärkideks seadsime:

- 1) Valmistada sobivad lahused, mida on võimalik toru sisse viia.
- 2) Teha kindlaks sobivam meetod valmistatud vedelike mikrotorusse viimiseks.
- 3) Katta mikrotoru sisepind valmistatud materjaliga.

3.1 ZrO_2 mikrotorud

Mikrotorusid töö autor ise ei valmistanud. Mikrotorud saadi juba valmiskujul ja antud töö autori ülesandeks oli saadud kogusest sobivad sadestusalused välja valida. Tähtsaim faktor torude valimisel oli nende defektivabadus ja toru sisemise õõnsuse avatus kogu toru ulatuses. Samuti jälgiti toru mõõtmeid. Lihtsuse mõttes püüti valida võimalikult suure diameetriga torusid.

3.2 $LaSrMnO_3$ valmistamine

Antud töö erineb mõneti tavapärasest torukujulise SOFC valmistamisest, sest meil on olemas juba valmiskujul elektrolüüt. Tavapäraselt alustatakse anoodi või katoodi sadestamisega torukujulisele alusele (substraadile) või šabloonile ja seejärel kantakse elektrolüüdi kiht sadestatud elektroodi pinnale elektrikeemilise aurufaasist sadestamisega (*electrochemical vapor deposition*), pihustuskatmisega või sukeldamispindamisega (*dip-coating*). Meil oli substraadiks YSZ mikrotoru ja kirjandusest leitud meetoditest pidasime sobivaimaks töösid, milles valmistati sool-geel tehnika abil polümeersed geelid. Esimeses meetodis valmistati lahus sidrunhappe ja vee baasil [44] ning teises meetodis heksametüleentetraamiini ja äädikhappe baasil [43, 45, 46, 47, 48].

3.2.1 LaSrMnO₃ valmistamine sool-geel meetodil: vee ja sidrunhappe meetod

Kasutatud vahendid:

- Magnetsegaja
- Rootoraurusti Büchi Rotavapour R210 koos membraanvaakumpumbaga Büchi V700

Meetodit kirjeldatakse töös [44]. Tegemist on iseenesest pulbrilise LSM valmistamise meetodiga. Samas valmistati töös korralik viskoosne geel, millega oli võimalik ka pindasid katta. Metallide nitraadid (La(NO₃)₃*6H₂O, Sr(NO₃)₂ ja Mn(NO₃)₂*6H₂O) lahustati vees nii, et mangaani molaarne kontsentratsioon oli 0,25 mol/L ($C_{Mn}=C_{La+Sr}$). Eesmärgiks oli saada LSM koostisega La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, seetõttu kaaluti La ja Sr soolasisid vastavas vahekorras. Eraldi valmistati teine lahus 1,25 ml etüleenglükooli ja 5g sidrunhappe (mis on polümerisatsiooni ja kompleksimoodustajad) lahustamisel 30 ml vees. 10 ml metallisoolade lahust lisati sellele 30 ml-le lahusele. Saadud lahused segati ja kuumutati kasutades magnetsegajat, et toimuks polümerisatsioon ning tekiks homogeenne sool. Vaakum rotatsioonaurusti abil eemaldati suurem osa lahustist, kuni mõneti viskoossema sooli tekkimiseni. Saadud sooli kasutati edasisel pindade katmisel ja termilisel töötlemisel.

3.2.2 LaSrMnO₃ valmistamine sool-geel meetodil: äädikhappe ja heksmetüleentetraamiin (HMTA) meetod

Käesoleva meetodiga valmistati töödes [43, 45, 46, 47, 48] aga juba õhuke si materjali kilesid. Nagu eelneva meetodi puhul metallide nitraadid (La(NO₃)₃*6H₂O, Mn(NO₃)₂*6H₂O ja Sr(NO₃)₂) lahustati äädikhappes nii, et mangaani molaarne kontsentratsioon oli 0,25 mol/L ($C_{Mn}=C_{La+Sr}$) ning eesmärgiks oli samuti valmistada La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃. Teise lahusega valmistati heksmetüleentetraamiini (polümerisaator), atsetüülatsiooni (kompleksimoodustaja/ kelaaditekitaja) ja äädikhappe (lahusti) lahus. HMTA ja atsetüülatsiooni võeti võrdses molaarses koguses. Kaks lahust segati kokku ja kuumutati 80-90 °C juures, et toimuks polümerisatsioon ja polükondensatsioon – tekiks pruunikas oranž väheviskoosne sool. Samuti nagu eelmise meetodi puhulgi kasutati saadud sooli toru sisepinna katmiseks.

3.3 Valmistatud sooli viimine mikrotorusse

3.3.1 Toru lahusesse sissekastmine

Valmistatud soolide torusse viimise esmased katsed viidi läbi lihtsa toru otsa lahusesse sissekastmise meetodiga. Mikrotoru joodeti põletiga selleks klaaspipetist valmistatud kapillaari otsa või liimiti süstlanõela külge. Kapillaarjõudude toimel tõmbus vedelik torusse sisse, kui toru lahusega kontakti viidi. Sellisel viisil sai ainult vähem viskoosset (vedelamat) lahust torusse viia.

3.3.2 Viskoossema sooli viimine mikrotorusse

Kasutatud vahendid:

- Argooni balloon
- Membraanvaakumpump Büchi V700

Viskoossemate soolide puhul viidi läbi katsed soolide viimiseks torusse gaasi (argooni) rõhuga pressides või siis membraanvaakumpumpaga Büchi V700 alarõhku tekitades. Katsete läbiviimiseks joodeti mikrotorud klaaspipeti külge ja tehti kindlaks vette kastetud torust õhku läbi puhkudes, et toru õõnsus on täielikult defektide vaba ja et jootmisel ei suletud toru ühte otsa kinni.

Torusse sisse surumisel täideti mikrotoruga klaaspipett paari tilga sooliga ja misjärel ühendati argooni ballooni külge. Gaasiballoon avati ja gaasi voolu survele lükati sool torusse, misjärel suleti gaasivool balloonist. Toru uuriti esmalt optilise mikroskoobiga, et veenduda sooli torusse minemises ning lõigati mikrotoru pipeti küljest lahti ja valmistati ette termiliseks töötluks.

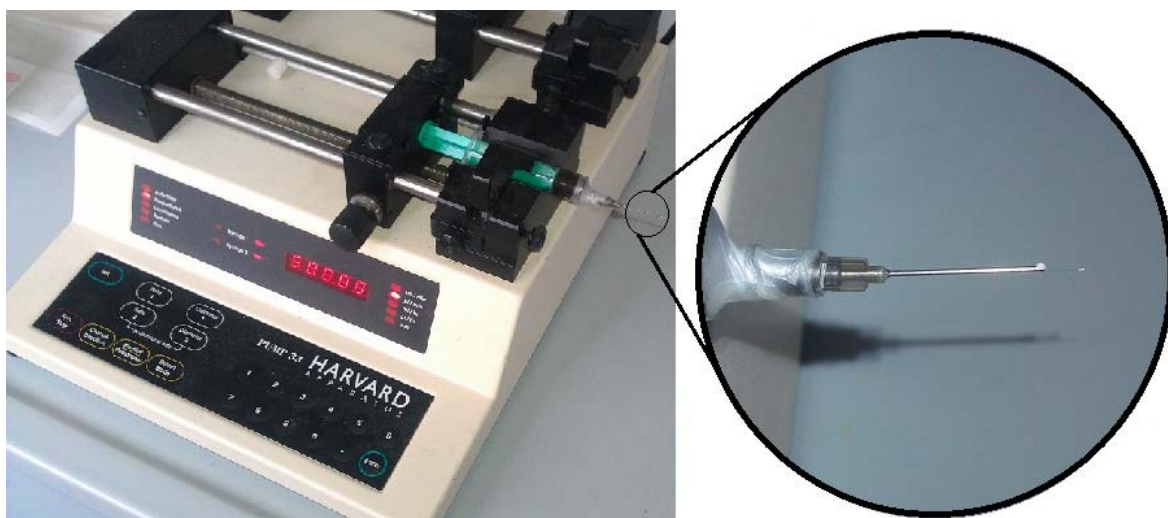
Vaakumpumbaga sooli torusse sisse imemise katsel joodeti samuti mikrotoru klaaspipeti külge ja kontrolliti esmalt toru õhuläbilaskvusega defektivabadust. Pipett ühendati vaakumpumba külge ja pump lülitati sisse. Mikrotoru ots kasteti sooli sisse ja tõmmati vedelik torusse. Vaakumpump lülitati välja ja seejärel tõsteti mikrotoru ots soolist eemale. Toru uuriti samuti esmalt optilise mikroskoobiga ja seejärel lõigati pipeti küljest lahti ning valmistati ette kuumutamiseks.

3.3.3 Sooli viimine mikrotorusse süstlapumba abil

Kasutatud vahendid:

- Süstlapump Harvard Apparatus Pump 33

Mikrotoru liimiti süstlanõela külge nii, et üks toru ots jäi süstla nõela sisse. Kontrolliti vee sees, et õhul oleks võimalik mikrotorust läbi liikuda. Süstla sisse tõmmati uuritav sool ja asetati süstlapumba külge. Vedeliku pressimine pumbaga viidi läbi kiirusel 50 $\mu\text{l}/\text{min}$. Jälgiti lahuse mikrotorusse jõudmist. Esimeste katsete korral jäeti pump lahuse torru jõudmisel seisma ning toru võeti süstlanõela küljest ära ja valmistati ette edaspidiseks töötluks. Hilisematel katsetel kuumutati mikrotoru ettevaatlikult leeklambiga koheselt, kui lahus oli jõudnud mikrotorusse. Selle tulemusena tekkis toru siseseinale tahke materjali kiht. Torud eemaldati süstlanõela küljest ja valmistati ette edasise termotöötluks.



Joonis 8. Süstlapump ja süstlanõela külge liimitud mikrotoru

3.4 Mikrotorude termotöötlu

Kasutatud vahendid

- Ahi Nabertherm L5/11/S27. Max temp. 1100 °C
- Leeklamp Microtorch

Kirjanduse põhjal oli teada, et geeli kuumutamisel üle 500 °C toimuvad lagunemisreaktsioonid ja tekib kristalliline LaSrMnO_3 . Kõikide seest kaetud mikrotorude kuumutamisel kasutati sama seadistatava temperatuuriprogrammiga kõrgtemperatuurset

ahju Nabertherm. Kuumutamine toimus kindla eelseadistatud programmi järgi ja maksimaalne temperatuur milleni kuumutati oli 800 °C. Täpsem programm nägi välja nii: kuni 300 °C-ni kuumutati 50 °C tunnis, vahemikus 300-400 °C, kus toimub orgaaniliste ühendite põlemine, kuumutati 10 °C tunnis ning vahemikus 400-800 °C kuumutati taas 50 °C tunnis.

Süstlapressiga tehtud katsetel kuumutati toru esmalt ettevaatlikult leeklambiga juba pressimise käigus. Seejärel võeti toru ära ja kuumutati ahjus nagu teisi torusid.

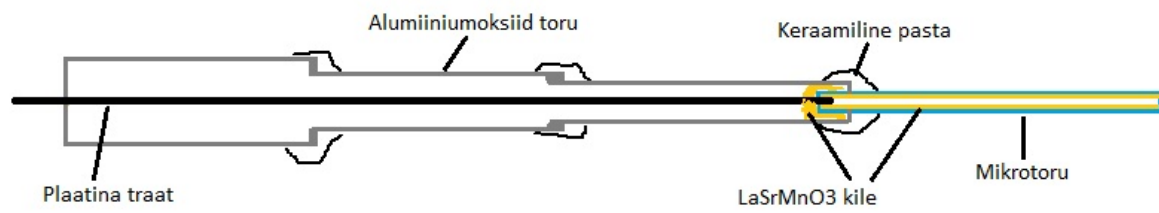
3.5 Mikrotorude vaatlemine mikroskoobiga.

Kõiki mikrotorusid vaadeldi ja hinnati erinevate operatsioonide käigus esmalt optilise mikroskoobiga. Torude valimisel oli mikroskoobiga vaatlemisel võimalik kindlaks teha torude kvaliteet ja nende sobivus edaspidisteks katseteks. Sooli mikrotorudesse viimisel sai jälgida toru täituvust geeliga. Pärast torude temperatuuritöötlust vaadeldi toru sisemuse kaetuvust sadestatud materjaliga.

Kui optilise mikroskoobiga oli näha head pinna kaetuvust, siis vaadati objekte ka skaneeriva elektronmikroskoobiga. Selleks lõigati torud kolmeks või rohkemaks osaks, et oleks näha pinda erinevatest piirkondadest toru sees, ja liimiti süsinikteibiga elektronmikroskoobi objektihoidjale.

3.6. Kaetud mikrotorude ettevalmistamine elektrijuhtivuse uuringuteks

Valmistamiseks kilesid elektriliste mõõtmiste läbiviimiseks sobilikul kujul, ühendati YSZ mikrotoru Al_2O_3 -st valmistatud keraamilise toru külge kõrgel kuumusel (800-1000) klaasistuva pasta abil. Mikrotorusse tõmmati lahust, nii et osa lahusest tuli läbi mikrotoru alumiiniumoksiid torusse ja tekitas ühenduskohta mahukama moodustise. Mikrotoru ja Al_2O_3 toru otsa kuumutati põletileegis. Läbi Al_2O_3 toru viidi ühenduskohta plaatina traat. Plaatina traadi ots viidi võimalikult mikrotoru ava lähedale, et mikrotorust väljuv materjal satuks temaga kontakti ja looks seega elektrilise ühenduse. Aine viimiseks mikrotorru ühendati seadise teine ots vaakumpumba otsa. Vaakumi abil kanti aine toru sisemusse. Kui ainet oli lastud u. 2s. jooksul läbi toru voolata kuumutati toru põletileegis. Põletileegis kuumutamist viidi läbi temperatuuril, mil oli hetkeke näha mikrotoru punane hõõgus. Katmist korrati 5-7 korda, mille jooksul oli märgatav toru sisemuse värvumine ühtlaselt tumedaks. Pärast kuumutamisi töödeldi kogu seadet 2h temperatuuril 900 C.

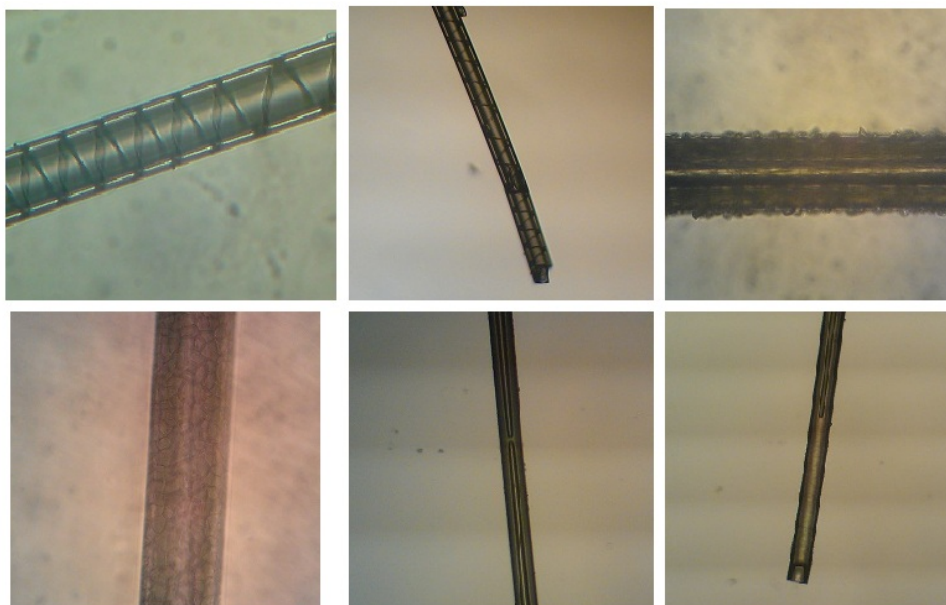


Joonis 9. Elektriliste mõõtmiste läbiviimiseks valmistatud seadise skeem ja foto

4. Tulemuste arutelu

4.1 ZrO₂ mikrotorud

Üks peamisi töös esile kerkinud probleem oli kasutatavate mikrotorude defektsus. Peaaegu pooltel juhtudel esines kasutatavatel torudel mingit sorti defekt. Seetõttu limiteeris katsete läbiviimist sageli puudus sobivatest mikrotorudest. Näiteid erinevatest defektidest toodud joonisel 10. Defektid tekivad oletatavasti juba torude valmistamisel ebaühtlase kuivamise tõttu. Defektide tõttu ei ületa ka mikrotorude pikkused tavaliselt 5 cm. Pikemad torud katkevad kuumutamisel lühemateks.

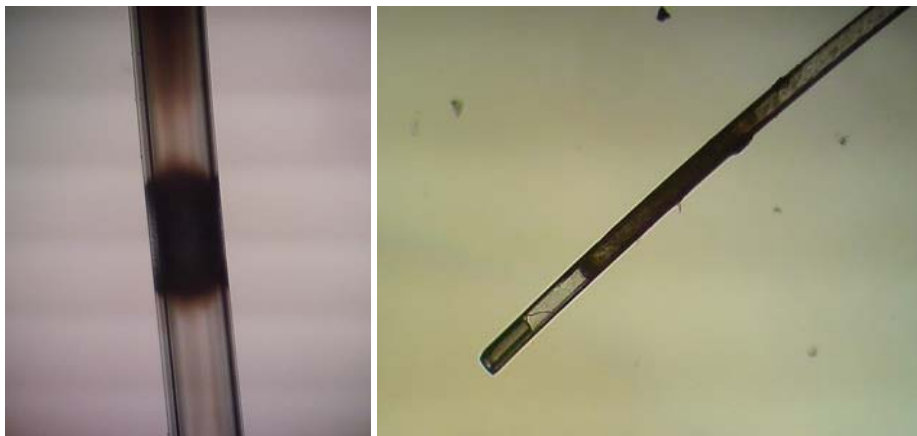


Joonis 10. Näiteid erinevatest mikrotorude defektidest.

4.2 LaSrMnO₃ sool-geel lahused ja toru sisepinna katmine

Läbi viidud katsetest selgus, et paremini sobis toru sisepinna katmiseks HMTA ja äädikhappe baasil valmistatud lahus. Vee ja sidrunhappe lahus, mis kirjanduse põhjal oligi pigem pulbrite valmistamiseks, ei täitnud toru sisemust sissekastmismeetodil täielikult. Tulemuste saavutamiseks tuli kasutada sooli torusse viimiseks tema lükkamist või tõmbamist vaakumi või ülerõhu abil. Kuumutamisel lahusti aurustudes tekkisid mullid ja vedelik hakkas nende tõttu toru sees liikuma ja tulemuseks olid väga ebaühtlaselt kaetud piirkondade tekkimine (joonis 11). Täheledatai ka, et sooli liikumine tekkis juba mõneminutilise toru seismisel toatemperatuuril. Eraldi katsena kuivatati saadud sooli tasapinnalises pinnal. Kuivamise tulemusena tekkis esmalt viskoosne geel ja seejärel tahke

klaasjas materjal, mille kuumutamisel umbes 60 °C juurde hakkas see sulama ning sulanud massist eraldus viimane osa lahustist. Ehk tahke materjal muutus tagasi vedelaks ja torus sees põhjustas see mullide tekkimise, mille tõttu tekkisid ebaühtlus.



Joonis 11. Näiteid ebaühtlaselt kaetud mikrotorudest.

HMTA ja äädikhappe baasil valmistatud sool märgas toru paremini. Näiteks täitus toru lahusesse sissekastmisel kapillaarjõudude mõjul lahusega spontaanselt täies ulatuses. Toru seismisel toatemperatuuril ei täheldatud kohest sooli liikumist. Samas kuumutamisel tekkis ka selle meetodi puhul ebaühtlane pind. Kuid seejuures kaetud pind oli vähem ebaühtlane kui esimese meetodi puhul.

Kuna pinnad kattusid esmakordselt sadestamisel ebaühtlaselt, siis probleemi lahendamiseks proovisime katta pindu mitmekordselt. Selleks tuli juba korra kaetud toru uuesti ühendada kas klaaskapillaari või süstlanõelaga. Kuna mikrotorud olid üldjuhul lühemad kui 1 cm, siis selle tulemusena jäid torud pidevalt veelgi lühemaks, kuni neid ei olnud enam otstarbekas kasutada (alla 4 mm). Lisaks kujunes igasugune torude kusagile ühendamise protsess katsetes kõige suurema riskiga tegevuseks mikrotoru ära lõhkuda. Teiseks probleemiks korduval katmisel oli vana sadestatud kihi üleslahustumine. Selle tulemusena ei saavutatud korduvate katmistega eriliselt paremaid tulemusi. Need probleemid näitasid, et vajalik oli katta pind esimese korraga.

Parima tulemus saavutati kasutades süstlapumbaga pressimist ning mikrotoru kohest ettevaatlikku leeklambiga kuumutamist. Kuumutamise tulemusena tekkis torusse tahke materjal ja pressimise jätkamisel oli niiviisi võimalik katta kogu toru. Kuumutati toru

välimisest otsast sissepoole (süstlanõela poole). Nagu varem öeldud järgnes seejärel täis temperatuuritöötlus.

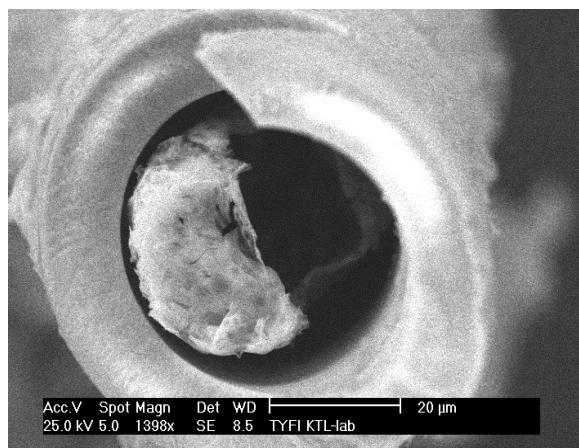
4.3 Sadestatud kiled

Kaetud ja kuumutatud mikrotorusid vaadeldi esmalt optilise mikroskoobiga. Vaatlusel oli näha, et toru sisse olid tekkinud liistakud (Joonis 12) ehk torusse sisse viidud materjal oli pinnalt maha koorunud.

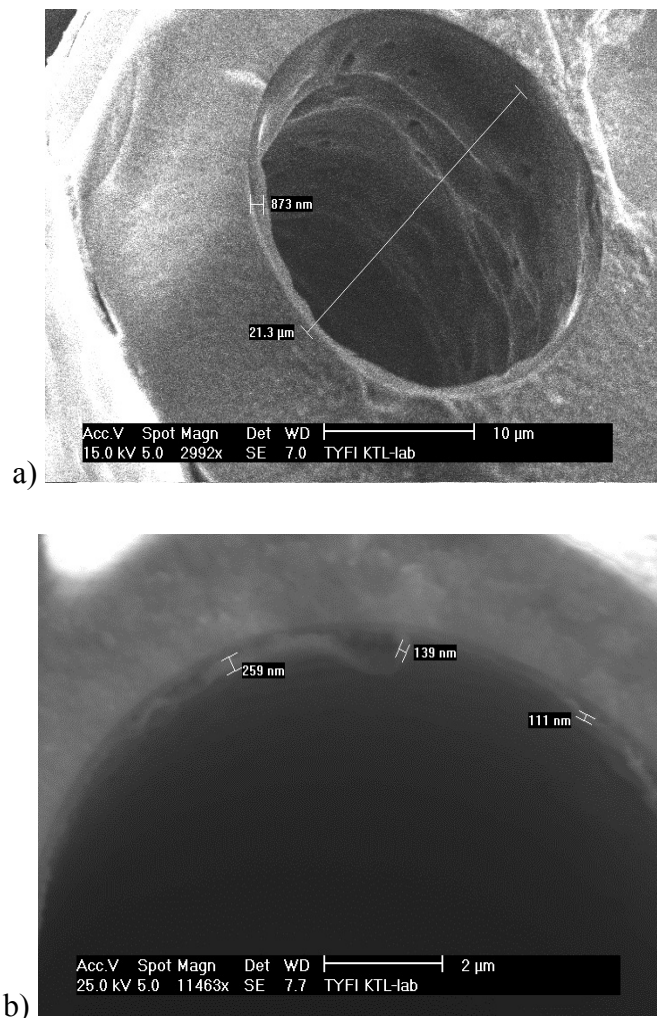


Joonis 12. Temperatuuritöötuse läbinud mikrotoru

Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pildid kinnitasid, et materjal oli lahti koorunult suurte lehtedena torus sees (joonis 13). Samas oli SEM-iga vaatlusel näha, et kohati oli tekkinud meil materjal pinnal ka kilena. Kile paksus varieerus 100 nm – 900 nm (joonis 14).



Joonis 13. SEM pilt lahtikoorunud kihist



Joonis 14. SEM pildid sadestatud kilest. a) ~900 nm paksusega kile b) 100-300 nm paksusega kile.

Skaneeriva elektronmikroskoobiga mikrotoru vaatlemisel viidi läbi ka röntgenmikroanalüüs (EDAX ZAF Quantification - Energia dispersiivne röntgen spektroskoopia). Tegemist oli standardita kvalitatiivse analüüsiga, kus määrati piikide järgi objektis sisalduvad elemendid. Saadud graafik ja elemendiline koostis on toodud lisas 1.

Materjali sadenemine pinnale näitas, et uuritud meetodil on võimalik katta kilega toru sisepinda. Arvame, et kile paksus mängib olulist rolli kile nakkuvuses mikrotoru pinnale, sest oli näha, et paksem kiht koorub lahti. Kirjanduse põhjal on võimalik antud meetodiga saadavate kilede paksust varieerida muutes Sr sisalduse määra x (väiksemate sisalduste puhul õhem ja vähem poorem kile) ning ka temperatuuri töötamise varieerimisega. Meil olid lahused tehtud Sr sisaldusega $x = 0,2$. Sr sisalduse mõju antud töö puhul vajab edasist uurimist. Meie oletustes on suurim põhjus paksema kile tekkes liiga kiire kuumutamine.

Sellegi poolest näitas saadud tulemus, et me suutsime võtta kasutusele nii sobiva sool-geel lahustel baseeruva meetodika toru sisemuse katmiseks kui ka sobiva viisi lahuse toru sisse viimiseks.

5. Kokkuvõte

Antud töö eesmärgiks oli katta $Y_2O_3:ZrO_2$ mikrotorude sisepind $LaSrMnO_3$ kihiga. Pikema eesmärgina oli töö siht seatud uurida mikrotorude võimalikku rakendamist tahkeoksiidse kütuseelemendina. Töö käigus tutvuti suure hulga erinevaid $LaSrMnO_3$ sadestamismeetodeid kirjeldava kirjandusega ning prooviti sobivamaid meetodeid rakendada antud uurimustöös. Välja valiti meetodid, milles kirjeldati kilede sadestamist sool-geel meetodil valmistatud polümeersete lahuste abil. Neid meetodeid oli meie silmis kõige lihtsam rakendada esmastes uuringutes raskesti ligipääsetavate pindade jaoks nagu kasutatud 20-30 μm sisemise õõnsuse läbimõõduga mikrotorud.

Töö käigus tehti kindlaks, et sobivaim meetod mikrotoru sisepinna katmiseks on sool-geel meetod, kus valmistati polümeersed soolid heksametüleentetraamiini, atsetüülatsetooni ja äädikhappe baasil. Valmistatud lahus või sool oli üsna lihtsalt toru sisse viidav, sest ta märgas toru pinda väga hästi. Toru otsa lahusesse kastmisel täitus toru iseeneslikult täies ulatuses.

Lahuse torusse viimiseks leiti sobivaim lahendus süstlapressiga sool torusse surudes ja samas pressimise ajal mikrotoru kuumutades väikese gaasipõletiga. Sellisel teel oli võimalik täita kogu toru tahkestunud materjaliga. Pärast esialgset kuumutamist läbis toru pika termotöötlust. Ilma esialgse kuumutamiseta tekkisid lahusti aeglase aurustumise tõttu soolist väga ebaühtlaselt kaetud pinnad.

Töö käigus õnnestus katta toru seinad $LaSrMnO_3$ -ga. Sedestunud kilede paksus jäi vahemikku 100 kuni 900 nm. Kiled, mis olid juba paksemad kui 1 μm , olid toru seinalt maha koorunud.

6. Järeldused

Käesolevast tööst järeldub:

- Polümeersetel lahustel baseeruva sool-geel meetodi abil on võimalik mikrotoru (sisediameetriga $d < 50 \mu\text{m}$) katta meid huvitanud materjali kihiga.
- Valmistatud kilede paksus mängib olulist rolli kihi nakkuvuses toru siseseinale. Üle mikromeetri paksused kihid kooruvad toru seina küljest lahti.
- Oleme valmistanud metoodika, millega saab laboratoorselt katta mikrotorude sisepindu.

7. Summary

Deposition of LaSrMnO_3 Thin Films inside Metaloxide Microtubes

Keio Riikjäv

The aim of this study was to deposit strontium doped lanthanum manganite thin films on the inner side of YSZ microtubes. Deposition was done by using sol-gel polymeric route. The method was preferred as it enables simple and cost-effective solution-chemistry based technique to easily transport the materials into the tubes. The best results were obtained by using a syringe pump. The solution was pressed inside the tubes. While the pressing occurred, we heated the tubes cautiously with a small gas torch to solidify the liquid sol. Only this manner we managed to coat the tubes entirely. The microtubes were then passed for further heat-treatment.

By using described manner we managed to coat the microtubes partially. The thickness of obtained films remained into range from 100 to 900 nm. When the deposited films were thicker than some hundred microns, the films tended to peel off from the surface of the tube during the heat treatment. This might have been caused by volume lost during the heat-treatment.

8. Kasutatud kirjandus

1. Wikipedia . Fuel Cell. http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell. Viimati uuendatud 07.05.2012
2. Fuel Cell Today. Fuel Cell History. <http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/history> . Viimati vaadatud 10.05.2012
3. Wikipedia. Proton Exchange Membrane Fuel Cell. http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell. Viimati uuendatud 12.05.2012
4. Charles P. Poole Jr., Franc J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. A John Wiley and Sons, Hoboken (2003).
5. Colombo P., Perini K., Bernardo E., Capelletti T., Maccagnan G., *Ceramic Microtubes from Pre ceramic Polymers*, J. Am. Ceram. Soc., 86 [6], 1025-27 (2003).
6. Akiyama M., Shobu K., Xu C.N., Nonaka K., Watanabe T., *Ceramic microtubes self-formed at room temperature that exhibit a large bending stress*, Journal of Applied Physics, 88, 7 (2000).
7. Wesley P. Hoffman, Kamleshwar Upadhyaya. *The universal applications of microtubes and microtube composites*. Chemistry and Materials Science, (1998), 10.1007/ s100190050068
8. Bissett H., Zah J., Krieg H.M., „*Manufacture and optimization of tubular ceramic membrane supports*“, Elsevier, (2007).
9. The A to Z of Materials. Zirconia. [Võrgumaterjal] Ceram Research Ltd. <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=133>. Viimati allalaetud 10.05.2012.
10. Maoquan Chu, Jiasheng Huang. *Preparation and characterization of fluorescent microtubes with high length/diameter ratios*. Smart Materials and Structures, 2009. a., Kd. 18.

11. Dominic J. Thurmer, Christoph Deneke, Yongfeng Mei, Oliver G. Schmidt. *Process integration of microtubes for fluidic applications*. Applied Physics Letters, 2006. a., Kd. 89.
12. N. H. Perry, S. Kim, T. O. Mason. *Local electrical and dielectric properties of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia*. J. Mater. Sci., 2008. a., Kd. 43.
13. Rohrer, Gregory S. *Structure and Bonding in Crystalline Materials*. Cambridge : Cambridge University Press, 2001.
14. Kenji Shida, Yoko Suyama. *Formation of Unstabilized and Yttria Stabilized ZrO₂ Fibers from a Suspension of Monodispersed ZrO₂*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006. a., Kd. 114, lk 590-593.
15. Wikipedia. Zirconium dioxide. http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_dioxide. Viimati uuendatud. 11.05.2012.
16. M. Part. Bakalaureusetöö „*Metalloksiidsete mikrotorude valmistamine ja nende omaduste uurimine*“, 2009, Tartu Ülikool.
17. M. Part. Magistritöö „*Uudne meetodika metalloksiidsete mikrotorude sünteesiks ja saadud materjalide rakendustes olulised omadused*“, 2011, Tartu Ülikool.
18. E. Lust. Kütuseelemendid – quo vadis? Horisont. 2006.
19. Veebilehekülj <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>. Viimati vaadatud 09.05.2012.
20. E J. De Guire. Solid Oxide Fuel Cells. Review Article. <http://www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php>
21. Wikipedia. Solid Oxide Fuel Cell. http://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_fuel_cell. Viimati uuendatud 07.05.2012.
22. N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, D. Stöver. *Materials and manufacturing Technologies fo solid oxide fuel cells*. J Mater Sci (2010) 45:3109-3135.

23. D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler. *Thin films for micro solid oxide fuel cells*. Journal Of Power Sources 173 (2007), 325-345.
24. Wang S.-C., Hsu H.Z., Wei W.J. *Microstructure of Porous Sr-Doped Lanthanum Manganite Fabricated by Sol-Gel Process*. Key Engineering Materials. Vol. 247 (2003). 393-396.
25. Chenghao Yang, Chao Jin, Fanglin Chen. *Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method*. Electrochemistry Communications 12 (2010) 657–660.
26. F. Calise, G. Restuccia, N. Sammes. *Experimental analysis of performance degradation of micro-tubular solid oxide fuel cells fed by different fuel mixtures*. Journal of Power Sources 196. 2011. 301–312
27. Xiaozhen Zhang, Bin Lin, Yihan Ling, Yingchao Dong, Guangyao Meng, Xingqin Liu. *An anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cell with redox stable composite cathode*. International journal of hydrogen energy. 35 (2010) 8654-8662
28. N. SAMMES, Y. DU. *Intermediate-Temperature SOFC Electrolytes*. Full Cell Technologies: State and Perspectives. 2005. lk 19-34.
29. Wikipedia. Lanthanum Strontium Manganite.
http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_strontium_manganite. Viimati uuendatud 04.05.2012.
30. S. P. Jiang. *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*. J Mater Sci (2008) 43:6799–6833
31. Robert J. Bell, Graeme J. Millar, John Drennan. *Influence of synthesis route on the catalytic properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃*. Solid State Ionics 131 (2000) 211–220
32. Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J.M. Dai, W.H. Song. *Synthesis of magnetoresistive La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles by an improved chemical coprecipitation method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2378–2381

33. Singanahally T. Aruna, Meiyappan Muthuraman and Kashinath C. Patil. *Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . J. Mater. Chem., 1997, 7(12), 2499–2503
34. Anurag Gaur, G.D. Varma. *Magnetoresistance behaviour of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/NiO$ composites*. Solid State Communications 139 (2006) 310–314
35. I.T. Gomes, B.G. Almeida, A.M.L. Lopes, J.P. Araujo, J. Barbosa, J.A. Mendes. *Structural and magnetic characterization of $LaSrMnO_3$ thin films deposited by laser ablation on MgO substrates*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 1174–1177
36. A. Princivalle, D. Perednis, R. Neagu, and E. Djurado. *Microstructural Investigations of Nanostructured $La(Sr)MnO_{3-d}$ Films Deposited by Electrostatic Spray Deposition*. Chem. Mater. 2004, 16, 3733 – 3739
37. Deepu J. Babu, Azad J. Darbandi, Jens Suffner, S.S. Bhattacharya, Horst Hahn. *Flame spray synthesis of nano lanthanum strontium manganite for solid oxide fuel cell applications*. Transactions of The Indian Institute of Metals Vol. 64, Issues 1 & 2, February-April 2011, pp. 181-184
38. P. Charpentier. P. Fragnaud. D.M. Schleich. C. Lunot. E. Gehain. Ionics. Solid State Ionics 135 (2000) 373-380
39. H.B. Wang, G.Y. Meng, D.K. Peng. *Aerosol and plasma assisted chemical vapor deposition process for multi- component oxide $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ thin film*. Thin Solid Films 368 (2000) 275-278
40. S. Charojrochkul, K.L. Choy, B.C.H. Steele. *Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. I. Microstructure control from processing parameters*. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2515–2526
41. Ying Chen, Junyu Zhu, Shuai Zhang, Xianlin Dong, Xiuyun Lei, Xiaodong Tang, Genshui Wang, J. Jiang. *Preparation and Characterization of Lanthanum Strontium Manganite Thin Films by Metal-Organic Chemical Liquid Deposition*. Journal of the American Ceramic Society Volume 94, Issue 9, pages 2783–2787, Sept 2011

42. C Moreno, P Abellan, A Hassini, A Ruyter, A del Pino, F Sandiumenge, M-J Casanove, J Santiso, T Puig, X Obradors. *Spontaneous Outcropping of Self-Assembled Insulating Nanodots in Solution-Derived Metallic Ferromagnetic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Films*. Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 2139–2146
43. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset. *Synthesis and Characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d} Thin Films from Polymeric Precursors*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5, 2002, 57-61.
44. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset. *Preparation and characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d} (0<x<0.6) powder by sol-gel processing*. Solid State Sciences 4, 2002, 125-133.
45. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset. *New chemical process for the preparation of fine powders and thin films of LSMx-YSZ composite oxides*. Solid state sciences 5. 2003. 1377-1383.
46. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, L. Dessemond, P. Stevens. *Evaluation of sol-gel process for the synthesis of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d} cathodic multilayers for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources 133. 2004. 214-222.
47. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens. *Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route: Thickness control 8-80 um*. Journal of European Ceramic Society 26. 2006. 3153-3160.
48. P. Lenormand, A. Lecomte, C. Laberty-Robert, F. Ansart, A. Boule. *Microstructural characterisation by X-ray scattering of perovskite-type La_{0.8}Sr_{0.2}Mn=3+d thin films prepared by a dip-coating process*. J Mater Sci 42. 2007. 4581-4590.

9. Tänuavaldused

Autor avaldab tänu kõigile, kes on olnud abiks nõu ja jõuga käesoleva töö valmimisel. Eelkõige tänaksin Marko Parti mikrotorude valmistamise eest, Tõnis Arrovali skaneeriva elektronmikroskoobi piltide eest, Ants Lõhmust abi eest tehnilist laadi probleemide lahendamisel ning eriline tänu kuulub töö juhendajale Tanel Tättele.

10. Lisad

Lisa 1. Röntgen mikroanalüüsi tulemused

