

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I**  
**TEHNOLOGIJE**

**Jakov-Stjepan Pavelić**

**Priprava i karakterizacija tankih filmova  $\text{CeO}_2$  za  
izradu senzora vlage**

**Zagreb, 2021.**

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale pod vodstvom prof.dr.sc. Stanislava Kurajice i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

## SADRŽAJ:

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>1.1 Cerijev(IV) oksid</b> .....	1
<b>1.2 Nanočestice</b> .....	1
<b>1.3 Metode priprave nanočestica</b> .....	2
<b>1.4 Primjena CeO<sub>2</sub></b> .....	2
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO:</b> .....	5
<b>2.1. Materijali</b> .....	5
<b>2.2. Metode</b> .....	5
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA:</b> .....	9
<b>3.1. Rendgenska difrakcijska analiza</b> .....	9
<b>3.2. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika</b> .....	10
<b>3.3. UV/Vis spektroskopija</b> .....	11
<b>3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)</b> .....	13
<b>3.5. Impedancijska spektroskopija</b> .....	14
<b>3.6. Mikroskopija atomskih sila (atomic force microscopy – AFM)</b> .....	21
<b>4. ZAKLJUČAK:</b> .....	23
<b>5. ZAHVALA:</b> .....	24
<b>6. POPIS LITERATURE:</b> .....	25
<b>7. SAŽETAK:</b> .....	28
<b>8. SUMMARY:</b> .....	29

# 1. UVOD

## 1.1 Cerijev(IV) oksid

Cerijev(IV) oksid,  $\text{CeO}_2$ , jest keramički materijal čija se morfologija, a time i svojstva mogu razlikovati u ovisnosti o mnogim čimbenicima. Budući da se cerij pojavljuje u dva oksidacijska stanja kristalna rešetka cerijeva(IV) oksida sadržavat će različite nepravilnosti i defekte. Kako iznose Chang i Blumenthal u svome radu, nestehiometrijski  $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) bio je predmet brojnih istraživanja. Kako su navedena istraživanja pokazala, cerijevi oksidi mogu se smatrati poluvodičima n-tipa s manjkom kisika. Iako su se znanstvenici usuglasili da su glavna vrsta točkastih defekata u strukturi cerijevih oksida kisikove vakancije, nije potpuno jasno ionizacijsko stanje, odnosno naboj kisikovih vakancija pri raznim uvjetima parcijalnog tlaka kisika. [1] Za razumijevanje načina na koji  $\text{CeO}_2$  gradi kristalnu rešetku, važan je koncept valencij. Ispitivanja koja su u svome radu proveli Koelling i suradnici upućuju na značajan udio kovalentne veze u  $\text{CeO}_2$  kojoj doprinose svi elektroni cerija. Valencija cerija u ovome spoju određuje se na temelju valencije kisika s kojima cerij formira oksid. Međutim, iako se to doima kao intuitivna spoznaja, valencija se ne bi trebala uvijek uzeti kao jednoznačnica ionskim svojstvima kao što je, primjerice, naboj cerijeva iona. Ovisno o tipu veza koje cerij gradi s ostalim elementima, njegova valencija može varirati. [2]

## 1.2 Nanočestice

Kada se govori o svojstvima  $\text{CeO}_2$ , većinom se stavlja naglasak na električna, optička i katalitička svojstva. Budući da nanomaterijali posjeduju razne posebnosti u usporedbi s onima makro dimenzija, zanimljivo je promatrati svojstva nanočestica cerijevih oksida. Ključna je posebnost svakako mnogo veća specifična površina koja uvelike ide u prilog spomenutim katalitičkim svojstvima. Na nanorazini također postoji mogućnost dobivanja raznih morfologija na koje se može utjecati kontrolom procesnih parametara reakcija dobivanja cerijevih oksida. Nanočestice su jedan od tipova morfologija cerijeva(IV) oksida koje omogućavaju katalizu reakcije ugljikovog dioksida i vode, odnosno WGS (eng. water-gas shift reaction). [3]

WGS je reakcija koja se često koristi za dobivanje čistog vodika u kemijskoj industriji. Za provođenje ove reakcije koriste se nanočestice  $\text{CeO}_2$  na bakrenom nosaču definirane kristalne orijentacije (111). Tako pripremljene nanočestice imaju visoku koncentraciju područja s  $\text{Ce}^{3+}$  kationima, a to ih čini dobrim kandidatima za katalizu brojnih reakcija. Naime, visoka koncentracija  $\text{Ce}^{3+}$  znači stvaranje kisikovih vakancija i sposobnost otpuštanja i primanja

kisika. Ključna je reakcija između  $Ce^{4+}$  i  $Ce^{3+}$  koja se odvija unutar kristalne rešetke  $CeO_2$  bez raspada strukture. [4]

### 1.3 Metode priprave nanočestica

Postoje razne metode sinteze nanomaterijala. Neke su od njih: kondenzacija iz plinovite faze, taloženje u vakuumu, kemijsko neparivanje, mehaničko usitnjavanje, kemijska precipitacija, sol-gel postupak, elektrodepozicija, solvotermalna, odnosno hidrotermalna metoda. [5,6]

U radu Chena i Changa korištena je metoda dvostupnjevite neizotermne precipitacije za sintezu nanoštapića cerijeva(IV) oksida. Kako joj i ime govori, sinteza je provedena u 2 stupnja: precipitacija i starenje. Kao prekursor korištena je 0,2M otopina cerijeva(III) nitrata iz koje se, reakcijom s amonijakom, dobivaju nanočestice cerijeva(IV) oksida. Ova metoda sinteze pruža brojne prednosti nad nekim drugim metodama kao što su, primjerice hidrotermalna jer nije potrebno korištenje posebnih reaktora ili metoda kemijskog neparivanja zbog jednostavnijeg pristupa sintezi i manjeg utroška energije. Osim toga, jednostavna je za izvedbu, brza, ekonomski pristupačna te ekološki prihvatljiva. Čimbenik ekološke prihvatljivosti temelji se na činjenici da se u ovoj metodi ne koriste štetna organska otapala. [7]

### 1.4 Primjena $CeO_2$

Općenito govoreći, cerijevi oksidi su se pokazali su se kao perspektivni materijali za mnoge primjene. Većina se tih primjena temelji na ranije spomenutim svojstvima kao što su velika specifična površina, mogućnost stvaranja kisikovih vakancija te dobra električna svojstva. Tako su neke od potencijalnih primjena: katalizator za oksidaciju benzilnih C-H veza, uloga krutog elektrolita u gorivim člancima s krutim oksidom (SOFC. eng. *solid oxide fuel cells*), primjena u elektrokromatskim uređajima, adsorpcija/desorpcija plinova, biološki antioksidans u zaštiti od ishemičkog udara te ona o kojoj će biti više riječi – upotreba u senzorima vlage. [6, 8-12].

Ključan proces koji omogućuje upotrebu keramičkih oksida kao senzora vlage jest adsorpcija molekula vode na njihovu površinu. Na površini oksida taloži se kemisorbirani sloj pri čemu dolazi do disocijacije molekula vode u površinske hidroksilne skupine. Nakon formacije prvog sloja, ostali se slojevi na njega nadograđuju, pri čemu je svaki sloj osim prvog (kemisorbirani sloj), adsorbiran mehanizmom fizikalne adsorpcije. Molekule vode u prvom fizisorbiranom sloju vezane su vodikovim vezama te se zbog jačine tih veza ne mogu pomicati. Pri višim relativnim vlažnostima, molekule vode vezane su tako da tvore mrežu te se ponašaju poput kapljevine. Upravo se zbog toga ponašanja molekule vode u višim fizisorbiranim

slojevima mogu slobodno gibati ili rotirati što postaje dominantan mehanizam prijenosa protona, tj. Grotthussov mehanizam. Ovaj je mehanizam poznat i kao „proton jumping“ proces u kojemu se višak protona ili protonski defekt giba kroz mrežu molekula vode ili neke druge tvari koje su međusobno povezane vodikovim vezama. [13]

Poželjno je da materijal ima veliki volumen pora čime se dobiva visoka osjetljivost senzora vlage. Vrijeme odziva i oporavka keramičkih senzora može biti kontrolirano veličinom pora, te se prag detekcije može spustiti do vrlo niskih vrijednosti smanjenjem njihove veličine.

U radu Almara i sur. naznačeno je kako nanostrukturirani  $\text{CeO}_2$  karakterizira visoka osjetljivost i brz odgovor. Također, ako se u strukturu cerijeva(IV) oksida ugrade određeni metali, dolazi do promjene površinske gustoće naboja. Tako se stvara jako električno polje oko površine materijala, a zbog toga se očekuje porast ionizacije molekula vode. Almar i sur. ispitali su ovisnost efikasnosti  $\text{CeO}_2$  dopiranog gadolinijem o raznim procesnim čimbenicima.

Čimbenici koji utječu na mehanizam električne vodljivosti poroznih keramičkih oksida jesu temperatura, debljina sloja izloženog podražajima te veličina pora. Ovaj je mehanizam funkcija udjela vode. [14]

Parvatikar i sur. u svome radu iz 2006. pišu o svojstvima i primjeni polianilin (PANI)/ $\text{CeO}_2$  kompozita kao senzora vlage. Navode da osjetljivost anorganskih poluvodičkih oksida kao senzora vlage ovisi o njihovoj mikrostrukturi. Anorganski senzori pokazuju nižu osjetljivost prema vlazi i toksičnim plinovima u usporedbi s vodljivim polimerima koji svoju veliku osjetljivost duguju poroznoj prirodi. Pokazalo se da su PANI/ $\text{CeO}_2$  kompoziti dobri materijali za tu upotrebu zbog gotovo linearnog odziva vodljivosti u širokom rasponu relativnih vlažnosti. Međutim, ograničavajući čimbenik komercijalizacije vodljivih polimera kao senzora vlage jest njihova nestabilnost na zraku. [15]

Toloshniak i sur. u svom su radu opisali mogućnosti depozicije gustih filmova  $\text{CeO}_2$  na (111) Si-supstratu iz suspenzije nanočestica  $\text{CeO}_2$  novim procesom u svrhu dobivanja senzora vlage. Svojstva koja pogoduju  $\text{CeO}_2$  kao materijalu za senzore vlage jesu kemijska i fizikalna stabilnost, visoka mehanička čvrstoća i širok raspon temperatura pri kojima se mogu primjenjivati. Da bi materijal pokazao zadovoljavajuće rezultate, traži se linearna ovisnost vodljivosti u ovisnosti o relativnoj vlažnosti. Materijale s nanometarskim dimenzijama čestica karakteriziraju mala zrna kristala i velika specifična površina, a to znači porast broja aktivnih površinskih mjesta i bolju osjetljivost. [16]

Osim gustih filmova  $\text{CeO}_2$ , dobru osjetljivost na vlagu pokazuju i ultratanki  $\text{CeO}_2$  nanoslojevi. Ovi su se materijali, uz dobru osjetljivost na vlagu, pokazali i dobrim osjetilima za detekciju formaldehida, kako navode Zhang i sur. [17]

Stoga se u ovom radu pristupilo pripravi tankih filmova  $\text{CeO}_2$  na staklu namijenjenih izradi senzora vlage. Razvijen je postupak pripreme nanočestica  $\text{CeO}_2$  i njihovog nanošenja na stakleni supstrat. Karakterizirana je struktura i morfologija pripravljenog praška i tankih filmova različitih debljina te posebice električna svojstva ključna za uporabu kao senzora vlage.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO:

### 2.1. Materijali

Za provedbu sinteze nanočestica cerijeva(IV) oksida korištene su kemikalije: cerijev(III) nitrat heksahidrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M=434,23 \text{ g mol}^{-1}$ , p.a. Merck, Njemačka) te 25%-tna otopina amonijaka ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $M=17,83 \text{ g mol}^{-1}$  Alkaloid Skopje, Sjeverna Makedonija).

Kao vezivo za pripremu tankih filmova  $\text{CeO}_2$  korištena je otopina polivinildietilfluorida (PVDF) otopljenog u n-metilpirolidinu (NMP).

Sve su navedene kemikalije čistoće p.a.

### 2.2. Metode

Za sintezu nanočestica cerijeva(IV) oksida pripremljeno je 200 ml otopine cerijeva(III) nitrata i 100 ml amonijaka množinskih koncentracija  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ , odnosno  $3 \text{ mol dm}^{-3}$ . Otopina cerijeva(III) nitrata ( $\text{pH}=5$ ) uronjena je u vodenu kupelj. Otopina je grijana do  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  uz brzinu okretaja miješala od 500 rpm. Odmah nakon dodatka amonijaka otopini cerijeva(III) nitrata počinje stvaranje taloga. Brzina okretaja miješala povišena je na 700 rpm i reakcija se provodila 5 minuta pri čemu su pH vrijednosti na početku i na kraju reakcije iznosile 9,34, odnosno 9,30. Nakon 5 minuta vođenja reakcije, otopina s talogom izvađena je iz kupelji. Otopina iznad sluzavog taloga je dekantirana te je talog centrifugiran 5 minuta pri 350 rpm. Nakon centrifugiranja je ponovno dekantiran višak kapljevine, a zatim je slijedilo ispiranje taloga u ultrazvučnoj kupelji 5 minuta nakon čega se sustav ponovno centrifugirao pri ranije navedenim uvjetima. Postupak ispiranja i centrifuge s vodom ponovljen je tri puta, a četvrti put s etanolom. Dobiven je sivo-plavkasti sluzavi talog  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  koji je sušenjem pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 24 sata prešao u žuti prah  $\text{CeO}_2$ .

Kako bi se pripremili tanki filmovi cerijeva(III) oksida korištena su vodljiva FTO stakalca. Prvo je provjereno koja je strana vodljivih FTO stakalaca vodljiva nakon čega je označena kako ne bi došlo do zabune. Stakalca su ispirana acetonom (zbog masnoće) i etanolom (zbog ostalih nečistoća) u ultrazvučnoj kupelji 5 minuta. Tanki su filmovi nanoseni metodom lijevanja paste (eng. *tape casting*). Pasta za set uzoraka filmova debljine 10, 20, 40, i 80  $\mu\text{m}$  pripremljena je u tarioniku miješanjem 0,3 g praha cerijeva(IV) oksida i 0,5 ml otapala s vezivom (3 % PVDF u NMP).



Za analizu i karakterizaciju strukture i svojstava pripremljenih tankih filmova CeO<sub>2</sub> korištene su metode: XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijske izoterme, UV/Vis spektroskopija, impedancijska spektroskopija (IS) te mikroskopija atomskih sila (AFM).

*Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)* provedena je na Shimadzu XRD 6000 difraktometru (slika 1) s CuK $\alpha$  zračenjem. Dobiveni su podaci prikupljeni u koračnom načinu rada u rasponu 5-105 °2 $\theta$  s korakom od 0,02 °2 $\theta$ , a vrijeme zadržavanja po koraku iznosilo je 0,6 sekundi. Ovom se metodom određuje sastav ispitnog uzorka i koristi za izračun veličine kristalita.



*Slika 1: Shimadzu XRD 6000 difraktometar [18]*

*Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)* provedena je pomoću visokorezolucijskog pretražnog elektronskog mikroskopa JEOL JSM-7000F pri naponu od 10 kV. Ova metoda služi proučavanju morfologije i veličine čestica uzorka.

N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijske izoterme snimljene su na Micromeritics ASAP-2000 pri 77 K. Uzorak je prethodno otplinjavan pri 100 °C u dinamičkom vakuumu od 7 mPa. Izoterme služe za izračun specifične površine uzorka i raspodjele veličine pora. Specifična je površina određena Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom.

Transparentnost dobivenih filmova proučavana je prolaskom ultraljubičastog i vidljivog zračenja kroz film na UV-VIS Varian Cary 1E spektrofotometru.

*Impedancijska spektroskopija* izvedena je na pripremljenim CeO<sub>2</sub> uzorcima u obliku tankih filmova i peleta. Za mjerenje impedancije u kontroliranoj relativnoj vlažnosti od 30 do 85 % korišten je analizator impedancije (Novocontrol Alpha-A Dielectric Spectrometer, Novocontrol Technologies, Montabaur, Njemačka). Mjerenja su za odabrane uzorke provedena

u širokim rasponima temperatura i frekvencija. Za navedena su mjerenja korišteni uzorci tankih filmova različitih debljina i uzorak pelete.



*Slika 2:* Uzorak CeO<sub>2</sub> u obliku tankog filma na FTO stakalcu sa zlatnim elektrodama (priprema površine za mjerenje, lijevo gore), uzorak spojen na ćeliju instrumenta (lijevo dolje) i aparatura za mjerenje relativne vlažnosti (desno).

Jedan je set mjerenja proveden na polikristaliničnom uzorku prešanom u peletu debljine od približno 1 mm i promjera 5 mm. Kao električni su kontakti upotrijebljene zlatne elektrode promjera 3,8 mm koje su nanese na obje strane diska koristeći Sputter Coater SC7620 (Quorum Technologies Ltd., Laughton, Lewes, UK). Temperaturna mjerenja provedena su u atmosferi dušika pri rasponu frekvencija od 0,1 Hz do 0,1 MHz te u rasponu temperatura od 30 do 120 °C s korakom promjene od 30 °C. Na svakoj su temperaturi provedena po dva mjerenja u navedenom frekvencijskom intervalu. Temperatura je kontrolirana s preciznošću od  $\pm 0,2$  °C. Provedena su i izotermna mjerenja pri sobnoj temperaturi u širokom području relativnih vlažnosti (RH 30-85 %) što je postignuto pomoću raznih soli, odnosno njihovih zasićenih vodenih otopina.

Za konfiguraciju tankog filma, mjerenja su provedena u rasponu frekvencija od 0,1 Hz do 0,1 MHz pri naponu od 20 mV na sobnoj temperaturi u širokom području RH vrijednosti (30-85 %). Provedena su dva seta mjerenja: (i) površinsko i (ii) mjerenje po presjeku. Električni kontakti (zlatne elektrode) dimenzija 4 mm x 2 mm nanese su na površinu uzorka ranije navedenim uređajem tako da međusobno budu udaljene 4 mm. Kako bi se dobio kontakt s uređajem, za površinska mjerenja (i) korištena je platinska žica spojena na površinu zlatnih elektroda dok je za mjerenja po poprečnom presjeku (ii) platinska žica spojena na površinu

supstrata od FTO stakalca i jedna zlatna elektroda na tankom filmu omogućujući time električnu karakterizaciju filma u geometriji poprečnog presjeka (slika 2). Kako bi se provjerila pouzdanost rezultata, mjerenja na tankim filmovima i peletama ponovljena su po tri puta (svaki put na drugom položaju na površini uzorka, kao i na drugom uzorku) pod jednakim eksperimentalnim uvjetima.

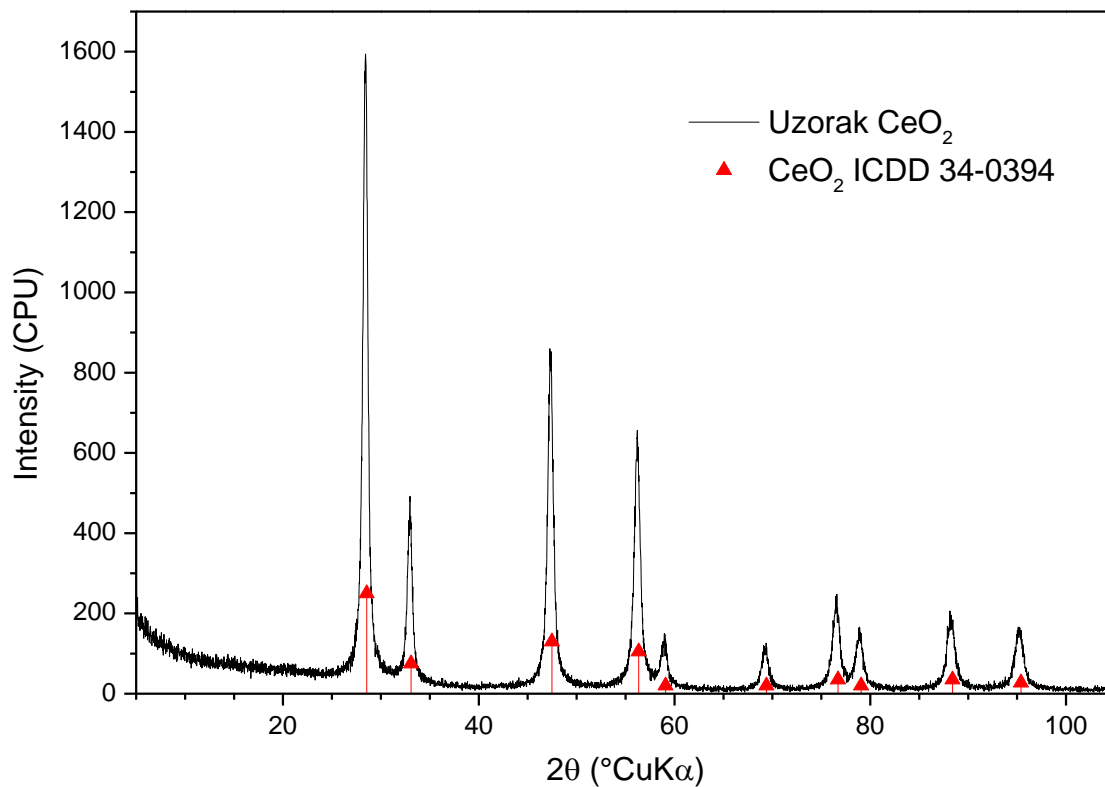
Eksperimentalni su podaci analizirani modeliranjem ekvivalentnim krugom koristeći pri tome kompleksnu nelinearnu metodu najmanjih kvadrata (CNLLSQ) kao proceduru ugađanja dobivenih rezultata. Odgovarajući su parametri određeni WinFit softwareom (Version 3.2, Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Hundsangen, Njemačka). Procedura se temelji na ugađanju eksperimentalne impedancije na prikladni model ekvivalentnog električnog kruga. Vrijednosti otpora,  $R$ , dobivene iz procedura ugađanja i dimenzija elektroda ( $d$  je debljina uzorka,  $A$  je površina elektrode) korištene su za računanje istosmjerne provodnosti struje,  $\sigma_{DC} = d/(R \times A)$ .

Za mjerenja provedena metodom *mikroskopije atomskih sila*, AFM (atomic force microscopy) korišten je uređaj Nanosurf CoreAFM, a mjerenja su provedena pri ambijentalnim uvjetima (sobna temperatura i tlak). Za dobivanje slike korišten je kontaktni (statički) način rada. Ispostavilo se da je Stat0.2LAuD sonda s rezonantnom frekvencijom od 13 kHz i polumjerom vrha manjim od 10 nm najbolji izbor za ovu karakterizaciju. Pretražni parametri su pokrenuti koristeći kao početnu točku silu kontakta od 40 nN uz vrijeme snimanja od 0,78 s na površini od 1000 x 1000 nm.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA:

#### 3.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Na slici 3 prikazan je difraktogram CeO<sub>2</sub> uzorka dobivenog precipitacijom iz otopine. Svi difrakcijski maksimumi na slici odgovaraju cerijevom(IV) oksidu (ICDD PDF br. 34-0394). Vidljivo je da su svi maksimumi dosta oštri i velikog intenziteta što ukazuje na dobru kristaličnost uzorka.



Slika 3: Difraktogram uzorka cerijeva(IV) oksida

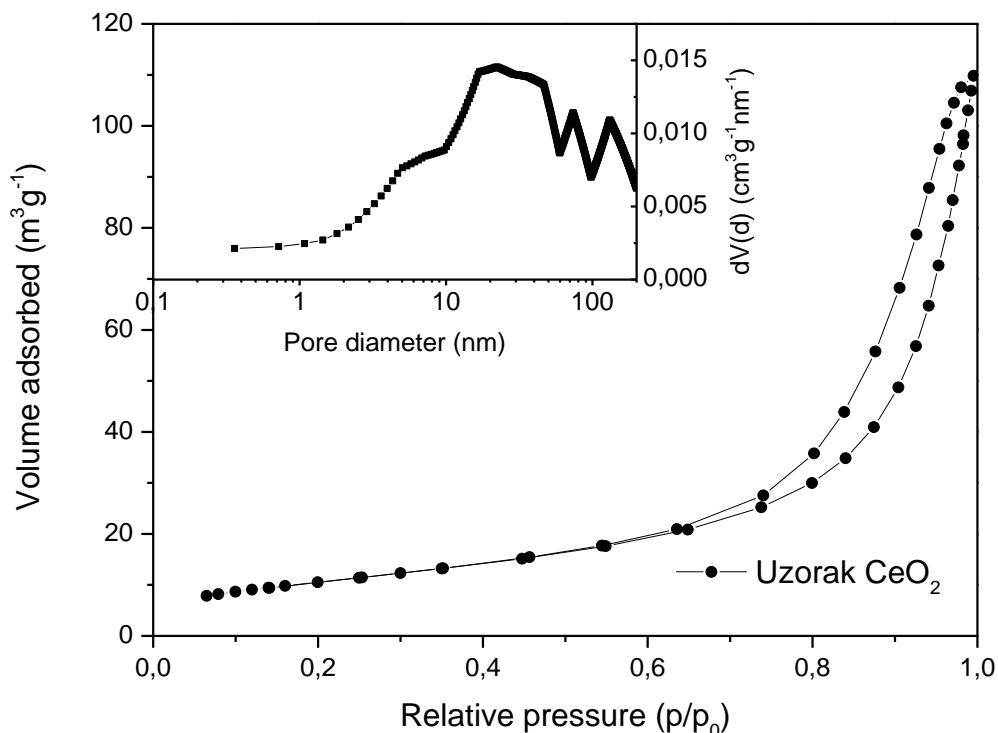
Prosječna veličina kristalita izračunata je iz proširenja (200) pika pomoću Scherrerove jednadžbe:

$$d = k\lambda/(\beta\cos\theta)$$

u kojoj  $d$  predstavlja prosječnu veličinu kristalita,  $k$  je Scherrerova konstanta koja u danom slučaju sferičnih kristalita kubne simetrije iznosi 0,94,  $\lambda$  je valna duljina CuK $\alpha$  rendgenskog zračenja te iznosi 0,15418 nm,  $\beta$  je širina na pola visine (200) difrakcijskog maksimuma korigirana za instrumentalno proširenje, a  $\theta$  je kut upadnog zračenja.

Izračunata veličina kristalita iznosi 23 nm. Iako ta veličina spada u nanodimenzije, koje se opisuju kao dimenzije do 100 nm, nekim drugim metodama dobivene su puno manje veličine kristalita cerijeva(IV) oksida. Hidrotermalnom se metodom, primjerice, mogu dobiti nanočestice cerijeva(IV) oksida veličine oko 4 nm. [19]

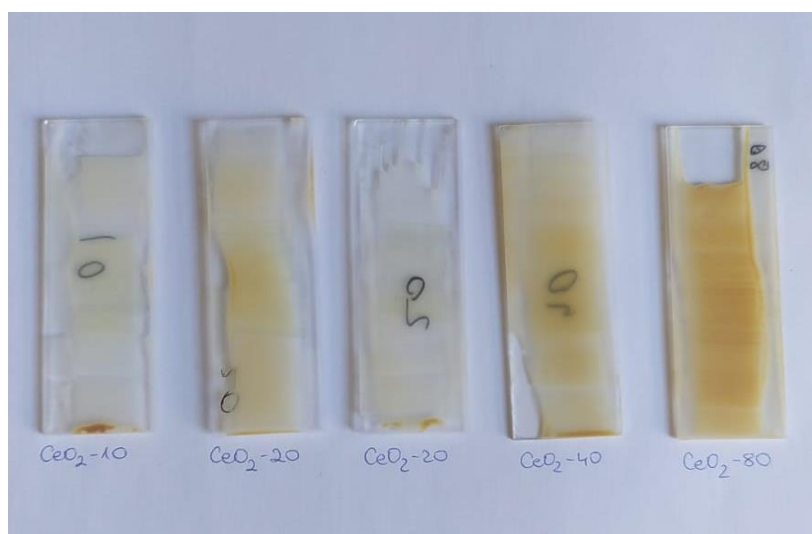
### 3.2. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika



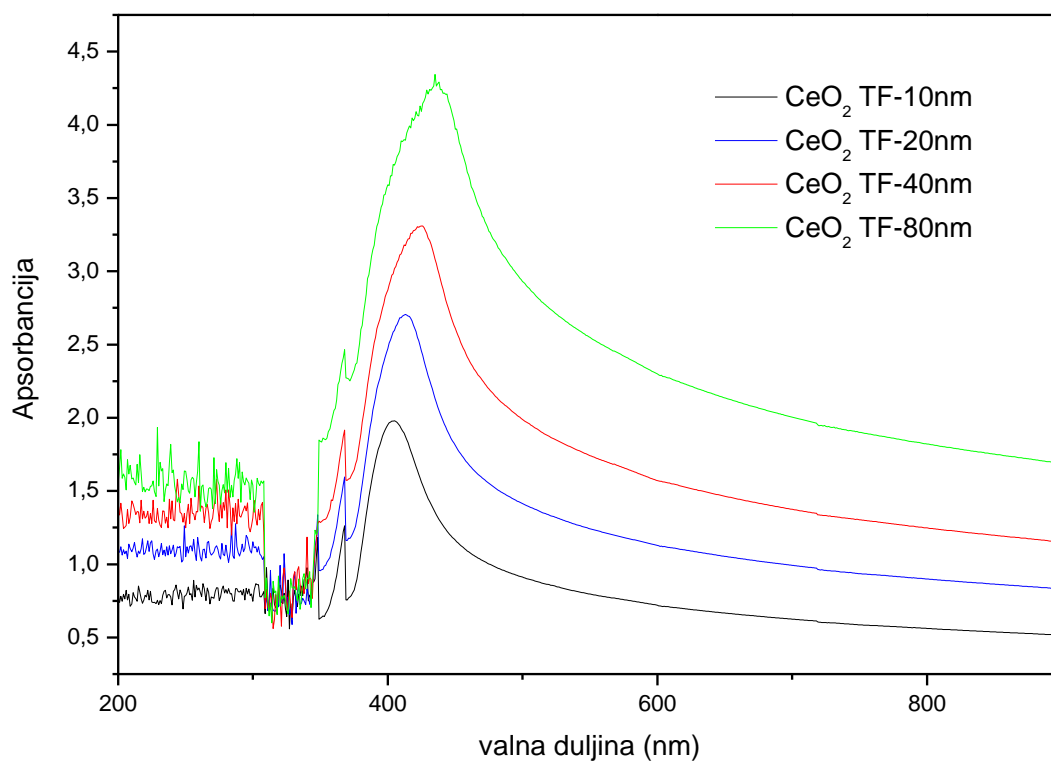
*Slika 4:* Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika

Slika 4 prikazuje N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijske izoterme te raspodjelu veličina pora. Iz desorpcijske krivulje izračunata je specifična površina uzorka. Specifična površina iznosi 38,7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dok je prosječna veličina pora 15,7 nm. Kao što je uočljivo iz grafa, izoterma prema IUPAC-ovoj klasifikaciji pripada tipu IV s H3 petljom histereze, koji se odnosi na mezoporozne materijale te ukazuje na stvaranje čestičnih agregata [20,21]. Specifična površina ovog uzorka ukazuje na potencijalnu iskoristivost ovog materijala u katalizi. [4, 8, 11, 14].

### 3.3. UV/Vis spektroskopija



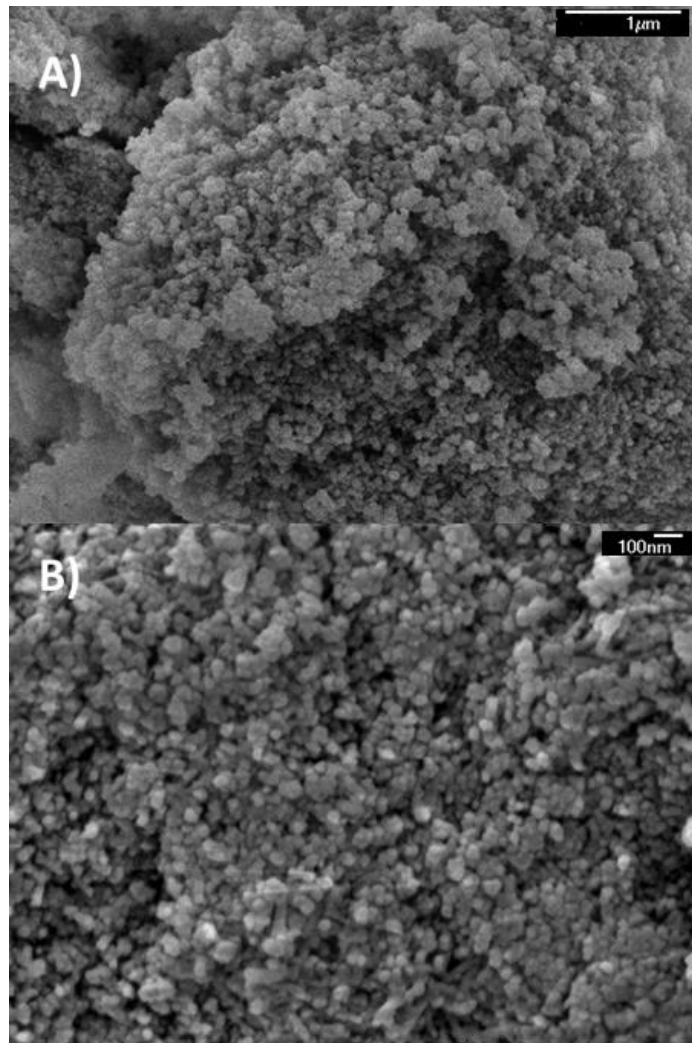
*Slika 5:* Tanki filmovi nanočestica CeO<sub>2</sub> debljina 10, 20, 40 i 80  $\mu\text{m}$  nanaseni na stakalca za UV-Vis spektroskopiju



*Slika 6:* Transparentnost tankih filmova različitih debljina snimljena na UV-Vis spektrofotometru

Rezultati UV-Vis spektroskopske analize prikazani su na slici 6. Iz dobivenog je signala vidljivo da je apsorbanacija proporcionalna nominalnoj debljini filma budući da film dobiven uz veći zazor oštrice propušta manje zračenja. Široki maksimum koji se prikazuje na svim uzorcima javlja se u valnim duljinama vidljivog zračenja te spada u nijanse ljubičaste i tamnoplave boje (400-500 nm), komplementarno žutoj boji dobivenih tankih filmova. [22-24] Valna duljina apsorpcijskog maksimuma za uzorak debljine filma 10 nm iznosi 403 nm, dok ista za uzorak debljine 80  $\mu\text{m}$  iznosi 436 nm. Može se uočiti kako se intenzitet apsorpcijskog maksimuma povećava s povećanjem debljine filma što je u skladu s očekivanjima. Pomak apsorpcijskog maksimuma od 403 nm za najtanji do 436 nm za najdeblji film očituje se u tamnijim nijansama žute boje kod većih debljina filmova. Područje od 307-347 nm u kojem je apsorbanacija jednaka za sve uzorke, javlja se zbog promjene izvora zračenja i nije karakteristično za uzorak već za aparat.  $\text{CeO}_2$  apsorbira UV zračenje, a razlike u ultraljubičastom dijelu spektra prouzročene su debljinom samog filma. Mali maksimum koji se na svim uzorcima pojavljuje oko 367 nm pripisuje se apsorpciji stakla koje je podloga za tanki film.

### 3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)



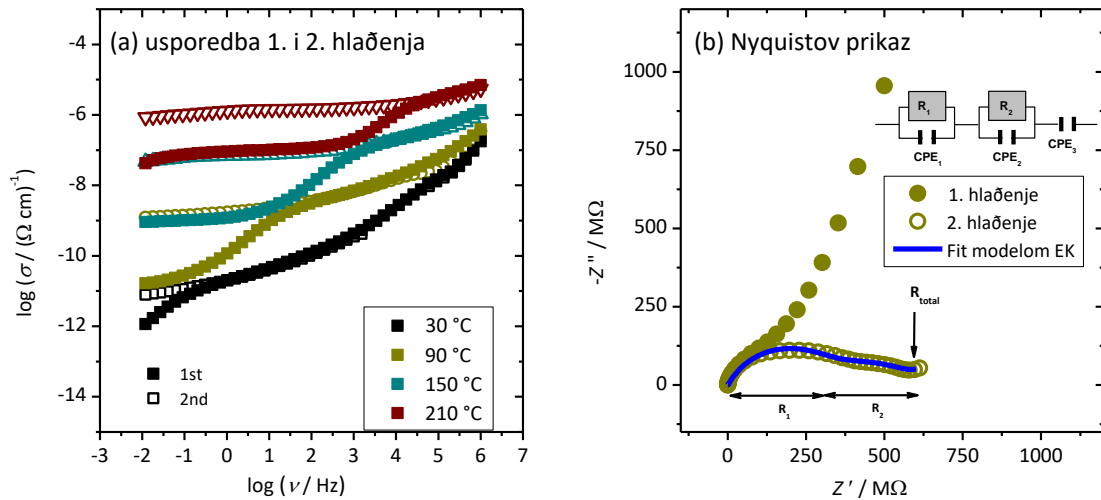
*Slika 7: FE-SEM mikrografije uzorka*

Na slici 7 prikazane su dvije mikrografije istraživanog uzorka na različitim povećanjima. Slika 7a prikazuje prah  $\text{CeO}_2$  pri povećanju od 20 000 puta. Na slici su vidljive male, dosta aglomerirane čestice s relativno jasnim granicama zrna. Na slici 7b prikazane su sferične čestice pod većim povećanjem (50 000 puta). Zbog slabo definiranih granica zrna nije bilo moguće analizom slike odrediti veličinu čestica. Može se uočiti da su čestice sferične i polidisperzne. Grubo se može procijeniti da je njihova veličina nešto veća od 23 nm. Međutim, s obzirom na različite veličine koje se određuju i različite metode nije ni za očekivati potpuno slaganje.



### 3.5. Impedancijska spektroskopija

*Konfiguracija pelete – temperaturna ovisnost provodnosti*

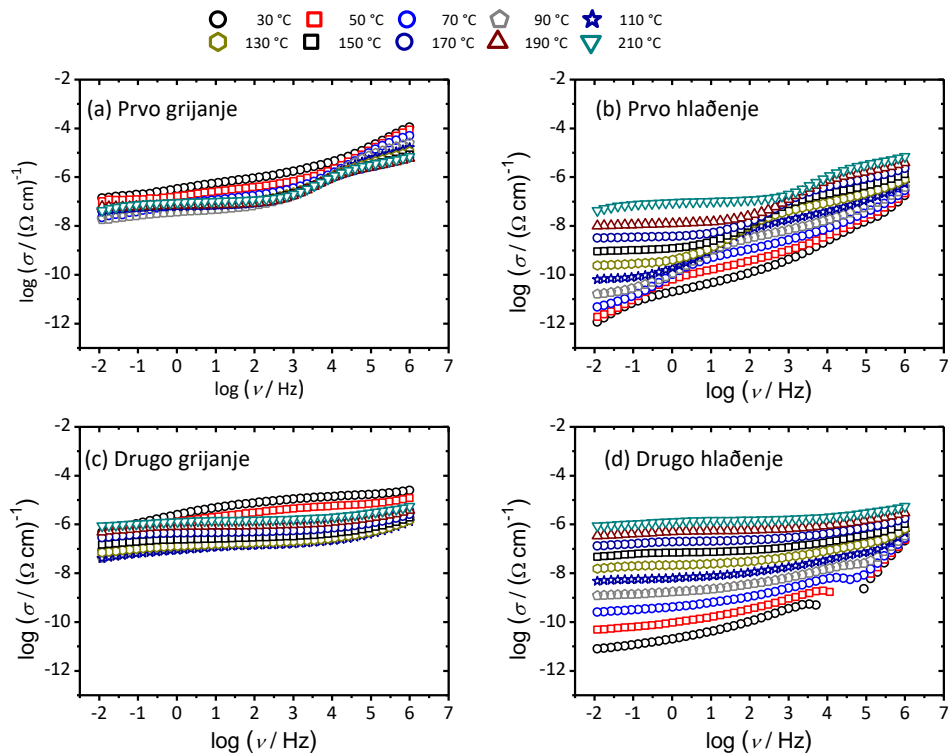


**Slika 8:** (a) Usporedba spektara provodnosti na različitim temperaturama u odgovarajućim programima hlađenja i (b) kompleksna impedancijska ravnina (Nyquistov prikaz) za  $\text{CeO}_2$  krupni uzorak u konfiguraciji pelete pri 90 °C.

Na slici 8 prikazan je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra za  $\text{CeO}_2$  uzorak u obliku peleta za pripadajuće programe hlađenja (prvi i drugi) pri 90 °C (slika 8(b)). Na prvi pogled može se lako vidjeti kako se impedancijski spektar sastoji od dvije pravilne polukružnice koje se preklapaju i niskofrekvencijskog linearnog „repa“. Prisutnost višestrukih polukrugova/repova može se povezati s različitim električnim procesima u materijalu. Spektri hlađenja u drugom ciklusu pokazuju niže vrijednosti otpora u usporedbi s prvim ciklusom i različite omjere promatranih procesa. Ključni je korak u interpretaciji odabir prikladnog modela ekvivalentnog električnog kruga (EEK) te procjena parametara izabranog modela. Odgovarajući model ekvivalentnog kruga korišten za ugađanje eksperimentalnih podataka prikazan je na slici 8(b). [25-27]

Polukružnica na višim frekvencijama odgovara volumnom odgovoru uzorka (ekvivalentni krug  $R_1$ - $CPE_1$ ), dok se polukrug na nižim frekvencijama ( $R_2$ - $CPE_2$ ) javlja zbog učinka granice zrna (engl. *grain boundary*). Dodatno, ogranak pri niskim frekvencijama povezan je s elektrodama na površini uzorka. Iz vrijednosti otpora dobivenih modeliranjem pomoću ekvivalentnih krugova, zajedno s geometrijom uzorka, određena je ukupna vrijednost istosmjerne električne provodnosti. Iz usporedbe na slici 8(a,b) može se jasno vidjeti da proces

koji odgovara volumnom odgovoru uzorka ima isti doseg u oba ciklusa. Nadalje, očite su razlike za proces vezan uz učinak granice zrna koji je prisutan pri nižim frekvencijama kao rezultat polikristalinične forme CeO<sub>2</sub> uzorka prešanog u oblik pelete. Uz ponavljanje ciklusa mjerenja, ovaj dodatni doprinos ukupnoj istosmjernoj provodnosti struje razlikuje se za nekoliko redova veličine iako je još prisutan u drugom ciklusu hlađenja. Ponavljanjem ciklusa dobiva se bolja povezanost između kristalnih zrna što ima pozitivan učinak na provodnost. [28-31]

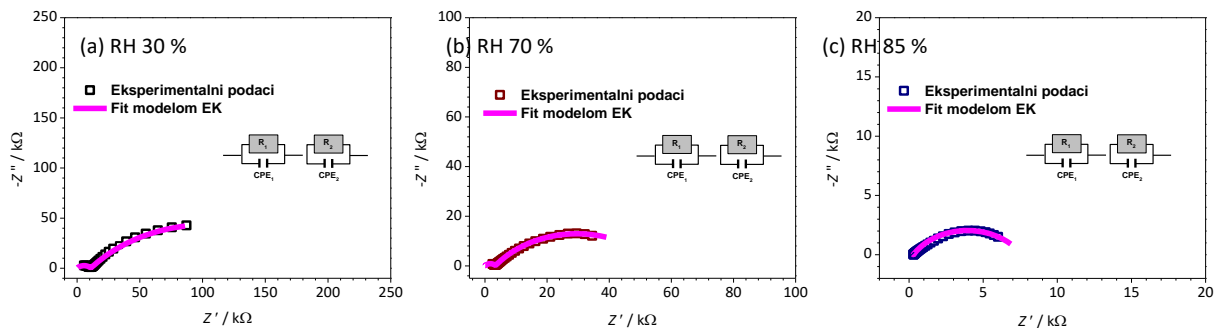


**Slika 9:** Spektri provodnosti uzoaka CeO<sub>2</sub> u obliku pelete u prvom (a,b) i drugom (c,d) ciklusu grijanja/hlađenja

Iako se gore predložena interpretacija originalno veže uz keramiku, može se primijeniti na bilo koji čvrsti materijal sa zrnima i granicama zrna. Interpretacija je izravno povezana s volumnim omjerima svakog dijela prisutnog u uzorcima, pri čemu je razlika u vrijednosti kapaciteta direktno povezana s razlikom u veličini pojedinih volumnih omjera. Prema tome, red veličine vrijednosti parametara ugađanja dobivenih modeliranjem ekvivalentnim krugom omogućuje određivanje električnih svojstava različitih dijelova u sustavu elektroda-materijal.

## Konfiguracija pelete – provodnost pri kontroliranoj relativnoj vlažnosti

Kako bi se dobio bolji uvid u procese prisutne u okolišu s kontroliranom relativnom vlažnosti, priloženi su Nyquistovi prikazi impedancijskih mjerenja (slika 9).



**Slika 10:** Kompleksni impedancijski spektri za uzorak  $\text{CeO}_2$  u obliku peleta mjereni pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti: (a) 30 %, (b) 70 %, (c) 85 %. Obojeni prazni kvadrati simboliziraju eksperimentalne podatke, dok puna ljubičasta linija odgovara najboljem modelu za ugađanje. Odgovarajući su modeli ekvivalentnog kruga sastavljeni od višestrukih paralelnih kombinacija otpornika,  $R$ , i konstantno faznog elementa,  $CPE$ , korištenih za ugađanje podataka pojedinih spektara.

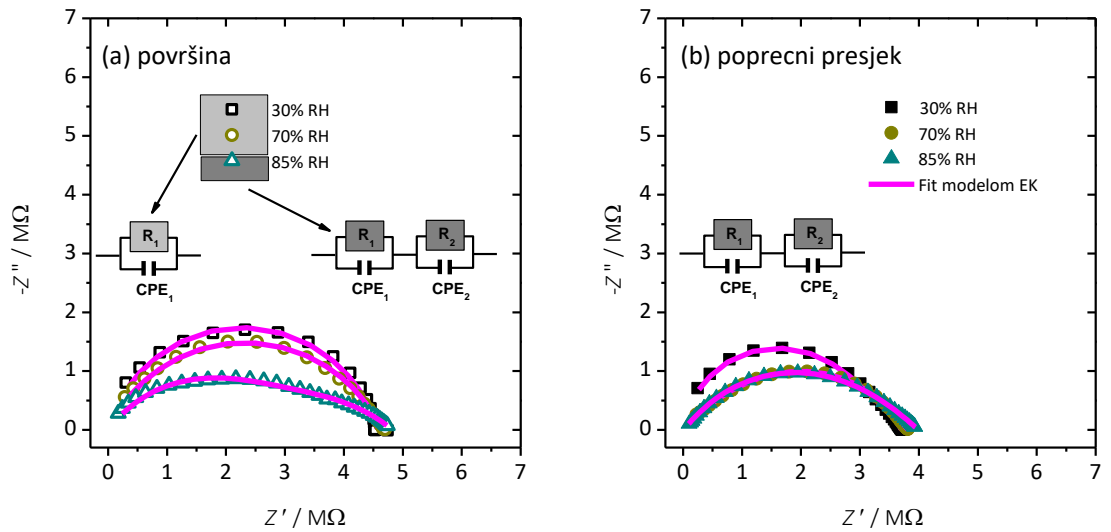
Odgovarajući model ekvivalentnog kruga korišten za ugađanje eksperimentalnih podataka prikazan je na slici 10. Manje naglašena polukružnica na višim frekvencijama odgovara volumnom odgovoru uzorka (ekvivalentni krug  $R_1$ - $CPE_1$ ), dok se dominantna polukružnica na niskim frekvencijama ( $R_2$ - $CPE_2$ ) odnosi na učinke granica zrna/površinske učinke. Predložena je interpretacija u skladu s izračunatim vrijednostim kapaciteta koje su između  $10^{-11}$  i  $10^{-6}$  F što je u skladu s literaturnim vrijednostima koje se odnose na učinke kristalnih zrna, kao i površinske učinke. Iz dobivene vrijednosti otpora, zajedno s geometrijom uzorka, određena je ukupna istosmjerna električna provodnost. Porast u relativnoj vlažnosti ima pozitivan učinak na ukupnu električnu provodnost. [32-35]

Nadalje, zabilježene promjene u spektrima provodnosti mogu se opisati kao rezultat promjena vlažnosti. Koncentracija nosioca naboja najprije se povećava na površini uzorka, a s vremenom se taj utjecaj širi dublje u uzorak. S porastom relativne vlažnosti, visokofrekvencijska polukružnica koja je povezana s procesima koji se odnose na volumni odgovor uzorka postaje manje naglašena i pomiče se prema rubu frekvencijskog područja mjerenja. Istovremeno, niskofrekvencijska polukružnica preuzima dominantnu ulogu, što se jasno vidi pri relativnoj vlažnosti od 85 % (slika 10(c)). Promjena u vlažnosti ima utjecaj na proces koji počinje na površini te se kreće prema unutrašnjosti uzorka. Također, vlažnost direktno utječe na otpor granice zrna i vrijednosti kapaciteta. [36-38]

### *Konfiguracija tankog filma – provodnost pri kontroliranoj relativnoj vlažnosti*

Nakon detaljnih ispitivanja  $\text{CeO}_2$  uzoraka u obliku pelete i njihovih temperaturno ovisnih električnih svojstava, kao i osjetljivosti na promjenu vlažnosti okoliša, ideja je bila istražiti odgovarajuća svojstva uzoraka u konfiguraciji tankog filma. Tanki su filmovi pripremljeni metodom lijevanja paste (tape casting), a debljina im iznosi 40, odnosno 80  $\mu\text{m}$ . S obzirom na to, treba držati na umu promjenu oblika i dimenzija uzorka (što se tiče površinskih ispitivanja i ispitivanja poprečnog presjeka). Može se vidjeti da je relaksacija krupnog uzorka relativno spora, tako da je zamisao istražiti utjecaj debljine uzorka na njegova svojstva.

Opažanje kako je deblji film (40 vs 80  $\mu\text{m}$ ), slično kao uzorak u obliku pelete, osjetljiviji na relativnu vlažnost, nagoviješta postupnu promjenu konfiguracije tankog filma u krupni uzorak s porastom debljine filma. Kao pokušaj interpretacije navedenog utjecaja, prikazan je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra odgovarajućih uzoraka (slike 11 i 12). Odgovarajući model ekvivalentnog kruga korišten za ugađanje eksperimentalnih podataka za tanki film  $\text{CeO}_2$  debljine 40  $\mu\text{m}$  prikazan je na slici 11. Za površinska mjerenja i mjerenja poprečnog presjeka, kako se može i vidjeti, ukupna vrijednost električne provodnosti ostaje približno ista bez obzira na relativnu vlažnost, što ukazuje na to da postotak RH nema utjecaja na ukupni otpor, odnosno provodnost. S druge strane, za površinska mjerenja i mjerenja poprečnog presjeka, oblik spektra i broj uviđenih procesa (polukrugova) postupno se mijenja za više vrijednosti relativne vlažnosti. Drugim riječima, porastom vlažnosti javlja se novi proces.



**Slika 11:** Kompleksni impedancijski spektri za  $\text{CeO}_2$  uzorak pripremljen u obliku tankog filma s debljinom od  $40 \mu\text{m}$  izmjeren pri sobnoj temperaturi s različitim konfiguracijama mjerenja koja su: (a) površinska i (b) mjerenja na poprečnom presjeku i pri kontroliranim uvjetima relativne vlažnosti (RH): sobna – 30 %, 70 % i 85 %. Obojeni otvoreni/puni kvadrati simboliziraju eksperimentalne podatke, dok puna ljubičasta linija odgovara najboljem modelu za ugađanje. Odgovarajući model ekvivalentnog kruga sastoji se od višestrukih paralelnih kombinacija otpornika ( $R$ ) i konstantno-faznog elementa ( $CPE$ ) korištenih za ugađanje podataka pojedinog spektra.

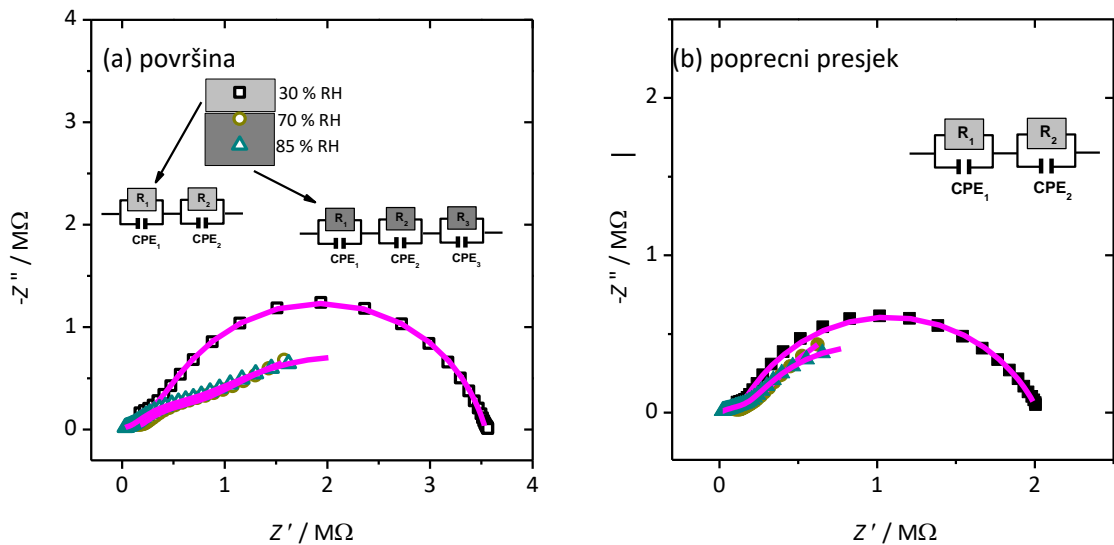
Za površinski način mjerenja pri sobnoj relativnoj vlažnosti i pri vrijednosti RH od 70 % samo je jedan električni proces koji se može potvrditi povezan s procesom volumnog odgovora uzorka, što je u skladu s izračunatom vrijednosti kapaciteta od oko  $10^{-12}$  F. Povećavajući vlagu do 85 % RH primjećuje se novi proces sa sličnom vrijednosti otpora i višim kapacitetom, što može biti povezano s učinkom vlage na površini uzorka tankog filma. Zanimljivo je primijetiti da najviša postignuta vrijednost RH ne utječe na ukupnu provodnost, ali ima pozitivan učinak na proces koji odgovara volumnom odgovoru uzorka, što je vidljivo u smanjenju vrijednosti otpora za 50 % (s  $4,6$  na  $2,4 \times 10^6 \Omega$ ) što se tiče uzorka debljine  $40 \mu\text{m}$ .

Nadalje, konfiguracija mjerenja po poprečnom presjeku pokazuje različite trendove. Suprotno od površinskog mjerenja, za sve uvjete RH, mogu se primijetiti dvije polukružnice povezane s prijenosom naboja u volumenu uzorka (visoke frekvencije) i na granicama zrna (niske frekvencije) s izračunatim kapacitetima od oko  $10^{-12}$ , odnosno  $10^{-10}$ . Dobivena je interpretacija u skladu s onom dobivenom iz mjerenja peleta  $\text{CeO}_2$  uzorka. Pomičući se prema višim vrijednostima RH (70 i 85 %), na polukružnicu koja se javlja pri nižim frekvencijama počinju blago djelovati uvjeti okoline, što je dokazano promjenom oblika uzorka

i odgovarajućih parametara. Zbog porasta u relativnoj vlažnosti, vrijednosti otpora i kapacitet rastu (slika 11(b)).

Na osnovi navedenih procesa i razmatranja kompleksnih impedancijskih spektara, moguće je zaključiti da površinska mjerenja pokazuju veću osjetljivost prema promjeni RH. Ta se osjetljivost dodatno povećava pri višim vrijednostima RH.

Odgovarajući model ekvivalentnog kruga korišten za ugađanje eksperimentalnih podataka za uzorak tankog filma 80  $\mu\text{m}$  prikazan je na slici 12. I u ovome slučaju vrijednosti provodnosti za površinsko mjerenje i mjerenje po poprečnom presjeku ostaju otprilike jednake bez obzira na RH, osim male promjene koja se odnosi na mjerenje po poprečnom presjeku pri najvišoj vrijednosti RH od 85 %. Iz navedenih razloga rezultati ukazuju da RH ne utječe na ukupnu vrijednost otpora/provodnosti, što je slučaj i za uzorak debljine 40  $\mu\text{m}$ . Nadalje, za oba načina mjerenja, pri sobnoj RH, primjećuje se jedna polukružnica pri višim vrijednostima frekvencija i jedna pri nižim koji su ponovno povezani s procesima vezanim uz volumni odgovor uzorka, odnosno uz granice zrna. Ovaj je utjecaj sličan onome koji se javlja prilikom mjerenja uzorka u obliku peleta i tankog filma debljine 40  $\mu\text{m}$  u načinu mjerenja po poprečnom presjeku gdje se također mogu uočiti dvije polukružnice. Ponovno, kao što je to slučaj prilikom mjerenja uzorka tankog filma debljine 40  $\mu\text{m}$ , primjećuje se pozitivni utjecaj vlage na proces vezan uz volumni odgovor uzorka. Čini se da, s porastom debljine uzorka, dodatni proces postaje vidljiv u površinskom načinu provedbe mjerenja. [36]

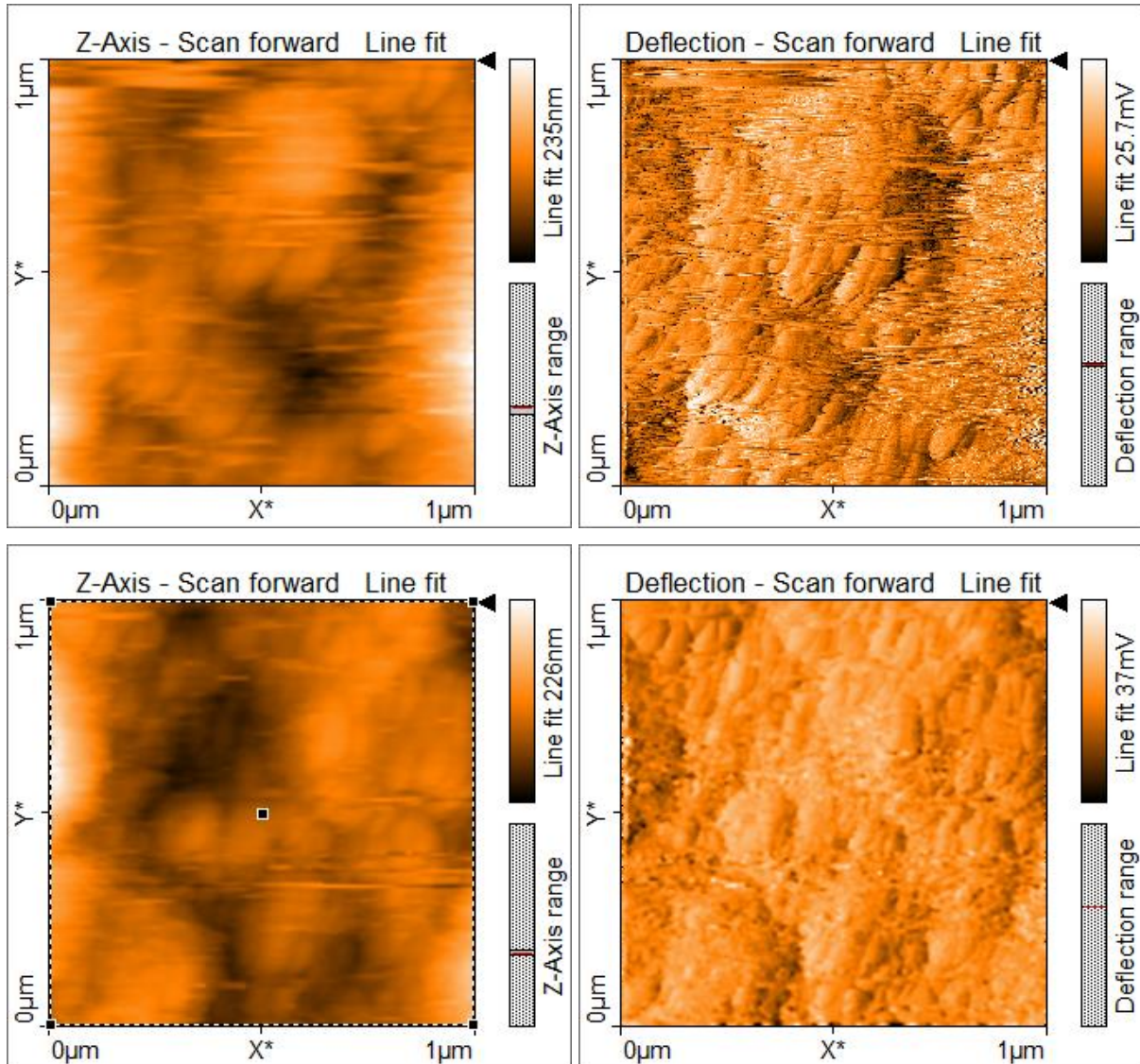


**Slika 12:** Kompleksni impedancijski spektri za CeO<sub>2</sub> uzorak pripremljen u obliku tankog filma s debljinom od 80 μm mjereno na sobnoj temperaturi pri površinskom načinu mjerenja i načinu mjerenja po poprečnom presjeku te pri kontroliranoj relativnoj vlažnosti (RH): sobnoj – 30 %, 70 % i 85 %. Obojeni kvadrati simboliziraju eksperimentalne vrijednosti, dok puna ljubičasta linija odgovara najboljem modelu za ugađanje podataka. Odgovarajući model ekvivalentnog kruga sastavljen je od višestrukih paralelnih kombinacija otpornika (*R*) i konstantno-faznog elementa (*CPE*) korištenih za ugađanje podataka pojedinih spektara.

Za površinski način mjerenja, s porastom RH od vrijednosti koja odgovara sobnoj relativnoj vlažnosti do 70 i 85 %, oblik se spektara i broj uočljivih procesa (polukružnica) postupno mijenja (s porastom vlažnosti pojavljuje se novi proces). Spomenuti se proces može uočiti u Nyquistovom prikazu kao dodatna (treća) polukružnica pri srednjeniskim vrijednostima frekvencija. Vлага ima jak utjecaj na ovaj sustav i ne utječe samo na otpor i kapacitet na granicama zrna, već doprinosi novom utjecaju (procesu). Porast u RH ima pozitivan učinak na proces vezan uz volumni odgovor uzorka, što je vidljivo u smanjenju vrijednosti otpora za oko dvije trećine originalne vrijednosti ( s 3,7 na  $1,1 \times 10^5 \Omega$ ), slično kao za uzorak tankog filma debljine od 40 μm mjenog površinskim načinom mjerenja. S druge strane, način mjerenja po poprečnom presjeku za tanki film debljine 80 μm pokazuje prisutnost dva procesa. [36,37]

S obzirom na prikazane rezultate može se zaključiti da površinski način mjerenja pokazuje veću osjetljivost na promjene u RH proporcionalno s porastom debljine tankog filma od 40 do 80 μm.

### 3.6. Mikroskopija atomskih sila (atomic force microscopy – AFM)



*Slika 13:* (a) Tanki film CeO<sub>2</sub> debljine 80 μm sa površinskom hrapavošću (Sq) 32,42 nm, (b) Tanki film CeO<sub>2</sub> debljine 80 μm sa Sq 30,23 nm

Nekoliko je uzoraka tankih filmova analizirano kako bi se odredila hrapavost uzoraka (slika 13). Vodoravne linije prisutne u nekim mikrografijama rezultat su načina rada mikroskopa atomskih sila. Naime, u slučaju razlika u visini do koje dolazi zbog utjecaja čestica ponekad dolazi do prikaza artefakata koji ne utječu na mjerenje ni analizu. Površinska je hrapavost (Sq) vrijednost koja se dobiva kvadriranjem svake pojedine vrijednosti visine (Z) u uzorku te zatim korjenovanjem aritmetičke sredine dobivenih vrijednosti. Stoga se površinska hrapavost računa kao prosjek apsolutnih visina u cijelom visinskom profilu uzorka tako da prisutnost manjeg broja velikih odstupanja može utjecati na hrapavost. Dobivena hrapavost od



32,4 i 30,3 nm u skladu je s debljinom filma i načinom nanošenja. Znatno su niže vrijednosti hrapavosti ispitujući polikristalični CeO<sub>2</sub> dobili Jin i sur. [39]

#### 4. ZAKLJUČAK:

Pripravljen je nano-prašak čistog cerijevog(IV) oksida koji je metodom lijevanja paste nanesen na stakleni supstrat. Pripravljeni prašak, peletirani prašak i tanki filmovi debljine 10, 20, 40 i 80  $\mu\text{m}$  analizirani su metodama rendgenske difrakcije (XRD), pretražne elektronske mikroskopije (SEM),  $\text{N}_2$  apsorpcijsko-desorpcijskim izotermama, UV-Vis spektroskopijom, impedancijskom spektroskopijom (IS) i mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Utvrđeno je da je veličina kristalita praška cerijeva(IV) oksida 23 nm dok se za veličinu čestica može grubo procijeniti da su nešto veće od izračunate veličine kristalita. Pripravljeni prašak ima specifičnu površinu od  $38,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  i prosječni volumen pora od 15,7 nm. Filmovi najviše apsorbiraju vidljivu svjetlost u području valnih duljina karakterističnih za ljubičastu i modru boju što rezultira žutom bojom filmova. Apsorbancija je proporcionalna nominalnoj debljini filmova. Relativna hrapavost tankog filma nominalne debljine 80  $\mu\text{m}$  reda je veličine 30 nm.

Impedancijska spektroskopija na peletiranom uzorku pokazala je da porast u relativnoj vlažnosti ima pozitivan učinak na ukupnu električnu provodnost te da zbog promjena u vlažnosti dolazi do promjena u impedancijskim spektrima. Impedancijska spektroskopija na uzorcima tankih filmova pokazala je da je deblji film osjetljiviji na relativnu vlažnost. Isto tako, utvrđeno je da površinski način mjerenja pokazuje veću osjetljivost na promjene u relativnoj vlažnosti.

## **5. ZAHVALA:**

Ovim se putem želim zahvaliti svome mentoru, prof.dr.sc. Stanislavu Kurajici na pruženoj prilici za izvođenje ovoga rada kao i na pružanju sve potrebne podrške. Također, želim zahvaliti kolegicama Arijeti Bafti, mag.chem, dr.sc. Ivani Panžić, doc.dr.sc Vilku Mandiću te Katarini Mužini, mag.ing.cheming. i Ivani Katarini Ivković, mag.ing.cheming. na svojoj pomoći koju su mi pružili tijekom izrade ovoga rada.

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2018-01-2963  
HOUDINI

## 6. POPIS LITERATURE:

- [1] Chang, E. K., Blumenthal, R. N., The Nonstoichiometric Defect Structure and Transport Properties of  $\text{CeO}_{2-x}$  in the Near-stoichiometric Composition Range, *J of Solid State Chemistry* **72** (1988), 330-337
- [2] Koelling, D. D., Boring, A. M., Wood, J. H., The Electronic Structure of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{PrO}_2$ , *Solid State Communications*, **47, 4** (1983), 227-232
- [3] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, 1. izd., Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb 2017.
- [4] Rodriguez, J. A., Graciani, J., Evans, J., Park, J. B., Yang, F., Stacchiola, D., Senanayake, S. D., Ma, S., Perez, M., Liu, P., Fdez. Sanz, J., Hrbek, J., Water-Gas Shift Reaction on a Highly Active Inverse  $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$  Catalyst: Unique Role of Ceria Nanoparticles, *Angew. Chem.*, **121** (2009), 8191–8194
- [5] Rajput, N., Methods of Preparation of Nanoparticles – A Review, *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, Jan., Vol. **7, 4**, (2015), 1806-1811
- [6] Xie, W., Liu, B., Xiao, S., Li, H., Wang, Y., Cai, D., Wang, D., Wang, L., Liu, Y., Li, Q., Wang, T., High performance humidity sensors based on  $\text{CeO}_2$  nanoparticles, *Sensors and actuators B: Chemical* (2015)
- [7] Chen, H. I., Chang, H. Y., Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation, *Solid State Communications* **133** (2005), 593–598
- [8] Akhlaghinia, B., Ebrahimabadi, H., Goharshadi, E. K., Samiee, S., Rezazadeh, S., Ceria nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of benzylic C-H bonds, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **357**, (2012), 67–72
- [9] Avellaneda, C. O., Berton, M. A. C., Bulhoes, L. O. S, Optical and electrochemical properties of  $\text{CeO}_2$  thin film prepared by an alkoxide route, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, (2008), 240–244
- [10] Eguchi, K., Setoguchi, T., Inoue, T., Arai, H., Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells, *SolidState Ionics* **52**, (1992), 165-172
- [11] Feng, Q., Zhang, Z., Ma, Y., He, X., Zhao, Y., Chai, Z., Adsorption and desorption characteristics of arsenic onto ceria nanoparticles, Feng et al. *Nanoscale Research Letters* (2012), 7-84
- [12] Kim, C. K., Kim, T., Choi, I. Y., Soh, M., Kim, D., Kim, Y. J., Jang, H., Yang, H. S., Kim, J. Y., Park, H. K., Park, S. P., Park, S., Yu, T., Yoon, B. W., Lee, S. H., Hyeon, T., Ceria nanoparticles that can Protect against Ischemic Stroke, *Angew. Chem.*, **124** (2012), 1 – 6
- [13] Miyake T., Rolandi M., Grothuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, (2016).

[14] L. Almar, A. Tarancon, T. Andreu, M. Torrell, Y. Hu, G. Dezanneau, A. Morata, Mesoporous Ceramic Oxides as Humidity Sensors: a Case Study for Gadolinium-doped Ceria, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2015),

[15] Parvatikar, N., Jain, S., Bhoraskar, S. V., Ambika Prasad, M. V. N., Spectroscopic and Electrical Properties of Polyaniline/CeO<sub>2</sub> Composites and Their Application as Humidity Sensor, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **102** (2006), 5533–5537

[16] Toloshniak, T., Guhel, Y., Besq, A., Boudart, B., First results of humidity sensors based on CeO<sub>2</sub> thick film deposited by a new deposition technique from a suspension of nanoparticles, *Microelectronic Engineering* **207** (2019), 7–14

[17] Zhang, P., Zhang, L. X., Xu, H., Xing, Y., Chen, J. J., Bie, L. J., Ultrathin CeO<sub>2</sub> nanosheets as bifunctional sensing materials for humidity and formaldehyde detection, *Rare Met.* **40** (2021), 1614–1621

[18] [https://www.hdki.hr/znanost/znanstvena\\_oprema](https://www.hdki.hr/znanost/znanstvena_oprema) (14.6.2021.)

[19] Kurajica, S., Mužina, K., Dražić, G., Matijašić, G., Duplančić, M., Mandić, V., Župančić, M., Munda, I. K., A comparative study of hydrothermally derived Mn, Fe; Co, Ni, Cu and Zn doped ceria nanocatalysts, *Materials Chemistry and Physics*, **244**, (2020), 122689

[20] Thommes, M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* **87**, (2015), 1051-1069

[21] Sotomayor, F. J., Cychoz, K. A., Thommes, M., Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies, *Acc. Mater. Surf. Res.* **3** (2018), 34-50

[22] Nottbohm, C. T., Hess, C., Investigation of ceria by combined Raman, UV-vis and X-ray photoelectron spectroscopy, *Catalysis Communications*, **22**, (2012), 39–42

[23] Laachir, A., Perrichon, V., Badri, A., Lamotte, J., Catherine, E., Lavalley, J. C., El Fallah, J., Hilaire, L., le Normand, F., Quemere, E., Sauvion, G., N., Touret, O., Reduction of CeO<sub>2</sub> by Hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform Infrared, Ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, **10**, (1991), 1601-1609

[24] Zaki, M. I., Hussein, G. A. M., Mansour, S. A. A., Ismail, H. M., Mekhemer, G. A. H., Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies, *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects*, **127**, (1997), 47-56

[25] Traversa, E., Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments, *Sensors and Actuators B*, **23**, (1995), 135-156

[26] Macdonald, J. R. (ur.), Impedance spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987

- [27] Šantić, A., Kim, C. W., Day, D. E., Moguš-Milanković, A., Electrical properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses. Part II, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356** (2010), 2699-2703
- [28] Šantić, A., Moguš-Milanković, A., Charge Carrier Dynamics in Materials with Disordered Structures: A Case Study of Iron Phosphate Glasses, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 245–254
- [29] Haile, S. M., West, D. L., Campbell, J., The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 1576–1595.
- [30] Bauerle, J. E., Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657–2670.
- [31] Kidner, N. J., Perry, N. H., Mason, T. O., Garboczi, E. J., The brick layer model revisited: Introducing the nano-grain composite model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 1733–1746.
- [32] Fleig, J., Maier, J., A finite element study on the grain boundary impedance of different microstructures, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2081–2089.
- [33] Fang, X., Ray, C. S., Moguš-Milanković, A., Day, D. E., Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **283** (2001), 162–172
- [34] Moguš-Milanković, A., Day, D. E., Thermally stimulated polarization and dc conduction in iron phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **162** (1993) 275–286.
- [35] Tsuchiya, T., Yoshimura, N., Correlation of electrical properties and internal friction in mixed conduction glasses containing ionic and electronic conduction (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  glasses *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 493–499.
- [36] Moguš-Milanković, A., Day, D. E., Šantić, B., DC conductivity and polarisation in iron phosphate glasses, *Phys. Chem. Glasses* **40** (1999) 69–74.
- [37] Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., West, A. R., Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy, *Adv. Mater.*, **2** (1990) 132–138.
- [38] Sinclair, D. C., *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy, **34** (1995) 55–65.
- [39] Jin, M., Shimada, E., Ikuma, Y., Atomic force microscopy study of surface diffusion in polycrystalline  $\text{CeO}_2$  via grain boundary grooving, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108**, **5**, (2000), 456-461

## 7. SAŽETAK:

Jakov-Stjepan Pavelić

Priprava i karakterizacija tankih filmova CeO<sub>2</sub> za izradu senzora vlage

Nano-prašak cerijeva(IV) oksida koji je pripremljen metodom dvostupnjevite neizotermne precipitacije preveden je u tanki film nanosen na stakleni supstrat metodom lijevanja paste. Pošto cerijev(IV) oksid pokazuje veliki potencijal kao materijal koji može poslužiti u razne svrhe, odlučeno je testirati njegovu primjenu u sensorima vlage. Pripremljeni filmovi različitih debljina (10, 20, 40 i 80 μm) analizirani su brojnim metodama: rendgenskom difrakcijom (XRD), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), N<sub>2</sub> apsorpcijsko-desorpcijskim izotermama, UV-Vis spektroskopijom, impedancijskom spektroskopijom (IS) te mikroskopijom atomskih sila (AFM).

Veličina kristalita cerijeva(IV) oksida iznosi 23 nm, dok je grubom procjenom određeno kako su čestice nešto veće. Specifična je površina pripremljenog praška 38,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Jedan od nužnih zahtjeva koji se postavlja materijalu za upotrebu u sensorima vlage jest upravo da ima dobro svojstvo adsorpcije vlage. Što je veća specifična površina, to je više površinskih aktivnih mjesta na kojima može doći do adsorpcije vlage. Apsorbancija zračenja proporcionalna je debljini filma, što se može i vidjeti jer su tanji filmovi prozirniji od debljih. Relativna hrapavost tankog filma nominalne debljine od 80 μm reda je veličine 30 nm. Hrapavost je također važno svojstvo koje materijal mora imati kako bi se pokazao dobrim izborom za primjenu koja zahtjeva adsorpciju tvari na njegovu površinu.

Iz impedancijske se spektroskopije peletiranog uzorka pokazalo kako vlažnost ima pozitivan učinak na ukupnu vrijednost električnu provodnost, što potkrepljuje tvrdnje dane u teorijskom uvodu ovoga rada. Jedno od objašnjenja ove pojave jest promjena u impedancijskim spektrima s promjenom relativne vlažnosti. Uzorci tankih filmova pokazuju porast osjetljivosti na relativnu vlažnost u s porastom debljine filma, što je posljedica promjene u procesima koji djeluju na nositelje naboja u različitim područjima filmova.

Cerijev(IV) oksid opravdava visok interes za njegovo istraživanje u znanstvenom svijetu jer, širokom paletom korisnih svojstava koja mu omogućuju široku primjenu, olakšava različite vidove ljudskoga života.

Ključne riječi: cerijev(IV) oksid, nano-prašak, specifična površina

## 8. SUMMARY:

Jakov-Stjepan Pavelić

Preparation and characterization of CeO<sub>2</sub> thin films for humidity sensor production

Cerium(IV) oxide nano-powder, prepared by two-step non-isothermal precipitation method was shaped into a thin film sample by tape casting method and casted onto a glass substrate. Since cerium(IV) oxide shows a high potential as a material which can suffice a large scale of purposes, it was decided to test its application in humidity sensors. Prepared thin film samples which vary in thickness (10, 20, 40 and 80  $\mu\text{m}$  respectively) were analysed using numerous characterization methods: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> absorption-desorption isotherms, UV-Vis spectroscopy, impedance spectroscopy (IS) and atomic force microscopy (AFM).

The size of cerium(IV) oxide crystallites measures 23 nm and the particles are estimated to be somewhat larger. The specific surface of prepared powder equals 38,7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. One of the necessary conditions that a humidity sensor material must meet are good humidity adsorption properties. The larger the specific are, the more surface active points for humidity adsorption. The radiation absorbance is proportional to thin film thickness, which can also be seen because thinner films are more transparent than thicker ones. The relative roughness of a thin film sample with the thickness of 80  $\mu\text{m}$  equals to the order of magnitude of 30 nm. Roughness is also an important property that a material must have to show a potential in applications which require good substance adsorption.

From impedance spectroscopy spectra of bulk samples it is shown that humidity has a positive effect on the total value of DC conductivity, which supports the statements given in the theoretical introduction to this paper. One of the explanation for this phenomenon is the change in the impedance spectra which follows the change in relative humidity. Thin film samples show a rise of sensitivity towards relative humidity with the increase of film thickness, which is a result of change in the processes that affect the charge carriers in different areas of the sample.

Cerium(IV) oxide justifies a high interest in its research in the world of science because it makes different aspects of human life easier thanks to the variety of its useful properties.

Keywords: cerium(IV) oxide, nano-powder, specific surface