Міністерство освіти і науки України Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису ЛАПШУДА ВЛАДИСЛАВ АНАТОЛІЙОВИЧ

> > УДК 538.9, 539.2, 539.3, 620.3,

ДИСЕРТАЦІЯ

СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Спеціальність 153 – Мікро- та наносистемна техніка Галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії Дисертація містить результати власних досліджень. Використання чужих ідей, результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник Коваль Вікторія Михайлівна, кандидат технічних наук, доцент

АНОТАЦІЯ

Лапшуда В. А. Сенсори вологості на основі наноцелюлози для гнучкої електроніки. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153— Мікро- та наносистемна техніка (галузь знань 15— Автоматизація та приладобудування). — Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2024.

Робота присвячена дослідженню наноцелюлози та її модифікацій для застосування у якості вологочутливого шару у складі гнучких сенсорів відносної вологості повітря.

Науково-прикладні дослідження, висвітлені в дисертаційній роботі, зосереджені на практичному дослідженні характеристик гнучких сенсорів відносної вологості повітря на основі наноцелюлози, композитів на основі наноцелюлози та карбонізованої наноцелюлози.

В сучасних науково-технічних дослідженнях гнучких сенсорів відносної вологості повітря все ширше застосовуються біорозкладні матеріали. Сенсори, виготовлені на основі біорозкладних матеріалів, не потребують утилізації після закінчення їх терміну використання. Такі прилади просто розкладаються у природних умовах за участі грибів та бактерій, не накопичуючись при цьому та не забруднюючи довкілля. Однак сенсори на основі таких матеріалів не є довговічними. З іншого боку, для ряду застосувань є потреба у розробці дешевих одноразових сенсорів. Для прикладу це може бути медична сфера, спорт, побут: для моніторингу фізичної активності та/або реабілітації спортсменів, військових або людей з обмеженими можливостями (моніторинг дихання та потовиділення).

Для досліджень в даній роботі використовувалася наноцелюлоза (НЦ), отримана із недеревної сировини, а саме з рослин, які є відходами сільського господарства. Використання недеревної сировини дозволяє не вирубувати дерева для виготовлення даного матеріалу. При цьому порівнювалися між собою різні типи наноцелюлози, виготовлені з різних видів вихідних матеріалів (стебла очерету, солома пшениці, міскантус, конопля, кенаф) та екстраговані різними методами (окиснення у розчині ТЕМПО та гідролізу у сульфатній кислоті). На основі НЦ та її модифікацій в роботі були розроблені твердотільні сенсори вологості, а також гнучкі сенсори вологості в межах двох підходів: "drop-casting" та "self-standing". Типи розроблених сенсорів – резистивний та ємнісний.

У першому розділі були досліджені конструкції та фізичні принципи роботи відомих насьогодні сенсорів вологості. Серед яких є ємнісні, резистивні, оптичні, термо-кондуктометричні, гравітаційні та психрометричні. Було встановлено, що сенсори для вимірювання вологості газів та рідин мають багато спільних конструктивних особливостей. Різноманіття твердотільних сенсорів вологості є найбільшим, вони працюють на різних фізичних явищах. Однак недоліком твердотільного типу сенсорів є громіздкість деяких конструкцій, нездатність таких сенсорів до деформації, подекуди висока вартість, непридатність до інтегрального виконання та неможливість використання в носимій електроніці. Перевагою гнучких сенсорів вологості є те, що вони здатні приймати форму поверхонь, на які їх потрібно закріпити. Це дуже зручно для застосувань з моніторингу людського здоров'я або матеріалами фізичних та фізіологічних показників. Часто вживаними ДЛЯ виготовлення гнучких підкладок сенсорів вологості на переважно є синтетичні полімери (PI, PA, PET, PEN, PDMS). Дані матеріали не розкладаються природнім шляхом, тому або накопичуються у вигляді сміття, або ж потребують утилізації. З точки зору екології, найперспективнішими матеріалами, на основі яких можливо створити гнучкі сенсори вологості є біорозкладні полімери (плівки на основі желатину, хітину, хітозану, полімолочної кислоти, наноцелюлози, тощо). З точки зору конструкції встановлено, що у якості гнучких сенсорів найкраще працюватимуть резистивні, ємнісні або деякі оптичні (оптоволоконні) прилади за рахунок простоти конструкції чутливих елементів та їх здатності до значної деформації без руйнування.

У другому розділі проведено моделювання впливу конструктивних параметрів на характеристики резистивних сенсорів на основі зустрічно-штирьової гратки (ЗШГ) та ємнісних сенсорів на основі електродів у конфігурації розгорнутий конденсатор. Встановлено, що оптимальною для резистивних сенсорів на основі наноцелюлози є найменший розмір ЗШГ, який технологічно вдалося виготовити (з відстанню 0,4 мм між електродами) та товщиною вологочутливої плівки наноцелюлози 50 мкм. Для ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози встановлено, що найкращою є конфігурація з відстанню між електродами 0,1 мм та товщиною плівки НЦ 50 мкм. Також проведено моделювання процесу адсорбції на поверхні наноцелюлози. В результаті цього встановлено, що НЦ адсорбує вологу відповідно по механізму Ленгмюра, завдяки чому стало можливим моделювати відгук сенсора від зміни рівня відносної вологості повітря. Отримані результати моделювання дозволяють спрогнозувати параметри сенсорів резистивного та ємнісного типу на основі наноцелюлози, знаючи її провідність/діелектричну проникність, коли вона абсолютно суха та коли адсорбувала максимальну кількість вологи. Таким чином, можливо побудувати розподіл провідності або діелектричної проникності від відносної вологості та на основі даного розподілу змоделювати відгук сенсорів будь-якої конструкції.

У третьому розділі досліджено статичні параметри (відгук, чутливість, гістерезис, повторюваність) та динамічні параметри (час відгуку та відновлення, коротко та довготривала стабільність) сенсорів відносної вологості в залежності від маси НЦ, вихідної сировини та методу її синтезу. Встановлено, що НЦ, отримана методом окиснення у розчині ТЕМПО, показує значно кращу чутливість як для резистивних сенсорів, так і для ємнісних незалежно від вихідного матеріалу. В межах кожної серії найкращі параметри демонстрували сенсори з найлегшими за масою плівками. При цьому НЦ, виготовлена методом кислотного гідролізу, показує значно кращі динамічні характеристика (час відгуку та відновлення, стабільність, повторюваність, реверсивність). Найвищу швидкодію в середині кожної серії показували найтонші плівки, а якщо брати за вихідним матеріалом, то сенсори, виготовлені із пшениці, були найшвидшими.

У розділі чотири були досліджені гнучкі сенсори на підкладці полііміду, наноцелюлози, нанокомпозиту наноцелюлози з полівініловим спиртом (НЦ/ПВС) та на основі карбонізованої наноцелюлози. При цьому, у сенсорах на основі НЦ та нанокомпозитів НЦ/ПВС підкладка використовувалась у якості вологочутливого шару. Встановлено, що плівки НЦ мали низьку пластичність і були схильні до механічного руйнування. Для покращення механічних параметрів плівки наноцелюлози були розроблені композити ПВС/НЦ. Встановлено, що міцність таких плівок сильно падає, однак зростає пластичність. З точки зору електричних параметрів, найкращу чутливість та швидкодію показали сенсори на основі НЦ, отриманої з коноплі методом гідролізу, однак швидкодія таких сенсорів лишалася досить низькою. Для покращення швидкодії та інших динамічних параметрів був синтезований новий матеріал на основі наноцелюлози методом піролізу у вакуумі. В результаті даної операції отримано плівки, які при мінімальній зміні об'єму втрачали до 80% маси. На основі даного матеріалу вперше виготовлено сенсори вологості. Встановлено, що даний матеріал має значно вище значення швидкодії у порівнянні з плівкою наноцелюлози.

У п'ятому розділі досліджено використання гнучких сенсорів вологості повітря на основі нанокомпозитів НЦ/ПВС для медичного застосування. Сенсори розташовувалися на відкритому повітрі, у дихальній трубці та у клапані дихальної маски. Встановлено, що як резистивні, так і ємнісні сенсори можливо використовувати для моніторингу дихання. Також чітко видно, що сенсори при розташуванні їх у клапані дихальної маски можуть розрізняти затримку (або зникнення) дихання та повідомити пацієнта (якщо це апное сну) або медичний персонал (якщо це якесь більш серйозне захворювання). Оптимальним матеріалом є нанокомпозити НЦ/ПВС, в той час як чиста НЦ та чистий ПВС демонструють гірші результати. Такі сенсори дозволяють чітко розрізняти частоту дихання, реєструвати затримку дихання та розрізняти силу подиху.

Ключові слова: наноцелюлоза, нанокристаліти, нанокомпозити, тонка плівка, тонка пластинка, срібло, сенсори вологості, гнучкі сенсори, розробка сенсорів, транзистор, діод, чутливість, цифрова обробка сигналів, апроксимаційна модель, ультрафіолетове випромінювання, спектр пропускання, FTIR спектр.

ABSTRACT

Lapshuda V. A. Humidity sensors based on nanocellulose for flexible electronics. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining of the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 153 – Micro- and nanosystem engineering (field of knowledge 15 – Automation and instrument engineering). - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2024.

The work is devoted to the study of nanocellulose and its modifications for use as a humidity-sensitive layer in flexible sensors of relative air humidity.

Scientific and applied research, highlighted in the dissertation, is focused on the practical study of the characteristics of flexible sensors of relative air humidity based on nanocellulose, composites based on nanocellulose and carbonized nanocellulose.

Biodegradable materials are increasingly used in modern scientific and technical research of flexible sensors of relative air humidity. Sensors made based on biodegradable materials do not need to be disposed of at the end of their useful life. Such devices simply decompose in natural conditions with the participation of fungi and bacteria, without accumulating and polluting the environment. However, sensors based on such materials are not durable. On the other hand, there is a need for the development of cheap disposable sensors for several applications. For example, it can be in the medical field, sports, everyday life: for monitoring physical activity and/or rehabilitation of athletes, military personnel or people with disabilities (breathing monitoring, sweating registration, etc.).

For research in this work, nanocellulose obtained from non-wood raw materials (namely from plants that are agricultural waste) was used. Use of non-wood raw materials which allows not to cut down trees to produce this material. At the same time, different types of nanocellulose made from different types of raw materials (cane stalks, wheat straw, miscanthus, hemp, kenaf) and extracted by different methods (oxidation in TEMPO solution and hydrolysis in sulfuric acid) were compared. Based on NC and its modifications, solid-state humidity sensors, as well as flexible humidity sensors within two approaches, drop-

casting and "self-standing", were developed in the work. The type of developed sensors is resistive and capacitive.

In the first chapter, the designs, and physical principles of operation of humidity sensors were investigated. Among which there are capacitive, resistive, optical, thermoconductometric, gravitational and psychrometric devices. It was established that sensors for measuring the humidity of gases and liquids have many common design features. The variety of solid-state humidity sensors is the largest, they work on different physical phenomena. However, the disadvantage of solid-state sensors is the bulkiness of some structures, the inability of such sensors to deform, sometimes high cost, unsuitability for integrated implementation, and the impossibility of use in wearable electronics. The advantage of flexible humidity sensors is that they are able to take the shape of the surfaces to which they need to be attached. This is very convenient for applications in monitoring human health or physical and physiological parameters. Oil based polymers (PI, PA, PET, PEN, PDMS) are often used for the production of flexible substrates for humidity sensors. These materials do not decompose in a natural way, so they either accumulate in the form of garbage, or need to be disposed of. From the point of view of ecology, the most promising materials based on which it is possible to create flexible humidity sensors are biodegradable polymers (films based on gelatin, chitin, chitosan, polylactic acid, nanocellulose, etc.). From the point of view of the design, it is established that resistive, capacitive or some optical (optical fiber) will work best as flexible device due to the simplicity of the design of sensitive elements and their ability to significant deformation without destruction.

In the second section, the influence of design parameters on the characteristics of capacitive sensors based on interdigital electrode and capacitive sensors based on electrodes in the configuration of an expanded capacitor were modeled. It was found that the smallest size of the interdigital electrode that we could technologically produce (with 0.4 mm between the electrodes) and a humidity-sensitive film thickness of 50 μ m is optimal for resistive sensors. For capacitive sensors, it was established that the best configuration is with a distance between electrodes of 0.1 mm and a film thickness of 50 μ m. Modeling of the adsorption process was also carried out. As a result, it was established that NC adsorbs humidity according to the Langmuir isotherm. As a result, it became possible to simulate

the response of the sensor to changes in the level of relative air humidity. The obtained simulation results allow predicting the parameters of resistive and capacitive sensors based on nanocellulose, knowing its conductivity/dielectric permeability when it is completely dry and when it has adsorbed the maximum amount of humidity. Thus, it is possible to construct a distribution of conductivity or dielectric constant from relative humidity and, based on this distribution, to model the response of sensors of any design.

In the third chapter, the influence of the static parameters (response, sensitivity, hysteresis, repeatability) and dynamic parameters (response and recovery time, short-term and long-term stability) of relative humidity sensors depending on the mass of NC, raw materials and the method of its synthesis were investigated. Thus, it was established that the NC obtained by the method of oxidation in the TEMPO solution shows much better sensitivity for both resistive and capacitive sensors, regardless of the initial material. However, the best parameters were demonstrated by sensors with the lightest films. NC produced by the method of acid hydrolysis shows significantly better dynamic characteristics (device speed, stability, repeatability, reversibility, etc.). The thinnest films, made from wheat straw, provided the highest speed for obtained sensors.

In chapter four, flexible sensors based on a PI substrate, an NC substrate, an NC/PVA nanocomposite substrate, and carbonized nanocellulose were investigated. It should be noted, sensors based on NCs and NC/PVA nanocomposites used a substrate as a humidity-sensitive layer. Thus, it was established that the NC films had low plasticity and were prone to mechanical destruction. PVA/NC composites were developed to improve the mechanical parameters of the nanocellulose film. It was established that the strength of such films drops sharply, but plasticity increases. From the point of view of electrical parameters, sensors based on NC showed the best sensitivity, but the speed of such sensors remained quite low.

To improve speed and other dynamic parameters, a new material based on nanocellulose was synthesized. The material was obtained by pyrolysis of nanocellulose films in a vacuum. As a result of this operation, it was observed the lost up to 80% of mass with a minimal change in volume. Based on this material, humidity sensors were manufactured for the first time. It was established that this material has a significantly higher speed of action compared to the nanocellulose film. In the fifth chapter, the application of flexible air humidity sensors based on nanocellulose and its modifications for medical applications was investigated. Sensors were situated in the open air, in the breathing tube and in the valve of the breathing mask. It has been established that both resistive and capacitive sensors can be used for breathing monitoring. It is also clearly visible that the sensors, when placed in the valve of the breathing mask, can distinguish the delay (or disappearance) of breathing and notify the patient (if it is sleep apnea) or the medical staff (if it is some more serious disease). The optimal composite materials is the composite NC/PVA, while pure NC and pure PVA show worse results. Such sensors allow to clearly distinguish the frequency of breaths, detect breath delays and distinguish the force of breath.

Key words: nanocellulose, nanocrystallites, nanocomposites, thin film, thin plate, silver, humidity sensors, flexible sensors, sensor designing, transistor, diode, sensitivity, digital signal processing, approximation model, ultraviolet radiation, transmission spectra, FTIR spectra.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] В. А. Лапшуда, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, і В. А. Барбаш, «Ємнісні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки», *Мікросист., Електрон. та Акуст.*, Т. 27, №. 1, с. 255990–1, Квіт. 2022. http://dx.doi.oOГ/10.20535/2523-4455.mea.255990.

[2] В. Лапшуда, В.Коваль, М. Душейко, і В.Барбаш, «Гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози для носимої електроніки», *Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування*, вип. 64(2), с. 42–50, Груд 2022. http://dx.doi.oOF/10.20535/1970.64(2).2022.269986.

[3] Lapshuda, V., Koval, V., Dusheiko, M. et al. Capacitive and Resistive Humidity Sensors Based on Flexible Nanocellulose Film for Wearable Electronics. Radioelectron.Commun.Syst. 65, 597–608, 2022.

https://doi.org/10.3103/S0735272722120019

[4] V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yaschenko and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Composites for Flexible and Biodegradable Humidity Sensors for Breath Monitoring," *IEEE Sensors Letters*, vol. 7, iss. 10, pp 1-4. Oct. 2023 https://doi.oOF/10.1109/LSENS.2023.3311669.

[5] Лапшуда В.А., Коваль В.М., Душейко М.Г., Барбаш В.А., Ященко О.В., Панченко С.А., Якименко О.С. "Гнучкі сенсори вологості на основі плівок наноцелюлози для біомедичного застосування" *Перспективні технології та прилади*. №.22. pp. 81-90, Лип. 2023 <u>https://doi.oOF/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-22-</u> <u>12</u>.

[6] Лапшуда В.А., Коваль В.М. "Моделювання впливу конструктивних параметрів на характеристики сенсорів вологості на основі наноцелюлози" Перспективні технології та прилади. №.23. рр. 48-56, Груд. 2023 https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-23-07

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] Viktoriia Koval, Valerii Barbash, Mykhailo Dusheyko, Vladyslav Lapshuda,
Olga Yashchenko, Yurii Yakimenko. "Application of Nanocellulose in Humidity Sensors
for Biodegradable Electronics" // IEEE International Conference on "Nanomaterials:
Applications & PropeOTies" (NAP-2020). Conference Proceedings, 9-13 November, 2020.
Sumy, Ukraine. – p. 1 – 5. https://doi.oOF/10.1109/nap51477.2020.9309598

[2] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko and A. Naidonov, "Nickel-based Piezoresistive Sensors Obtained on Flexible Nanocellulose Substrate," 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & PropeOTies (NAP), 2021, pp. 1.5, <u>https://doi.oOΓ/10.1109/NAP51885.2021.9568610</u>.

[3] В. Лапшуда, Я. Ліневич, О. Ященко, А. Гондовська "Резистивні сенсори вологи на основі наноцелюлози" // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2021, 18-20 травня, Львів, Україна, ст.52.

[4] V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and S. Malyuta, "Flexible Humidity Sensors Based on Nanocellulose," 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 2022, pp. 208-212, https://doi.oOF/10.1109/ELNANO54667.2022.9927092

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[1] Лапшуда В.А., Коваль В.М. "Гнучка та біорозкладна сенсорика: матеріали, технологія виготовлення та прилади на її основі" *Наукові вісті КПІ*, Т.2, с. 16-28, 2021, <u>https://doi.oOF/10.20535/kpisn.2021.2.229964</u>.

[2] В. А. Лапшуда, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, і В. А. Барбаш, "Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки" *ТКЕА*, №. 4-6, С. 3-9. 2022. https://doi.oOF/10.15222/TKEA2022.4-6.03.

[3] Заявка на патент на винахід № а202302776 від 07.06.2023, "Гнучкий сенсор відносної вологості", Лапшуда В.А, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, В.А. Барбаш, О.В. Ященко, 9 с.

3MICT

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ 14
Розділ 1. ОГЛЯД СУЧАСНИХ СЕНСОРІВ, МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ
ВИГОТОВЛЕННЯ19
1.1 Різновиди сенсорів вологості та області їх використання 19
1.2 Матеріали та технології виготовлення елементів гнучкої електроніки 37
1.3 Гнучкі сенсори вологості та області їх застосувань 43
Висновки до розділу 1 46
Розділ 2. МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ
НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ МОДИФІКАЦІЙ 48
2.1 Моделювання процесу адсорбції вологи на поверхні наноцелюлози
2.2 Моделювання впливу конструктивних параметрів на характеристики сенсорів
вологості
Висновки до розділу 2
Розділ 3. ТВЕРДОТІЛЬНІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ
НАНОЦЕЛЮЛОЗИ
3.1 Технологія синтезу та методика проведення вимірювань
3.2 Фізичні характеристики плівок наноцелюлози 67
3.3 Сенсори вологості на основі наноцелюлози 70
Висновок до розділу 3
Розділ 4. ГНУЧКІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ
ТА ЇЇ МОДИФІКАЦІЙ94
4.1 Технологія синтезу та методика проведення вимірювань
4.2 Фізичні властивості гнучких плівок наноцелюлози та її модифікацій 104
4.3 Сенсори на основі наноцелюлози 120
4.4 Сенсори на основі композитів наноцелюлози та полівінілового спирту 134
4.5 Сенсори на основі карбонізованої наноцелюлози
4.6 Порівняння одержаних сенсорів зі світовими аналогами 144
Висновки до розділу 4145

Розділ 5. ЗАСТОСУВАННЯ ГНУЧКИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ НА	
ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ МОДИФІКАЦІЙ ДЛЯ АНАЛІЗУ ДИХА	ЛЬНОЇ
АКТИВНОСТІ ЛЮДИНИ	. 146
5.1 Методика проведення дослідження	. 146
5.2. Результати аналізу дихальної активності людини за допомогою сенсорів	\$
вологості на основі наноцелюлози та її модифікацій	. 147
Висновки до розділу 5	. 160
ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.	. 162
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	. 164
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації	. 178
ДОДАТОК Б Таблиці параметрів досліджених сенсорів	. 184

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ЗШГ зустрічно-штирьова гратка
- IC інтегральна схема
- КНЦ карбонізована наноцелюлоза
- КГ наноцелюлоза з коноплі, екстрагована методом кислотного гідролізу
- МГ наноцелюлоза з міскантусу, екстрагована методом кислотного гідролізу
- НЦ наноцелюлоза
- ОГ наноцелюлоза з очерету, екстрагована методом кислотного гідролізу
- ОТ наноцелюлоза з очерету, екстрагована методом ТЕМПО
- ПАХ поверхневі акустичні хвилі
- ПВС полівініловий спирт
- ПГ наноцелюлоза з пшениці, екстрагована методом кислотного гідролізу
- ПТ наноцелюлоза з пшениці, екстрагована методом ТЕМПО
- ТЕМПО 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1.оксилу
- AZO Aluminum doped Zinc Oxide (оксид цинку, легований алюмінієм)
- BNC Bacterial nanocellulose (бактеріальна наноцелюлоза)
- CNC Cellulose nanocrystals (нанокристалічна целюлоза)
- CNF Cellulose nanofibers (нанофібрильована целюлоза)
- GZO Gallium doped Zinc Oxide (оксид цинку, легований галієм)
- ITO Indium Tin Oxide (оксид індія-олова)
- IZO Indium doped Zinc Oxide (оксид цинку, легований індієм)
- MEMS Micro-ElectroMechanical Systems (мікроелектромехінічні системи)
- PET Polyethylene terephthalate (поліетилен терафталат)
- PEN Polyethylene naphthalate (поліетилен нафталат)
- PEG Polyethylene glycol (поліетилен гліколь)
- PI Polyimide (поліімід)
- PLA Polylactic acid (полілактидна кислота)
- RH Relative humidity (відносна вологість)

ВСТУП

Актуальність. В останні роки зростає суспільний інтерес до гнучких електронних пристроїв, які мають унікальні механічні властивості, а саме: здатність деформуватися, скручуватися, повністю згинатися або навіть розтягуватися, чого не може забезпечити традиційна твердотільна електроніка. Завдяки цим властивостям гнучкі електронні пристрої можуть приймати різні форми, повторювати форму поверхні, на якій вони встановлені, або заповнювати вільний простір тісного корпусу, шо дозволяє виготовляти пристрої 3 мінімально можливими розмірами. Перспективною сферою застосування гнучких електронних пристроїв є портативні пристрої моніторингу здоров'я людини, системи дистанційного моніторингу пацієнтів і дистанційної діагностики захворювань. Більшість сучасних технологій гнучкої електроніки використовують синтетичні полімери, виробництво яких забруднює навколишнє середовище та які потребують утилізації після закінчення терміну служби. Тому постає проблема пошуку екологічно чистого матеріалу, як альтернативи синтетичним полімерам.

Сенсори вологи є важливим електронним компонентом, оскільки у сучасних реаліях вимірювання відносної вологості навколишнього середовища є важливим для роботи багатьох систем, які покращують людське життя. Так, вимірювання відносної вологості повітря необхідне у системах клімат контролю, для медичного моніторингу дихання, а також відслідковування потовиділення/зволоження шкіри пацієнтів. Використання гнучких сенсорів вологості особливо є актуальним для розробки приладів носимої електроніки (електронні прилади, які носять безпосередньо на шкірі, або близько до шкіри на одязі).

Актуальність та новизна дисертаційного дослідження обумовлена потребою у вирішенні проблеми утилізації відпрацьованих електронних приладів гнучкої електроніки. Розробка одноразових біорозкладних сенсорів є одним із нових підходів для вирішення цієї проблеми.

Стан розробки даної тематики у вітчизняній та зарубіжній науці.

Створення гнучких, одноразових, біорозкладних сенсорів є нагальною потребою для носимої електроніки та біомедичних застосувань. Зазвичай, в літературі для цього використовують штучні полімери, які потребують спеціальної утилізації. Використання біорозкладних матеріалів зводиться до нанесення їх поверх штучної підкладки. Тому є потреба в розробці повністю біорозкладних сенсорів вологості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі мікроелектроніки в рамках наступних НДР: № 2301/2-п "Екологічно безпечні технології перероблення недеревної рослинної сировини у наноцелюлозні композиційні матеріали для органічного пакування і зеленої гнучкої електроніки" (2020-2022 рр); № 0123U105274 "Органічно-неорганічні гібридні структури для електронних сенсорів" (2023-2025 р).

Мета та завдання дослідження.

Мета: Дослідження впливу характеристик синтезованих плівок наноцелюлози та її модифікацій на параметри сенсорів відносної вологості повітря на їх основі.

Для успішного досягнення поставленої мети роботи були розв'язані такі завдання:

- Отримати твердотільні сенсори вологості повітря на основі наноцелюлози та встановити вплив маси (товщини) вологочутливої плівки, вихідного матеріалу та методу екстракції наноцелюлози на статичні та динамічні параметри сенсорів вологості.
- 2) Отримати гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози та встановити вплив конструкції та вихідного матеріалу на характеристики сенсорів і показати можливість використання гнучких сенсорів, у яких біорозкладна підкладка використовується у якості вологочутливого шару.
- Отримати композитний матеріал на основі наноцелюлози для покращення її механічних характеристик та встановити вплив складу композиту на їх характеристики.
- Отримати карбонізовану наноцелюлозу для покращення швидкодії сенсорів та дослідити вплив карбонізації на параметри сенсорів.

Об'єкт дослідження: сенсори відносної вологості повітря на основі наноцелюлози та її модифікацій.

Предмет дослідження: вплив вихідної сировини, технології екстракції та конструктивних параметрів на статичні та динамічні параметри сенсорів відносної вологості повітря.

Методи дослідження: вимірювання впливу вологості на статичні та динамічні параметри сенсорів (ємнісного та резистивного типу), метод інфрачервоної (ІЧ) та оптичної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії.

Наукова та практична новизна отриманих результатів.

В роботі вперше:

- Встановлено вплив маси (товщини) вологочутливої плівки, вихідного матеріалу та методу екстракції наноцелюлози на статичні та динамічні параметри твердотільних сенсорів вологості, що дало змогу підвищити величину відгуку таких сенсорів до 6,4 мкФ для ємнісних та до 1·10⁶ раз для резистивних, та зменшити час відгуку та час відновлення у 5 разів порівняно зі світовими аналогами до 1 та 2с відповідно.
- 2) Створено гнучкі сенсори вологості з величиною відгуку для резистивних 10⁴ раз та для ємнісних 6,5 нФ, що не поступаються світовим аналогам на основі штучних полімерів, у яких наноцелюлоза використовується як механічна основа та чутливий шар одночасно, що дозволило зменшити кількість технологічних операцій виготовлення гнучких сенсорів та забезпечити повну біорозкладність таким приладам протягом 5-6 місяців.
- Створено нанокомпозит на основі наноцелюлози та полівінілового спирту і гнучкі сенсори на їх основі, що забезпечило підвищення пластичності матеріалу наноцелюлози (на 42,5%) та її вологочутливості (майже у 2 рази).
- Створено ємнісні сенсори вологості на основі карбонізованої наноцелюлози, що зменшило час відгуку гнучких сенсорів вологості втричі (до 110с), що співмірно зі світовими аналогами.

Особистий внесок здобувача.

Разом з науковим керівником обрано напрямок, об'єкт і предмет дослідження, сформульовані мета і завдання роботи, а також обговорено отримані в ході дослідження результати. Здобувачем розроблено елементи технології гнучкої електроніки, синтезовано нові матеріали для створення гнучких сенсорів вологості (композит НЦ/ПВС та карбонізована НЦ). Проведено комплексні дослідження статичних та динамічних характеристик одержаних сенсорів. Проведено дослідження поверхневої морфології та оптичної прозорості плівок НЦ та її модифікацій.

Апробація результатів дисертації.

Результати, отримані в ході роботи над дисертацією, були представлені на 4 наукових і науково-практичних конференціях і семінарах:

IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2020), 9-13 November, 2020, Sumy, Ukraine.

IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021), 5-11 September 2021, Odesa, Ukraine.

Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА, 2021, 18-20 травня, Львів, Україна.

IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2022), 10-14 October, 2022, Kyiv, Ukraine.

Публікації.

За результатами досліджень опубліковано 13 наукових праць, з них:

- 6 статей наукових виданнях категорії Б,

- 2 у періодичному науковому виданні, проіндексованому у базі WoS / Scopus,

- 4 доповіді та тези на наукових конференціях,
- 1 заявка на патент на винахід України.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається із вступу, 5 розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 120 найменувань та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 193 сторінок, з яких основний зміст викладений на 178 сторінках, містить 111 рисунків (з яких 7 з описом займають повну площу сторінки), 16 таблиць.

Розділ 1. ОГЛЯД СУЧАСНИХ СЕНСОРІВ, МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ

1.1 Різновиди сенсорів вологості та області їх використання

1.1.1. Області використання та класифікація сенсорів вологості. Вологість характеризує ступінь насиченості речовини водою. Визначають вологість повітря, рідин та твердих тіл. Вологість повітря може бути виражена у вигляді маси води, яка міститься в одиниці об'єму вологого повітря (абсолютна вологість). Абсолютна вологість, зазвичай, вимірюється у грамах на кубічний метр (r/M^3). Оскільки абсолютна вологість є функцією атмосферного тиску, вона не є зручною для використання в інженерній практиці [1]. Тому замість неї використовують відносну вологість, що являє собою відношення парціального тиску водяного пару за будь-якої температури до парціального тиску насиченого водяного пару за такої ж температури:

$$RH = 100\% \frac{P_W}{P_S};$$

де P_W – парціальний тиск водяного пару, P_S – тиск насиченого водяного пару за заданої температури. Під тиском насиченої пари P_S розуміють тиск пари, який знаходиться в рівновазі з рідкою водою при температурі Т. Це максимальне значення, яке може прийняти парціальний тиск пари при певній температурі, далі починається конденсація [1]. Відносна вологість визначає кількість водяного пару у відсотках від кількості необхідної для створення насичення повітря паром з подальшим утворенням крапель води (туману) [1].

Сума тиску водяного пару (P_w) з парціальним тиском сухого повітря (P_A) дорівнюватиме тиску оточення, або атмосферного тиску (P_{ATM}), якщо досліджуване середовище зв'язане з атмосферою:

$$P_{ATM} = P_W + P_A$$

Точка роси – це температура, за якої тиск водяного пару у повітрі досягає тиску насиченого пару при ізобарному охолодженні. Коли температура газу опускається до температури точки роси, то відносна вологість повітря становить 100%, при цьому

вода починає конденсуватися та випадати у вигляді туману, роси або кристаликів льоду [1].

Вологість рідин та сухої речовини зазвичай вимірюється у відсотках і являє собою відсоткове співвідношення маси води (або інших розчинених речовин) до загальної маси рідини. Для випадків, коли вміст вологи є низьким можуть використовувати одиниці ppm (parts per million, або ж кількість молекул води на мільйон молекул речовини). Однак вологість рідин може вимірюватися і в інших одиницях, таких як грами води на грам рідини. Вологість сухих речовин аналогічно із рідинами може вимірюватися у відсотках, показуючи відсотковий вміст води у певній масі речовини.

Для вимірювання рівня вологості речовин використовують спеціальні прилади – сенсори вологості. Такі прилади можуть бути класифіковані за областю використання наступним чином: сенсори вологості газових середовищ (повітря, газові суміші тощо), сенсори вологості твердих речовин (ґрунту, зерна, сипких речовин тощо), сенсори вологості рідин (олій та різних технічних рідин).

Сенсори вологи є важливим електронним компонентом, оскільки у сучасних реаліях вимірювання відносної вологості навколишнього середовища є важливим для роботи багатьох систем, які покращують людське життя. Так, вимірювання відносної вологості повітря необхідне у системах клімат контролю, для медичного моніторингу дихання, а також відслідковування потовиділення/зволоження шкіри пацієнтів [1]– [4]. Також контроль відносної вологості є дуже важливим для певних технологічних операцій, які проводяться при виготовленні приладів сучасної електроніки. Так, операція вирощування оксиду кремнію може проводитися як у сухому, так і у вологому кисню [5]. Причому чим сухіший кисень, тим якісніша плівка оксиду кремнію утворюється, однак при цьому швидкість росту оксиду є дуже повільною. Додавання вологи значно збільшує швидкість росту оксиду, однак якість плівки погіршується. Комбінуючи сухий та зволожений кисень або ж підбираючи потрібний рівень зволоження кисню, можливо отримувати шари оксиду кремнію з необхідною товщиною та якістю [5].

Діапазон вимірюваної вологості значно різниться для різних областей використання даних приладів. Загалом відомо, що вологість повітря у діапазоні від 40% до 60% відносної вологості є оптимальною для забезпечення комфортного існування людини [6]. Занадто сухе повітря може призводити до сонливості, подразнень дихальних шляхів та сухості шкіри, в той же час, як занадто вологе повітря може спричиняти зниження шкірного дихання та пітливість [6]. У відповідності з цим, сенсори вологості для побуту використовуються у різних системах клімат-контролю в будівлях та кондиціонерах. У харчовій промисловості відносна вологість повітря на рівні 85-90% є важливою для зберігання продуктів, оскільки низька вологості може призвести до втрати ваги продуктів, а надто висока вологість може спричинити появу цвілі [6]. В той же ж час, у мікроелектроніці необхідно підтримувати мінімальний рівень вологості (менше 1%), щоб уникнути негативного впливу на процес виготовлення та зберігання виробів мікроелектроніки. Однак для деяких технологічних процесів вологість навпаки має бути високою (це температурне окиснення кремнію). У сільському господарстві для проростання рослин потрібна вологість на рівні 50-100%. У даній сфері сенсори вологості використовуються у теплицях, оранжереях та інших будівлях, в яких рівень вологості є критичним [6]. В медицині використовуються сенсори вологості, наприклад, в інкубаторах, де відносна вологість підтримується на рівні від 50% до 80% [1], [6], [7]. Датчики вологості також використовуються в автомобільній промисловості як під час виробництва для контролю мікроклімату у складальних цехах, фарбувальних камерах, тощо, так і в експлуатації для моніторингу показників навколишнього середовища, зокрема для реєстрації пітніння скла [6].

Отже, враховуючи необхідність роботи сенсорів вологи у різних середовищах, вологочутливий матеріал сенсорів має характеризуватися високими значеннями температурної і часової стабільності, значним та швидким відгуком.

За конструктивною ознакою сенсори вологості класифікуються як твердотільні та гнучкі [8]–[12]. За фізичним принципом дії сенсори вологості розділяють на наступні види: ємнісні [13], резистивні [14], оптичні [15], акустичні [16], [17], термо-кондуктометричні, психрометричні, гравіметричні та гальванічні [8]–[12], [18].

Концепція сенсорів відносної вологості повітря є наступною. Для вимірювання вологості повітря сенсор має бути селективним до водяного пару або до молекул води. Іншими словами, сенсор має бути здатним конвертувати тиск водяної пари у електричний сигнал. Найпопулярнішими для вимірювання вологості повітря є сенсори, в основі роботи яких лежить зміна опору або ємності сенсора в залежності від вологості. Однак існують й інші конструкції сенсорів, які засновані на різних фізичних явищах, зокрема на основі зміни температурної провідності, оптичні сенсори відносної вологості та сенсори точки роси на основі охолодженого дзеркала, або охолодженого п'єзокристала і також сенсори вологості на ПАХ (поверхневоакустичних хвилях).

У сільському господарстві та геології дослідження ґрунтів є досить важливим завданням. Для вимірювання вологості ґрунту використовуються електродні сенсори, якими вимірюють провідність, ємність або імпеданс ґрунту [9]–[11]. Також можливе використання індуктивних сенсорів [9].

Рідинні сенсори вологості використовуються для вимірювання вмісту води у різних рідинах. Найчастіше до таких рідин відносяться різні оливи та олії. Актуальним є питання моніторингу поглиненої вологості трансформаторною оливою, оскільки при поглинанні вологи діелектричні характеристики такої оливи погіршуються значним чином [19]–[21]. За принципом дії такі сенсори можуть бути ємнісними, оптичними (оптоволоконними) та мікрохвильовими [20]–[22].

1.1.2. Ємнісні сенсори вологості повітря. Повітряний конденсатор може працювати в якості сенсора відносної вологості, оскільки вологість в атмосфері змінює діелектричну проникність повітря. Однак такий конденсатор матиме дуже малу чутливість. Замість повітря для виготовлення ємнісних сенсорів вологості використовують гігроскопічні діелектрики, чия діелектрична проникність значною мірою залежить від відносної вологості середовища, до якого поміщено сенсор [1].

Діелектрик адсорбує (поглинає) або десорбує (виділяє) вологу в атмосферу, змінюючи свою діелектричну проникність, оскільки діелектрична проникність води становить 80, а діелектрична проникність самого діелектрика 5-10. На рис. 1.1 зображено конструкцію таких сенсорів, звідки видно, що вологочутливий шар розташований між електродами, а також верхній електрод виготовляється пористої будови для забезпечення доступу повітря і відповідно атмосферної вологи до вологочутливого діелектрика.



Рисунок 1.1 – Структурна схема ємнісних сенсорів вологості (а) та фото промислового зразка (б)[10]

Вагомою перевагою даної конструкції є її здатність інтеграції з інтегральними схемами (IC) і на теперішній час існує достатньо велика кількість IC, які реалізують в собі функціонал гігрометра – термометра в одному корпусі.



Рисунок 1.2 – Структурна схема (а) та фото (б) ємнісних сенсорів вологості, інтегрованих з ІС [10]

Оскільки діелектрична проникність залежить від температури, то температура сенсора використовується для температурної компенсації і підняття точності вимірювань таким сенсором [1]. Вимірювання вологості за допомогою ємнісного сенсора може бути досить повільним, оскільки адсорбція молекул води із повітря потребує часу. Слід зазначити, що даний параметр в значній мірі залежить також від товщини діелектрика. Розроблені сучасні технології мікро-електромеханічних систем (MEMS), які дозволяють значною мірою пришвидшити час вимірювання за допомогою мініатюризації чутливого елементу, збільшуючи площу поглинання сенсора у порівнянні з традиційним.



Рисунок 1.3 – Порівняння структури чутливого елемента класичного ємнісного сенсора вологості та MEMS сенсора (а), та структура MEMS сенсора вологості повітря (б) [10]

Одним із таких рішень є формування масиву циліндричних ємнісних комірок, які поглинають вологу своєю бічною поверхнею, на відміну від традиційної конструкції, де діелектрик поглинає вологу через пори в електродах. Така конструкція зображена рис. 1.3 [10].

1.1.3. Резистивні сенсори вологості повітря. Провідність багатьох неметалічних провідників залежить від вмісту в них води. Це основа роботи або (hygristor). резистивного сенсора вологості гігрорезистора Будову та конструктивне виконання таких сенсорів показано на рис.1.4 [10].

Зазвичай, такі сенсори виготовляються на керамічній підкладці (оксид алюмінію або ситал). Вологочутливий матеріал має порівняно низький опір, який значною мірою змінюється при зміні вологості. Вологочутливий матеріал наноситься поверх зустрічно-штирьової гратки. Коли волога поглинається чутливим матеріалом, опір між електродами змінюється, що і може бути виміряне електричною схемою [10].

Резистивні сенсори вологості характеризуються високим відгуком. Так, при зміні вологості від 0% до 90% їх опір змінюється від 100 МОм до 100 Ом.



Рисунок 1.4 – Структура резистивного сенсора вологості (а), фото промислових зразків таких сенсорів (б) [6], [10]

Однак дані сенсори мають суттєвий недолік, який полягає в тому, що їх опір помітно залежить від температури навколишнього середовища, що видно на графіках, наведених на рис.1.5 [1]. До переваг резистивних сенсорів вологості відноситься їх здатність вимірювати відносну вологість (RH), простота конструкції та значні величину відгуку. Недоліками є великі розміри сенсора, що призводить до великого часу відгуку, а також температурної залежності значень опору сенсорів, що викликає похибку вимірювань величини вологості.



Рисунок 1.5 – Залежність опору резистивного сенсора вологості від відносної вологості [10]

1.1.4. Термокондуктометричні сенсори вологості повітря. Використання теплопровідності газів для вимірювання вологості може бути застосоване для виготовлення сенсорів вологості газів на основі терморезисторів. Конструкцію такого сенсора показано на рис. 1.6.



Рисунок 1.6 – Структурна схема термокондуктометричного сенсора вологості (а) та графік залежності вихідного опору від абсолютної вологості повітря (б) [10]

Терморезистор OT_1 розташований у камері, з'єднаній з атмосферою через вентиляційні отвори, в той час, як терморезистор OT_2 герметично закритий у ємності з сухим повітрям. Обидва терморезистори підключені до мостової схеми, до якої підведено напругу живлення. Внаслідок протікання струму через терморезистори вони нагріваються і відповідно їх опір змінюється. На початку даний вимірювальний міст балансується в сухому повітрі для отримання нульової точки. При зростанні абсолютної вологості міст стає незбалансованим через різну температуру терморезисторів у різних середовищах. Графік відгуку такого сенсора показано на рис. 1.6, б). В даному приладі важливо позбутися конвекції повітря, яка буде додатково охолоджувати терморезистор, для зменшення помилки вимірювання [10].

Перевагою такого типу сенсорів є те, що такий тип сенсорів вимірює абсолютну вологість. Недоліками є складність конструкції, нерівномірність вихідної характеристики (вихідна функція має перегини), необхідність математичної обробки при необхідності виміряти відносну вологість, вразливість до конвекції та протягів.

1.1.5. Оптичний сенсор відносної вологості повітря. Здатність деяких матеріалів змінювати їх оптичні характеристики (поляризацію, показник заломлення, рівень поглинання світла), коли вони поглинають молекули води, є основою оптичних сенсорів відносної вологості. Так, для прикладу, поліетилен гліколь (PEG) через адсорбцію води з атмосфери змінює свій показник заломлення, а також набухає, що дозволяє вимірювати відносну вологість у діапазоні від 10% до 95%. Однак PEG, будучи гігроскопічним матеріалом, не дає лінійного відгуку на зміну рівня вологості. Це відбувається через зміну його фази від напівкристалічної до фази гелю при рівні відносної вологості вище 80%. При цьому відбувається значна зміна коефіцієнту заломлення. На рис. 1.7 наведено конструкцію оптичного сенсора вологості, побудованого на основі даного ефекту. Сенсор складається із призми, покритої РЕG.

Припускається, що в такому сенсорі можуть відбуватися три оптичні явища, які змінюватимуть інтенсивність світла під час вимірювань:

1. Набухання плівки PEG, що призводитиме до зміни кількості відбитого світла від верхньої площини призми.

2. Зміна показника заломлення плівки PEG, що призведе до того, що деякі промені не будуть відбиті, а пройдуть через плівку назовні (промінь X).

3. Ефект обертання площини поляризації світла плівкою РЕС під дією молекул воли, що призведе до зменшення інтенсивності світла після повторної поляризації перед детектором [1].



Рисунок 1.7 – Структурна схема оптичного сенсора вологості [10]

Перевагами таких сенсорів є використання світла для вимірювання, що забезпечує завадостійкість такого рішення, можливість використання різних фізичних явищ для проведення вимірів. Недоліками є складна конструкція сенсору, яка потребує джерел випромінювання, фотоприймачів та побудови оптичної системи.

1.1.6. Сенсор точки роси на основі холодного дзеркала. Більшість сенсорів вологості мають певні недоліки з точки зору повторюваності, особливо з гістерезисом, який становить 0,5 – 1%, що для точних вимірів може бути недопустимим. Тому в таких випадках розглядають непрямі методи вимірювання вологості [10]. Найефективнішим серед них є метод розрахунку абсолютної або відносної вологості через температуру точки роси. Як зазначено раніше, температура точки роси – це температура, при якій парова та рідка фаза води знаходиться у рівновазі. В точці роси водяний пар знаходиться в насиченні. Відповідно абсолютна вологість може бути виміряна при відомих температурі та атмосферному тиску. Така

методика вимірювання вологості дозволяє проводити вимірювання без гістерезису [10].

Базова ідея такого сенсора полягає у наявності дзеркала, температура якого дуже точно регулюється термоелектричним нагрівачем. Температура дзеркала контролюється як порогова для випадіння роси. Досліджуване повітря прокачується над дзеркалом і якщо температура дзеркала перетинає температуру точки роси, на ньому утворюються краплі вологи, дзеркальні властивості дзеркала змінюються, що і реєструється фотодетектором. На рис.1.8 зображено спрощену схему такого гігрометра, а також фото комерційного приладу, який працює на даному принципі. В такому сенсорі дзеркало охолоджується за допомогою елементу Пельтьє [10].



Рисунок 1.8 – Структурна схема сенсора точки роси (а) та фото дзеркала, яке розташоване на системі охолодження (б) [9]–[11]

Значною перевагою такого сенсора є майже повна відсутність гістерезису у порівнянні з попередньо розглянутими сенсорами. Однак недоліків такий сенсор має дуже багато, до них відносяться складність конструкції та висока вартість такого рішення, високе енергоспоживання (через необхідність охолодження дзеркала), необхідність побудови оптичної системи, необхідність точного контролю та вимірювання температури дзеркала, необхідність математичної обробки отриманих результатів, оскільки вихідним результатом є температура точки роси [10].

1.1.7. Частотні сенсори вологості повітря. Дані сенсори поділяються на дві групи. Першим розглянемо сенсор, принцип роботи якого подібний до принципу роботи охолодженого дзеркала. В даному випадку чутливим елементом є пластина з кварцового кристалу, температура якого точно контролюється. При досягненні кристалом температури роси на його поверхні конденсується волога, за рахунок чого змінюється його маса, а відповідно і резонансна частота. Структуру такого сенсора зображено на рис. 1.9. Такі сенсори називаються п'єзорезистивними гігрометрами. Значним недоліком такого сенсора є висока складність об'єднання термоелементів з кварцовим кристалом [10].



Рисунок 1.9 – Структурна схема частотного сенсора точки роси [10]

Також існує інший тип таких сенсорів, в яких кварцовий кристал покритий гігроскопічним матеріалом, який при поглинанні вологи із атмосфери змінює свою масу в незначних рамках. Відповідно до попереднього випадку маса кварцового кристалу також змінюватиметься, а відповідно змінюватиметься резонансна частота. Недоліком такої конструкції є незначна зміна маси вологочутливого покриття, а отже, незначна зміна резонансної частоти, що призведе до низької чутливості приладу [10].

Перевагою такого сенсора є майже повна відсутність гістерезису та проблеми з забрудненням поверхні. До недоліків відносяться складність конструкції та висока вартість такого рішення, високе енергоспоживання (через необхідність охолодження кристалу), складність розміщення кварцового кристалу на охолоджувальному елементі, необхідність математичної обробки отриманих результатів, оскільки вихідним результатом є температура точки роси [10]. **1.1.8. Сенсори вологості грунту постійного струму.** Більшість систем моніторингу вологості грунту базуються на принципі вимірювання провідності. Чиста вода дуже погано проводить струм, однак у розчинах струм проводять йони, тому провідність зростає зі зростанням концентрації йонів у воді [10]. Грунт складається із великої кількості мінералів та органічних матеріалів, які існують у твердому, газоподібному та рідкому станах. Вміст води та мінералів варіюється в широких межах між різними типами ґрунтів, тому їх провідність може складати 0.01 – 8 См/м.

Найпростішою методикою вимірювання є методика вимірювання опору землі між двома електродами за допомогою моніторингу напруги на електродах та струму, що протікає між електродами. Багато ручних вимірювачів вологості, які побудовані на основі даної системи, використовують постійний струм. На рис.1.10 зображено таку систему та її відгук. Однак така схема є неефективною, оскільки постійний струм спричиняє поляризацію електродів після довгого використання та вносить значну похибку у вимірювання опору між електродами. Також в такій системі після кожного використання електроди мають бути очищеними [10].



Рисунок 1.10 – Схематичне зображення сенсорів вологості ґрунту постійного струму (а) та графік залежності вихідної напруги від вологості ґрунту (б) [10]

Перевагами таких сенсорів є простота конструкції та низька вартість. Недоліками є поляризації електродів, низька точність виміру, низька повторюваність вимірів у різних ґрунтах, можливість вимірювання тільки у поверхневому шарі, корозія електродів та забруднення ґрунту продуктами корозії матеріалу електродів [10].

1.1.9. Сенсори вологості ґрунту змінного струму. Для запобігання поляризації електродів необхідно використовувати змінний струм. Типовий зонд для таких вимірювань має багато електродів. Електрод, який інжектує струм (А) знаходиться по центру зонда, а декілька зворотних електродів (від 3 до 5) знаходяться навкруги електрода А та з'єднані паралельно. Оскільки імпеданс ґрунту складається із активного опору Rs та реактивного опору (ємності Cs), то він може бути виміряний на частоті близько 1 кГц. Схематичне зображення схеми вимірювання та фото промислового зразка вимірювального зонда зображено на рис. 1.11 [10].



Рисунок 1.11 – Схематичне зображення сенсора вологості ґрунту змінного струму (а) та фото промислового зразка (б) [10]

Переваги таких сенсорів: відсутність поляризації електродів, відносна простота та низька вартість конструкції. Недоліками є необхідність складнішої схеми виміру, низька повторюваність результатів у різних ґрунтах, можливість вимірювання тільки у поверхневому шарі.

1.1.10. Індуктивні сенсори вологості ґрунту. Інколи імпеданс ґрунту потрібно вимірювати на певній глибині, тоді використання електродів стає непрактичним. В

такому випадку використовують вимірювання електромагнітної провідності ґрунту, яка вимірюється за допомогою струмів Фуко (або вихрових струмів), які індукуються у ґрунті.

На рис.1.12, а) показано, як вихрові струми індукуються у землі котушкою, розташованою над землею. Котушка керується високочастотним генератором коливань. Принцип роботи подібний до принципу роботи металодетекторів. Чим вищий вміст води у ґрунті, тим сильнішими будуть вихрові струми. У відповідності до закону Ленца, ці струми будуть протидіяти котушці змінного струму, а отже їх можливо виміряти.



Рисунок 1.12 – Схематичне зображення індуктивних сенсорів вологості ґрунту: з одною котушкою (а) та з двома котушками (б) [10]

Інший спосіб вимірювання зображений рис.1.12, б), який використовує дві котушки – передавач та приймач. Котушка передавач розташовується з одного боку приладу та індукує вихрові струми у ґрунті. Частина індукованого струму перехоплюється прийомною котушкою. Прийнятий сигнал підсилюється та визначається, як вихідна напруга, яка залежить від провідності ґрунту. Приймач вимірює амплітуду та фазу вторинного магнітного поля, параметри якого будуть залежати від параметрів ґрунту таких, як вміст глини, води та солей, а також відстані між котушками та дистанцією між їх поверхнями.

Перевагами таких сенсорів є можливість вимірювання у глибині ґрунту. Недоліками є необхідність складної системи виміру, складність конструкції такого рішення, погана повторюваність вимірів у різних ґрунтах [10].

1.1.11. Ємнісні сенсори вологості грунту. Ємнісний метод дозволяє вимірювати вологість також твердих речовин. На рис. 1.13 зображено схематичне зображення системи вимірювання вологості твердих речовин. Діелектрична проникність зразку змінюватиме частоту LC коливального контуру в залежності від рівня вологості. Такий метод вимірювання вологості використовується на виробництві фармацевтичних продуктів. Діелектрична проникність більшості лікарських препаратів складає 2-5, в той час коли діелектрична проникність води становить 80 за кімнатної температури. Тестовий зразок розміщується між двома вимірювальними пластинами, формуючи конденсатор, після чого вимірюється частота генерації LC контуром з таким конденсатором [10].



Рисунок 1.13 – Структурна схема системи вимірювання вологості у твердих речовинах [10]

Даний метод не позбавлений недоліків. Зокрема зразок немає містити домішок з високою діелектричною проникністю, а також існують жорсткі вимоги до геометричних розмірів тестового зразку [10]. До переваг таких сенсорів відносяться: можливість вимірювати відносну вологість (RH), можливість виготовлення в інтегральному вигляді та висока швидкодія у інтегральному виконанні (малий час відгуку). **1.1.12. Ємнісні сенсори вологості рідин.** Принцип роботи ємнісних сенсорів полягає у тому, що вологочутливий матеріал сенсора поглинає вологу із рідини, яка його оточує. За рахунок поглинутої води діелектрична проникність сенсорів зростає, а отже зростатиме і ємність сенсора. Конструктивно такі сенсори виготовляються у вигляді зустрічно-штирьової гратки [20] або плоских електродів, розміщених на протилежних боках вологочутливого матеріалу, один із яких є вологопроникним[19]. На рис.1.14 зображено конструкцію таких сенсорів.

Таким чином, до переваг такого типу сенсорів відносять простоту його конструкції, можливість використання у якості як рідинного, так і газового сенсора вологості. До недоліків відноситься те, що для кожної рідини доведеться підбирати вологочутливий матеріал, на який не впливатиме вимірювана рідина.



Рисунок 1.14 – Ємнісний сенсор вологості рідин з електродами у формі ЗШГ [20] (а) та ємнісний сенсор вологості рідин на основі електродів, розміщених на різних боках вологочутливого шару [19] (б)

1.1.13. Оптичні сенсори вологості рідин. Такі сенсори виготовляються на основі оптоволокна, покритого вологочутливим шаром, або ж оптичного волокна, отриманого із вологочутливого матеріалу. При поглинанні вологи із рідини, у яку занурено сенсор, коефіцієнт заломлення вологочутливого шару змінюється. Звідси змінюється рівень втрат у оптоволокні при проходженні через нього світла за рахунок погіршення пропускання світла оптоволокном[21], [22].



Рисунок 1.15 – Структура оптичного сенсора вологості рідин [21]

На рис.1.15 зображено конструкцію оптоволоконного сенсора вологості, у якого частину оптичного волокна замінено матеріалом, який змінює свій коефіцієнт поглинання світла у залежності від кількості адсорбованої вологості [21].

1.1.14. Мікрохвильові сенсори вологості рідин. Принцип роботи такого сенсора полягає у тому, що діелектрична проникність зразка оливи впливає на резонансну частоту мікрохвильового датчика. Використання мікрохвильового датчика для оцінки діелектричної проникності зразка дозволяє визначити вміст води в оліях та оливах. Сенсор на основі мікрохвильового резонансу є високоточним і стійким до дрейфу приладу. Відповідно до різних структурних типів мікрохвильові сенсори поділяють на резонатори та лінії передачі[22]. Так, на рис.1.16, а зображено мікрохвильовий резонатор та блок-схему вимірювальної системи. Принцип роботи такого сенсора полягає у тому, що занурений у оливу сенсор має певну резонансну частоту. При підвищенні вологості оливи її діелектрична проникність змінюється. Це призводить до того, що резонансна частота резонатора змінюється. Вимірювальна схема на основі цієї зміни частоти визначає рівень вологості оливи, у яку поміщено такий сенсор.

На рис.1.16, б) можемо бачити мікрохвильовий сенсор на основі лінії передачі. Даний тип сенсорів показує зміну коефіцієнта пропускання у залежності від діелектричної проникності рідини, у яку їх поміщено. Як відомо із опису роботи попереднього сенсора, при поглинанні вологи оливою її діелектрична проникність змінюється. А отже вимірювальна схема зможе вимірювати зміну вологості за рахунок зміни амплітуди вихідного сигналу [22].


Рисунок 1.16 – Конструкція мікрохвильових сенсорів вологості рідин: резонаторного типу (а) та на основі лінії передачі (б) [22]

1.2 Матеріали та технології виготовлення елементів гнучкої електроніки

1.2.1 Особливості та області використання елементів гнучкої електроніки. У наші дні великий інтерес спостерігається у суспільстві до гнучких електронних пристроїв, які володіють унікальними механічними властивостями. Ці пристрої можуть згинатися, скручуватися, складатися чи розтягуватися, що неможливо для традиційних твердотілих електронних компонентів. Дані властивості дозволяють гнучким електронним пристроям набувати різних форм, відтворюючи поверхню, на яку їх монтують, або заповнюючи вільний простір у корпусі, дозволяючи створювати пристрої з мінімальними розмірами. Один із потенційних напрямків застосування гнучких електронних пристроїв – це портативні пристрої для моніторингу здоров'я людини, системи віддаленого спостереження за пацієнтами та діагностика захворювань.

Основна відмінність гнучких електронних пристроїв полягає в використанні полімерних матеріалів замість традиційного кремнію. Однак такі матеріали не можна обробляти стандартним високотемпературними технологічними процесами, які застосовуються для кремнію. Тому виникає потреба у нових матеріалах та технологіях обробки, які можливо використовувати в низькотемпературних технологічних процесах, що сприяє розвитку гнучкої електроніки.

Одним з важливих напрямків досліджень у цій галузі є вивчення природних біорозкладних полімерних матеріалів для виготовлення компонентів гнучкої електроніки. Біорозкладний матеріал – це матеріал, який може розкладатися під дією мікроорганізмів та грибів без забруднення навколишнього середовища. Використання таких матеріалів для створення електронних пристроїв може спростити процес їх утилізації і зменшити кількість відходів, які не розкладаються природним шляхом. Однак біорозкладні матеріали мають обмежений термін служби в порівнянні з синтетичними полімерами і можуть бути нестійкими до впливу води.

Матеріали для виготовлення гнучких датчиків поділяється на кілька груп. До них належать: матеріали, з яких виготовляють підкладки гнучких пристроїв; матеріали, з яких виготовляють провідникові шари; матеріали, з яких виготовляють функціональні шари. Матеріали, з яких виготовляють підкладки, розділяються на три групи: неорганічні матеріали, органічні синтетичні полімери та органічні природні підкладок відноситься полімери. Дo неорганічних гнучких ультратонкий монокристалічний кремній товщиною менше 100 мкм. За такої товщини кремнієву пластину можливо згинати без ризику зламати її. Мінімальна товщина кремнієвої пластини, яку вдалося отримати, становить 20 мкм і 35 мкм [23], [24]. Значною перевагою Si є те, що його можна обробляти з використанням технологій інтегральної електроніки. Так, на пластині кремнію завтовшки 20 мкм було створено ІМС. Ультратонкий кремній також можна прикріплювати на полімерні плівки [25], що дає змогу на гнучкій друкованій платі отримати готовий пристрій зі змонтованими пасивними елементами, сенсорами та IMC.

Синтетичні полімерні плівки є найпоширенішим матеріалом для виготовлення гнучких підкладок на сьогодні. Існує багато різновидів синтетичних полімерів, які відрізняються механічними, термічними чи електричними властивостями, що важливо для різних застосувань. До них належать РІ (поліімід), РА (поліамід), РЕТ (поліетилентерефталат), РЕN (поліетиленнафталат), PDMS (полідиметилсилоксан). [8], [12], [26] тощо. Перевагами цих матеріалів є низька вартість та стійкість до впливу навколишнього середовища. Такі матеріали, як PDMS, можна розтягувати. Перспективним є використання полімерних плівок для створення зручних, гнучких систем моніторингу та діагностики здоров'я людини [26]. Однак, стійкість синтетичних полімерів може призвести до забруднення навколишнього середовища, оскільки вони не розкладаються в природних умовах, а тому накопичуються як сміття.

Особливістю природних полімерних матеріалів є їх здатність розкладатися в природних умовах і не забруднювати навколишнє середовище. До цих матеріалів належать: папір [27], [28], CNF (волоконна наноцелюлоза) [29], [30], CNC (кристалічна наноцелюлоза) [30]–[32] та BNC (бактеріальна наноцелюлоза) [31], [32]. Зокрема, CNF складається з волокон з поперечними розмірами в діапазоні 10-100 нм і довжиною від сотень до тисяч нм. CNC, зазвичай, мають відносно низьке співвідношення сторін із типовим діаметром 2–20 нм і довжиною від 100 до 600 нм. Цей матеріал можливо отримати як з деревини [33], [34], так і з недеревної рослинної сировини, зокрема із стебел і волокон злакових та технічних культур: очерет, пшениця, льон, міскантус, кенаф, конопля, тощо [35]–[38]. НЦ можливо екстрагувати різними методами, до яких відноситься метод окиснення у розчині ТЕМПО та метод кислотного гідролізу. Відомо, що структура та хімічний склад НЦ визначається вихідним матеріалом та технологією виготовлення [39], [40]. Ймовірно, що морфологія та хімічний склад може впливати на вологочутливі характеристики НЦ. На сьогодні в літературі відсутні такого роду дослідження.

1.2.2 Матеріали для виготовлення функціональних шарів гнучких датчиків. Залежно від типу датчика, для створення функціональних шарів використовуються провідники, напівпровідники або металеві матеріали. Для виготовлення струмопровідних функціональних шарів використовують:

- 1. чисті металеві товсті чи тонкі плівки (Al, Cu, Ti, Ag, Au, Pt)[38], [41]-[48];
- 2. металеву фольгу, яку клеять на гнучку поверхню;
- провідні оксиди металів (АZО (оксид цинку, легований алюмінієм), GZO (оксид цинку, легований галієм), IZO (оксид цинку, легований індієм), ITO (оксид індія-олова), TiO₂ тощо)[8], [12], [26];

4. провідні полімери (суміш полімерів PEDOT:PSS [8], [12], [26], [49]–[52], композити: полімер-нанопорошки чи полімер-нанодроти [53]–[56]).

У технологічних процесах при виготовленні пристроїв гнучкої електроніки широко використовують електропровідні чорнила та пасти на основі: металевих наночастинок і нанодротів [8], [12]; вуглецевих нанотрубок [8], [12]; графену [8], [12], [26]. Такі чорнила виготовляють із певного наповнювача та розчинника, або речовини, яка зв'язує наповнювач після висихання. В якості розчинника найчастіше використовують воду або етиловий спирт. У якості зв'язувальної речовини використовують полімери.

Матеріалами для виготовлення напівпровідникових шарів є:

- монокристалічні напівпровідникові ультратонкі пластини (Si, SiC, GaAS, GaN, Ge тощо) з готовими функціональними вузлами на поверхні гнучкої підкладки [23], [24], [57];
- 2. органічні напівпровідники [8], [12], [26], [57], [58]
- напівпровідникові оксиди металів (ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃) [6], [7], [26], [59], [60].

Для ізоляції функціональних шарів між собою або для пасивації використовують діелектричні полімери. В якості таких матеріалів використовують:

1. оксиди металів (Al₂O₃) [61];

2. полімерні плівки (приміром, парилен) [62].

1.2.3 Технології нанесення функціональних шарів, які наносяться на поверхню гнучких підкладок ділять на дві групи: технології осадження із газової та рідкої фази (високочастотне магнетронне розпилення [6], [23], [24], [38], [63], атомношарове осадження [61], вакуумне покриття полімерами [62], золь-гель технологія, гальванізація [60], [64], гідротермальне вирощування [65], [66]) та технології друку функціонального шару на поверхні підкладки [8], [12], [62]. Перевагою технологій друку, порівняно з традиційними технологіями твердотільної електроніки, є менша кількість технологічних операцій, необхідних для створення функціонального шару. Зокрема при використанні технологій твердотільної електроніки необхідно створити матеріал функціонального шару шляхом осадження, епітаксії, дифузії, тощо з

41

подальшою фотолітографією. За умови використання технології друку можна відразу надрукувати функціональний шар необхідної топології на поверхні підкладки. Однак технології друку характеризуються особливими вимогами до матеріалів підкладки та чорнил, їх реологічних, механічних і міжфазних параметрів. Такі вимоги залежать від обраної технології друку [8], [12].

В даний час для виробництва гнучкої електроніки доступні такі види друку: безконтактний (струменевий, аерозольний і електро-гідродинамічний струменевий друк) та контактний (трафаретний, глибокий, флексографічний і рулонний друк). Також при використанні рідких матеріалів для виготовлення функціональних шарів для нанесення матеріалу, окрім друку, можливо використовувати також нанесення покриттів центрифугуванням та зануренням [67]. Безконтактний друк – це технологія, при якій відсутні трафарети, які контактують з поверхнею підкладки, для створення на ній малюнка (топології) функціонального шару. У цій технології головка принтера переміщається по області друку та за допомогою комп'ютерного керування наносить чорнило лише в потрібних місцях для формування топології функціонального шару. Залежно від матеріалу, який використовується для друку, цю технологію поділяють на три види [6], [8], [12]. Найпоширенішим видом безконтактного друку є струменевий, який використовується найчастіше для друку на папері. Головка принтера містить камеру, яка приймає чорнило з одного боку, і сопло з іншого. Елемент, який витісняє чорнило, - це нагрівач або п'єзоелектричний елемент. Коли сопло розміщується у потрібному місці на нагрівальний елемент або на п'єзоелемент, подається сигнал, який змушує нагрівальний елемент нагрівати фарбу та створювати бульбашку пари, яка витискає краплю фарби крізь сопло. Якщо активатором є п'єзоелемент, то за рахунок зворотного п'єзоефекту його об'єм збільшується і він проштовхує мікроскопічну краплю чорнила через сопло [6], [8], [12]. Ще одним видом безконтактного друку є аерозольний. Його відмінність від струменевого друку полягає в тому, що замість мікроскопічних крапельок використовується спрямований аерозольний струмінь фарби. Під час друку з сопла вилітають краплі чорнила розміром 1–5 мкм. Перевагою цього способу друку, порівняно зі струменевим, є вища роздільна здатність (до 5 мкм) [6], [8], [12]. Третій вид безконтактного друку —

електрогідродинамічний струменевий, при якому потік фарби від сопла до поверхні підкладки створюється за допомогою електричного поля. Значною перевагою цієї технології є вища роздільна здатність порівняно з попередніми методами. Технічною проблемою цього метода є те, що чим менше діаметр сопла, тим важче через нього проштовхнути фарбу. У принтерах, які використовують цю технологію, поверхневий натяг чорнила долається електричним полем, що дозволяє чорнилу проштовхуватися через сопла діаметром 240-300 нм, забезпечуючи надвисоку роздільну здатність [6], [8], [12].

Ще однією великою групою технологій друку є тиражний (трафаретний) друк. На відміну від струменевого друку, який керується комп'ютером і може надрукувати будь-яке зображення за допомогою програм, для цих методів потрібні спеціальні трафарети, за допомогою яких зображення функціонального шару переноситься на підкладку [8], [12]. Принцип трафаретного друку полягає в нанесенні зображення функціонального шару ракелем через трафарет з нейлону або металевої сітки. Фарби, які використовують для даної технології друку, мають бути густі або пастоподібні. Дана технологія друку є дешевою, а фарба може містити в своєму складі мікро- або наночастинки різних матеріалів, які визначають фізичні властивості фарби [8], [12]. При використанні технології глибокого друку фарба переноситься на підкладку за допомогою валика, зображення на якому вигравірувано. Під час друку валик занурюється у фарбу і переносить її на підкладку [8], [12]. Флексографічний друк відрізняється від глибокого друку використанням м'якого валика. Тому такий друк можливий як на твердих, так і на гнучких і м'яких поверхнях [8], [12]. Технологія рулонного друку передбачає нанесення зображення функціонального шару на поверхню підкладки з використанням друкарського валика. На основі рулонного друку можуть бути реалізовані всі вищеописані способи масового друку. Це найпопулярніший кандидат для масового виробництва гнучкої електроніки в майбутньому через його низьку вартість і високу продуктивність [8], [12].

1.3 Гнучкі сенсори вологості та області їх застосувань

Гнучкі датчики, як частина гнучкої електроніки використовують ті самі функціональні елементи для побудови електричних кіл, що й традиційна твердотільна електроніка. Тому для створення елементів гнучких датчиків можна використовувати стандартні елементи: тонкоплівкові резистори, тонкоплівкові конденсатори, зокрема з зустрічно-штирьовою граткою (ЗШГ), тонкоплівкові транзистори та діоди. Також можна використовувати різні генератори напруги, такі як сонячні батареї, п'єзоелектричні і трибоелектричні генератори, тощо. Поряд з традиційною електронікою можна використовувати електроди або зонди, занурені в досліджувану речовину. Оскільки гнучкі електронні пристрої використовують ті самі компоненти, що й традиційні електронні пристрої, вони матимуть подібну конструкцію. Однак через різні механічні властивості гнучкої та твердотільної електроніки існують сенсори, які можна виготовляти лише як гнучкі або лише як твердотільні.

Гнучкі сенсори вологості за своїм принципом роботи можуть бути ємнісними [13], [56], [60], [68]–[71] або резистивними [63], [66], [72], також зустрічаються сенсори, які працюють у якості гальванічного елементу, тобто генерують певну напругу при проходженні через їх об'єм вологого газу[18]. Оптоволоконні сенсори також вважають гнучкими [21], [54]. Найчастіше такі сенсори виготовляють як ЗШГ, розміщену на гнучкій підкладці (папір [62], РЕТ [73], [74], РІ [56], [66], РЕМ[74], PPVC [75], PVDF[76] тощо), і покриту вологочутливою плівкою (САВ [62], Pt/PTs/OГO [63], GO (оксид графену) [56], TiO2 [66], [77], [78], CNC[79], CNC-GO [80], CNF[81], CNF/GO[4], [28], CNF/CNT[81] тощо). Принцип дії таких сенсорів полягає в зміні електрофізичних параметрів чутливого шару під впливом вологості навколишнього середовища: чутливий матеріал адсорбує вологу з повітря (якщо вологість повітря підвищується) або десорбує вологу в повітря (при спаданні рівня вологості повітря). При цьому змінюються параметри ЗШГ, на яку наноситься вологочутливий шар. Вимірювальна схема обчислює ємність, імпеданс або напругу, вироблену датчиком, і відповідно до градуйованої шкали визначає виміряну вологість повітря. Згідно з [56], [62], [63], [77] ЗШГ має подібну форму для всіх зразків, але

відрізняється розмірами. На рис.1.17 схематично показано ЗШГ і вертикальну структуру сенсорів даного типу. Робочі параметри розроблених на даний момент гнучких сенсорів вологи зведені в табл.1.1, де показано, що за чутливістю та часом відгуку ці пристрої не поступаються своїм твердотільним аналогам. Так, видно, що робочий діапазон розглянутих сенсорів коливається від 10 до 98%, але для деяких він може бути трохи вужчим 20-90% або 42-70% [74],[66]. Така різниця в робочих діапазонах датчиків пояснюється тим, що деякі матеріали нечутливі до низького рівня вологості і починають реагувати лише після певного значення вологості. Якщо подивитися на швидкодію сенсорів, то значна кількість із них досить швидкі та час їхнього відгуку менше хвилини, але є й повільніші зразки [81]. Якщо порівняти чутливість таких датчиків, то вона може бути на рівні часток або одиниць відсотків на відсоток відносної вологості [75], а є датчики з гігантською чутливістю на рівні сотень [66] і навіть тисяч відсотків [56] від зміни фізичного параметру на відсоток відносної вологості.



Рисунок 1.17 – Зовнішній вигляд ЗШГ(а) і структура гнучкого сенсора вологості (б)

Сенсори, які частково або повністю виготовлені з біорозкладних матеріалів, вважаються біорозкладними. Зараз активно вивчаються біорозкладні матеріали, придатні для виробництва таких сенсорів. Найбільш вивченими серед них є плівки різновидів наноцелюлози (CNC – кристалічна наноцелюлоза [30]–[32], [79], CNF – волокниста наноцелюлоза[4], [29], [81], BNC – бактеріальна наноцелюлоза[42], [43]). Наноцелюлозу виготовляють з деревини або однорічних і багаторічних рослин (соломи пшениці, міскантусу, очерету тощо) [38], [40], [48], [85]. Однак здатність розкладатися в природних умовах є водночас і недоліком з точки зору довговічності таких приладів. Як папір, так і наноцелюлозна плівка (CNF, CNC) нестійкі до води, тому потребують захисного покриття.

Матеріал	Матеріал	Робочий	Чутливість,	Час	Джерело
підкладки	чутливого	діапазон,	%/% RH ⁻¹	відгуку,	
	шару	%		c	
PET	Pt/PTs/CNC	10–90	29	73	[63]
PI	GO	10–90	6669	15,8	[56]
PI	TiO ₂	20–95	646	20	[66]
PI	(P(NIPAm-	20–90	10		[82]
	co-AAc))				
PEN	PVA+ NaCl	42–70	78		[83]
TiO ₂ /CNC	TiO ₂ /CNC	11-95	4,5	22	[77]
CNF/CNT	CNF/CNT	11-95	0,83	330	[81]
PI	GO	43-98	10.0 mV/%RH	2,4	[18]
PPVC	GO	10-85	0,1	4	[75]
PEN	Хітозан	20-90	85,7		[74]
Папір	Графен	35-98	0,55	31	[84]

Таблиця 1.1 – Параметри гнучких сенсорів вологості

Водночас, після нанесення захисного покриття (наприклад, парилену) на біорозкладні плівки стабільність їх характеристик значно покращується, зберігаючи біорозкладні властивості [53]. Інші біорозкладні матеріали для використання у виробництві електроніки включають папір, хітин [86], хітозан [74], [87], PBAT, PLA [88], мигдалеву камедь [89]. З наноцелюлози виготовляють плівки, прозорість яких може досягати 70%, модуль Юнга – до 11,45 ГПа, а міцність на розрив досягає 42,3 МПа [79], [90]. Зазвичай наноцелюлозні плівки пропонують використовувати як підкладку для виробництва гнучкої електроніки [53], [90], [91], але їх можливо

використовувати як чутливий шар [79]–[81], [92]–[95]. Для покращення або надання нових характеристик наноцелюлозним плівкам їх покривають полімерними матеріалами [53], [86], [91] або використовують для створення композитних матеріалів з полімерами, наночастинками металів, вуглецевими нанотрубками тощо [8], [28], [96]. Більшість сенсорів вологості, створених на основі наноцелюлози, є резистивними або ємнісними. Конструктивно ємнісний сенсор вологи, який виготовлений на сьогодні, складається із ЗШГ на підкладці, на яку нанесено нанокомпозит нанокристалічна целюлоза/оксид графену (CNC/GO). Сенсор характеризується зміною ємності на чотири порядки в робочому діапазоні відносної вологості 30-80 % [28]. Резистивний сенсор вологи виготовлений на основі композиту PVA/CNF/OГO. Цей сенсор характеризується відгуком 5 МОм у робочому діапазоні відносної вологості 40-95%. На відміну від попередніх прикладів, де целюлоза використовувалася ЯК чутливий матеріал, у цій роботі папір використовувався як підкладка, на яку наносилися чутливі структури. Однак через здатність паперу вбирати воду з навколишнього середовища механічні та електричні характеристики таких датчиків погіршуються. У роботі [90] описано сенсор вологи на основі целюлозного паперу, покритого графеном. ЗШГ, нанесені поверх графену, використовувалися як контакти. Відгук сенсора оцінювали як відносну відсоткову зміну опору в робочому діапазоні 5–90% відносної вологості, і він досягав до 4 разів.

Висновки до розділу 1.

Проведено огляд технологій створення, матеріалів та конструкцій твердотілих та гнучких сенсорів вологи. Аналіз розробок дозволив визначити конструктивнотехнологічні особливості виготовлення та застосування гнучких сенсорів вологості та порівняти їх з твердотільними аналогами. Різноманіття твердотільних сенсорів вологості є найбільшим, вони працюють на різних фізичних явищах. Однак недоліком твердотільного типу сенсорів є громіздкість деяких конструкцій, нездатність таких сенсорів до деформації, подекуди висока вартість, непридатність до інтегрального виконання та неможливість використання в носимій електроніці. Найбільш поширеними та перспективним для інтегрального виконання є резистивні та ємнісні сенсори вологи.

Перевагою гнучких сенсорів вологості є те, що вони здатні приймати форму поверхонь, на які їх потрібно закріпити. Це дуже зручно для застосувань з моніторингу людського здоров'я або фізичних та фізіологічних показників. Так, встановлено, що матеріалами для виготовлення гнучких підкладок сенсорів вологості на сьогодні переважно є синтетичні полімери (PI, PA, PET, PEN, PDMS). Дані матеріали не розкладаються природнім шляхом, тому або накопичуються у вигляді сміття, або ж потребують утилізації. З точки зору екології, найперспективнішими матеріалами, на основі яких можливо створити гнучкі сенсори вологості є біорозкладні полімери (плівки на основі желатину, хітину, хітозану, полімолочної кислоти, наноцелюлози, тощо). Серед перелічених матеріалів особливе місце займає наноцелюлоза, оскільки вона досить просто синтезується, причому просто з відходів сільського господарства, і проявляє відмінні вологочутливі властивості. Також відомо, що НЦ, одержана із різної сировини та екстрагована різними методами, має різний хімічний склад та містить наночастинки різної форми. На сьогоднішній день, були синтезовані та досліджені зразки сенсорів вологості на основі НЦ або ж композитів на основі НЦ. Однак в даних роботах відсутні дані щодо впливу кількості, хімічного складу та нанобудови НЦ на характеристики сенсорів вологи на її основі. Тому це питання стало в основі одного з досліджень даної дисертації. Крім того, розроблені в літературі такого роду прилади в якості підкладки використовували штучні полімери, а тому вони не можуть в повній мірі розглядатись як біорозкладні Тому в даній дисертації було поставлено завдання розробити повністю сенсори. біорозкладний сенсор вологості, який би за своїми статичними та динамічними характеристиками не поступався твердотільним аналогам.

Розділ 2. МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ МОДИФІКАЦІЙ

2.1 Моделювання процесу адсорбції вологи на поверхні наноцелюлози

Для того, щоб визначити фізичний механізм поглинання вологи в сенсорах на основі наноцелюлози застосовано дві моделі адсорбції — ізотерму Фрейндліха та ізотерму Ленгмюра. Спершу розглянемо найбільш поширену в теорії сенсорів модель — ізотерму Фрейндліха. В даній моделі вважається, що адсорбція відбувається на гетерогенній поверхні, адсорбційні центри за енергетичним розподілом розташовані експоненціально і молекули адсорбату можуть взаємодіяти між собою. Для розрахунку використаємо рівняння Фрейндліха у логарифмічній формі [97]–[99]:

$$\ln(\Gamma) = \frac{1}{n} \ln(P) + \ln(K)$$
(2.1)

де Γ – величина адсорбції, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту, кмоль/м²; Р – рівноважний тиск адсорбату; 1/n та К – константи Фрейндліха, які характеризують інтенсивність та максимальну ємність адсорбції [18, 22].

Згідно з даними [97]–[99], зміна ємності сенсорів пов'язана зі зміною кількості поглинутої речовини (С ~ Г). Для резистивних сенсорів маємо схожу залежність, але для електропровідності (G ~ Г), оскільки провідність наноцелюлози зростає зі зростанням кількості адсорбованої речовини за рахунок збільшення кількості носіїв заряду (протонів) (згідно протонної теорії провідності [17]). Парціальний тиск адсорбату Р є пропорційний відносній вологості RH [22]. На основі рівняння (2.1) побудуємо залежність ln(C) від ln(RH) для ємнісних сенсорів та ln(G) від ln(RH) для резистивних сенсорів. Після побудови залежностей була проведена їх лінеаризація за допомогою методу найменших квадратів і визначені коефіцієнти *K* та *n*. Також оцінено коефіцієнт кореляції (відхилення) експериментальних результатів від лінійної ізотерми Фрейндліха (R²). У табл.2.1 наведено отримані апроксимаційні рівняння, а також визначені коефіцієнти n, K, та R².

Сенсор	Рівняння	n	K	R ²	Час	Чутливість
					відгуку, с	, (%RH) ⁻¹
R1	$\ln(G) = 2,92\ln(RH) + 1,52$	0,34	4,61	0,68	250	0,027
0,7мм						
R2	$\ln(G) = 5,31\ln(RH) + 2,06$	0,19	7,86	0,78	250	0,068
0,6мм						
C1	$\ln(C) = 4,85\ln(RH) + 6,02$	0,21	413	0,68	420	0,05
0,3мм						
C2	$\ln(C) = 5,67\ln(RH) + 6,72$	0,18	830	0,77	500	0,056
0,2мм						
C3	$\ln(C) = 7,15\ln(RH) + 8,81$	0,14	6715	0,95	200	0,094
0,1мм						

Таблиця 2.1 – Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Фрейндліха [100]

Як відомо, у випадку, коли \mathbb{R}^2 є більшим за 0,5, але меншим за 0,75, модель є допустимою. Якщо \mathbb{R}^2 є більшим за 0,75, модель прогнозує поведінку системи з досить високою точністю. Як видно із даних табл.2.1, коефіцієнт кореляції при моделюванні ізотермою Фрейндліха становить від 0,68 до 0,95, тобто дана модель описує роботу сенсорів вологості на основі наноцелюлози з допустимою або високою точністю.

Крім того, для обох типів сенсорів спостерігається залежність чутливості приладу від параметра 1/n, що свідчить про інтенсивність адсорбції, а саме: при зростанні 1/n чутливість зростає. Так, для резистивних сенсорів при зростанні параметра 1/n з 2,92 до 5,31 чутливість зростає з 0,027 до 0,068 (%RH)⁻¹. Для ємнісних сенсорів аналогічно: при зростанні параметра 1/n з 4,85 до 7,15 чутливість зростає з 0,05 до 0,094 (%RH)⁻¹. Параметр, що характеризує інтенсивність адсорбції, також

впливає на час відгуку, оскільки для ємнісних сенсорів при зміні 1/n з 4,85 до 7,15 час відгуку спадає у два рази з 420 – 500 до 200 с. Також має місце кореляція величини чутливості сенсорів з параметром К. Так, для ємнісних сенсорів К змінюється з 413 до 6714, для резистивних сенсорів – з 4,61 до 7,86, при цьому чутливість обох видів сенсорів зростає приблизно у два рази.

У випадку застосування ізотерми Ленгмюра, згідно якої речовина адсорбується однорідною поверхнею в один шар, молекули адсорбату не взаємодіють між собою і адсорбційні центри розподілені по поверхні рівномірно. Використаємо наступну форму математичного запису ізотерми Ленгмюра [23]:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_l} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$$
(2.2)

де Γ – величина адсорбції, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту, кмоль/м²; Γ_{∞} – гранична величина адсорбції, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту, яка відповідає повному заповненню всіх активних центрів, кмоль/м²; Р – рівноважний тиск адсорбтиву, Па; К₁ – константа адсорбційної рівноваги, (1/Па).

Аналогічно до попереднього випадку, на основі рівняння (2.2) побудуємо залежності 1/С від 1/RH та 1/G від 1/RH та апроксимуємо їх лінійними залежностями. В результаті із отриманого рівняння прямої визначимо коефіцієнти Γ_{∞} та K₁, а також коефіцієнт кореляції (R²) (табл.2.2) [18-19]. На основі коефіцієнта R² робимо висновок, що ізотерма Ленгмюра описує поведінку як резистивних, так і ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози з високою точністю, оскільки лежить в межах від 0,82 до 0,95.

Згідно з даними табл.2.2, спостерігається кореляція між граничною адсорбцією (Γ_{∞}) та чутливістю ємнісного сенсора: при зростанні Γ_{∞} з -10,8 до -6,31 чутливість приладів зростає з 0,05 до 0,094 (%RH)⁻¹. При цьому константа адсорбційної рівноваги (K₁) корелює з часом відгуку сенсорів: зменшення параметра адсорбції K₁ з -0,91 до - 1,23 призводить до зростання швидкодії приладу вдвічі (зменшення часу відгуку з 420-500 до 200 с). Схожі кореляційні залежності мають місце і для резистивних сенсорів вологості.

Сенсор	Рівняння	Kı	Γ_{∞}	R ²	Час	Чутливість,
					відгуку, с	(%RH) ⁻¹
R1	1/G = 1,44/(RH) - 1	-0,69	-0,998	0,82	250	0,027
0,7мм						
R2	1/G = 9,88/(RH) - 10,1	-1,02	-0,099	0,92	250	0,068
0,6мм						
C1	1/C = 0, 1/(RH) - 0,09	-0,91	-10,8	0,90	420	0,05
0,3мм						
C2	1/C = 0,13/(RH) - 0,13	-1,03	-7,6	0,92	500	0,056
0,2мм						
C3	1/C = 0.13/(RH) - 0.16	-1,23	-6,31	0,95	200	0,094
0,1мм						

Таблиця 2.2 – Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Ленгмюра [100]

Таким чином, апроксимація кривих відгуку відомими сорбційними моделями Фрейндліха та Ленгмюра показала, що механізм вологопоглинання в сенсорах вологості на основі наноцелюлози описується ізотермою Ленгмюра з високою точністю з коефіцієнтом кореляції до 0,95.

2.2 Моделювання впливу конструктивних параметрів на характеристики сенсорів вологості

В роботі проведено дослідження впливу конструктивних розмірів та конфігурації електродів, а також товщини підкладки (плівки наноцелюлози) на параметри сенсорів вологості. Моделювання проводилося у програмі COMSOL Multiphysics 6. Для побудови моделі та проведення розрахунків було використано модуль для роботи зі змінним та постійним струмом. У ході моделювання оцінювалися розподіл потенціалу по об'єму сенсора, розподіл напруженості електричного поля, а також розподіл густини струму. Проведене моделювання двох поширених конфігурацій електродів: зустрічно-штирьова гратка (ЗШГ) та розгорнутий конденсатор.

Для проведення моделювання були побудовані 3D моделі електродів, нанесених на поверхню діелектричної плівки. Фізичні розміри електродів з конфігурацією ЗШГ є наступними: ширина електродної системи – 8мм, довжина електродної системи – 10 мм, ширина електрода – 0,5мм. Відстані між електродами змінювалися від 0,4 мм до 0,7 мм з кроком 0,1 мм, тобто створено 4 конфігурації електродів з шириною металізації 0,5 мм та з відстанями між електродами 0,4 мм, 0,5 мм, 0,6 мм та 0,7 мм, які показані на рис.2.1,а. Відстань, на яку електроди перекриваються між собою, становить 6 мм. Для конфігурації розгорнутий конденсатор фізичні розміри електродної системи – 10 мм, ширина електродної системи – 8 мм, довжина електродної системи – 10 мм, щирина кожного з електродів становить 4 мм. Відстань між електродної системи – 10 мм, що зображено на рис.2.1,6.

2.2.1 Моделювання впливу конструктивних параметрів ЗШГ та вологочутливої плівки на параметри сенсорів. В даній роботі були досліджені вплив відстані між електродами, товщини вологочутливої плівки та її питомої провідності, що слугує одночасно і підкладкою, на опір сенсора. Для проведення моделювання були використані довідникові відомості про електричну провідність електродів (Ni), а інформацію про електропровідність наноцелюлози взято зі статті [101], де стверджується, що провідність абсолютно сухої нанокристалічної целюлози складає $2 \cdot 10^{-7}$ См/м, а у роботах [95], [102] стверджується, що на проміжку вологості повітря від 11 до 98% відгук резистивних сенсорів на основі НЦ може становити 1000 – 10000. Тому для проведення моделювання візьмемо провідність наноцелюлози на проміжку від $2 \cdot 10^{-4}$ См/м до $2 \cdot 10^{-7}$ См/м. Щодо впливу товщини вологочутливої плівки,

то обрано товщини від 10 до 100 мкм з кроком у 10 мкм. Напруга на електродах була обрана 2 В.



Рисунок 2.1 – Зображення фотошаблонів тіньових масок для нанесення електродів з конфігураціями ЗШГ (а) та розгорнутий конденсатор (б)

На рис.2.2 та рис.2.3 наведено результати моделювання. Зокрема на рис.2.2, а та рис.2.2, в зображено розподіл потенціалу електричного поля для ЗШГ з відстанню між електродами 0,4 та 0,7 мм. З наведених зображень чітко видно, що потенціал електричного поля поступово змінюється між електродами від напруги 2В, яку подано на електрод ліворуч, до 0В – потенціалу електрода праворуч. На рис.2.2,6 та рис.2.2,г зображено розподіл напруженості електричного поля між електродами ЗШГ. Так, можемо бачити, що електричне поле в основному зосереджено у області, де електроди перекриваються між собою. До того ж видно, що напруженість поля між електродами для ЗШГ з відстанню між електродами 0,4 мм є більшою, ніж для ЗШГ з відстанню о,7 мм. Даний результат узгоджується з виразом для напруженості електричного поля,

оскільки напруга на обидва електроди подається однакова, а відстань між ними зменшилася.



Рисунок 2.2 – Розподіл потенціалу електричного поля у резистивному сенсорі вологості, виготовленому на основі ЗШГ з відстанню між електродами 0,7 мм (а) та 0,4 мм (в) та розподіл напруженості електричного поля між електродами ЗШГ з відстанню між електродами 0,7 (б) та 0,4 мм (г)

Також видно, що на краях штирів для обох ґраток спостерігається концентрація напруженості поля. Однак для ґратки з меншою відстанню між електродами напруженість поля на краях штирів менша.



Рисунок 2.3 – Залежність опору резистивних сенсорів вологості від товщини вологочутливої плівки НЦ за різної її питомої провідності для ЗШГ з відстанню між електродами 0,7 мм (а) та 0,4 мм (б)

На рис.2.3 зображено залежність опору сенсорів від товщини вологочутливої плівки (підкладки) НЦ, що є нелінійною, а саме: опір значно спадає при зростанні товщини плівки, на яку нанесено електроди. Якщо порівняти між собою значення опору, вказані на рис.3.2, а для ЗШГ з відстанню між електродами 0,7 мм та рис.2.2, б для ЗШГ з відстанню між електродами 0,7 мм та рис.2.2, б для ЗШГ з відстанню між електродами опір сенсорів помітно зменшився. Це обумовлено тим, що при незмінній питомій провідності матеріалу відстань, яку потрібно подолати носіям заряду зменшилася. Дійсно, збільшення кількості штирів у такій ґратці призводить до збільшення площі поперечного перерізу умовного резистора, який утворюють дані електроди. Однак, оскільки дані електроди проектувалися так, щоб незалежно від відстані між собою вони покривали приблизно однакову площу, виникає наступна проблема. При зближення електродів між собою зростає відсоток поверхні, яка вкрита

металом, який у свою чергу не є вологопроникним. Таким чином, ЗШГ з меншою відстанню між електродами буде більше уповільнювати процеси адсорбції води, тобто погіршуватиме швидкодію. Також, з рис.2.4, видно, що зі зменшенням товщини вологочутливої плівки густина струму у плівці зростає, що може призвести до підвищення виділення тепла Джоуля, що в свою чергу призведе до нагрівання плівки. Однак, оскільки опір плівок є дуже великим, то даний ефект не матиме помітного впливу на плівку.



Рисунок 2.4 – Густина струму у вологочутливій плівці, на яку нанесено ЗШГ з відстанню між електродами 0,7 мм для товщин плівок 10 мкм (а), 50 мкм (б) та 100 мм (в) та для ЗШГ з відстанню між електродами 0,4 мм для товщин плівок 10 мкм (г), 50 мкм (д) та 100 мм (е)

Отже, можемо зробити висновок, що змінюючи такі параметри сенсорів, як відстань між електродами та товщину плівки НЦ, можливо варіювати початковий опір резистивного сенсора вологості, однак ці ж параметри впливатимуть на швидкодію та інші часові параметри сенсорів. А зважаючи на те, що є технологічні обмеження у виготовленні електродів з конфігурацією ЗШГ, у якої відстані між електродами є меншими за 0,4 мм, було прийняте рішення використовувати такі електроди для виготовлення резистивних сенсорів вологості, оскільки ємність конденсатора на основі таких електродів буде малою.

2.2.2 Моделювання параметрів смнісних сенсорів вологості на основі електродів з конфігурацією розгорнутий конденсатор. В роботі побудована 3D модель сенсора на основі електродів з конфігурацією розгорнутий конденсатор. Вихідні параметри для моделювання: відносна діелектрична проникність наноцелюлози від 3 до 80, товщина цього шару від 10 до 100 мкм, відстань між електродами від 100 до 300 мкм. У даному випадку моделювалася лише ємність утвореного конденсатора без урахування впливу зростання провідності на параметри сенсора. Так, на рис.2.5 та рис.2.6 показано розподіл потенціалу електричного поля, а також розподіл напруженості електричного поля у такому сенсорі.

На рис.2.6,6 зображено переріз сенсора перпендикулярно до проміжку між електродами, звідки видно, що електричне поле зосереджене в основному між електродами і проникає на певну глибину у підкладку, на яку нанесено електроди. Отже, зміна діелектричної проникності підкладки впливатиме на ємність такого конденсатора. Завданням даної моделі є визначення оптимальної товщини діелектричної вологочутливої плівки НЦ та відстані між електродами сенсора. Таким чином, було проведене моделювання залежності ємності такого конденсатора від товщини діелектричної плівки та від її діелектричної проникності. Діелектрична проникності. Діелектрична проникність обиралася в межах від 3 (довідникове значення діелектричної проникності для сухої НЦ) до 80 (діелектрична проникність води за кімнатної температури, як значення, вище якого діелектрична проникність плівки НЦ бути не може). Так із рис.2.5,а видно, що електричне поле розподілене лише між електродами сенсора.



Рисунок 2.5 – Результати моделювання параметрів ємнісного сенсора вологості: розподіл електричного потенціалу по поверхні сенсора (а) та розподіл напруженості поля по поверхні сенсора (б)



Рисунок 2.6 – Результати моделювання параметрів ємнісного сенсора вологості: розподіл електричного потенціалу у об'ємі сенсора (а) та розподіл напруженості поля у об'ємі сенсора (б)

В результаті виконання моделювання була отримана площина, зображена на рис.2.7, яка показує залежність ємності сенсора від товщини діелектричної підкладки та від її діелектричної проникності для двох відстаней між електродами.



Рисунок 2.7 – Площина, яка представляє залежність ємності сенсора вологості від товщини діелектричної підкладки та її діелектричної проникності для зразка з відстанню між електродами 0,1 мм (а) та 0,3 мм (б)

Отже, із проведених обрахунків, наведених на рис.2.7, видно, що зі зростанням товщини плівки НЦ ємність структури починає вироджуватися у пряму при досягненні товщиною плівки НЦ відстані між електродами. Також чітко видно, що чим ближче розташовані електроди, тим вищий відгук сенсорів. Таким чином, ефективна товщина плівки НЦ дорівнює відстані між електродами ємнісного сенсора, або ж якщо піти від зворотного, то відстань між електродами має бути рівною або дещо меншою за товщину плівки НЦ. Якщо покращити або змінити технологію нанесення електродів на поверхню плівки, то буде можливо створювати такі сенсори на плівках з меншою товщиною, у яких початкова ємність та відгук буде вищим. наближенні електродів Олнак при вологочутлива плівка покривається вологонепроникними металевими плівками, що також погіршить швидкодію, як це буде зі збільшенням товщини плівки, аналогічно до резистивних сенсорів на основі ЗШГ. Однак як для розгорнутого конденсатора, так і для ЗШГ можливе використання вологопроникних електродів. У такому разі проблема покриття поверхні плівки вологонепроникною металевою плівкою усувається.

Також електроди для конфігурації розгорнутий конденсатор вирішено використовувати для створення ємнісних конденсаторів, оскільки відстань між електродами може бути виготовлена значно меншою, що у кращу сторону має вплинути на ємність сенсорів. А також даний тип контактів має помітну меншу активну складову у порівнянні із ЗШГ.

Висновки до розділу 2

На основі емпіричних даних визначено, що плівки наноцелюлози адсорбують вологу за законом, який найближче описується ізотермою Ленгмюра, з чого робимо висновок, що речовина адсорбується однорідною поверхнею в один шар, молекули адсорбату не взаємодіють між собою і адсорбційні центри розподілені по поверхні рівномірно.

У даному розділі проведено моделювання впливу конструктивних параметрів сенсорів вологості повітря на їх електричні параметри. Були промодельовані електроди у конфігурації ЗШГ, розміщені на поверхні вологочутливої плівки, для резистивних сенсорів вологості та електроди у конфігурації розгорнутого конденсатора, розміщеного на поверхні вологочутливої плівки, для ємнісних сенсорів.

В результаті отримано, що зі зростанням товщини вологочутливої плівки опір сенсорів зростає не лінійно. Однак можемо зробити висновок, що плівки з товщиною 50 мкм є оптимальною для наших застосувань. Зближення електродів ЗШГ призводить до зменшення опору сенсора, тобто таким чином можливо контролювати робочий діапазон сенсора у певних межах.

Моделювання ємнісного сенсора вологості на основі електродів у конфігурації розгорнутий конденсатор показало, що ефективна товщина вологочутливої плівки конденсатора дорівнює відстані між електродами. Збільшення товщини плівки призводить до погіршення швидкодії. Тобто доцільним буде зближення електродів між собою для використання їх на тонших плівках, оскільки це ще й призведе до збільшення відгуку такого сенсора. Оптимальною товщиною є 50 мкм, оскільки така плівки забезпечить порівняно кращий відгук у порівнянні з тоншими плівка, але не так сильно погіршуватиме швидкодію. Однак, щоб, при цьому, нівелювати екранування вологочутливої плівки матеріалом електродів, самі електроди варто робити водопроникними (тобто пористими або у формі сітки). Це незначним чином збільшить опір електродів, але помітно покращить швидкодію сенсорів.

Отримані результати моделювання дозволяють спрогнозувати параметри сенсорів резистивного та ємнісного типу на основі наноцелюлози, знаючи її провідність/діелектричну проникність, коли вона абсолютно суха та коли адсорбувала максимальну кількість вологи. Таким чином, можливо побудувати розподіл провідності або діелектричної проникності від відносної вологості та на основі даного розподілу змоделювати відгук сенсорів будь-якої конструкції.

Розділ 3. ТВЕРДОТІЛЬНІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

3.1 Технологія синтезу та методика проведення вимірювань

3.1.1 Технологія виготовлення дослідних зразків. Екстракцію НЦ проводили на кафедрі екології та технології рослинних полімерів хіміко-технологічного факультету Національного Технічного Університету України "Київського Політехнічного Інституту" ім. І. Сікорського. Технологія синтезу описана у наступних джерелах [40], [85], [103]-[106]. У даній роботі була використана НЦ, екстрагована із пшениці, очерету, кенафа, міскантуса та коноплі методами окиснення у розчині ТЕМПО та кислотного гідролізу. Для зручності зразки НЦ отримали короткі абревіатури на основі виду вихідного матеріалу, а також способу екстракції НЦ, в яких перша буква означає вихідний матеріал, а друга буква означає метод екстракції: ОТ – НЦ, екстрагована зі стебел очерету методом окисненням у розчині ТЕМПО; ОГ – НЦ, екстрагована з очерету методом кислотного гідролізу; ПТ – НЦ, екстрагована з пшеничної соломи методом окиснення у розчині ТЕМПО; ПГ – НЦ, екстрагована з пшеничної соломи методом кислотного гідролізу.

Розроблений сенсор відносної вологості конструктивно являє собою ситалову підкладку (1) з електродною системою у вигляді зустрічно-штирьової гратки (ЗШГ) (2), на поверхню якої нанесено вологочутливий шар наноцелюлози (3) (рис.3.1, в). Зображення заготовок для сенсорів та їх фото в оптичному мікроскопі наведено на рис.3.1, а, б.

Для виготовлення сенсорів використовувалися лише вологостійкі матеріали такі, як ситал, Ni, Ti. Процес виробництва сенсора зображено на рис.3.2. На підкладку з ситалу методом радіочастотного розпилення у атмосфері аргону наносилася суцільна, двошарова плівка Ti/Ni. Осадження металевої плівки проводили за наступних технологічних умов: тиск у камері 5*10⁻³мм.рт.ст., робоча напруга 600 В, робочий струм 1 А. Товщина нанесеної двошарової плівки становила 0,25 мкм.

Далі за допомогою фотолітографії металізації формувалися електроди сенсора у вигляді ЗШГ з відстанню між гребінками 100 мкм (рис.3.1, а, б).



Рисунок 3.1 – Зображення заготовок для сенсорів (а) та їх мікрофотографія в оптичному мікроскопі (б); 3D модель готового сенсора вологості, де 1 – підкладка, 2 – електроди та 3 – вологочутливий шар НЦ (в); готовий тримач із закріпленими на ньому сенсорами (г)

Далі проводилася очистка та знежирення поверхні сенсора у органічному розчиннику — тетрахлорметані (CCl₄), з температурою розчинника 75°С. Далі проводилася пайка дротів до електродів. Останнім етапом створення сенсора був процес нанесення чутливого шару НЦ на поверхню ЗШГ. Наноцелюлоза наносилася у вигляді суспензії методом крапання та далі підлягла просушуванню при 60°С до повного висихання та утворення суцільної плівки НЦ. Під час проведення експерименту були виготовлені сенсори з різними масами чутливого шару наноцелюлози від 0.3 до 3.3 мг або з товщинами від 0,024 до 0,264 мг/мм².



Рисунок 3.2 – Технологія виготовлення твердотільних сенсорів, де 1 – процес металізації підготовленої пластини ситалу; 2 – нанесення фоторезисту на металізовану поверхню; 3 – процес фотолітографії; 4 – процес різки пластини на окремі елементи; 5 – пайка дротів до контактних майданчиків; 6 – нанесення вологочутливого шару НЦ на поверхню електродної системи

3.1.2 Методика досліджень твердотільних сенсорів вологості. Для калібрування сенсорів відносної вологості використовували генератори вологого повітря (гігростати), виготовлені із насичених розчинів солей, робота яких грунтується на основі закону Рауля. На обмеженому температурному діапазоні насичений розчин неорганічної солі у дистильованій воді генеруватиме у шарі повітря стабільну відносну вологість. приповерхневому Різні солі забезпечуватимуть різне значення відносної вологості. Для вимірювання характеристик сенсорів вологості в даній роботі використовувалися насичені розчини наступних солей: LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, KCl, які генерували відповідні рівні відносної вологості 11%, 33%, 60%, 75% і 85 %. Також використовувалася вода, над поверхнею якої відносна вологість повітря становить 98%. Структура вимірювального стенду наведена на рис.3.3.

Для усіх сенсорів проводилося дослідження залежності ємності та опору в залежності від відносної вологості повітря. Вимірювання ємності проводилося за допомогою RLC-метра P-5030 на частотах 100 Гц та 1 кГц. Точність вимірювання ємності даним приладом становить $\pm 5\%$ у діапазоні $1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-11} \Phi$, $\pm 2\%$ у діапазоні

 1.10^{-11} - 1.10^{-10} Ф та ± 1% у діапазоні 1.10^{-10} - 1.10^{-7} Ф на частоті 100Гц, а також ±2%, ±0,5% та ±0,25% у тих самих діапазонах на частоті 1000Гц. Для контролю вологості у гігростатах використовувався термо-гігрометр ЕZODO HT-390, точність вимірювання якого становить ±0,3°С для вимірювання температури та ±2,5% для відносної вологості повітря. Для контролю температури та вологості у точці виміру використовувався термо-гігрометр SHT-21 компанії Sensirion, точність виміру якого становить ±0,3°С для вимірювання температури та ±2 %RH для відносної вологості повітря. Для вимірювання температури та ±2 %RH для відносної вологості повітря. Для вимірювання температури та ±2 %RH для відносної вологості повітря. Для вимірювання температури та ±2 %RH для відносної вологості повітря. Для вимірювання маси вологочутливої плівки наноцелюлози на поверхні сенсора використовувалися прецизійні ваги OHAUS Pioneer PX163 з точністю ±0,0001г.



Рисунок 3.3 – Структура вимірювального стенду для дослідження сенсорів вологості[106]

Дослідження сенсорів проводилося шляхом вимірювання статичних (відгук, чутливість, гістерезис) та динамічних параметрів (час відгуку та час відновлення, довго- та короткотривала стабільність, повторюваність результатів вимірювання)[107]. Зокрема величина відгуку та чутливості сенсора визначалася з кривої адсорбції, тобто залежності ємності (або опору) сенсора від рівня відносної вологості (RH) при її зростанні від 12 до 85 %. Для ємнісних сенсорів відгук визначався як різниця максимального та мінімального значень ємності у досліджуваному діапазоні RH. Для резистивних сенсорів відгук розраховувався як відношення максимального значення опору до його мінімального значення у досліджуваному діапазоні RH. Оскільки крива адсорбції як ємнісних, так і резистивних сенсорів має експоненціальну залежність, то чутливість визначалася як показник степені відповідної апроксимуючої кривої[106], [107].

Для дослідження гістерезису сенсорів у одному вимірювальному циклі знімались крива адсорбції та крива десорбції (при зростанні RH від 12 до 85 % та зменшенні від 85 до 12 % відповідно). Величина гістерезису визначалася як відношення максимальної різниці значень ємності (опору) на кривих адсорбціїдесорбції за однакової RH (Δ Cmax) до повної зміни сигналу у робочому діапазоні RH

$$\gamma H = \pm \frac{\Delta C_{max}}{C_{max} - C_{min}}$$

Повторюваність результатів вимірів сенсорів досліджувалася при 6-разовому циклюванні між двома рівнями відносної вологості 12 та 60 %, на основі чого визначалось відхилення показів сенсорів між сусідніми циклами. Короткотривала стабільність роботи розроблених сенсорів оцінювалась на основі періодичного вимірювання значень ємності (опору) сенсорів протягом однієї години за незмінної відносної вологості (12 та 60 %). Водночас, повторюваність подається як відхилення між сусідніми циклами. Довготривала стабільність (величина старіння) визначалась вимірюванням кривої відгуку (кривої адсорбції) сенсора після 3 місяців зберігання і розрахунку відносної зміни величини чутливості приладу за цей період. Час відгуку та час відновлення сенсорів вимірювався при різкій зміні відносної вологості: з 12 до 60 % (час відгуку) та з 60 до 12 % (час відновлення). Часові параметри вимірювалися з моменту, коли відбулася зміна вологості, та до моменту, коли значення сигналу сенсора досягало 90 % від початкового значення. Час відгуку та час відновлення вимірювалися лише на частоті тестового сигналу 1 кГц.

Гігроскопічність поверхні досліджувалася методом сидячої краплі. На рис.3.4 зображено структуру вимірювального стенду. На плівку наноцелюлози осаджувалася крапля дистильованої води, після чого робилася фотографія з високою роздільною здатністю з торця досліджуваного зразка. Із отриманої фотографії визначався кут змочування одержаних плівок НЦ. В результаті даного досліду зроблено висновок про ступінь гідрофільності отриманого матеріалу. Так, вважається, коли кут змочування є меншим за 90°, то матеріал є гідрофільним, якщо ж кут більший за 90°, то матеріал є гідрофобним.



Рисунок 3.4 – Структура стенду для вимірювання кута змочування на поверхні НЦ

Поверхнева морфологія плівок наноцелюлози досліджувалася з використанням атомно-силового мікроскопа (ACM) Solver PRO у напівконтактному режимі. Площа сканування поверхні зразків становила 50*50 мкм, 20*20 мкм, 10*10 мкм, 5*5 мкм. Для обробки знімків, а також для обчислення параметрів поверхневої морфології отриманих плівок (середньоквадратичного значення (с.к.з.) шорсткості, розміру наночасток (волокон, стрижнів)) використовувалася програма Gwyddion v.2.63.

3.2 Фізичні характеристики плівок наноцелюлози

3.2.1 Поверхнева морфологія плівок НЦ. Поверхнева морфологія різних видів наноцелюлози досліджувалась методом АСМ. З рис.3.5,а) видно, що НЦ, отримана із очерету методом ТЕМПО, складається із наностержнів (nanorods), розміри яких знаходяться у межах 60 – 150 нм, в той час як НЦ, отримана з очерету методом кислотного гідролізу, складається із наночасток розміром від 50 – 140 нм, як видно з рис.3.5, в. НЦ, отримана із пшениці різними методами, є нанофібрильованою для обох методів екстракції: ПТ складається із нановолокон розміром 20 – 40 нм (рис.3.5,б), а ПГ складається із волокон розміром 10-30 нм (рис.3.5,г).



Рисунок 3.5 – АСМ зображення поверхні плівок наноцелюлози: а – ОТ, б – ПТ, в – ОГ, г – ПГ

Можемо зробити висновок, що вихідний матеріал для екстракції НЦ впливає на форму наночастинок: з очерету – наностержні, з пшениці – нановолокна. Також встановлено, що метод синтезу впливає на розмір наночастинок: методом ТЕМПО одержуються наночастки з дещо більшими розмірами для обох вихідних матеріалів (очерету та пшениці), аніж методом кислотного гідролізу.

3.2.2 Гідрофільність плівок НЦ. Для визначення гігроскопічних властивостей плівки наноцелюлози вимірювали її кут змочування методом сидячої краплі. Для цього на предметне скло наносилося тонке покриття із НЦ методом центрифугування. На поверхні досліджуваної плівки розміщувалася крапля води, після чого з бокової проекції робилося фото з високою роздільною здатністю, звідки визначався кут між

поверхнею плівки та дотичною до дуги, утвореною краплею води. Встановлено, що НЦ-ОТ має кут змочування 9,2°, НЦ-ПТ – 11,1°, НЦ-ОГ – 13,1° та НЦ-ПГ – 19,6°. При цьому чисте предметне скло має кут змочування 50,8°. На рис.3.6 зображено порівняння контактного кута для отриманих плівок НЦ та чистого скла.

Як можемо бачити, контактний кут чистого скла значно перевищує виміряні кути для плівок наноцелюлози, що свідчить про гідрофільність плівки НЦ. При цьому встановлено, що НЦ, отримана методом ТЕМПО, є більш гігроскопічною у порівнянні із НЦ, отриманою методом гідролізу. Вища гігроскопічність НЦ, екстрагованої методом ТЕМПО, може бути пояснена тим, що в процесі екстракції із гідроксильних груп макромолекул целюлози у 6-го атома вуглецю утворюються карбоксильні групи, які, як відомо, характеризуються гідрофільністю (можливістю взаємодіяти з вільними молекулами води). В процесі екстракції НЦ методом кислотного гідролізу гідроксильні групи целюлози перетворюються в естерні з утворенням естерів сульфатної кислоти, які мають меншу гігроскопічність.



a)



б)



д)

Рисунок 3.6 – Кути змочування плівок наноцелюлози: НЦ-ОТ – а, НЦ-ПТ – б, НЦ-ОГ – в, НЦ-ПГ – г та чистого скла (д)

3.3 Сенсори вологості на основі наноцелюлози

3.3.1 Ємнісні твердотільні сенсори відносної вологості. Принцип роботи ємнісних сенсорів вологості полягає у збільшенні ємності при підвищенні вологості в навколишньому середовищі (рис.3.7,а). Це явище спостерігається тому, що діелектрична проникність наноцелюлози збільшується за рахунок адсорбованих молекул води. Механізм адсорбції води пояснюється наявністю великої кількості вільних гідроксильних (карбоксильних) груп у макромолекулах наноцелюлози. Крім того, добре структурно розвинена поверхня НЩ дозволяє отримувати сенсори зі значним відгуком.

Першим завданням досліджень було встановити оптимальний вихідний матеріал НЦ з точки зору вологочутливих характеристик. Так, з табл.Б.1 видно, що НЦ була синтезована із різних недеревних рослин (пшениця, очерет, міскантус, кенаф) методами кислотного гідролізу та методом окиснення у розчині ТЕМПО.

Для порівняння був створений зразок сенсора без плівки НЦ. Як видно із табл.Б.1, відгук сенсора на основі порожньої ЗШГ, що працює на зміні вологості повітряного прошарку, дорівнює лише 2,6 пФ, що є значно меншим, аніж відгук сенсорів з нанесеною плівкою НЦ.

Найвищу чутливість та найбільший відгук демонструють зразки, виготовлені на основі НЦ, екстрагованої методом окиснення у розчині ТЕМПО (0,142(%RH)⁻¹ для НЦ-ОТ та 0,083(%RH)⁻¹ для НЦ-ПТ). Серед зразків, виготовлених із НЦ, екстрагованої методом кислотного гідролізу, найвищу чутливість показує зразок, одержаний із пшениці (0,078(%RH)⁻¹). Також наведений експеримент показав, що маса плівки НЦ на поверхні сенсора за однакових всіх інших умов (вихідний матеріал та метод синтезу) здійснює вплив на параметри сенсора. Тому було проведено більш повне дослідження впливу маси вологочутливої плівки, а оскільки площа сенсорів однакова, то її товщини, на параметри сенсорів вологості. Для проведення дослідів обрано НЦ, виготовлену із пшениці та очерету обома методами екстракції. Так, у табл.Б.2 показано виміряні параметри партії сенсорів, виготовлених із НЦ-ОТ, у табл.Б.3 – для серії сенсорів, виготовлених із НЦ-ПТ, у табл.Б.4 – для серії сенсорів, виготовлених із НЦ-ОГ та у табл.Б.5 – для серії сенсорів, виготовлених із НЦ-ПГ. Аналіз виміряних параметрів сенсорів здійснювався в залежності від товщини вологочутливої плівки, вихідного матеріалу та методу синтезу, а також частоти тестового сигналу.

Порівняння різних методів синтезу НЦ для однакового вихідного матеріалу та маси плівки НЦ (0,3 мг) виявило, що чутливість сенсора для методу ТЕМПО вища, ніж для кислотного гідролізу: 0,204 (%RH)⁻¹ проти 0,190 (%RH)⁻¹ для стебел очерету та 0,168 (%RH)⁻¹ проти 0,134 (%RH)⁻¹ для пшеничної соломи. Крім того, як видно з даних на рис.3.7,б, незалежно від методу синтезу чутливість плівок НЦ, отриманих зі стебел очерету, є вищою, ніж із соломи пшениці. Ця залежність пов'язана з різним



Рисунок 3.7 – Криві адсорбції та десорбції для сенсора вологості НЦ (а), діаграма максимальної чутливості (б) та залежності чутливості від маси НЦ для кожного складу НЦ (в)

діаметром нановолокон в отриманій наноцелюлозі. Як спостерігалося раніше, діаметр нановолокон, отриманих зі стебел очерету, більший порівняно з нановолокнами з
пшеничної соломи для обох методів екстракції наноцелюлози. Тобто, товстіші нановолокна здатні адсорбувати більшу кількість вологи.

Отримані сенсори можна розташувати по зниженню чутливості в такій послідовності: ОТ-ОГ-ПТ-ПГ. Тобто найкращою для сенсорів вологості є НЦ-ОТ, яка забезпечує максимальне значення чутливості. Така послідовність пояснюється різною структурою поверхні нановолокон наноцелюлози. Частинки НЦ, отримані методом ТЕМПО, мають карбоксильні групи на поверхні макромолекул целюлози (рис.3.8,а), що створює менше просторових ускладнень для проникнення молекул води до гідроксильних груп 2-го і 3-го атомів вуглецю в сусідніх ланцюгах піранози у порівнянні з естерними сульфатними групами на поверхні наноцелюлози, отриманої кислотним гідролізом (рис.3.8,б). Естерсульфатні групи покривають більшу площу поверхні наноцелюлози, зменшуючи можливість взаємодії з молекулами води, що погіршує її гідрофільність.

Також встановлено, що чутливість сенсорів вологості знижується зі збільшенням маси НЦ на їх поверхні для всіх типів вихідних матеріалів і незалежно від методики екстракції наноцелюлози (рис.3.7,в). Така поведінка пов'язана з тим, що зі збільшенням маси вологочутливої плівки збільшується і її товщина (площа зразків була однаковою). Як показало моделювання у розділі 2, електричне поле переважно зосереджене між кінцями сусідніх електродів і поблизу них. Зі збільшенням товщини шару НЦ адсорбована вода все далі віддаляється від поверхні електродів і, відповідно, від зони дії електричного поля. Слід зазначити, що величина зниження чутливості приладу зі збільшенням маси НЦ залежить від типу НЦ. Для НЦ зі стебел очерету таке падіння в 2 рази більше, ніж для НЦ із пшеничної соломи для обох методів синтезу (ТЕМПО та гідроліз). Таке ж співвідношення спостерігається для різних методів екстракції НЦ: падіння більше для ТЕМРО, ніж для гідролізу. Так, найменший вплив маси плівки НЦ на чутливість приладу спостерігається для ПГ (14,5%), а найбільший – для ОТ (60%).



Рисунок 3.8 – Механізм одержання наноцелюлози методом окиснення в розчині ТЕМПО (а) та кислотного гідролізу (б)

Видно, що зі збільшенням частоти тестового сигналу чутливість приладу знижується для чистої наноцелюлози. Зниження чутливості приладу зі збільшенням частоти тестового сигналу пояснюється частотною дисперсією діелектричної проникності наноцелюлози: швидкість поляризації молекул води нижча за швидкість зміни тестового сигналу. Таким чином, молекули води не мають достатньо часу для повної поляризації, що призводить до зниження діелектричної проникності вологої наноцелюлози, а також відгуку пристрою.

З рис.3.7, а видно, що криві адсорбції та десорбції вологи утворюють петлю гістерезису, що зумовлено різною швидкістю процесів адсорбції та десорбції. Адсорбція є ендотермічним процесом, тому він проходить швидше, ніж десорбція, яка є екзотермічним процесом, що потребує додаткової енергії. Діаграма на рис.3.9,6 показує середні значення гістерезису пристрою для кожного типу НЦ, для двох частот тестового сигналу (100 і 1000 Гц). Видно, що на величину гістерезису впливає як вихідний матеріал, так і метод екстракції НЦ. Зокрема, НЦ, отримана із пшеничної соломи, забезпечує менший гістерезис пристрою порівняно з НЦ, отриманою із стебел очерету: 22% проти 32% для методу ТЕМПО та 20% проти 25% для методу кислотного гідролізу. Щодо методу екстракції НЦ, то при заміні ТЕМПО на гідроліз спостерігається зниження гістерезису: з 32% до 25% для очерету та з 22% до 20% для пшениці. Отримані сенсори можна розташувати відповідно до зменшення гістерезису в такій послідовності: ОТ-ОГ-ПТ-ПГ. Тобто оптимальним видом НЦ для сенсорів вологості є ПГ, яка забезпечує мінімальне значення гістерезису. Справа в тому, що НЦ зі стебел очерету має більший діаметр волокон, ніж НЦ із пшеничної соломи. Можна припустити, що тонші нановолокна НЦ швидше десорбують вологу, що призводить до меншого значення гістерезису. Також встановлено, що менш гідрофільна НЦ, отримана методом гідролізу, має меншу величину гістерезису порівняно з методом ТЕМПО.

На рис.3.9,а показано залежність гістерезису від маси плівки НЦ: чим більша маса (товщина) вологочутливої плівки, тим більший гістерезис пристрою. Це пояснюється тим, що з більш товстої плівки десорбція триває довше. Також чітко видно частотну залежність (рис.3.9,б): при збільшенні частоти тестового сигналу гістерезис отриманих сенсорів зменшується. Така поведінка пояснюється тим, що певні процеси, що впливають на гістерезис, припиняють працювати через свою повільність на вищій частоті.

Досліджувалася повторюваність сигналу датчика (ємності) при циклічній зміні відносної вологості від 12% до 60% і навпаки. Як видно з циклічних кривих на рис.3.10,а, повторюваність сенсора залежить від вихідного матеріалу для синтезу НЦ: наноцелюлоза, отримана зі стебел очерету, забезпечує гіршу повторюваність, ніж НЦ із пшеничної соломи (27% проти 6% для методу ТЕМПО та 24% проти 13% для методу гідролізу). Найбільш повторювані результати вимірювань демонструють сенсори на основі плівок НЦ-ПТ (величина відхилення між циклами становить 6%). Така поведінка пояснюється значно меншою товщиною нановолокон у НЦ-ПТ порівняно з НЦ зі стебел очерету. Різниця в товщині нановолокна може впливати на швидкість процесів адсорбції-десорбції.



Рисунок 3.9 – Залежність гістерезису від маси плівки НЦ (а) та діаграма середнього гістерезису для кожного виду НЦ (б)

На рис.3.10,6 показано вплив маси плівки НЦ на відхилення сигналу датчика під час циклічних вимірювань, а саме: для більшості розчинів НЦ немає впливу маси на повторюваність сенсора. Крім того, встановлено, що при збільшенні частоти тестового сигналу від 100 до 1000 Гц величина відхилень зменшується для всіх зразків. При цьому найбільший вплив частоти сигналу на відхилення сигналу приладу спостерігається для датчиків на основі НЦ-ОТ (від 27% до 19%).

На рис.3.11,а показано зміну сигналу сенсора протягом 1 год в середовищі з постійним значенням вологості (RH 60%). На підставі цих залежностей була оцінена короткочасна стабільність пристроїв. Спостерігаються два випадки нестабільної

поведінки датчика: випадкові флуктуації поблизу значення рівноваги (НЦ-ПГ, НЦ-ПТ) або поступове збільшення сигналу (НЦ-ОТ, НЦ-ОГ) (рис.3.11,а).



Рисунок 3.10 – Крива ємнісного відгуку сенсорів при циклічній зміні вологості повітря (а); залежність девіації ємності при циклюванні датчика від маси НЦ (б); діаграма середнього відхилення датчиків для кожного типу наноцелюлози (в)

Випадкові флуктуації сигналу можуть бути наслідком тимчасової нестабільності процесу поглинання вологи плівкою НЦ через її добре розвинену поверхню. Поступове збільшення сигналу означає, що для цих матеріалів не було достатньо часу для повного встановлення термодинамічної рівноваги. Завдяки великому діаметру нановолокон, який для очерету становить 5-45 нм порівняно з 6-30 нм для пшениці, процес адсорбції продовжується для НЦ-ОТ і НЦ-ОГ. Малі розміри нановолокон НЦ-ПТ і НЦ-ПГ дозволяють термодинамічном процесам відбуватися швидше.

Якщо порівняти методи екстрагування НЦ між собою, ми отримаємо покращення стабільності пристрою від 70 до 45% для стебел очерету та від 32 до 16% для соломи пшениці при порівнянні методів ТЕМРО та гідролізу. Отримані сенсори можна розташувати відповідно до збільшення короткочасної стабільності в такій послідовності: ОТ-ОГ-ПТ-ПГ. Тобто найкращою НЦ для датчиків вологості є НЦ-ПГ, яка забезпечує мінімальну величину коливань сигналу. Рис.3.11,а ілюструє вплив маси плівки НЦ на флуктуації сигналу під час цих вимірювань. Як бачимо, всі сенсори на основі чистого НЦ демонструють зростання нестабільності зі збільшенням маси вологочутливої плівки.

З рис.3.12,а видно наступну залежність часу відгуку та часу відновлення отриманих сенсорів: чим менша маса НЦ, тим менший час відгуку пристрою. Мінімальний час відгуку для різних початкових матеріалів і методів екстракції НЦ становить 7–27 с для чистої наноцелюлози. Також видно, що час відновлення менше, ніж час відгуку для всіх пристроїв: 6 – 22 с для чистої наноцелюлози. Відомо, що процес десорбції є повільнішим, ніж процес адсорбції, і, відповідно, час відновлення повинен бути довшим. Однак подібна поведінка спостерігалася для ємнісних сенсорів у [108] і може бути пов'язана з тим, що НЦ розширюється в об'ємі під час адсорбції, що призводить до утворення нових центрів адсорбції, затримки процесу адсорбції та збільшення часу відгуку.



Рисунок 3.11 – Графіки короткочасної стабільності сенсорів на основі НЦ-ОТ і НЦ-ПГ (а); діаграма середньої флуктуації для кожного складу НЦ (б); залежність флуктуації від маси плівки НЦ (в)



Рисунок 3.12 – Час відгуку та час відновлення сенсорів вологості на основі НЦ (а); залежність часу відгуку від маси плівки НЦ (б)

Довготривалу стабільність досліджували шляхом вимірювання ємності отриманих датчиків протягом певного періоду (2, 6 і 12 місяців) і при двох рівнях відносної вологості (12 і 60%). Встановлено, що ємність усіх датчиків з часом зменшувалася. Значення старіння оцінювалося як відносна зміна сигналу пристрою між крайніми часовими точками дослідження. Оскільки різні сенсори вимірювали протягом різного періоду, відносна зміна ємності розраховувалась за проміжок часу в 1 день. Для отриманих сенсорів величина старіння змінювалася від 0,23 до 1,24%/добу. Для сенсорів з НЦ-ОТ і НЦ-ПТ даний параметр становить 0,25 і 0,23%/добу, що в кілька разів менше порівняно з сенсорами на основі НЦ-ОГ і НЦ-

ПГ (0,73 і 1,24% /добу відповідно). Таким чином, краща довготривала стабільність спостерігається у НЦ, отриманої методом ТЕМПО, незалежно від вихідної сировини.

У табл.3.1 зображено порівняння параметрів одержаних в даній роботі сенсорів із промисловими ємнісними сенсорами вологості. Оскільки для промислово виготовлених сенсорів чутливість вказується у пФ/%RH, чутливість одержаних сенсорів перерахована у такі ж одиниці шляхом ділення відгуку сенсора на його робочий діапазон (12 – 98%).

Виробник	Назва	Чутливість,	Час
		πΦ/%RH	відгуку, с
Smartec (NL)	SMTHS07	0.6	15
IST (SW)	P14-W	0.25	5
B+B Thermo-Technik	KFS140-D	0,25	5
GmbH (DE)			
E+E Elektronik	HC201	0,6	15
Ges.m.b.H. (AU)			
Honeywell	HCH-1000	0,6	15
Розроблений сенсор	НЦ-ОГ-0,3мг	2,63	20
Розроблений сенсор	НЦ-ПГ-0,3мг	356	7

Таблиця 3.1 – Порівняння промислових ємнісних сенсорів вологості із сенсорами одержаними в результаті виконання роботи

Видно, що сенсори, отримані у роботі, мають значно вищу чутливість у порівнянні з переліченими промисловими аналогами (2,625 пФ/%RH проти 0,6 пФ/%RH), а також мають співвимірний час відгуку (7 – 20с проти 5 – 15с для промислових). Однак усі перелічені промислові сенсори мають лінійний відгук на відміну від одержаних в даній роботі сенсорах, які мають експоненціальний відгук. Проте сучасні методи математичної обробки сигналів дозволяють лінеаризувати експоненціальну робочу характеристику сенсора.

3.2.2 Резистивні твердотільні сенсори відносної вологості. Принцип роботи резистивного сенсора вологості полягає у зростанні провідності чутливого шару (наноцелюлози) зі збільшенням поглинутої вологи з навколишнього середовища. Наявність провідності у наноцелюлозі пояснюється механізмом Гротхаса [109]. Даний механізм полягає в наступному: під час прикладення напруги електричний заряд в чутливому шарі переноситься за рахунок протонів, які здатні стрибками переміщатися між молекулами, у складі яких є водневі зв'язки (наприклад, між молекулами води або целюлози). Таким чином, протонна теорія провідності передбачає стрибковий механізм руху носіїв заряду (протонів). Очевидно, чим вищий рівень вологості навколишнього середовища, тим більшу кількість молекул води буде поглинуто вологочутливою плівкою НЦ, що призведе до значного зростання провідності плівки, або ж спадання опору сенсора, як показано на рис.3.13,а. Даний графік побудований в логарифмічному масштабі і апроксимується прямою лінією, тобто залежність провідності (опору) від вологості є експоненціальною. Таким чином, чутливість даних приладів визначається як показник степені експоненціальної кривої, як і для ємнісних сенсорів.

Аналогічно до ємнісних сенсорів вологості спочатку була виготовлена серія резистивних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої із різних вихідних недеревних рослин. Як можемо бачити із табл.Б.6, резистивний відгук таких сенсорів в залежності від вихідного матеріалу НЦ варіюється від десятків (для кенафа, опір сенсора на основі якого спадає у 13 разів) до десятків тисяч разів (для пшениці, опір сенсора на основі якої спадає у 21000 разів). Отже, можемо констатувати, що для виготовлення резистивних сенсорів вологості слід використати НЦ, виготовлену із очерету (методом окиснення у розчині ТЕМПО) або пшениці (обома методами екстракції, метод окиснення у розчині ТЕМПО та метод кислотного гідролізу), оскільки відгук таких сенсорів знаходиться близько рівня 1·10⁴, або ж навіть перевищує його.

Також з наведених результатів, видно вплив маси вологочутливої плівки для окремих видів вихідної сировини. Тому прийнято рішення виготовити чотири партії резистивних сенсорів вологості із використанням НЦ, екстрагованої із очерету та пшениці методами окиснення у розчині ТЕМПО та кислотного гідролізу. Виміряні параметри подано у табл.Б.7 для НЦ з очерету, екстрагованого методом окиснення у розчині ТЕМПО, у табл.Б.8 для НЦ з пшениці, екстрагованої методом окиснення у розчині ТЕМПО, у табл.Б.9 для НЦ з очерету, екстрагованого методом кислотного гідролізу та у табл.Б.10 для НЦ з пшениці, екстрагованої методом кислотного гідролізу.

Встановлено, що відгук сенсорів, виготовлених із НЦ, екстрагованої методом ТЕМПО, є значно вищим, аніж для НЦ, екстрагованої методом гідролізу. Так, НЦ-ОТ демонструє найвищий відгук, який становить $2,69*10^6$, в той час як сенсор на основі НЦ-ПТ має відгук в $1,64*10^6$. Сенсори на основі НЦ, отриманої гідролізом, мають відгук $1,75*10^4$ та $4,69*10^4$ для НЦ-ОГ та для НЦ-ПГ відповідно. З наведених даних видно, що НЦ, отримана методом ТЕМПО, забезпечує сенсору відгук на 2 порядки більший порівняно з сенсором на основі НЦ, отриманої методом кислотного гідролізу.

Таким чином, найбільший відгук демонструє зразок із найменшим кутом змочування, що обумовлено різним хімічним складом НЦ, отриманої методами ТЕМПО та кислотного гідролізу, який наведено у підрозділі 3.2.1.

Також в роботі досліджувалась чутливість сенсорів до вологи в залежності від виду вихідного матеріалу НЦ та методу її синтезу. Видно, що сенсори, виготовлені із НЦ методом ТЕМПО, демонструють кращу чутливість у порівнянні із сенсорами на основі НЦ, одержаною методом гідролізу: 0,186(%RH⁻¹) для НЦ-ОТ та 0,2 (%RH⁻¹) для НЦ-ПТ проти 0,139(%RH⁻¹) для НЦ-ОГ та 0,137(%RH⁻¹) для НЦ-ПГ. Однак вихідний матеріал майже не впливає на чутливість одержаних сенсорів.

Найбільший відгук продемонстрували зразки з найменшою масою вологочутливої плівки. На рис.3.13, в можемо спостерігати, що чутливість сенсорів на



Рисунок 3.13 – Криві адсорбції резистивних сенсорів вологості на основі НЦ (а), діаграма максимальної чутливості (б) та залежності чутливості від маси НЦ для кожного виду НЦ (в)

основі НЦ, отриманої методом ТЕМПО, зменшується з масою значно сильніше, аніж для сенсорів на основі НЦ, одержаної методом гідролізу. Так, з ростом маси вологочутливої плівки з 0.3 мг до 3.0 мг чутливість для НЦ-ОТ падає у 3 рази, для НЦ-ПТ у 2 рази, при цьому для НЦ-ПГ та НЦ-ОГ таке падіння становить на рівні 40%. Дана поведінка може бути пояснена як різним хімічним складом НЦ, отриманої різними методами, так і різною структурою таких плівок. Щодо частотної залежності, то можемо бачити, що частота тестового сигналу не впливає на чутливість резистивних сенсорів вологості (рис.3.13, б).

Наявність гістерезису у сенсорах вологості пояснюється різною швидкістю процесів адсорбції та десорбції вологи. Таким чином, опір (або провідність) сенсора за фіксованого рівня вологості на кривих адсорбції та десорбції буде дещо відрізнятися, що і призведе до утворення петлі гістерезису.

На рис.3.14,а можемо бачити залежність гістерезису від маси вологочутливої плівки, а саме: для усіх зразків гістерезис зростає зі зростанням маси вологочутливої плівки. Однак для сенсорів на основі НЦ, виготовленої з очерету, гістерезис зростає значно швидше, ніж для НЦ, отриманої з соломи пшениці. Якщо розташувати величину гістерезису від найбільшого до найменшого значення, то послідовність для різних видів НЦ буде наступною: OT – 26,75%, OГ – 8,15%, ПГ – 6,22%, ПТ – 5,97% на частоті тестового сигналу 100 Гц. Така поведінка може бути пояснена значно меншими розмірами наночасток у складі плівок, виготовлених із пшениці, у порівнянні з плівками із очерету. Менші розміри наночасток призводять до того, що вакантні місця, які здатні приєднувати молекули води, швидше заповнюються при адсорбції або спустошуються при десорбції. Тобто дані процеси протікають швидше по відношенню до більших наночасток, отриманих із очерету. Таким чином, для сенсорів на основі НЦ з пшениці спостерігається менше значення гістерезису незалежно від технології виготовлення. Також можемо бачити, що частота тестового сигналу не має впливу на гістерезис сенсорів (рис.3.14,6). Для усіх сенсорів гістерезис на частоті 1000 Гц є дещо вищим, аніж на частоті 100 Гц, однак ця різниця є нехтовно малою.



Рисунок 3.14 – Петлі гістерезису для різних мас НЦ-ОТ(а), діаграма середнього гістерезису (б) та залежність гістерезису від маси вологочутливої плівки для кожного виду НЦ (в)

З рис.3.14,в можемо бачити, що для усіх сенсорів зі зростанням товщини вологочутливого шару зростає гістерезис. Це може бути пояснене тим, що зі зростанням товщини затягується час, за який у плівці повністю встановиться термодинамічна рівновага, а отже, погіршується реверсивність.

Для визначення повторюваності параметрів сенсорів проводилася операція циклювання, що полягає у кількаразовій зміні вологого середовища (з 12 до 60% і назад). На рис.3.15,а. показано типовий графік циклювання сенсорів вологості. Як видно, сенсори із очерету демонструють значно гіршу повторюваність 20,46% для НЦ-ОТ та 25,31% для НЦ-ОГ у порівнянні зі зразками, отриманими із пшениці 7,52% для НЦ-ПТ та 6,42% для НЦ-ПГ, незалежно від технології екстракції наноцелюлози. Аналогічно до гістерезису це пояснюється значно тоншими наночастками, одержаними для НЦ із пшениці. Також на відміну від інших характеристик сенсорів, маса вологочутливої плівки та частота тестового сигналу не впливає на відхилення при циклюванні (рис.3.15,6 та рис.3.15,в).

На рис.3.16,а зображені криві відгуку для НЦ-ОГ для різних мас вологочутливої плівки при різкій зміні рівня вологості з 12% на 60% та навпаки. Так, із графіка можемо бачити, що при зростанні маси вологочутливої плівки зростають також час відгуку та час відновлення. З рис.3.16,б видно, що найшвидший відгук має місце для сенсорів, виготовлених із наноцелюлози, одержаної із пшениці, які показують час відгуку 1–103 с. Швидкодія сенсорів, виготовлених на основі вологочутливих плівок з очерету, є повільнішою у 3 – 6 разів.

Однак, з точки зору часу відновлення сенсори, отримані із наноцелюлози, екстрагованої методом ТЕМПО, є швидшими за прилади, отримані із НЦ, екстрагованої методом гідролізу. Так, сенсори, виготовлені методом ТЕМПО, демонструє час відгуку від 60с до 575с, а методом кислотного гідролізу – від 520с до 690с. Це може бути пояснено відмінностями у морфології отриманих плівок. Так, плівки НЦ, екстраговані із пшениці, складаються із наночасток з меншим діаметром, що призводить до меншого часу відгуку таких сенсорів. При цьому технологія екстракції майже не впливає на час відгуку сенсорів. Однак технологія виготовлення впливає на час відновлення. Це може бути пояснене різними хімічним складом НЦ, отриманої різними методами. Так, НЦ, отримана методом ТЕМПО, значно простіше десорбує молекули води, що призводить до зменшення часу відновлення.



Рисунок 3.15 – Крива резистивного відгуку сенсорів при циклічній зміні вологості повітря (а); залежність девіації опору при циклюванні сенсора від маси НЦ (б); діаграма середнього відхилення сенсорів для кожного типу НЦ (в)



Рисунок 3.16 – Час відгуку та час відновлення сенсорів вологості на основі НЦ (а); залежність швидкодії сенсорів від маси плівки НЦ (б)

Можемо бачити з рис.3.17,а, що зі зростанням маси вологочутливої плівки зростає нестабільність сенсорів. З рис.3.17,6 видно, що незалежно від технології екстракції наноцелюлози, сенсори, одержані із очерету, демонструють гіршу стабільність. Так, у методі ТЕМПО НЦ-ОТ демонструє відхилення на рівні 62,72% проти 48,76% для НЦ-ПТ, у методі гідролізу НЦ-ОГ демонструє відхилення на рівні 49,51% проти 34,3% для НЦ-ПГ. Таким чином, якщо розташувати зразки у порядку покращення їх характеристик, то буде наступна послідовність: ОТ-ОГ-ПТ-ПГ. Отже, на нестабільність сигналу сенсора впливає як вихідний матеріал, із якого виготовлено НЦ, так і технологія виготовлення.



Рисунок 3.17 – Графіки короткочасної стабільності сенсорів на основі НЦ-ОТ(а); діаграма середньої флуктуації (б); залежність флуктуації від маси плівки для кожного типу НЦ (в)

З точки зору впливу частоти вимірювання, то для більшості зразків зростання частоти тестового сигналу призводить до зменшення нестабільності, за виключенням НЦ-ОТ. Це може бути пояснено тим, що зі зростанням частоти тестового сигналу деякі повільні процеси переносу заряду перестають працювати.

Визначено, що з плином часу протягом року опір сенсорів вологості зростає. Найкращу стабільність продемонстрували сенсори із НЦ-ПТ, які характеризуються зміною опору в 1,44%/день. В цілому, сенсори, отримані методом ТЕМПО, показують значно кращі результати по відношенню до сенсорів, отриманих методом гідролізу (НЦ-ОГ – 25,5%/день, НЦ-ПГ – 25,1%/день). Зростання опору сенсорів з часом може бути викликане як окисленням електродної системи, так і можливим окисленням наноцелюлози. Отже, можемо зазначити, що довготривала стабільність потребує подальшого покращення.

Якщо порівняти одержані резистивні сенсори на основі НЦ із промисловими аналогами, дані яких наведені у табл.3.2, то побачимо, що сенсори, одержані в даній роботі, переважають промислові сенсори у величині відгуку більше, ніж на порядок $(1,4\cdot10^6$ для розробленого сенсора проти $2\cdot10^4$ для найкращого сенсора серед промислових).

Виробник	Назва	Відгук	Час відгуку, с
B+B Thermo-Technik GmbH	SHS-A4L	$2 \cdot 10^4$	5
(DE)			
B+B Thermo-Technik GmbH	EFS-10	$2 \cdot 10^{3}$	120
IIVVERR	HR31	$2,5 \cdot 10^3$	10
AOSONG	HR202L	$2 \cdot 10^{3}$	10
Розроблений сенсор	НЦ-ОТ-0,3мг	$1,56.10^{5}$	6
Розроблений сенсор	НЦ-ПТ-0,3мг	$1,4.10^{6}$	1

Таблиця 3.2 – Порівняння промислових резистивних сенсорів вологості із сенсорами, одержаними в даній роботі

Також чітко видно, що швидкодія одержаних сенсорів знаходиться на рівні або навіть переважає промислові аналоги (1-5с для одержаних сенсорів проти 5-120с для промислових аналогів). Тобто цілком справедливим буде твердження, що одержані сенсори є цілком конкурентними як з точки зору відгуку, так і з точки зору швидкодії.

Висновок до розділу 3

В даній роботі були виготовлені сенсори вологості резистивного та ємнісного типу із НЦ, екстрагованої із очерету та пшениці методами ТЕМПО та кислотного гідролізу. Сенсори були виготовлені з масою вологочутливої плівки від 0,3 до 3,0 мг. Наноцелюлоза, одержана із пшениці, містить нановолокна, а НЦ, отримана із очерету, містить нанокристаліти та наностержні. При цьому показано, що усі плівки є гігроскопічним і демонструють кути змочування, що не перевищують 20°. Досліджено статичні параметри (відгук, чутливість, гістерезис, повторюваність) та динамічні параметри (час відгуку та відновлення, коротко та довготривала стабільність) сенсорів відносної вологості в залежності від маси НЦ, вихідної сировини та методу її синтезу. Встановлено, що сенсори, виготовлені із НЦ методом ТЕМПО, демонструють кращий відгук (36 мкФ для ємнісних сенсорів та 10⁶ для резистивних сенсорів) та чутливість (0,2(%RH)⁻¹ для обох видів сенсорів) у порівнянні із сенсорами із НЦ, екстрагованої методом кислотного гідролізу. Це пов'язано з різним хімічним складом НЦ, отриманої різними методами. Якщо ж порівняти відгук отриманих сенсорів до порожньої ЗШГ, то видно, що відгук отриманих сенсорів зумовлений саме вологочутливою плівкою, оскільки відгук ЗШГ становить 2,6 пФ, а чутливість 0,0003 (%RH)⁻¹, що на фоні відгуку та чутливості сенсорів на основі НЦ ϵ нехтовно малим. Також показано, що найкращі параметри спостерігаються для сенсорів з масою НЦ 0,3-0,6 мг. Найменший гістерезис, найнижче відхилення при циклюванні та найкращу короткотривалу стабільність демонструють сенсори, виготовлені із НЦ, одержаної із пшениці. Так, у резистивних сенсорів гістерезис для вихідного матеріалу пшениці не перевищує 10%, відхилення під час циклювання знаходиться на рівні 6-9%. У ємнісних сенсорах ці параметри дещо більші, однак дана

тенденція зберігається. Це може бути пояснене нанофібрильованою структурою НЦ, отриманої із пшениці, незалежно від способу виробництва. Також сенсори, виготовлені із НЦ з пшениці, мають найменший час відгуку (1-7 с для обох видів сенсорів), що пояснюється фізичними розмірами отриманих наночасток. При цьому найменший час відновлення (2-6 с для обох видів сенсорів) демонструють сенсори, виготовлені із НЦ методом ТЕМПО. Це пояснюється тим, що дана НЦ значно простіше та швидше десорбує вологу. Щодо довготривалої стабільності, то сенсори, виготовлені із НЦ методом ТЕМПО, демонструють значно кращу стабільність, аніж синтезовані методом гідролізу (на рівні 1 – 8%/день для обох видів сенсорів).

Розділ 4. ГНУЧКІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ МОДИФІКАЦІЙ

4.1 Технологія синтезу та методика проведення вимірювань

Для створення гнучких сенсорів вологості використано два підходи: класичний підхід, що полягає в крапанні суспензії вологочутливого шару на поверхню гнучкої підкладки (drop-casting approach), та запропонований у даній роботі новий підхід, що полягає у використанні плівки вологочутливого матеріалу одночасно як механічної основи (підкладки), так і вологочутливого шару (''self-standing'' approach). Ілюстрація обох підходів наведена на рис.4.1 та рис.4.2.



Рисунок 4.1 – Технологічний процес виготовлення гнучких сенсорів на основі НЦ та її модифікацій в drop-casting approach: металізація підкладки полііміду через тіньову маску (a), нанесення плівки вологочутливого матеріалу методом крапання (б) та її

сушка (в)



Рисунок 4.2 – Технологічний процес виготовлення гнучких сенсорів на основі НЦ та її модифікацій в ''self-standing'' approach: синтез суспензії вологочутливого матеріалу та виливання її у чашку Петрі (а), сушка плівки вологочутливого шару (б)

та металізація плівки вологочутливого шару через тіньову маску (в)

Для ємнісних та резистивних сенсорів були використані різні конфігурації електродів – розгорнутий конденсатор для ємнісних сенсорів та ЗШГ для резистивних. Такий вибір був обумовлений тим, що для ЗШГ конфігурації електродів ємнісний відгук є малим, а активна складова помітно більша у порівняння із розгорнутим конденсатором. Для ємнісних сенсорів використано конфігурацію розгорнутий конденсатор, оскільки така конфігурація має найбільший ємнісний відгук (реактивна складова) та малий активний опір. Крім того, згідно з моделюванням, проведеним у розділі 2, чим менша відстань між електродами, тим вища ємність ємнісного сенсора, менший опір резистивного сенсора і тим товща плівка вологочутливого шару буде ефективною. З технологічної точки зору, вдалося отримати мінімальну відстань між обгортками розгорнутого конденсатора 0,1 мм, у той час як для ЗШГ – 0,4 мм.

4.1.1 Процес синтезу плівок НЦ та її модифікацій. Першим етапом створення гнучких сенсорів був синтез плівок НЦ та плівок композитів НЦ/ПВС. Методика отримання суспензії наноцелюлози ідентична методиці, описаній у розділі 3.1. Плівки НЦ та композитів НЦ/ПВС виготовлялися методом висушування 40 г суспензії наноцелюлози або нанокомпозиту на її основі у чашці Петрі діаметром 90 мм. Висушування плівки проводилося у сушильній шафі при температурі 60°С протягом 24 год. Таким чином, були синтезовані плівки НЦ-ПГ, НЦ-ОТ, НЦ-КГ, НЦ-МГ, а також нанокомпозитів ПГ/ПВС у відношеннях 75%/25%, 50%/50%, 25%/75% по масі та плівки чистого ПВС.

Для створення сенсорів вологості на основі карбонізованої НЦ (далі КНЦ) виготовлялися плівки методом піролізу плівок НЦ у вакуумі. Для створення карбонізованих плівок були використані плівки НЦ, виготовлені із різних матеріалів: НЦ-ОТ (нанокристалічна целюлоза), НЦ-ПГ (нанофібрильована наноцелоза) та НЦ-КГ – наноцелюлоза, у якій спостерігалася наявність як нановолокон, так і нанокристалітів. Схематичне зображення установки для вакуумного піролізу наведене на рис.4.3. Процес піролізу проводився у вакуумі (тиск залишкових газів становив 5·10⁻² мм.рт.ст.) та проходив у 4 етапи. Перший етап процесу карбонізації плівок НЦ – це відкачування повітря до встановлення робочого тиску у вакуумній камері при відсутності нагрівання. Другий етап – це повільна сушка зразка, коли температура столика поступово підвищується до 100°С, доки вся волога з плівки не випарується остаточно. При цьому спостерігався незначний ріст тиску у вакуумній камері, що характеризує вивільнення зв'язаної вологи із плівки НЦ. Даний етап проводився до тих пір, поки тиск у камері не відновлювався до робочого значення. Третім етапом є піроліз плівки НЦ. Під час проведення даного процесу плівка повільно прогрівалася до температури 350-400°С. Подібно до другого етапу, при піролізі спостерігався ріст тиску у вакуумній камері, однак даний процес тривав значно довше. Паралельно із зростанням тиску спостерігалося помітне погіршення прозорості плівки НЦ від майже прозорого до повністю непрозорого. Даний процес проводився до відновлення робочого рівня вакууму у робочій камері. Останній етап - це охолодження зразка в умовах вакууму.





а) б) Рисунок 4.3 – Структура установки для вакуумного піролізу плівок НЦ (а) та фото установки в процесі роботи (б)

Оскільки після карбонізації крихкість плівок зросла, стало неможливим використання чутливої плівки у якості механічної основи, як це було із плівками некарбонізованої НЦ. Тому прийнято рішення використати у якості механічного шару плівку РІ з клейовим шаром, на яку приклеювали плівки КНЦ. Аналогічна дія була проведена із плівками некарбонізованої НЦ для порівняння впливу карбонізації на характеристики приладів в одних умовах. Саме цей матеріал (КНЦ) був обраний через те, що після карбонізації він зберігав цілісність плівки на відміну від ОТ, який був схильний до фрагментації, або ПТ, який був схильний до розтріскувань.

4.1.2 Виготовлення тіньових масок та нанесення електродів на поверхню плівок. Для нанесення металевих електродів заданої конфігурації на поверхню отриманих плівок для створення гнучких сенсорів використовувалися тіньові маски. Маски були використані, оскільки виконання стандартного процесу фотолітографії на плівці НЦ є неможливим. Тіньові маски виготовлялися за допомогою методу фотохімічного травлення з використанням плівкового фоторезисту (DuPont RISTON 215). На обидві сторони заготовки із пермалою товщиною 0,1 мм наносився фоторезист допомогою спеціально обладнаного ламінатора. Наступною за проводилася операція експонування фоторезисту з обох сторін з використанням УФ випромінювання з довжиною хвилі 350 нм. Час експонування становив 2 хв на кожну сторону. Проявлення фоторезисту проводилося у 10% розчині Na₂CO₃. Наступний етап - це дублення фоторезисту, який теж здійснювався за допомогою ламінатора, та травлення маски у рідкому травнику. Склад травника: 50 г FeCl₃, 50 мл H₂O, 40 мл HNO₃, 40 мл CH₃COOH. Останньою операцією була очистка готової маски від фоторезисту у розчині концентрованого NaOH. В роботі отримано декілька наборів масок з різними конфігураціями. На рис.4.4,а зображено маску з конфігурацією ЗШГ, на рис.4.4,6 – з конфігурацією розгорнутого конденсатора. Ширина електродів в резистивних датчиках (ЗШГ) скрізь дорівнює 0,5 мм, а відстань між електродами змінюється від 0,7 до 0,4 мм, так R1 = 0,7 мм, R2 = 0,6 мм, R3 = 0,5 мм, R4 = 0,4 мм. В ємнісних сенсорах (розгорнутий конденсатор) відрізняється ширина щілини між обгортками: С1 = 0,3 мм, С2 = 0,2 мм. Наступна операція виготовлення гнучких сенсорів вологості – це нанесення електродів на поверхню вологочутливої плівки. Електроди наносилися шляхом осадження біметалічної плівки Ті/Ni на поверхню плівки через тіньову маску. Технологія металізації аналогічна технології, описаній у розділі 3.1 для твердотільних сенсорів.

Нижче наведено зображення отриманих електродів на поверхні різних підкладок – ПІ (рис.4.5), НЦ (рис.4.6), ПВС (рис.4.7), НЦ/ПВС (рис.4.8), КНЦ (рис.4.9).



Рисунок 4.4 – Тіньові маски з конфігурацією ЗШГ (а) та розгорнутого конденсатора (б)

З наведених рисунків видно, що отримані сенсори вологості є достатньо прозорими. Величина прозорості зростає при збільшенні вмісту ПВС в композиті, в той час як для чистої наноцелюлози сенсор був напівпрозорим (матеріал білого кольору), а для карбонізованої наноцелюлози мала місце втрата прозорості (матеріал чорного кольору).



Рисунок 4.5 – Зовнішній вигляд (а) та вид на просвіт (б, в) ємнісних та резистивних сенсорів вологи на основі ПІ (drop-casting approach)



д)
Рисунок 4.6 – Зовнішній вигляд (а) та вид на просвіт (б, в) ємнісних сенсорів та
зовнішній вигляд (г) та вид просвіт (д, е) резистивних сенсорів вологи на основі НЦ ("self-standing" approach)



б)







та зовнішній вигляд та вид просвіт (в, г) ємнісних сенсорів вологи на основі ПВС (''self-standing'' approach)





Рисунок 4.8 – Зовнішній вигляд та вид на просвіт (а, б) резистивних сенсорів та зовнішній вигляд та вид на просвіт (в, г) ємнісних сенсорів вологи на основі композиті НЦ/ПВС (''self-standing'' approach)



а) б) | в) Рисунок 4.9 –Зовнішній вигляд (а, б) та вид на просвіт (в) ємнісних сенсорів вологи на основі КНЦ ("self-standing" approach)

4.1.3 Приєднання виводів. Подальша операція – приєднання виводів до електродів сенсорів. До полііміду є можливим припаювання вивідних дротів,

оскільки даний матеріал є теплотривким. Однак зверху таке з'єднання захищалося шаром клею ВК-9, щоб запобігти руйнуванню з'єднання від механічного впливу. Для плівок НЦ, композитів НЦ/ПВС та КНЦ дана операція є неможливою, оскільки дані плівки руйнуються під дією високої температури (більше 200°С). Таким чином, мідні виводи приклеювалися до нікелевих електродів сенсорів за допомогою електропровідного клею на основі графіту. Зовнішній вигляд готових сенсорів наведено на рис.4.10.





Рисунок 4.10 – Готові сенсори вологості на основі наноцелюлози та її модифікацій (''self-standing'' approach)

Для виготовлення гнучких сенсорів на основі НЦ з підкладкою ПІ останньою операцією було нанесення плівки НЦ на поверхню електродів. Наноцелюлоза наносилася методом крапання до повного покриття поверхні електродів тонким шаром суспензії. Сушка відбувалася у сушильній шафі при температури 60°С протягом 4 год.

В результаті отримано чотири типи сенсорів: гнучкі сенсори на основі НЦ на поверхні ПІ (drop-casting approach), сенсори на основі плівок НЦ, сенсори на основі нанокомпозитів НЦ/ПВС та сенсори на основі плівок карбонізованої НЦ (''self-standing'' approach). А також, для порівняння НЦ з целюлозою були створені сенсори вологості на папері.

4.1.4. Методика проведення вимірювань. Методика проведення вимірювань вологочутливих характеристик отриманих сенсорів була такою ж, як описано у підрозділі 3.1. За одним виключенням, що для вимірювань використовувався RLC метр ET4401, точність якого є в 10 разів кращою та який дозволяв проводити вимірювання у автоматизованому режимі. Методика проведення дослідження поверхневої морфології дослідних зразків за допомогою атомно-силової мікроскопії аналогічна, описаній у підрозділі 3.1. Скануюча електронна мікроскопія проводилася на мікроскопі Carl Zeiss Auriga 60 для композитів та на TESCAN Vega3 для плівок карбонізованої НЦ у режимі вторинних електронів. Дослідження оптичних характеристик проводилося за допомогою спектрофотометра 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer в діапазоні від 300 до 1100 нм. Дослідження ІЧ спектру проводилося на спектрометрі SHIMADZU IRTracer-100 в діапазоні від 400 до 4000 см-1. Дослідження впливу вигину на електричні параметри сенсорів проводилося за допомогою спеціальної стенду, який дозволяє змінювати радіус згину сенсора, закріпленого на гнучкій мембрані, до 5 мм. Також даний стенд дозволяє досліджувати як вигин назовні електродами, так і всередину. На рис.4.11,а зображено тримач для дослідження сенсорів у невигнутому стані та на рис.4.11,6 та рис.4.11,в для вигнутого та увігнутого стану.



а)
Б)
Рисунок 4.11 – Тримач для дослідження сенсорів вологості (а), тримач для дослідження згину сенсорів (у позиції – увігнутий) (б), тримач для дослідження згину сенсорів (у позиції вигнутий) (в)

Методика дослідження впливу вигину була наступною. Вимірювалася крива відгуку сенсорів вологості на проміжку вологості від 12% до 98% для невигнутого сенсора, для вигнутого сенсора з радіусом вигину 5 мм та з увігнутого сенсора з радіусом вигину 5 мм. Випробування на механічну стійкість сенсорів здійснювались на вертикальній розривній машині РМБ-30-2М.

Дослідження біорозкладності плівок проводилася у вигляді польового експерименту (soil burial degradation test [48], [110]–[112]) у реальних умовах у дерново-підзолистому ґрунті (квіткова клумба на території КПІ ім Ігоря Сікорського). Дослідження проводилося у літньо – осінній період з липня по жовтень 2023 р. Плівки НЦ закопувалися у ґрунт на глибині 5 см. На рис.4.12 показано місце проведення експерименту.



Рисунок 4.12 – Місце проведення польового експерименту з дослідження біорозкладності плівкок НЦ та її модифікацій

Зразки викопувалися з періодичністю 1-2 тижні, після чого очищувалися від грунту пензликом для запобігання їх механічного руйнування. Далі здійснено візуальний огляд зразків та вимірювалася втрата їх маси за допомогою вагів OHAUS Pioneer PX163 з точністю ±0,0001г.

4.2 Фізичні властивості гнучких плівок наноцелюлози та її модифікацій

При виконанні даної роботи був виконаний аналіз фізичних властивостей отриманих плівок на основі наноцелюлози та її модифікацій: поверхнева морфологія

(СЕМ, АСМ), хімічний склад та хімічні зв'язки (ІЧ спектроскопія з перетворенням Фур'є), оптична прозорість (спектроскопія оптичного пропускання), механічні властивості (гнучкість та міцність на розрив), а також біорозкладність (польовий експеримент).

4.2.1 Дослідження поверхневої морфології плівок наноцелюлози та її модифікацій. Дослідження проводилися для плівок, отриманих в рамках "self-standing" approach, наклеєних на скло (товсті плівки). Результати таких досліджень наведено на рис.4.13, рис.4.14, рис.4.15, рис.4.16 та рис.4.17 для плівок НЦ-ПГ, композитів НЦ-ПГ/ПВС у відношеннях 75%/25%, 50%/50%, 25%/75% та плівки ПВС відповідно. Також дослідження проводились на плівках, які були нанесені в рідкому вигляді та висушені на підкладці із ситалу (тонкі плівки). АСМ знімки таких зразків зображено на рис.4.18, рис.4.19, рис.4.20, рис.4.21 та рис.4.22 для плівок НЦ-ПГ, композитів НЦ-ПГ/ПВС у відношеннях 75%/25%, 50%/50%, 25%/75% та плівки ПВС відповідно. Як видно зі знімків, на поверхні плівки чистої наноцелюлози знаходяться продовгуваті елементи довжиною до 10 мкм та шириною 1-5 мкм. Зі зростанням вмісту ПВС у композиті кількість таких часток зменшується, однак зростає кількість круглих часток діаметром 500-1500 нм та висотою 10-20 нм над поверхнею плівки.



Рисунок 4.13 – АСМ знімки товстої плівки НЦ-ПГ: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.14 – АСМ знімки товстої плівки нанокомпозиту НЦ-ПГ/ПВС у співвідношенні 75%/25%: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.15 – АСМ знімки товстої плівки нанокомпозиту НЦ-ПГ/ПВС у співвідношенні 50%/50%: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.16 – АСМ знімки товстої плівки нанокомпозиту НЦ-ПГ/ПВС у співвідношенні 25%/75%: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.17 – АСМ знімки товстої плівки ПВС: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)

Продовгуваті частинки можуть бути утворені волокнами НЦ, які агломерували. Округлі елементи можуть бути крупинками ПВС, який не повністю розчинився у воді, або мікробульбашками повітря на поверхні плівки ПВС. Видно, що поверхня плівки ПВС повністю вкрита такими випуклостями і на ній повністю відсутні продовгуваті елементи, присутні на плівці чистої НЦ. В той час, як на поверхні плівки чистої НЦ повністю відсутні округлі частинки, які візуалізуються на плівці ПВС. Також з табл.4.1 видно, що зі зростанням вмісту ПВС у плівці зменшується значення с.к.з.шорсткості, тобто поверхня плівки стає більш гладкою. Так, на площі сканування 50х50 мкм значення с.к.з. шорсткості поступово спадає від 420 нм для НЦ до 29 нм для плівки ПВС.

Таблиця 4.1 – Залежність с.к.з. шорсткості поверхні отриманих товстих плівок від їх хімічного складу для трьох площ сканування: 50х50 мкм, 20х20 мкм та 10х10 мкм

Матеріал плівки	с.к.з. шорсткості, нм			
	50х50 мкм	20х20 мкм	10х10 мкм	
НЦ	420	127	52	
75%/25% НЦ/ПВС	234	121	76	
50%/50% НЦ/ПВС	225	104	67	
25%/75% НЦ/ПВС	39	37	37	
ПВС	29	18	10	

Однак можемо помітити, що на отриманих зображеннях повністю відсутні нанооб'єкти не дивлячись на те, що на ACM знімках плівок НЦ у твердотільних сенсорах (підрозділ 3.2) їх чітко видно. Імовірно при висиханні плівки великої товщини відбувалася агломерація нановолокон наноцелюлози. В результаті цього на наведених зображеннях видно структурні утворення мікрометрових розмірів. Отже, щоб дослідити структуру даних композитних матеріалів, розроблено методику, за якої композит наносився на жорстку, поліровану підкладку тонким шаром, методом центрифугування з подальшою сушкою, після чого проводилося ACM дослідження поверхні.

АСМ знімки цих же композитів, але нанесених на гладку підкладку тонким шаром, можемо бачити на рис. $4.11 - HUI-\Pi\Gamma$, рис. $4.12 - HUI-\Pi\Gamma/\PiBC 75\%/25\%$, рис. $4.13 - HUI-\Pi\Gamma/\PiBC 50\%/50\%$, рис. $4.14 - HUI-\Pi\Gamma/\PiBC 25\%/75\%$ та рис. $4.15 - \PiBC$. На даних знімках чітко видно нановолокна розміром від 50 – 140 нм в перерізі та з довжиною 2 – 10 мкм, із яких складається плівка HU, і зі зростанням кількості ПВС у композиті спостерігається їх все менша кількість. На поверхні плівок з високим вмістом ПВС видно круглі або овальні порожнини, які відсутні на чистій HU. Розміри даних порожнин складають 500-1500 нм в діаметрі та глибиною 15-25 нм. Імовірно це є бульбашки повітря аналогічні тим, які видно на товстих плівках, однак у даному випадку вони лопнули у процесі висихання. Також спостерігається аналогічна тенденція, коли зі зростанням вмісту ПВС у композиті, поверхня плівки стає більш гладкою.



Рисунок 4.18 – АСМ знімки тонкої плівки НЦ-ПГ: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)




10

0 µm 10

20

30

40

0 µm

5

Рисунок 4.19 – АСМ знімки тонкої плівки нанокомпозиту НЦ-ПГ/ПВС у співвідношенні 75%/25%: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм





Рисунок 4.20 – АСМ знімки тонкої плівки нанокомпозиту НЦ-ПГ/ПВС у співвідношенні 50%/50%: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.21 – АСМ знімки тонкої плівки нанокомпозиту НЦ-ПІ/ПВС у співвідношенні 25%/75%: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.22 – АСМ знімки товстої плівки ПВС: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)

Таблиця 4.2 – Залежність с.к.з. шорсткості отриманих тонких плівок від їх хімічного складу для трьох площ сканування: 50х50 мкм, 20х20 мкм та 10х10 мкм

Матеріал	с.к.з. шорсткості, нм		
плівки	50х50 мкм	20х20 мкм	10х10 мкм
НЦ	96	30	30
75%/25% НЦ /ПВС	35	29	18
50%/50% НЦ /ПВС	27	15	13
25%/75% НЦ/ПВС	34	15	14
ПВС	25	15	10

Це пояснюється тим, що ПВС не є волокнистим матеріалом, тому здатний утворювати гладкі плівки. Саме з цієї причини, чим менше волокнистої НЦ входить до складу композиту, тим гладкіша поверхня плівки виходить. Так, з табл.4.2 видно, що аналогічно до товстих плівок значення с.к.з. шорсткості має таку ж тенденцію від складу композиту: максимальне значення для НЦ (96 нм), а мінімальне для ПВС (25 нм).

Також для дослідження поверхні одержаних плівок виконувалася скануюча електронна мікроскопія. Так, на рис.4.23 видно схожу картину, до тієї, яку бачили на зображеннях, отриманих методом АСМ на поверхні товстих плівок НЦ, що наведено на рис.4.13 (продовгуваті структурні утворення з мікрометровими розмірами). Як видно, на знімку присутні як елементи з довжиною 20-40 мкм та шириною до 5 мкм,

так і значно менші об'єкти довжиною 1-2мкм та шириною менше 1 мкм. На СЕМ знімку для плівок ПВС, аналогічно даних АСМ мікроскопії (рис.4.17), можемо бачити вкраплення на гладенькій поверхні плівки.



Рисунок 4.23 – СЕМ знімки товстої плівки НЦ (а) та ПВС (б)

Для плівок НЦ, отриманих після вакуумного піролізу, досліджувалася поверхня шляхом виконання атомно-силової та скануючої електронної мікроскопії (рис.4.26). Так, на рис.4.24 зображено АСМ знімки для карбонізованої плівки НЦ-ОТ, а на рис.4.25 – для карбонізованої плівки НЦ-ПГ. На плівці карбонізованої НЦ-ПГ не видно такої кількості волокон, як це видно на плівці некарбонізованої НЦ-ПГ (рис.4.11). З табл.4.3 можемо бачити, що шорсткість поверхні НЦ-ПГ після відпалу зменшилася у 2,5 рази порівняно з плівкою некарбонізованої НЦ-ПГ (табл.4.2).

Таблиця 4.3 – Залежність с.к.з. шорсткості плівок НЦ-ОТ та НЦ-ПГ, нанесених на тверду підкладку для трьох площ сканування: 50х50 мкм, 20х20 мкм та 10х10 мкм.

Матеріал	с.к.з. шорсткості, нм			
плівок	50х50 мкм	20х20 мкм	10х10 мкм	
Карбонізована НЦ-ОТ	29	12	12	
Карбонізована НЦ-ПГ	15	16	12	



Рисунок 4.24 – АСМ знімки тонкої плівки карбонізованої НЦ-ОТ: зона сканування 50х50 нм (а), зона сканування 20х20 нм (б), зона сканування 10х10 нм (в)



Рисунок 4.25 – ACM знімки тонкої плівки карбонізованої НЦ-ПГ: зона сканування 50x50 нм (а), зона сканування 20x20 нм (б), зона сканування 10x10 нм (в)



Рисунок 4.26 – СЕМ знімки некарбонізованої (а) та карбонізованої (б) плівки НЦ-

112

Так, на рис.4.26 видно, що після піролізу структурні утворення на поверхні плівки стають значно тьмяніші, а поверхня рівніша у порівнянні з некарбонізованою НЦ. Також встановлено, що під час процедури піролізу плівка наноцелюлози втрачала від 65% до 76% маси, тобто при карбонізації плівки НЦ її маса зменшувалася, за рахунок випаровування частини складових елементів матеріалу плівки у 3-4 рази. І візуально видно, що після піролізу плівки НЦ ставали блискучими.

4.2.2. Дослідження хімічного складу та хімічних зв'язків плівок наноцелюлози та її модифікацій. Для плівок некарбонізованої та карбонізованої НЦ вимірювався спектр FTIR (ІЧ спектроскопія з перетворенням Фур'є). На рис.4.22 можемо бачити спектри пропускання для НЦ-КГ (рис.4.22,а) та НЦ-ПГ(рис.4.22,б) до та після карбонізації.

Досліджені ІЧ спектри мають піки в діапазоні 3000 – 3750 см⁻¹, що характеризують валентні коливання гідроксильних груп, які взаємодіють між собою з утворенням внутрішньо-молекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, а піки за 2920 см⁻¹ належать валентно-асиметричним (за 2853 см⁻¹ симетричним) коливанням метильної та метиленової груп целюлози. Як видно із наведених спектрів, інтенсивність піків за цих значень хвильових чисел для карбонізованих плівок наноцелюлози є суттєво нижчою у порівнянні з інтенсивністю пропускання для початкових плівок наноцелюлози, що свідчить про зменшення кількості гідроксильних, метильних і метиленових груп целюлози після процесу її відпалювання.

Піки спектрів поблизу 1736 см⁻¹ належать, головним чином, С=О валентним коливанням карбонільним та карбоксильним групам в геміцелюлозі і лігніні та сульфатному естеру целюлози в наноцелюлозі. Як видно із наведених спектрів, інтенсивність піків за цього значення хвильового числа для карбонізованих плівок наноцелюлози суттєво збільшується у порівнянні з інтенсивністю пропускання для початкових плівок наноцелюлози, що свідчить про збільшення їх кількості після процесу відпалювання целюлози.



Рисунок 4.27 – Спектри пропускання FTIR до та після карбонізації для НЦ-КГ (а) та НЦ-ПГ (б)

Також видно зникнення піків у спектрах початкових наноцелюлозних плівок в діапазонах 1236–1433 см⁻¹, що відповідають за деформаційні коливання зв'язків –CH₂ і –O–H у групах –CH₂OH целюлози, та зменшення інтенсивності піків за значень 1160 см⁻¹, 1112 см⁻¹ та 1058 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням зв'язків С–О та С–О–С глюкопіранозного кільця целюлози, а також зменшення інтенсивності піків за значень 520 – 667 см⁻¹, що належать деформаційним коливанням С-Н зв'язків целюлози.

4.2.3 Дослідження оптичної прозорості плівок наноцелюлози та її модифікацій. Для одержаних плівок була проведена оцінка ступеня прозорості в залежності від складу композиту візуально (рис.4.28) та за допомогою оптичного спектру пропускання (рис.4.29). Як можемо бачити з рис.4.28, чиста плівка НЦ-ПТ є матовою та має білий колір, а чиста плівка ПВС візуально прозора. Прозорість проміжного композиту є кращою за НЦ, але гіршою за ПВС. На рис.4.29 зображено

спектри пропускання композитів, звідки видно, що зі зростанням вмісту ПВС у плівці НЦ пропускання зростає на усьому діапазоні довжин хвиль (коефіцієнт прозорості зростає від 20% для чистої НЦ до 90 % для чистого ПВС, композити мали проміжне значення оптичного пропускання). Однак можемо бачити, що зі зростанням вмісту ПВС у композиті прозорість зростає нелінійно. Це може бути пояснене тим, що навіть малої кількості ПВС достатньо, щоб заповнити можливі пустоти та згладити дрібні нерівності у плівці, утвореній ПВС.



Рисунок 4.28 – Товсті плівки НЦ-ПГ (а), композиту НЦ-ПГ/ПВС (б) та ПВС (в)



Рисунок 4.29 – Спектри пропускання плівок, виготовлених із нанокомпозитів НЦ-ПГ/ПВС та плівок чистих НЦ-ПГ та ПВС

4.2.4 Дослідження механічних властивостей (гнучкості та міцності на розрив) плівок наноцелюлози та її модифікацій. Дослідження механічних властивостей плівок показали, що зі зростанням вмісту ПВС у складі композиту НЦ-ПВС зростала пластичність плівки, однак зменшувалася її міцність. Зокрема, як можемо бачити з табл.4.3, міцність на розрив зменшилася від 123 МПа для чистої НЦ до 52 МПа для чистої плівки ПВС. При цьому відносне видовження плівки ПВС становило на порядок більше, ніж для чистої плівки НЦ. Слід зазначити, що композити мали проміжні значення міцності та пластичності.

Таблиця 4.4 – Результати дослідження механічної міцності та пластичності плівок на основі НЦ та композитів НЦ/ПВС

Показник плівки	Вміст ПВС, %				
	0	25	50	75	100
Товщина, мкм	22	28	29	50	52
Подовження, мм	3,0	2,0	1,5 / 2,5	1,8	42,5
Подовження, %	1,2	0,6	0,4 / 1,1	0,8	21,0
Розривна сила,	4,22	2,7	1,33 / 0,9	3,32	2,73
кгс					
Міцність на	123	96,4	46,8 / 31,0	66,4	52,5
розрив, МПа					

На рис. 4.30 зображено отримані плівки після дослідження на згин. Як можемо бачити на рис.4.30,а, плівка НЦ є крихкою, що і призвело до її часткового руйнування на відміну від композиту НЦ/ПВС (рис.4.30,б) та чистого ПВС (рис.4.30,в). Зокрема на рис.4.31 продемонстровано гнучкість плівок нанокомпозитів НЦ/ПВС та ПВС з різних ракурсів, з чого видно, що пластичність значно покращується з додаванням ПВС.



Рисунок 4.30 – Ілюстрація механічної цілісності сенсорів після тесту на гнучкість: НЦ (а), композити НЦ/ПВС (б) та ПВС (в)



Рисунок 4.31 – Ілюстрація гнучкості композитів НЦ/ПВС

4.2.5 Дослідження біорозкладності плівок наноцелюлози та її модифікацій. На рис.4.24 наведено зміну зовнішнього вигляду досліджуваних зразків протягом періоду проведення досліду для візуальної оцінки біорозкладності. Так, для проведення даного досліду використовувалися наступні матеріали: папір, поліімід (PI), поліестер (PE), НЦ-ПГ, НЦ-ПГ/ПВС (75%/25%), НЦ-ПГ/ПВС (50%/50%), НЦ-ПГ/ПВС (25%/75%), ПВС, НЦ-ОТ та карбонізована плівка НЦ-КГ. Видно, що карбонізована НЦ-КГ з часом починає фрагментуватися від знаходження у ґрунті. Також можемо спостерігати, що плівки НЦ-ОТ розкладаються протягом двох тижнів. Це може бути пов'язане з тим, що НЦ-ОТ має багато гідроксильних груп і є більш гідрофільною за НЦ-ПГ, а тому швидше розкладається при підвищеній вологості. При цьому плівка НЦ-ПГ у воді практично не розчиняється, а зберігає свою форму навіть після довгого находження в ґрунті. Це може бути пов'язаним з наявністю у її складі естерних груп, що погіршує її гідрофільність Також можемо спостерігати, що плівка ПВС також здатна до швидкого розчинення у вологому ґрунті, оскільки за час проведення експерименту таку плівку замінено на нову тричі. Плівки штучних полімерів РІ та РЕ були взяті, як такі, які зазвичай не розкладаються у природних умовах для порівняння. Дійсно, в результаті візуального огляду, видно, що після 2,5 місяців проведення експерименту, для даних зразків не спостерігалась зміна форми та розміру.

Кількісна оцінка біорозкладності здійснювалась на основі аналізу втрати маси сенсорів вологості під час польового експерименту протягом 2,5 місяців. Так, звичайний папір втратив 35% своєї маси, НЦ-ПГ втратила 43% маси, НЦ-ПГ/ПВС(75%/25%) втратила 29% маси, НЦ-ПГ/ПВС(50%/50%) втратила 50% маси, НЦ-ПГ/ПВС(25%/75%) втратила 50% маси, ПВС втратив 43% маси. Сенсор вологості на основі НЦ-ОТ повністю розклався в межах 1 тижня. Карбонізована НЦ-КГ повністю фрагментувалася протягом періоду проведення експерименту.



Рисунок 4.32 – Візуалізація результатів біорозкладання сенсорів вологості на основі плівок НЦ, НЦ/ПВС, ПВС, КНЦ, а також звичайного паперу, штучних полімерів РІ та РЕ для порівняння

4.3 Сенсори на основі наноцелюлози

4.3.1. Гнучкі ємнісні сенсори вологості на основі НЦ, нанесеної на поліїмід (drop-casting approach). Принцип роботи ємнісних сенсорів вологості ідентичний до того, що описаний у підрозділі 3.3 та полягає у збільшенні діелектричної проникності плівки НЦ за рахунок адсорбованої води, що призводить до зростання відгуку сенсора (величини його ємності) [104], [113]. Для дослідження були обрані два матеріали НЦ: НЦ-ОТ, що показав найвищу чутливість для ємнісних сенсорів, та НЦ-ПГ, який забезпечує найбільшу швидкодію сенсорам (як показано у розділі 3). Криві відгуку ємнісних сенсорів вологості наведено на рис.4.33, а розраховані робочі параметри – у табл.Б.11. Зокрема видно, що за однакових розмірів електродів зразок НЦ-ОТ має значно вище значення відгуку (2070 нФ), аніж зразок НЦ-ПГ (49,5 нФ) на частоті тестового сигналу 100 Гц. Така відмінність у відгуку обумовлена різним хімічним складом наноцелюлози, як це встановлено для твердотільних сенсорів у підрозділі 3.3. Також з табл. Б.11 видно, що на частоті тестового сигналу 1000 Гц відгук обох сенсорів зменшується на порядок за рахунок частотної дисперсії діелектричної проникності вологого матеріалу, що в свою чергу призводить до зменшення ємності при зростанні частоти.



Рисунок 4.33 – Криві відгуку ємнісних сенсорів вологості на основі електродів типу розгорнутий конденсатор на частоті 100 Гц

Аналогічно до відгуку, зразок НЦ-ОТ демонструє в 2,5 рази вище значення чутливості, аніж зразок НЦ-ПГ. Зі зростанням частоти тестового сигналу зі 100 до 1000 Гц чутливість сенсорів також зменшується, однак лише на 20 та 40% для зразків НЦ-ОТ та НЦ-ПТ відповідно.

Вимірювання кривої десорбції продемонструвало наявність гістерезису. Згідно з даними табл.Б.11, видно, що зразок НЦ-ПГ демонструє значно менше значення гістерезису у порівнянні зі зразком НЦ-ОТ: 15,73 та 73,92 % відповідно. Очевидно, що менш чутливий зразок НЦ-ПГ характеризується кращими реверсивними характеристиками. Зростання частоти тестового сигналу зі 100 до 1000 Гц призводить до збільшення величини гістерезису для обох сенсорів.



Рисунок 4.34 – Графіки циклювання ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ з електродами типу розгорнутий конденсатор на частоті 100 Гц

Криві циклювання для обох видів сенсорів наведені на рис.4.34, та в табл.Б.11 – максимальне відхилення сигналу під час циклювання. Видно, що зразок НЦ-ПГ має значно кращу повторюваність результатів вимірів у порівнянні зі зразком НЦ-ОТ: відхилення результатів вимірів становить 2,78 та 10% відповідно. Зростання частоти тестового сигналу зі 100 до 1000 Гц призводить до погіршення повторюваності для зразку НЦ-ПГ вдвічі, в той час як для зразку НЦ-ОТ вплив частоти є нехтовно малим. Отже, використання НЦ, виготовленої з пшеничної целюлози методом кислотного гідролізу, забезпечує кращу повторюваність результатів вимірів сенсорів вологи ємнісного типу.

Крім того, дослідження короткочасової стабільності, графіки якої зображено на рис.4.35, показало, що зразок НЦ-ПГ характеризується вищою стабільністю характеристик: максимальне відхилення ємності від її середнього значення протягом 1 год досліджень становило лише 2% на частоті 100 Гц та 9,65% на частоті 1000 Гц. Тобто сенсор на основі плівки НЦ-ПГ демонструє кращу короткотривалу стабільність. Після зберігання сенсорів протягом 3 місяців їх вологочутливі параметри погіршились. Як видно з табл.Б.11, величина чутливості зменшилась для зразків НЦ-ОТ на приблизно 4-5%, в той час як для зразків НЦ-ПГ на 68-69%.



Рисунок 4.35 – Графіки короткочасної стабільності ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ з електродами типу розгорнутий конденсатор на частоті 100 Гц

Також в роботі оцінювалась швидкодія сенсорів вологості на основі часу відгуку та часу відновлення. З даних табл.Б.12 видно, що зразок НЦ-ПГ демонструє час відгуку/час відновлення на рівні 17 с/12 с. Таким чином, сенсор, виготовлений з суспензії ПГ, характеризується значно більшою швидкодією, аніж сенсор НЦ-ОТ, виготовлений з суспензії ОТ (560 с/270 с). Така значна різниця може пояснюватися різною товщиною вологочутливої плівки, внаслідок відмінності у в'язкості суспензії, та його хімічним складом. Слід зазначити, що час відновлення є меншим за час відгуку для обох сенсорів. Таке співвідношення пояснюється тим, що в процесі адсорбції об'єм НЦ розширюється, що може вводити нові центри адсорбції, що займає більше часу [109].

4.3.2. Гнучкі резистивні сенсори вологості на основі НЦ, нанесеної на поліімід (drop-casting approach). Для виготовлення даних сенсорів були використані плівки НЦ, отримані однаковим технологічним методом (окиснення у розчині ТЕМПО), однак з різних вихідних матеріалів (соломи пшениці та очерету) для конфігурації ЗШГ, а також плівки, виготовлені із очерету різними методами, для конфігурації з паралельними електродами. Принцип роботи резистивних сенсорів вологості полягає у зростанні провідності вологочутливого матеріалу зі зростанням відносної вологості навколишнього середовища. Зростання електропровідності в наноноцелюлозі пояснюється теорією протонної провідності згідно з механізмом Гроттхаса [90]. Такі сенсори працюють аналогічно до твердотільних сенсорів, наведених підрозділі 3.3. Криві відгуку резистивних сенсорів вологості зображено на рис.4.28. Як можемо бачити з табл.Б.12, сенсор НЦ-ПТ показує значно кращий відгук у порівнянні зі зразком НЦ-ОТ на обох частотах: 2,30·10⁶ проти 3260 на частоті 100Гц та 30500 проти 3090 на частоті 1000Гц відповідно, а зразки НЦ-ОГ та НЦ-ОТ характеризуються відгуком 6060 та 36900 на частоті 100Гц, тобто НЦ-ОТ забезпечує більший відгук у порівнянні з НЦ-ОГ. Порівнявши зразки НЦ-ОТ та НЦ-ОТ і, які були виготовлені з однакової наноцелюлози (OT), але мають різну конфігурацію електродів (ЗШГ та паралельні електроди (||)), видно, що і відгук, і чутливість для ЗШГ значно поступається паралельній конфігурації електродів. Зокрема відгук зріс на 2 порядки, а чутливість майже удвічі при переході від ЗШГ до паралельної конфігурації електродів, що може бути пояснене більшим об'ємом вологочутливої плівки НЦ за даної конфігурації, через більшу відстань між електродами. Крім того, можемо бачити, що відгук резистивних сенсорів зменшується зі зростанням частоти тестового сигналу аналогічно до ємнісних сенсорів, що може бути пояснене наступним чином: згідно з механізмом Гроттхаса, у провідності наноцелюлози беруть участь протони (ядра водню), які є досить важкими носіями заряду, а отже зі зростанням частоти тестового сигналу вони не встигатимуть орієнтуватись за зміною сигналу. Крім того, в роботі встановлено, що зразок НЦ-ПТ демонструє більш, ніж у два рази вищий

показник чутливості у порівнянні зі зразком НЦ-ОТ (0,164 та 0,073 на частоті 100 Гц відповідно). Аналогічна ситуація спостерігалася у розділі 3.3, де резистивний сенсор на основі НЦ-ПТ мав вищу чутливість у порівнянні з НЦ-ОТ, однак різниця була не настільки великою.

Як показано у табл.4.6 та табл.4.5, резистивні сенсори на основі ЗШГ демонструють кращі параметри реверсивності у порівнянні з ємнісними сенсорами. Так, зразок НЦ-ОТ характеризується значенням гістерезису 4,63%, зразок НЦ-ПТ – 1,52% частоті 100 Гц, в той час, як гістерезис ємнісних сенсорів варіювався в межах від 16 до 74% на тій самій частоті. Зростання частоти тестового сигналу слабко впливає на зміну гістерезису сенсора, виготовленого з НЦ-ОТ, однак значно збільшує гістерезис для сенсора, виготовленого з НЦ-ПТ. Як видно з табл.4.6 та табл.4.5, обидва зразки демонструють гіршу повторюваність, ніж ємнісні сенсори.



Рисунок 4.36 – Криві відгуку резистивних сенсорів вологості на основі ЗШГ на частоті 100 Гц

Зразок НЦ-ОТ показує відхилення від першого виміру на рівні 8%, в той час як зразок НЦ-ПТ має значно гіршу повторюваність (41%) на частоті 100Гц. При цьому частота сигналу майже не впливає на повторюваність зразку НЦ-ОТ, а для зразку НЦ-ПТ повторюваність вимірів зі зростанням частоти змінюється на 25%. В цілому, використання НЦ-ПТ погіршує повторюваність результатів вимірювального сигналу резистивного сенсора. Реверсивність сенсорів на основі НЦ-ОТ є майже на порядок кращою, аніж сенсорів на основі НЩ-ОГ для паралельної конфігурації електродів. Порівнявши зразки НЩ-ОТ та НЩ-ОТ ||, видно, що реверсивність сенсорів значно покращується для ЗШГ за одного і того ж матеріалу (ОТ): з 7 до 4,6% на частоті 100 Гц. Аналогічна тенденція спостерігається для ряду динамічних параметрів (відхилення під час циклювання, часу відгуку та часу відновлення), які значно покращуються при переході до конфігурації електродів типу ЗШГ за однакового вихідного матеріалу (ОТ). Це може бути пояснене меншою відстанню між шинами, аніж для паралельної конфігурації, що забезпечує швидшу реакцію сенсора на зміну рівня відносної вологості.

Також короткочасова стабільність резистивних сенсорів поступається ємнісним сенсорам: нестабільність показів протягом неперервної роботи 1 год для резистивних сенсорів становить 51 – 77%, а для ємнісних 2-46%. Також можемо спостерігати, що на вищій частоті тестового сигналу стабільність є кращою. Однак, якщо розглянемо сенсори з паралельними електродами, то побачимо, що сенсор на основі НЦ-ОГ демонструє високу стабільність, як показано на рис.4.36, девіація для якого становить 1,3 та 1,69% на частотах 100 та 1000 Гц. Дані результати узгоджуються з результатами для твердотільних сенсорів із підрозділу 3.3, де НЦ, екстрагована методом кислотного гідролізу, переважно демонструвала кращі значення динамічних параметрів.



Рисунок 4.36 – Криві короткотривалої стабільності резистивних сенсорів вологості на основі паралельних електродів

На відміну від ємнісних сенсорів вологості, в резистивних приладах час відгуку є меншим за час відновлення: 110с/550с та 560с/600с для зразків НЦ-ОТ та НЦ-ПТ відповідно та 6/10с та 290/750с для НЦ-ОГ|| та НЦ-ОТ||. Видно, що сенсор на основі НЦ-ОГ є найшвидшим серед отриманих приладів.

Після довготривалого зберігання опір досліджуваних сенсорів зріс, що може бути пояснене процесами окиснення. Однак видно, що для НЦ, екстрагованої методом окиснення у розчині ТЕМПО, старіння відбувається швидше на порядок, ніж для НЦ, екстрагованої методом кислотного гідролізу.

4.3.3 Гнучкі ємнісні сенсори вологості на основі наноцелюлози (selfstanding approach). Гнучкі сенсори вологості були виготовлені на основі плівок НЦ-ПГ, НЦ-ОТ, НЦ-КГ, НЦ-МГ, а також для порівняння на звичайному офісному папері (П) для принтерів (табл.Б.13). Сенсори вологості, виготовлені на основі звичайного паперу, демонструють досить високий відгук, який становить 928 – 976 пФ на частоті 100Гц, що є вищим для сенсорів на основі НЦ-ОТ та НЦ-ПГ. Однак для сенсорів, виготовлених на основі НЦ-МГ та НЦ-КГ, має місце значно вища величина відгуку: на рівні 2070 – 6490 пФ для НЦ-МГ та 440 – 5817 пФ для НЦ-КГ. Порівняння відгуків сенсорів на основі плівок НЦ-КГ та паперу видно на рис.4.37. Це може бути пояснене тим, що НЦ, яка складається з нановолокон, має більшу площу поверхні, що може адсорбувати вологу більш ефективно порівняно з папером. Однак варто відзначити те, що сенсори на основі НЦ-ОТ та НЦ-ПГ мають значно менший відгук у порівнянні з НЦ-МГ та НЦ-КГ. Так, сенсори на основі НЦ-ОТ демонструють відгук на рівні 243 – 278 пФ, а НЦ-ПГ на рівні 15 – 30 пФ. Така сильна різниця між відгуками сенсорів може бути пояснена за рахунок товщини плівок, складу матеріалу, залишків солей, тощо. Також видно, що при зростанні частоти тестового сигналу до 10 кГц відгук сенсорів сильно спадає (на 2-3 порядки).

Однак, якщо розглянути чутливості сенсорів, їх різниця не виглядатиме такою великою. Зокрема для сенсорів на основі НЦ-МГ з максимальним відгуком чутливість знаходиться на проміжку від 0,05 до 0,094 (%RH)⁻¹ для 100 Гц і від 0,026 до 0,062 (%RH)⁻¹ для 1000 Гц.



Рисунок 4.37 – Відгук ємнісних сенсорів вологості на основі КГ та паперу ("selfstanding" approach)

Папір при цьому демонструє чутливість на рівні 0,037 - 0,052 (%RH)⁻¹, що є меншим за НЦ-КГ 0,049 - 0,087 (%RH)⁻¹, однак знаходиться на рівні з НЦ-ОТ 0,046 - 0,052 (%RH)⁻¹ та навіть перевищує НЦ-ПГ 0,019 (%RH)⁻¹. Тобто сенсори на основі паперу мають вологочутливість на рівні сенсорів на основі НЦ.

Якщо ж розглянути гістерезис отриманих сенсорів, то видно, що такі сенсори переважно усі мають значний гістерезис (на рівні 40-70% для кожної серії), за виключенням сенсорів на основі НЦ-КГ, для яких даний параметр лежить в межах 5-25%. Великі значення гістерезису пояснюються тим, що плівки, на основі яких були виготовлені сенсори, є досить товстими (на рівні 25-50 мкм). Така значна товщина необхідна для того, щоб плівка була достатньо міцною та не руйнувалася, однак це негативно впливає на швидкість процесів адсорбції/десорбції. Плівка НЦ-КГ буда дещо тонша (на рівні 15-25 мкм), що і відобразилося на гістерезисі отриманих на її основі сенсорів. Так на рис.4.38 зображено петлі гістерезису для сенсорів на основі НЦ-КГ та на папері.

Якщо порівняти сенсори з точки зору повторюваності, то з табл.Б.13 видно, що повторюваність сенсорів на основі паперу помітно гірша у порівнянні з сенсорами на основі НЦ. Так, відхилення при циклюванні для паперових сенсорів становить на рівні

22 – 37%, у той час як для сенсорів на основі НЦ відхилення становить 5-20%, що є значно кращим результатом.



Рисунок 4.38 – Петлі гістерезису сенсорів на основі НЦ-КГ та паперу ("self-standing" approach)

Така різниця може бути пояснена тим, що папір складається із крупних целюлозних волокон, які дуже повільно адсорбують/десорбують вологу. Плівки НЦ, які складаються із нановолокон, забезпечують протікання даних процесів значно швидше. Так, на рис.4.39 зображено графіки циклювання для паперових сенсорів та сенсора на основі НЦ-КГ.



Рисунок 4.39 – Графіки циклювання сенсорів на основі НЦ-КГ та паперу (self-standing approach)

З точки зору короткочасної стабільності, можемо бачити, що сенсори на основі паперу мають співвимірну за величиною стабільність із сенсорами на основі НЦ. Так, відхилення, які мали місце за час проведення вимірів, становили 3 - 9% для паперових сенсорів вологості. У сенсорів на основі НЦ стабільність більше залежить від матеріалу, на основі якого виготовлені сенсори. Так, плівки НЦ-ПГ показують відхилення на рівні 5 – 15%, НЦ-ОТ на рівні 5 – 13%, НЦ-МГ на рівні 4 – 9%, а НЦ-КГ на рівні 5 – 25%. Це може бути пояснене як хімічним складом плівок, так і типом наночасток, які входять до складу плівки (нанокристаліти або нановолокна). Так, на рис.4.40 видно порівняння паперових сенсорів із сенсорами на основі НЦ з точки зору короткочасної стабільності.



Рисунок 4.40 – Графіки короткочасної стабільності сенсорів на основі НЦ-КГ та паперу ("self-standing" approach)

Порівняємо швидкодію ємнісних сенсорів на основі паперу та плівок наноцелюлози. Швидкодія сенсорів на основі паперу робить неможливим їх використання, оскільки час відгуку таких сенсорів становить годину та більше для різних сенсорів (3600 та 7200с). Щодо сенсорів на основі НЦ, то їх відгук становить від 200 до 1500с, що все ще є досить великим значенням, однак такими приладами можливо користуватися.

4.3.4. Гнучкі резистивні сенсори вологості на основі наноцелюлози (selfstanding approach). Для дослідження застосування плівок НЦ у якості чутливого матеріалу для резистивних сенсорів були виготовлені сенсори із плівок НЦ-МГ, НЦ-ПГ та НЦ-ОТ, а також у якості порівняння із офісного паперу для принтера. У табл.Б.14 показано статичні (відгук, чутливість) та динамічні параметри повторюваність короткочасна стабільність швидкодію) (реверсивність, та резистивних сенсорів вологості. Аналіз отриманих результатів показав, що сенсори на основі паперу демонструють досить великі значення відгуку, які на 1-2 порядки перевершують відгук сенсорів на основі НЦ. Це може бути пояснене тим, що у папері присутня досить велика кількість різних залишкових солей, що є додатковим джерелом йонів (носіїв заряду), що є малорухомими для сухого паперу та активізуються при поглинанні вологи папером. Так, порівняння відгуків сенсорів на основі паперу та на основі НЦ видно на рис.4.41.

Якщо порівняти чутливість сенсорів, то видно, що чутливість паперових сенсорів наближається до чутливості твердотільних резистивних сенсорів на основі НЦ. Слід зазначити, що відгук сенсорів на основі плівок НЦ-ОТ також наближається до чутливості паперових сенсорів. Так, чутливість НЦ-ОТ становить 0,113 - 0,146 (%RH)⁻¹, а чутливість паперових сенсорів 0,129 - 0,146 (%RH)⁻¹. Сенсори, виготовлені із НЦ-ПГ та НЦ-МГ, мають як значно менший відгук, так і значно меншу чутливість (0,032 - 0,052 (%RH)⁻¹ та 0,027 - 0,068 (%RH)⁻¹ відповідно). У даному випадку отримані залежності схожі до тих, що спостерігаються для твердотільних сенсорів із підрозділу 3.3: НЦ, екстрагована методом кислотного гідролізу, показувала гірший відгук та гіршу чутливість у порівнянні з НЦ, отриманою методом окиснення у розчині ТЕМПО. Як видно з рис.4.41, плівки НЦ-ОТ (як і інші типи НЦ) мають значно вищий опір на усьому проміжку рівнів відносної вологості. Це пояснюється тим, що у папері є набагато більше залишкових солей, ніж у НЦ, яку намагаються очистити від них максимально.

Якщо порівняти сенсори з точки зору реверсивності, то з табл.Б.14 видно, що сенсори, виготовлені із паперу, мають значно менше значення гістерезису у порівнянні з іншими сенсорами.



Рисунок 4.41 – Криві відгуку резистивних сенсорів на основі плівок НЦ-ОТ та паперу ("self-standing" approach)

Так, гістерезис у паперових сенсорів становить 3 - 17%, у той час як для деяких сенсорів на основі НЦ даний показник може перевищувати 80%. Так, для плівок НЦ-МГ гістерезис знаходиться у проміжку 30-50%, для плівок НЦ-ПГ гістерезис становить 60-80%, а для плівок НЦ-ОТ 5 - 40%, що є найкращим серед подібних сенсорів. Співставлення отриманих результатів з тими, що були наведені для твердотільних аналогів на основі НЦ-ОТ, в середньому мали таке ж значення гістерезису. Петлі гістерезису для сенсорів на основі паперу та на основі НЦ-ОТ показано на рис.4.42. При цьому значення гістерезису для НЦ-ПГ були значно меншими для твердотільних аналогів. Така неузгодженість може бути пояснена наступним чином. В розділі 3 показано, що для усіх типів сенсорів гістерезис зростав зі збільшенням товщини плівки. Тому можна припустити, що сенсори на основі плівок НЦ-ПГ та НЦ-МГ показують незадовільне значення гістерезису за рахунок великої їх товщини.

Крім того, встановлено, що паперові сенсори мають помітно гіршу повторюваність у порівняння з сенсорами на основі НЦ. Так, відхилення сигналу для паперових сенсорів становить 35-75%, у цей же час відхилення при циклюванні для НЦ плівок становить 25-35%. Це обумовлено вищою швидкодією сенсорів вологості на основі НЦ. Порівняння графіків циклювання паперових сенсорів та сенсорів на основі НЦ зображено на рис 4.43.



Рисунок 4.42 – Петлі гістерезису резистивних сенсорів на основі плівок НЦ-ОТ та паперу ("self-standing" approach)



Рисунок 4.43 – Графіки циклювання резистивних сенсорів на основі НЦ-ОТ та паперу ("self-standing" approach)

Короткочасна стабільність сенсорів вологості досліджувалася шляхом витримування зразків у атмосфері з вологістю 12% та 60% протягом 1 год. Так, у табл.Б.14 можемо бачити, що сенсори вологості на основі паперу мають величину часової нестабільності більше 100%. Це означає, що за період часу перед виміром, який потрібен для того, щоб встановилася термодинамічна рівновага, вона не встановилася. Іншими словами, для даних сенсорів термодинамічна рівновага



Рисунок 4.44 – Криві короткочасної стабільності резистивних сенсорів на основі плівок НЦ-ОТ та паперу ("self-standing" approach)

Для сенсорів на основі НЦ рівень флуктуацій знаходиться на рівні 15 – 75%. Такі великі значення означають, що для даних сенсорів існує така ж проблема, однак виражена вона у значно меншій мірі. Криві короткочасної стабільності наведені на рис.4.44.

Час відгуку резистивних сенсорів вологості становить 90 – 300с, а час відновлення близько 1000 с (табл.Б.14). Видно, що час відгуку сенсорів на основі паперу становить менше 100 с, однак це пояснюється гігантським відгуком даних сенсорів. Час відгуку вимірюється, як час, за який сигнал змінюється з 90% до 10% (оскільки при зростанні вологості опір падає). Тобто сенсор швидко проходить показник у 90% зміни, однак подальші 10% встановлюються дуже довго, що і впливає на погіршення усіх динамічних параметрів. Також час відновлення резистивних сенсорів вологості на основі паперу значно більший за час відгуку сенсорів на основі НЦ та становить 1200-2000 с. Так, на рис.4.45 показано порівняння відгуку сенсорів на різку зміну вологості.



Рисунок 4.45 – Відгук резистивних сенсорів на основі плівок НЦ-ОТ та паперу на різку зміну вологості повітря ("self-standing" approach)

Довготривала стабільність досліджувалася лише для сенсорів на основі плівок НЦ-МГ. Показано, що з часом опір сенсорів значно зростає. Це може бути пояснене процесами окиснення. При цьому зміна опору є дуже значною та становить від 7 до 13% на день. Факт такої сильної зміни опору сенсорів ставить обмеження на термін використання даних сенсорів.

4.4 Сенсори на основі композитів наноцелюлози /полівінілового спирту

4.4.1 Ємнісні сенсори вологості на основі композитів НЦ/ПВС. Робочі параметри сенсорів вологості на основі композитів наведено у табл.Б.15, для порівняння дані для сенсорів на основі НЦ-ПГ наведені у табл.Б.13.

Як видно з рис.4.46, відгук сенсорів помітно зростає зі зростанням масової частки ПВС у складі композиту та є максимальним для чистої плівки ПВС (85,6 пФ), для чистої плівки НЦ-ПГ відгук становить 15,6 пФ. Також можемо бачити, що чутливість сенсорів зростає лінійно зі зростанням масової частки ПВС, досягаючи максимального показника для плівки ПВС (0,034 (%RH)⁻¹). При цьому для плівок НЦ-ПГ чутливість становить 0,019 (%RH)⁻¹. Як уже розглянуто в підрозділі 3.3, НЦ-ПГ має найнижчу чутливість серед інших вологочутливих плівок.

Якщо розглянути вплив частоти тестового сигналу на відгук та чутливість, то спостерігається зменшення даних параметрів для всіх типів сенсорів вологості, що розглядаються в даній роботі.

З точки зору оборотності роботи сенсорів, сенсори на основі плівок НЦ-ПГ мають найвище значення гістерезису (на рівні 20-60%), яке поступово зменшується зі зменшенням масової частки ПГ у складі композитів. Так, плівки ПВС мають гістерезис на рівні 10-40%. Зростання частоти тестового сигналу призводить до збільшення гістерезису сенсорів.

Повторюваність сигналу сенсорів є найкращою для чистих плівок НЦ-ПГ (8 – 15%) та для плівки чистої ПВС (10%), в той час як композити демонструють значно гіршу повторюваність. Відхилення їх сигналу під час циклювання становило 20-50%.

Короткочасна стабільність є найкращою для чистої НЦ (флуктуація сигналу становить 10-15%). Даний параметр поступово зростає відповідно зростанню масової частки ПВС у композиті, досягаючи максимального значення для ПВС (на рівні 20 – 35%). Графіки короткочасної стабільності наведено на рис.4.47.



Рисунок 4.46 – Сімейство кривих відгуку та залежність чутливості від масової частки ПВС в композиті (у вставці) ємнісних сенсорів на основі композитів НЦ/ПВС ("self-standing" approach)[114]



Рисунок 4.47 – Короткочасна стабільність гнучких сенсорів на основі композитів НЦ-ПГ/ПВС ("self-standing" approach)

Аналіз швидкодії отриманих сенсорів показав, що найшвидшими є сенсори, виготовлені із чистої НЦ, час відгуку яких становив 710 – 825 с. Найповільнішими виявилися сенсори, виготовлені із ПВС – 1335 – 1420 с. Композити займають проміжне місце за часом відгуку 770 – 1445 с. Аналогічна залежність має місце для часу відновлення: для плівок чистої НЦ час відновлення складає десятки секунд (60-70с), для плівок чистого ПВС – сотні секунд (310 – 350 с), а для композитів мало місце проміжне значення часу (90-350 с). Дана поведінка може бути пояснена тим, що плівки, отримані із НЦ, мають меншу товщину, а також тим, що на поверхні ПВС утворюються повільні поверхневі стани, а на поверхні плівки НЦ швидкі, що обумовлено відмінністю цих плівок за структурою (поверхневою морфологією) та хімічним складом, тобто встановлення термодинамічної рівноваги на НЦ відбувається швидше. Також встановлено, що час відгуку для усіх сенсорів є значно більшим за час відновлення. Це пояснюється тим, що при адсорбції вологи плівки НЦ можуть розбухати, що при цьому призведе до утворення додаткових центрів адсорбції, а отже, збільшить час, за який матеріал сенсора насититься вологою.

Також для сенсорів на основі композитів НЦ/ПВС був досліджений вплив вигину сенсора на його електричні параметри. Як видно на рис.4.48, при вигині відгук ємнісних сенсорів на чистій НЦ майже не змінюється (різниця сигналу не перевищує 10%). Однак чітко видно, що на композиті НЦ/ПВС різко впав відгук сенсорів у порівнянні зі значенням відгуку сенсора до дослідження гнучкості, що наведено у табл.Б.15. При цьому для плівки НЦ такого не спостерігалося. Причиною такого погіршення характеристик від згинання може бути механічне розтріскування металевих електродів, що призводить до руйнування електричного контакту у плівці.



Рисунок 4.48 – Відгук сенсорів в залежності від вигину для композиту НЦ/ПВС 25%/75% (а) та плівки НЦ-ПГ (б)

4.4.2 Резистивні сенсори вологості на основі композитів НЦ/ПВС. Робочі параметри резистивних сенсорів на основі плівок НЦ-ПГ/ПВС наведені у табл.Б.16 та для порівняння у табл.Б.14 для плівок НЦ-ПГ. Показано, що аналогічно ємнісним сенсорам відгук резистивних сенсорів є мінімальним для сенсорів на основі НЦ-ПГ $(3,17\cdot10^2)$ та поступово зростає відповідно до зростання масової частки ПВС у складі композиту $(7,71\cdot10^5)$, при цьому значення для композитів є проміжними. На рис.4.49,а наведено криві відгуків для різних складів композитів. Також можемо бачити із рис.4.49,6, що чутливість сенсорів різко зростає при додаванні мінімальної кількості ПВС (від 0,052 (%RH)⁻¹ для НЦ-ПГ до 0,101 (%RH)⁻¹ для НЦ-ПГ/ПВС 75%/25%), після чого зростає незначним чином до 0,116 (%RH)⁻¹ для плівки чистого ПВС.

З точки зору реверсивності, сенсори на основі плівок композитів характеризуються гіршими параметрами, ніж плівка чистого ПВС, однак кращими параметрами за плівку чистої НЦ-ПГ. Як видно з рис.4.42, сенсори на основі плівок НЦ-ПГ мають найбільший гістерезис на рівні 60-80%, гістерезис чистого ПВС дорівнює 30-50%, композити ж займають проміжні значення.

Дослідження повторюваності сигналу сенсорів показує, що чисті плівки НЦ та ПВС мають кращу повторюваність, ніж плівки композитів. Так, середнє значення відхилення сигналу сенсора під час циклювання для ПВС становить 15 – 25%, для чистої НЦ 30 – 37%, для композитів дане значення варіюється на рівні 25 – 56%.



Рисунок 4.49 – Криві відгуку гнучких сенсорів на основі композитів НЦ-ПГ/ПВС, для різного вмісту НЦ-ПГ у композиті (а) та залежність величини чутливості від складу композиту (б)

Короткочасна стабільність сенсорів досліджувалася у середовищах з вологістю 12 та 60% з виміром параметрів сенсорів протягом 1 год. Згідно табл.Б.16 та табл.Б.14, залежність є зворотною до повторюваності. Тобто чисті плівки НЦ-ПГ та ПВС мають вищі значення нестабільності у порівнянні з композитами, рівень девіації сигналу яких становить 20 – 45% на противагу плівкам НЦ-ПГ (30 – 65%) та ПВС (45 – 55%).



Рисунок 4.50 – Залежність гістерезису гнучких сенсорів на основі композитів НЦ-ПГ/ПВС від вмісту ПВС ("self-standing" approach)

Якщо ж порівняємо швидкодію досліджених сенсорів, то побачимо, що час відгуку композитів та чистого ПВС є дещо меншим за час відгуку плівки НЦ-ПГ: 100 – 150 с для плівки ПВС проти 200 – 250 с для плівки НЦ-ПГ. Однак менший час відновлення все ж мають сенсори на основі НЦ-ПГ. При цьому при зростанні масової частки ПВС у складі композиту час відновлення значно зростає від 1060 – 1090 с для НЦ-ПГ до 1550 – 1900 с для ПВС. Це пояснюється більш розвиненою поверхнею НЦ-ПГ, площа чутливої поверхні якої більша, через що НЦ швидше адсорбує/десорбує вологу.

Дослідження впливу вигину на параметри резистивних сенсорів дозволяють зробити висновок аналогічний до того, який було зроблено для ємнісних сенсорів. На рис.4.51 зображено відгуки сенсорів для композиту НЦ/ПВС 75%/25% та для чистої НЦ-ПГ. Так, для композиту значення опору для сенсора в недеформованому стані знаходиться по середині між опорами при деформації. Зокрема при вигині сенсора, коли електроди розтягуються, опір сенсора зростає, а при вгині, коли електроди стискаються (у площині, на якій вони лежать), опір сенсора навпаки зменшується. Такі зміни опору можуть сягати до 50 – 65%. Для чистої НЦ така поведінка не спостерігається. Так, на рис.4.51 видно зміну опору для різних згинів, що не перевищує 15-20%.



Рисунок 4.51 – Відгук сенсорів в залежності від вигину для сенсорів на основі композиту НЦ/ПВС 75%/25% (а) та плівки НЦ-ПГ (б)

4.5 Сенсори на основі карбонізованої наноцелюлози

Оскільки в роботі встановлено, що після виконання процесу піролізу провідність плівок НЦ помітно погіршується, то було прийнято рішення виготовити тільки сенсори вологості ємнісного типу. Таким чином, отримано 7 сенсорів, параметри яких подано у табл.Б.17. Наноцелюлоза була отримана із КГ шляхом піролізу готових плівок у вакуумі, тому справедливим буде порівняти характеристики даних сенсорів із сенсорами на основі плівок некарбонізованої КГ, параметри яких подані у табл.Б.14.



Рисунок 4.52 – Відгук гнучких сенсорів на основі некарбонізованої НЦ (а) та карбонізованої НЦ (б) ("self-standing" approach)

Як видно із табл.Б.17 та табл.Б.11, а також з рис.4.52 після піролізу відгук сенсорів значно зменшився у порівнянні з плівкою некарбонізованої НЦ. Так, максимальний відгук для НЦ-КГ становив 5817 пФ, для карбонізованої НЦ-КГ найкраще значення становить 213 пФ, що є в 27 разів менше. Таке значне зменшення відгуку може пояснюватися як згладжуванням поверхні плівки, так і зменшенням об'єму плівки за рахунок зміни її маси після піролізу, а також за рахунок зміни хімічного складу плівки (зменшення кількості карбоксильних груп та утворення стабільних зв'язків С-С), як це показано у підрозділі 4.2. Також видно з рис.4.52,а, що для некарбонізованої НЦ основний ріст сигналу сенсора спостерігається на проміжку 85%-98% (для інших сенсорів це значення варіюється від 75%-98% до 85%-98%), а для карбонізованої НЦ (рис.4.52,б) зміна ємності спостерігається на проміжку вологості 60%-98%. Отже, очевидно, що карбонізація призвела до розширення робочого діапазону сенсорів. Також, якщо порівняти відгук карбонізованих сенсорів із відгуком інших сенсорів на основі НЦ (некарбонізованої), то видно наступні закономірності. Сенсори на основі НЦ-ОТ мають відгук на рівні величини відгуку на основі карбонізованої НЦ. Якщо ж порівнювати із НЦ-ПТ, то видно, що карбонізована НЦ показує значно кращий відгук у порівнянні з НЦ-ПГ (30,6 пФ).

Якщо ж співставити чутливість сенсорів, то побачимо, що плівки некарбонізованої НЦ-КГ мають максимальну чутливість на рівні 0,087 (%RH)⁻¹, в той час як для карбонізованої НЦ-КГ чутливість знаходиться на рівні 0,0509 (%RH)⁻¹, що співвимірно із чутливістю плівок НЦ-ОТ (0,052 (%RH)⁻¹) і у 2,5 разів більше за чутливість плівок НЦ-ПГ (0,019 (%RH)⁻¹). Аналогічно до сенсорів на основі плівок некарбонізованої НЦ ріст частоти тестового сигналу призводить до помітного зменшення відгуку та чутливості сенсорів.

Як видно із табл.Б.17, найменша величина гістерезису сенсорів на основі плівок карбонізованої НЩ є співвимірною із величиною гістерезису сенсорів на основі некарбонізованої НЩ і становить 5 – 20%, що є набагато меншим, аніж для інших сенсорів на основі плівок НЦ, гістерезис яких є, як правило, більше 50%. До того ж помітно, що ріст частоти тестового сигналу призводить до зростання значення гістерезису.



Рисунок 4.53 – Циклювання гнучких сенсорів на основі некарбонізованої НЦ (а) та карбонізованої НЦ (б) ("self-standing" approach)

Якщо ж порівняти повторюваність сигналу сенсорів, то побачимо, що після піролізу повторюваність сенсорів погіршилася. Так, для сенсорів на основі плівок некарбонізованої НЦ відхилення при циклюванні становить 10-15%, у той час коли для карбонізованої НЦ становить 20-30%, що у 2 рази більше. Так, на рис.4.53 зображено графіки циклювання для некарбонізованої НЦ (рис.4.53,а) та карбонізованої НЦ (рис.4.53,б).

Щодо короткочасної стабільності видно, що для плівок карбонізованої НЦ відхилення під час дослідження були дещо меншими, ніж для таких же сенсорів із некарбонізованої НЦ. Так, рівень девіацій сигналу для карбонізованої НЦ становив на рівні 6 – 20%, у той час як для плівок некарбонізованої НЦ 15 – 22%. Дана залежність може бути пояснена за рахунок зникнення нестабільних органічних зв'язків у плівці НЦ та утворення там стабільних зв'язків С-С.

Якщо порівняти сенсори за швидкодією, то побачимо, що після проведення карбонізації швидкодія сенсорів помітно зростає. Так, час відгуку зменшується від 742 – 1500 с для некарбонізованої НЦ до 110 – 490 с для карбонізованої НЦ. Зменшення часу відновлення є не таким значним: від 10 – 230 с для некарбонізованої НЦ до 10 – 170 с для карбонізованої НЦ.

В результаті встановлено, що після карбонізації плівки забезпечують чутливість сенсорів на рівні сенсорів, виготовлених із НЦ з очерету чи пшениці. Крім того, значне покращення стабільності та швидкодії, а також розширення робочого діапазону сенсорів цілком обґрунтовує використання такого матеріалу для створення гнучких сенсорів вологості.



Рисунок 4.54 – Час відгуку ємнісних сенсорів на основі карбонізованої (а) та некарбонізованої НЦ (б)

4.6 Порівняння одержаних сенсорів зі світовими аналогами

Порівняння одержаних сенсорів зі світовими аналогами здійснювалось на основі величини чутливості та швидкодії (табл.4.5, табл.4.6). Швидкодія розроблених ємнісних сенсорів поступається аналогам, для яких час відгуку становить 15-17с, в той же час для отриманих сенсорів 110-735с. Однак, з точки зору чутливості, одержані сенсори не поступаються аналогам та мають чутливість від одиниць до сотень пФ/%RH.

Матеріал	Джерело	Чутливість	Час відгуку, с
		пФ/%RH	
PI/GO	[56]	3215.25	15
PI/LIG	[115]	0,007	17
PI/rGO	[115]	0,8	17
НЦ-МГ	-	75,46	200
НЦ/ПВС	-	0,995	735
КНЦ	-	2,48	110

Таблиця 4.5 – Порівняння гнучких ємнісних сенсорів вологості із аналогами

Таблиця 4.6 – Порівняння гнучких резистивних сенсорів вологості із аналогами

Матеріал	Джерело	Відгук	Час відгуку, с
TiO ₂ /CNC	[116]	$4,5 \cdot 10^2$	22
flower-like	[66]	$8 \cdot 10^{3}$	5
TiO2			
CNF/CNT	[117]	0,87	330
НЦ-ОТ	-	$1,3 \cdot 10^4$	320
НЦ/ПВС	-	$7,7.10^{4}$	135

Швидкодія розроблених резистивних сенсорів, аналогічно ємнісним, поступається аналогам, для яких час відгуку становить 5-22с, в той же момент для
отриманих сенсорів 135-330с, що є дещо швидшим, ніж для ємнісних приладів. Однак відгук одержаних сенсорів перевищує відгук досліджених аналогів. Так, відгук для аналогів становив від 0,87 до 8·10³, в той час, як для отриманих сенсорів відгук становив від 1,3·10⁴ - 7,7·10⁴.

Висновки до розділу 4

У даній роботі було створено 4 типи гнучких сенсорів вологості на основі НЦ та її модифікацій в рамках двох підходів (drop casting approach та "self-standing" approach). Серед них були гнучкі сенсори на основі плівки РІ, на яку були нанесені електроди та вологочутлива плівка НЦ. Відгук таких сенсорів був у 3 рази менший, ніж у твердотільних сенсорів з того ж матеріалу (ОТ). Швидкодія таких сенсорів теж на рівні із твердотільними сенсорами із товстою плівкою (час відгуку/відновлення становив 560/270 с).

Також створені ємнісні та резистивні сенсори вологості на основі плівок НЦ-МГ, НЦ-КГ, НЦ-ПГ та НЦ-ОТ, для порівняння були створені сенсори на папері. Показано, що ємнісні сенсори на основі плівок НЦ-КГ та НЦ-МГ мають кращі відгук та чутливість у порівнянні з папером: 6490 пФ та 0,094 (%RH)⁻¹ для НЦ-МГ і 5817 пФ 0,087(%RH)⁻¹ для НЦ-КГ проти 976 пФ та 0,052 (%RH)⁻¹ для паперу. Крім того, сенсори на основі НЦ мали кращу реверсивність та повторюваність, а також сильно переважали сенсори на папері за швидкодією: час відгуку сенсора на НЦ становив 400 – 1000с, в той час як для паперу становив 1 - 2 год.

Додавання ПВС до НЦ-ПГ значно покращило гнучкість та пластичність таких сенсорів, а також покращило чутливість та відгук (від 15 пФ для НЦ-ПГ до 86 пФ для ПВС), однак помітно погіршило швидкодію від 750с в середньому до 1500 с для часу відгуку.

Щоб покращити швидкодію, були створені сенсори на основі плівок карбонізованої НЦ-КГ. Зокрема відгук сенсорів зменшився у 27 разів, а чутливість на 40%, однак при цьому помітно зросла стабільність сенсорів та вдвічі зросла швидкодія. При цьому відгук та чутливість були на рівні плівок НЦ-ОТ.

Розділ 5. ЗАСТОСУВАННЯ ГНУЧКИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ МОДИФІКАЦІЙ ДЛЯ АНАЛІЗУ ДИХАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ ЛЮДИНИ

5.1 Методика проведення дослідження

Гнучкі сенсори вологості, описані у розділі 4, можуть бути використані у медичних застосуваннях для моніторингу параметрів дихання людини під час лікування/реабілітації або під час тренувань [2], [3], [16], [118]. Такі сенсори можливо використовувати для моніторингу частоти подиху, дослідження об'єму видихуваного повітря або об'єму легень, а також для реєстрації зупинки дихання під час сну [3]. Маючи інформацію про відхилення у диханні можливо діагностувати хвороби, які викликають такі розлади, як апное сну, пневмонія, астма, хронічна обструктивна легенева хвороба, ожиріння, рак легень, нервово-психічні розлади, коронавірусна хвороба (COVID-19) тощо [1], [2]. Врахуючи теперішній розвиток технологій, такі сенсори, за потреби, можливо інтегрувати в систему моніторингу стану здоров'я, яка уже існує на основі розумних годинників та фітнес трекерів [119].

В даній роботі дослідження дихальної активності людини проводили трьома способами: на відкритому повітрі (рис. 5.1,а), за допомогою дихальної трубки (рис. 5.1,б) та медичної маски (або респіратора) (рис.5.1,в). Для дослідження дихальної активності на повітрі, сенсор відносної вологості кріпився на підставці і видихуване повітря носом або ротом направлялося на сенсор. Таким чином, імітувався процес дихання, коли сенсор закріплено під ніздрями носа. Сенсор кріпився на нерухому підставку, щоб запобігти його механічному руйнуванню від сторонніх рухів. Для дослідження за лопомогою дихальної трубки, сенсор розташовувався перпендикулярно видихуваному повітрю так, щоб чутливий елемент обдувався при русі повітряних мас. Таким чином імітувалося розташування сенсора у дихальній трубці. Останнім способом дослідження дихальної активності проводилося у медичній масці. Для проведення експерименту сенсор розташували на випускному

клапані дихальної маски, як показано на рис. 5.1,в. При цьому сенсор обдувається теплим вологим повітрям при видиху або свіжим повітрям при вдиху.



Рисунок 5.1 – Варіанти кріплення сенсора для моніторингу дихальної активності людини: на повітрі (а), в медичній масці (б), на кінці дихальної трубки (в)

Методика проведення тестування розроблених сенсорів для аналізу дихальної активності людини була наступною. За допомогою сенсорів проводилося дослідження дихання із трьома різними темпами: повільний – дихання у стані спокою, середній – дихання після помірного фізичного навантаження та швидкий – дихання після інтенсивного фізичного навантаження. Також проводилося вимірювання параметрів сенсорів за різної сили подиху, де сильним вважається глибокий протяжний видих, а слабким – легкий та швидкий подих. Також досліджувалася реакція сенсора на затримку дихання після вдиху та після видиху.

5.2. Результати аналізу дихальної активності людини за допомогою сенсорів вологості на основі наноцелюлози та її модифікацій

Дихальна активність людини досліджувалась за допомогою сенсорів на основі нанокомпозитів ПГ/ПВС, оскільки саме вони розроблялися для покращення механічних властивостей плівок НЦ. Так, із кожного композиту обрано один резистивний та один ємнісний сенсори, які тестувалися у трьох різних умовах, описаних у підрозділі 5.1.

5.2.1 Дослідження дихальної активності людини сенсорами на основі нанокомпозитів ПВС/НЦ на повітрі. Результати дослідження ємнісних та резистивних сенсорів подано на рис.5.2 та рис.5.3 відповідно.





Рисунок 5.2 – Застосування ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ-ПГ/ПВС для моніторингу дихання людини на повітрі: ПВС (а), НЦ-ПГ/ПВС 25%/75% (б), НЦ-ПГ/ПВС 50%/50% (в), НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% (г), НЦ-ПГ (д)

На рис.5.2,а можемо бачити, що плівка ПВС чітко реагує на дихання з повільним та середнім темпами, однак, окремі подихи, якщо дихати зі швидким темпом, розрізнити стає неможливим. Також чітко видно, що плівка ПВС не може детектувати кількість видихуваного повітря, тобто величина сигналу сенсора при сильному та слабкому подихові є однаковою. Реакцію сенсорів на затримку дихання показано між різними темпами подиху, тобто ємність сенсорів просто спадає до значення при кімнатній вологості. Отже, затримку дихання можливо детектувати по відсутності піків на графіку. Нездатність розпізнавати подихи при швидкому темпі дихання пояснюється низькою швидкодією сенсорів на основі плівок ПВС.

Якщо розглянемо сенсори на основі композитів з рис.5.2,6 – рис.5.2,r, то видно, що зі зростанням масової частки наноцелюлози (ПГ) у композиті є чіткішими піки, які показують кожен окремий подих. Також можемо бачити, що сенсори на основі нанокомпозитів здатні розрізняти сильний подих від слабкого подиху. Так, сильний подих викликає більшу зміну ємності, ніж слабкий, оскільки при слабкому видиху менша кількість вологого повітря обдуває сенсор, що призводить до того, що сенсор адсорбує менше вологи із видихуваного повітря. Щодо відгуку сенсора на основі чистої наноцелюлози (ПГ), то видно, що сенсор схильний до накопичення вологи до певного рівня. Так, за швидкого темпу дихання можемо бачити, що амплітуда піків не змінюється, однак постійне значення ємності монотонно зростає

до певного значення. Видно, що при монотонному диханні ємність сенсора коливається навколо певного статичного значення, яке залежить від темпу дихання. Також можемо спостерігати, що цілком можливо розрізнити сильний та слабкий подихи шляхом оцінки часу імпульсу після видиху. Отже, можемо зробити висновок, що найкращим ємнісним сенсором для моніторингу дихання на повітрі є сенсор на основі нанокомпозиту НЦ-ПГ/ПВС 75%/25%.





Рисунок 5.3 – Застосування резистивних сенсорів вологості на основі НЦ-ПГ/ПВС для моніторингу дихання людини на повітрі: ПВС (а), НЦ-ПГ/ПВС 25%/75% (б), НЦ-ПГ/ПВС 50%/50% (в), НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% (г), НЦ-ПГ (д)

Відгук резистивних сенсорів на моніторинг дихання на відкритому повітрі можемо бачити на рис.5.3. Так, при видиху опір даних сенсорів різко падає, а між подихами відновлюється. Як видно, для усіх сенсорів без виключення при зростанні темпу дихання помітно зменшується відгук. Однак незалежно від темпу, кожен окремий пік є чітко видним, а отже, вони можуть бути зареєстровані та пораховані. Реакція сенсора на затримку дихання полягає у монотонному зростанні опору сенсора за рахунок десорбції вологості із сенсора, доки не встановиться термодинамічна рівновага із навколишнім середовищем. Реакція на сильний або слабкий подих є відмінною до такої реакції у ємнісних сенсорів. Так, сильний подих характеризує більший час, який значення опору сенсора знаходиться біля мінімального рівня. На рис.5.3,г чітко видно, що після сильного видиху значення опору знаходиться біля мінімального видиху, опір

відразу починає відновлюватися. Так, видно, що найкращим матеріалом є композит із високим вмістом ПВС.

5.2.2 Дослідження дихальної активності людини сенсорами на основі нанокомпозитів ПВС/НЦ, розташованих у трубці. Наступним етапом дослідження є апробація цих же сенсорів в конфігурації з дихальною трубкою. Результати даного дослідження показано на рис.5.4 для ємнісних та на рис5.5 для резистивних сенсорів.





Рисунок 5.4 – Застосування ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ-ПГ/ПВС для моніторингу дихання людини у дихальній трубці: ПВС (а), НЦ-ПГ/ПВС 25%/75% (б), НЦ-ПГ/ПВС 50%/50% (в), НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% (г), НЦ-ПГ (д)

На рис.5.4 показано відгуки ємнісних сенсорів, розміщених на виході дихальної трубки. Як видно, форма сигналу стала більш різкою. Це обумовлено тим, що під час вдиху сенсор обдувається свіжим повітрям, що пришвидшує десорбцію вологості із сенсора за рахунок постійного освіження повітря над поверхнею сенсорів. На рис.5.4,а видно, що сенсор на основі ПВС значно краще розрізняє окремі подихи при швидкому диханні у порівнянні із сенсором, розташованим на відкритому повітрі. Також видно, що сенсор на ПВС почав розпізнавати сильний та слабкий подихи. Реакція на затримку подиху аналогічна до відкритого методу вимірювань. Якщо ж звернути увагу на сенсор на основі чистої наноцелюлози (ПГ), то видно, що його поведінка подібна до відкритого способу дослідження, тобто сенсор набирає вологу до якогось певного значення. Однак, варто відзначити, що кожен окремий пік чітко розрізняється. Також на відгуку даного сенсора чітко видно різницю між сильним та

слабким подихами. Так видно, що композит із низьким вмістом НЦ (НЦ/ПВС 25%/75%) показує себе найкраще.

Якщо ж розглянемо відгук резистивних сенсорів, то побачимо значні зміни у формі сигналу: відгук сенсорів є голкоподібним. Хоча подих (видих та вдих) характеризує 'яма' між піками, кількість подихів можливо розрахувати саме за допомогою піків. Так, можемо бачити, що будь-який із наведених сенсорів чітко розрізняє кожен окремий подих незалежно від частоти дихання. Однак при затримці дихання відновлення опору відбувається значно повільніше. Також видно, що силу подиху можна оцінити аналогічно до відкритого способу дослідження. Тут аналогічно з ємнісними сенсорами видно, що найкраще себе показали сенсори на основі ПВС або композиту з низьким вмістом НЦ (НЦ/ПВС 25%/75%).





Рисунок 5.5 – Застосування резистивних сенсорів вологості на основі НЦ-ПГ/ПВС для моніторингу дихання людини у дихальній трубці: ПВС (а), НЦ-ПГ/ПВС 25%/75% (б), НЦ-ПГ/ПВС 50%/50% (в), НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% (г)

5.2.2 Дослідження дихальної активності людини сенсорами на основі нанокомпозитів НЦ/ПВС, розташованих у медичній масці. Результати даних вимірювань показані на рис.5.6 для ємнісних та на рис.5.7 для резистивних сенсорів. Розташування сенсорів у клапані маски призводить до того, що усе повітря, яке вдихається або видихається людиною, обдуває сенсор через клапан і неважливо, чим виконується дихання носом чи ротом. Таким чином, аналогічно до експерименту з дихальною трубкою, тепле вологе повітря, яке видихається, призводить до швидкої адсорбції води, оскільки вологе повітря над сенсором постійно оновлюється, дозволяючи сенсору адсорбувати максимальну кількість вологи за мінімальний час. При вдиху сенсор обдувається свіжим повітрям, це дозволяє десорбувати вологу у свіже повітря швидше. Оскільки повітря не встигає насититися вологою, яка десорбується із сенсора, прискорюється процес десорбції. Так, на рис.5.6 можемо

бачити, що кожен сенсор чітко реагує на кожен окремий подих. Однак видно, що сенсор на плівці ПВС, відгук якого зображено на рис.5.6,а, не може розрізняти силу подиху. Це відбувається тому, що після видиху сенсор знаходиться у вологому повітрі, яке знаходиться у масці, і щоб сенсор почав відновлювати ємність, необхідно вдихнути свіжого повітря. Однак якщо такий видих буде не одиничним, то такі легкі подихи сенсор розрізнятиме, хоча й амплітуда подихів буде малою. Якщо поглянути на інші сенсори, то видно, що зі зростанням масової частки ПВС у складі композиту кращим стає розпізнавання сили подиху. Також, видно, що чиста наноцелюлоза, хоч все ще здатна до насичення вологою, її відгук на дихання швидким темпом є значно більшим та рівномірним у порівнянні із сенсором, розташованим у трубці або на відкритому повітрі. До того ж здатність даного сенсора розрізняти силу подиху вигідно вирізняє його на фоні інших.

Також особливості, описані вище, дозволяють визначати, на якому етапі дихання відбулася зупинка дихання: на вдиху чи на видиху. Так, на рис.5.8 показано реакцію сенсора на затримку дихання після видиху та після вдиху. Після вдиху ємність знаходиться на мінімальному рівні, після припинення дихання ємність сенсора не змінюється. У подальшому, подих затамовано на видиху. Видно, що ємність поступово спадає до нормального значення. А отже, дане розміщення сенсора дозволяє визначати, коли зникло дихання (на вдихові чи видихові). Крім того, найкраще себе показують композити.





Рисунок 5.6 – Застосування ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ-ПГ/ПВС для моніторингу дихання людини у медичній масці: ПВС (а), НЦ-ПГ/ПВС 25%/75% (б), НЦ-ПГ/ПВС 50%/50% (в), НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% (г), НЦ-ПГ (д)

В загальному зупинка дихання, зображена на рис.5.8, характерна для апное сну, коли дихання може зникнути у будь-який момент, а через деякий час знову з'явитися, що і показано на графіку. Отже, видно, що досліджувані сенсори можуть бути використані для реєстрації даного захворювання.





Рисунок 5.7 – Застосування резистивних сенсорів вологості на основі ПГ/ПВС для моніторингу дихання людини у медичній масці: ПВС (а), НЦ-ПГ/ПВС 25%/75% (б), НЦ-ПГ/ПВС 50%/50% (в), НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% (г), НЦ-ПГ (д)

Як показано на рис.5.7, відгук резистивних сенсорів, розміщених у масці, є подібним до розміщених у трубці. Також помітно, що зі зростанням масової частки НЦ-ПГ у складі композиту, даний сигнал закруглюється, однак кожен окремий подих можливо розрізнити. При цьому розрізнити силу подиху стало зовсім неможливим. Очевидно, що кращими є сенсори з високим вмістом ПВС. Так на рис.5.9, зображено відгук резистивного сенсора на затримку дихання. При вдиху опір сенсора зростає і після зупинки дихання повільно та монотонно продовжує зростати далі. При видиху опір сенсора падає і після зупинки дихання починає дуже повільно та монотонно зростати. Даний дослід аналогічний до дослідження детекції апное сну для ємнісного сенсора.



Рисунок 5.8 – Реакція ємнісного сенсора на основі композиту НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% на затримку дихання



Рисунок 5.8 – Реакція резистивного сенсора на основі композиту НЦ-ПГ/ПВС 75%/25% на затримку дихання

Висновки до розділу 5

Отже, досліджено використання розроблених гнучких сенсорів вологості для моніторингу дихальної активності людини. Найкращим розташуванням сенсорів у випадку, коли необхідно оцінювати силу подиху, є вихід дихальної трубки. У випадку, коли такого вимірювати не потрібно, найкращим розташуванням є клапан медичної маски. Однак дані сенсори (за виключенням сенсорів на основі ПВС) можливо використати і на відкритому повітрі (для прикладу приклеїти під носом для

реалізації приладів носимої електроніки). Встановлено, що як резистивні, так і ємнісні сенсори можливо використовувати для моніторингу дихання. Також чітко видно, що сенсори при розташуванні їх у клапані дихальної маски можуть розрізняти затримку (або зникнення) дихання та повідомити пацієнта (якщо це апное сну) або медичний персонал (якщо це якесь більш серйозне захворювання).

З точки зору форми сигналу, кожен окремий подих відображається на графіку як окремий пік (гострий або закруглений). Така форма сигналу дозволяє використовувати цифрову обробку сигналів для підрахунку подихів. Серед можливих методик обробки може застосовуватися кореляційний аналіз, регресійний аналіз або нейронні мережі. Використання останніх для розрізнення окремих подихів є дещо надмірним, однак їх можливо використовувати для прогнозування можливого захворювання з подальшою рекомендацією відвідати лікарів.

ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В даній роботі розроблено твердотільні та гнучкі сенсори відносної вологості повітря на основі наноцелюлози, композитів на основі наноцелюлози та модифікацій наноцелюлози. Отримані такі основні результати:

- 1. Вперше, для твердотільних сенсорів відносної вологості повітря встановлено вплив маси (товщини) вологочутливої плівки наноцелюлози, а також вихідної сировини та способу екстракції на статичні та динамічні параметри сенсорів. Встановлено, що використання плівок з масою 0,3 – 0,6 мг (або поверхневою щільністю 24 - 48 г/м²) для будь-якої вихідної сировини та способу екстракції НЦ дало змогу збільшити такі параметри як відгук, чутливість та швидкодію. Показано, що з точки зору чутливості доцільно екстрагувати наноцелюлозу методом окиснення у розчині ТЕМПО, що дало змогу збільшити чутливість до 0,2 $(RH\%)^{-1}$ та відгук до 6,4 мкФ для ємнісних та до $1 \cdot 10^6$ для резистивних за рахунок більшої кількості гідроксильних груп у НЦ (у порівнянні з методом кислотного гідролізу). Отримані в роботі ємнісні та резистивні сенсори вологості мають більший відгук та чутливість у порівнянні з промисловими зразками твердотільних сенсорів вологості. Встановлено, що сенсори на основі НЦ, екстрагованої із пшениці, незалежно від способу екстракції, мають вищу швидкодію за рахунок меншого розміру та особливої форми наночастинок. Так, найкращий час відгуку та час відновлення сенсорів на основі НЦ з пшениці становить 1 та 2 с відповідно, що перевищує рівень світових аналогів твердотільних сенсорів вологості.
- 2. Вперше створено гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози в конфігурації "self-standing", показана можливість використання наноцелюлози у якості підкладки та вологочутливого шару одночасно, що значним чином спрощує технологію виготовлення таких сенсорів, оскільки немає необхідності в операції нанесення вологочутливого шару. Величина чутливості отриманих резистивних сенсорів становила 0,146 (RH%)⁻¹, а ємнісних сенсорів – 0,094 (RH%)⁻¹, величина відгуку для резистивних сенсорів становила 10⁴, для ємнісних сенсорів – 6,5 нФ.

Час відгуку одержаних сенсорів становив від 85 с для резистивних та від 372 с для ємнісних. Якщо порівняти з гнучкими аналогами сенсорів вологи на основі штучних полімерів чи вуглецевовмісних матеріалів, то одержані сенсори дещо поступаються у швидкодії, однак цілком конкурентноспроможні з точки зору відгуку та чутливості, а враховуючи їх біорозкладні властивості, можуть використовуватись в зеленій гнучкій електроніці, в тому числі в носимій електроніці.

- 3. Для покращення механічних характеристик гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлози вперше створено "self-standing" сенсори на основі нанокомпозиту НЦ/ПВС. Встановлено вплив складу композиту на робочі характеристики сенсорів вологості, зокрема зі зростанням вмісту ПВС покращилася чутливість до 0,03 (RH%)⁻¹ для ємнісних та до 0,11 (RH%)⁻¹ для резистивних сенсорів, а також їх відгук (до 85,6 пФ) та (до 3,4·10⁴) відповідно. Однак, зменшилась швидкодія таких сенсорів: час відгуку зріс з 735 с для НЦ до 1445 с для ПВС. Показник пластичності збільшився до 42,5 %, а коефіцієнт прозорості до 92 %, однак зменшилась міцність на розрив до 52,5 МПа. Такі сенсори доцільно використовувати тоді, коли є потреба розміщувати сенсор на криволінійній поверхні (наприклад, на тілі людини) та вимірювати вологість з високою чутливістю без обмежень на час відгуку.
- 4. Для покращення динамічних характеристик сенсорів, в роботі вперше створено ємнісні сенсори вологості на основі карбонізованої наноцелюлози. Встановлено вплив карбонізації наноцелюлози на статичні та динамічні характеристики сенсорів вологості, зокрема зменшились відгук та чутливість сенсорів (до 213,8 пФ, та 0,0509 (RH%)⁻¹ відповідно), однак збільшилась їх швидкодія (час відгуку становив 110 с). Такі сенсори доцільно використовувати тоді, коли є потреба розміщувати сенсор на криволінійній поверхні (наприклад, на тілі людини) та вимірювати вологість з невисокою чутливістю, але з вищою швидкістю.

У роботі показана можливість використання отриманих сенсорів на основі наноцелюлози та її модифікацій для аналізу дихальної активності людини (визначення темпу дихання, глибини подиху та затримки дихання).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- H. Tai, S. Wang, Z. Duan, and Y. Jiang, "Evolution of breath analysis based on humidity and gas sensors: Potential and challenges," *Sens Actuators B Chem*, vol. 318, p. 128104, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128104.
- H. M. M. U. Rehman, A. P. S. Prasanna, M. M. Rehman, M. Khan, S.-J. Kim, and W. Y. Kim, "Edible rice paper-based multifunctional humidity sensor powered by triboelectricity," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 36, p. e00596, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.susmat.2023.e00596.
- [3] S.-F. Tseng and Y.-S. Tsai, "Highly sensitive humidity sensors based on Li-C3N4 composites on porous graphene flexible electrodes," *Appl Surf Sci*, vol. 606, p. 155001, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155001.
- [4] A. Yoshida *et al.*, "Printed, all-carbon-based flexible humidity sensor using a cellulose nanofiber/graphene nanoplatelet composite," *Carbon Trends*, vol. 7, p. 100166, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cartre.2022.100166.
- [5] D. H. Neil Weste, CMOS VLSI Design: A Circuits and Systems Perspective, 4th ed. 2022.
- [6] V. A. Lapshuda and V. M. Koval, "Flexible and biodegradable sensors: materials, manufacturing technology and devices on its basis," *KPI Science News*, no. 2, Aug. 2021, doi: 10.20535/kpisn.2021.2.229964.
- [7] A. Kumar, P. Kumari, M. S. Kumar, G. Gupta, D. D. Shivagan, and K. Bapna, "SnO2 nanostructured thin film as humidity sensor and its application in breath monitoring," *Ceram Int*, vol. 49, no. 15, pp. 24911–24921, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.020.
- [8] K. Sakuma, *Flexible, Wearable, and Stretchable Electronics*. First edition. | Boca Raton : CRC Press, 2020. | Series: Devices, circuits, & systems: CRC Press, 2020. doi: 10.1201/9780429263941.
- [9] O. Bishop, "Moisture Sensors," in *Electronics: A First Course*, Elsevier, 2011, pp. 127–127. doi: 10.1016/B978-1-85617-695-8.00035-X.

- [10] G. Urban, "Jacob Fraden: Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications, 5th ed.," *Anal Bioanal Chem*, vol. 408, no. 21, pp. 5667–5668, Aug. 2016, doi: 10.1007/s00216-016-9637-2.
- [11] J. Fontes, "Humidity Sensors," in *Sensor Technology Handbook*, Elsevier, 2005, pp. 271–284. doi: 10.1016/B978-075067729-5/50052-5.
- [12] R.W. Li and G. Liu, *Flexible and Stretchable Electronics*. Boca-Raton: Jenny Stanford Publishing, 2019. doi: 10.1201/9780429058905.
- [13] Z. Zhang *et al.*, "Printed flexible capacitive humidity sensors for field application," *Sens Actuators B Chem*, vol. 359, p. 131620, May 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.131620.
- [14] A. T. Ramaprasad and V. Rao, "Chitin-polyaniline blend as humidity sensor," Sens Actuators B Chem, vol. 148, no. 1, pp. 117–125, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.05.044.
- [15] C. Yu, H. Gong, Z. Zhang, K. Ni, and C. Zhao, "Optical fiber humidity sensor based on the vernier effect of the Fabry-Perot interferometer coated with PVA," *Optical Fiber Technology*, vol. 67, p. 102744, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.yofte.2021.102744.
- [16] Q. Chen, K. Mao, Y. Yao, X. Huang, and Z. Zhang, "Nanodiamond/cellulose nanocrystals composite-based acoustic humidity sensor," *Sens Actuators B Chem*, vol. 373, p. 132748, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.132748.
- [17] X. Li, Q. Tan, L. Qin, L. Zhang, X. Liang, and X. Yan, "A high-sensitivity MoS2/graphene oxide nanocomposite humidity sensor based on surface acoustic wave," *Sens Actuators A Phys*, vol. 341, p. 113573, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.sna.2022.113573.
- [18] S. Zeng *et al.*, "Ultrafast response of self-powered humidity sensor of flexible graphene oxide film," *Mater Des*, vol. 226, p. 111683, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.matdes.2023.111683.
- [19] V. V. Kondalkar, G. Ryu, Y. Lee, and K. Lee, "Development of highly sensitive and stable humidity sensor for real-time monitoring of dissolved moisture in transformerinsulating oil," *Sens Actuators B Chem*, vol. 286, pp. 377–385, May 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.01.162.

- [20] H. Liu, X. Tang, H. Lu, W. Xie, Y. Hu, and Q. Xue, "An interdigitated impedance microsensor for detection of moisture content in engine oil," *Nanotechnology and Precision Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 75–80, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.npe.2020.04.001.
- [21] L. G. Pavan Kumar Chaganti, N. Mat Saman, M. Hafizi Ahmad, M. Yusof Mohd Noor, and A. Izam Azmi, "PVAc based SCMS optical fiber humidity sensor and its application in transformer oil," *Optical Fiber Technology*, vol. 80, p. 103439, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.yofte.2023.103439.
- [22] D. Zhao *et al.*, "A review of methods for measuring oil moisture," *Measurement*, vol. 217, p. 113119, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.measurement.2023.113119.
- [23] S. Gupta, F. Giacomozzi, H. Heidari, L. Lorenzelli, and R. Dahiya, "Ultra-Thin Silicon based Piezoelectric Capacitive Tactile Sensor," *Procedia Eng*, vol. 168, pp. 662–665, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.242.
- [24] J. N. Burghartz, W. Appel, C. Harendt, H. Rempp, H. Richter, and M. Zimmermann,
 "Ultra-thin chip technology and applications, a new paradigm in silicon technology," *Solid State Electron*, vol. 54, no. 9, pp. 818–829, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.sse.2010.04.042.
- [25] J. van den Brand et al., "Flexible and stretchable electronics for wearable health devices," Solid State Electron, vol. 113, pp. 116–120, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.05.024.
- [26] R. Samal and C. S. Rout, "Wearable and Flexible Sensors Based on 2D and Nanomaterials," in *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*, Elsevier, 2019, pp. 437–463. doi: 10.1016/B978-0-08-102577-2.00012-9.
- [27] R. J. Rath *et al.*, "A paper-based sensor capable of differentiating ammonia and carbon dioxide gas," *Mater Today Commun*, vol. 35, p. 105895, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.105895.
- [28] M. U. Khan *et al.*, "Biocompatible humidity sensor using paper cellulose fiber/GO matrix for human health and environment monitoring," *Sens Actuators B Chem*, vol. 393, p. 134188, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.snb.2023.134188.

- [29] T. Liu, B. Li, L. Liu, Y. Fan, and J. Yu, "A mild re-watering strategy for fast and efficient nanoscale redispersion of oven-dried TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water," *Ind Crops Prod*, vol. 202, p. 117073, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.117073.
- [30] V. Mikulcová, L. Urbánková, V. Kašpárková, and R. Bordes, "On the stabilization of emulsions by cellulose nanocrystals and nanofibrils: Interfacial behavior and synergism," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 675, p. 131975, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.131975.
- [31] B. Liu *et al.*, "Liquid-crystalline assembly of spherical cellulose nanocrystals," *Int J Biol Macromol*, vol. 242, p. 124738, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124738.
- [32] E. Moradi and M. Fathi, "Production of cellulose nanocrystals from tomato pomace as a food waste and their application for stabilizing of Pickering emulsions," *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, vol. 30, p. 100378, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.bcdf.2023.100378.
- [33] Q. Luo et al., "Wood-derived nanocellulose hydrogel incorporating gold nanoclusters using in situ multistep reactions for efficient sorption and sensitive detection of mercury ion," *Ind Crops Prod*, vol. 173, p. 114142, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.114142.
- [34] T. Thi Thanh Hop *et al.*, "A comprehensive study on preparation of nanocellulose from bleached wood pulps by TEMPO-mediated oxidation," *Results Chem*, vol. 4, p. 100540, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.rechem.2022.100540.
- [35] A. Kumar Trivedi, A. Kumar, and M. K. Gupta, "Extraction of nanocellulose from wheat straw and its characterization," *Mater Today Proc*, vol. 78, pp. 48–54, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.11.038.
- [36] C. Zhang *et al.*, "The bead-like Li3V2(PO4)3/NC nanofibers based on the nanocellulose from waste reed for long-life Li-ion batteries," *Carbohydr Polym*, vol. 237, p. 116134, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116134.
- [37] B. U. Anyanwu, O. O. Oluwole, O. S. I. Fayomi, A. O. Olorunnisola, A. P. I. Popoola, and S. I. Kuye, "Synthesis, corrosion and structural characterization of kenaf nanocellulose on Zn–ZnO-Cn electrolytic coatings of mild steel for advanced

applications," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 3, p. 100017, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cscee.2020.100017.

- [38] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, and A. Naidonov,
 "Nickel-based Piezoresistive Sensors Obtained on Flexible Nanocellulose Substrate,"
 in 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications &
 Properties (NAP), IEEE, Sep. 2021, pp. 1–5. doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568610.
- [39] N. P. Klochko *et al.*, "Thermoelectric textiles with nanostructured copper iodide films on cotton and polyester fabrics, stabilized and reinforced with nanocellulose," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 20, pp. 16466–16487, Jul. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08538-6.
- [40] V. A. Barbash, O. V. Yaschenko, and O. M. Shniruk, "Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp," *Nanoscale Res Lett*, vol. 12, no. 1, p. 241, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2001-4.
- [41] L. Zhang, G. Xie, F. Liu, and H. Ji, "High hydrogen selectivity Pd-Ni alloy film hydrogen sensor with hybrid organosilica membranes," *J Alloys Compd*, vol. 941, p. 168898, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.168898.
- [42] D. Liu *et al.*, "Bacterial nanocellulose production using cost-effective, environmentally friendly, acid whey based approach," *Bioresour Technol Rep*, vol. 24, p. 101629, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.biteb.2023.101629.
- [43] S. Menchaca-Nal *et al.*, "Composite magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles embedded in bacterial nanocellulose of different porosity levels," *Mater Chem Phys*, vol. 303, p. 127798, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127798.
- [44] M. Seck *et al.*, "Organic FETs using biodegradable almond gum as gate dielectric: A promising way towards green electronics," *Org Electron*, vol. 83, p. 105735, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105735.
- [45] Найдьонов А.О., Коваль В.М., Душейко М.Г., and Барбаш В.А., "Вплив матеріалу підкладки на характеристики сенсорів вигину для носимої електроніки," *Перспективні технології та прилади*, по. 22, Sep. 2023, doi: 10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-22-15.

- [46] A. Naidonov, "Sensors based on nanocellulose for biodegradable, flexible, disposable and wearable electronics," *KPI Science News*, no. 1–2, Dec. 2022, doi: 10.20535/kpisn.2022.1-2.262072.
- [47] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Biodegradable Bend Sensors," in 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), IEEE, Oct. 2022, pp. 292–297. doi: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927070.
- [48] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Biodegradable Bend Sensors," in 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), IEEE, Oct. 2022, pp. 292–297. doi: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927070.
- [49] X. Zhao *et al.*, "Flexible PEDOT:PSS/polyimide aerogels with linearly responsive and stable properties for piezoresistive sensor applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 395, p. 125115, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125115.
- [50] V. Panwar and G. Anoop, "Flexible piezoresistive strain sensor based on optimized elastomer-electronic polymer blend," *Measurement*, vol. 168, p. 108406, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.measurement.2020.108406.
- [51] M. Ma *et al.*, "Self-powered flexible antibacterial tactile sensor based on triboelectricpiezoelectric-pyroelectric multi-effect coupling mechanism," *Nano Energy*, vol. 66, p. 104105, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104105.
 - [52] Y. Yang *et al.*, "Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopaminemodified BaTiO3/PVDF composite film for human motion monitoring," *Sens Actuators A Phys*, vol. 301, p. 111789, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2019.111789.
 - [53] Y. H. Jung *et al.*, "High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper," *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 7170, Nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8170.
 - [54] J. Zhang, X. Shen, M. Qian, Z. Xiang, and X. Hu, "An optical fiber sensor based on polyimide coated fiber Bragg grating for measurement of relative humidity," *Optical Fiber Technology*, vol. 61, p. 102406, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.yofte.2020.102406.

- [55] C. Zhang *et al.*, "Ultrasensitive and reversible room-temperature resistive humidity sensor based on layered two-dimensional titanium carbide," *Ceram Int*, vol. 47, no. 5, pp. 6463–6469, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.10.229.
- [56] L. Lan, X. Le, H. Dong, J. Xie, Y. Ying, and J. Ping, "One-step and large-scale fabrication of flexible and wearable humidity sensor based on laser-induced graphene for real-time tracking of plant transpiration at bio-interface," *Biosens Bioelectron*, vol. 165, p. 112360, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.bios.2020.112360.
- [57] J. van den Brand et al., "Flexible and stretchable electronics for wearable health devices," Solid State Electron, vol. 113, pp. 116–120, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.05.024.
- [58] H. Zhu *et al.*, "Bending strain induced photocurrent crossover from positive to negative in the flexible organic phototransistors," *Org Electron*, vol. 79, p. 105614, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105614.
- [59] A. Din *et al.*, "ZnO-CuO nanomaterial based efficient multi-functional sensor for simultaneous detection of humidity and mechanical pressure," *Inorg Chem Commun*, vol. 145, p. 109897, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109897.
- [60] M. A. Dwiputra, F. Fadhila, C. Imawan, and V. Fauzia, "The enhanced performance of capacitive-type humidity sensors based on ZnO nanorods/WS2 nanosheets heterostructure," *Sens Actuators B Chem*, vol. 310, p. 127810, May 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.127810.
- [61] Y. Zhang *et al.*, "Flexible transparent high-voltage diodes for energy management in wearable electronics," *Nano Energy*, vol. 40, pp. 289–299, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.025.
- [62] J. Courbat, Y. B. Kim, D. Briand, and N. F. de Rooij, "Inkjet printing on paper for the realization of humidity and temperature sensors," in 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, IEEE, Jun. 2011, pp. 1356– 1359. doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969506.
- [63] M.-S. Tsai, P.-G. Su, and C.-J. Lu, "Fabrication of a highly sensitive flexible humidity sensor based on Pt/polythiophene/reduced graphene oxide ternary nanocomposite

films using a simple one-pot method," *Sens Actuators B Chem*, vol. 324, p. 128728, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128728.

- [64] Y. K. Kim, S.-H. Hwang, S. Kim, H. Park, and S. K. Lim, "ZnO nanostructure electrodeposited on flexible conductive fabric: A flexible photo-sensor," *Sens Actuators B Chem*, vol. 240, pp. 1106–1113, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.072.
- [65] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, Y. Qi, N. Lun, and N. Liu, "Large Scale Synthesis and Gas-Sensing Properties of Anatase TiO ₂ Three-Dimensional Hierarchical Nanostructures," *Langmuir*, vol. 26, no. 15, pp. 12841–12848, Aug. 2010, doi: 10.1021/la100910u.
- [66] H. Jeong, Y. Noh, and D. Lee, "Highly stable and sensitive resistive flexible humidity sensors by means of roll-to-roll printed electrodes and flower-like TiO2 nanostructures," *Ceram Int*, vol. 45, no. 1, pp. 985–992, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.276.
- [67] J.-W. Lee, Y. Choi, J. Jang, S.-H. Yeom, W. Lee, and B.-K. Ju, "High sensitivity flexible paper temperature sensor and body-attachable patch for thermometers," *Sens Actuators A Phys*, vol. 313, p. 112205, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.112205.
- [68] X. Yao and Y. Cui, "A PEDOT:PSS functionalized capacitive sensor for humidity," *Measurement*, vol. 160, p. 107782, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.measurement.2020.107782.
- [69] S. Ali, M. A. Jameel, A. Gupta, S. J. Langford, and M. Shafiei, "Capacitive humidity sensing performance of naphthalene diimide derivatives at ambient temperature," *Synth Met*, vol. 275, p. 116739, May 2021, doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116739.
- [70] S. Das, M. L. Rahman, P. P. Mondal, P. L. Mahapatra, and D. Saha, "Screen-printed MgAl2O4 semi-thick film based highly sensitive and stable capacitive humidity sensor," *Ceram Int*, vol. 47, no. 23, pp. 33515–33524, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.260.
- [71] F. D. M. Fernandez, M. Bissannagari, and J. Kim, "Fully inkjet-printed BaTiO3 capacitive humidity sensor: Microstructural engineering of the humidity sensing layer

using bimodal ink," *Ceram Int*, vol. 47, no. 17, pp. 24693–24698, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.191.

- [72] I. Rahim *et al.*, "Capacitive and resistive response of humidity sensors based on graphene decorated by PMMA and silver nanoparticles," *Sens Actuators B Chem*, vol. 267, pp. 42–50, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.03.069.
- [73] R. Nitta, H.-E. Lin, Y. Kubota, T. Kishi, T. Yano, and N. Matsushita, "CuO nanostructure-based flexible humidity sensors fabricated on PET substrates by spinspray method," *Appl Surf Sci*, vol. 572, p. 151352, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151352.
- [74] J. Zikulnig, S. Lengger, L. Rauter, L. Neumaier, S. Carrara, and J. Kosel, "Sustainable Printed Chitosan-Based Humidity Sensor on Flexible Biocompatible Polymer Substrate," *IEEE Sens Lett*, vol. 6, no. 12, pp. 1–4, Dec. 2022, doi: 10.1109/LSENS.2022.3224768.
- [75] H. Moustafa, M. Morsy, M. A. Ateia, and F. M. Abdel-Haleem, "Ultrafast response humidity sensors based on polyvinyl chloride/graphene oxide nanocomposites for intelligent food packaging," *Sens Actuators A Phys*, vol. 331, p. 112918, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.sna.2021.112918.
- [76] A. K. Khaleel and L. K. Abbas, "Synthesis and characterization of PVDF/PMMA/ZnO hybrid nanocomposite thin films for humidity sensor application," *Optik (Stuttg)*, vol. 272, p. 170288, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.170288.
- [77] J. Wu, Y. Chen, W. Shen, Y. Wu, and J.-P. Corriou, "Highly sensitive, flexible and transparent TiO2/nanocellulose humidity sensor for respiration and skin monitoring," *Ceram Int*, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.187.
- [78] J. Xiao, Z. Fu, G. Wang, X. Ye, and G. Xu, "Atomically Thin 2D TiO2 Nanosheets with Ligand Modified Surface for Ultra-sensitive Humidity Sensor," *Chinese Journal* of Structural Chemistry, vol. 41, no. 4, pp. 2204054–2204060, 2022, doi: https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2022-0046.
- [79] Y. Yao, X. Huang, B. Zhang, Z. Zhang, D. Hou, and Z. Zhou, "Facile fabrication of high sensitivity cellulose nanocrystals based QCM humidity sensors with asymmetric

electrode structure," Sens Actuators B Chem, vol. 302, p. 127192, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127192.

- [80] A. Kafy, A. Akther, Md. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun, and J. Kim, "Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor," *Sens Actuators A Phys*, vol. 247, pp. 221–226, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.sna.2016.05.045.
- [81] P. Zhu *et al.*, "Flexible and Highly Sensitive Humidity Sensor Based on Cellulose Nanofibers and Carbon Nanotube Composite Film," *Langmuir*, vol. 35, no. 14, pp. 4834–4842, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b04259.
- [82] NIE BAOQING;, HU LIANG;, CHEN XINJIAN;, and LI CHEN, "Flexible humidity sensor based on PNIPAm microsphere gel and preparation method thereof Abstract," CN115219568A, 2022
- [83] SERBAN BOGDAN-CATALIN, DUMITRU VIOREL GEORGEL, BUIU OCTAVIAN, and BREZEANU MIHAI, "HUMIDITY SENSOR," US2017097313A1, May 06, 2017
- [84] A. Beniwal, P. Ganguly, A. K. Aliyana, G. Khandelwal, and R. Dahiya, "Screenprinted graphene-carbon ink based disposable humidity sensor with wireless communication," *Sens Actuators B Chem*, vol. 374, p. 132731, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.snb.2022.132731.
- [85] V. Barbash and O. Yaschenko, "Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials," in *Novel Nanomaterials*, IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.94272.
- [86] T. Naghdi, H. Yousefi, A. R. Sharifi, and H. Golmohammadi, "Nanopaper-based sensors," 2020, pp. 257–312. doi: 10.1016/bs.coac.2020.02.003.
- [87] S. Wang *et al.*, "Fast response humidity sensor based on chitosan/graphene oxide/tin dioxide composite," *Sens Actuators B Chem*, vol. 392, p. 134070, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.snb.2023.134070.
- [88] Y. Guo *et al.*, "Engineering thermally and electrically conductive biodegradable polymer nanocomposites," *Compos B Eng*, vol. 189, p. 107905, May 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107905.

- [89] M. Seck *et al.*, "Organic FETs using biodegradable almond gum as gate dielectric: A promising way towards green electronics," *Org Electron*, vol. 83, p. 105735, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105735.
- [90] M. Khalifa, G. Wuzella, H. Lammer, and A. R. Mahendran, "Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor," *Synth Met*, vol. 266, p. 116420, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116420.
- [91] J. R. Ansari, S. M. Hegazy, M. T. Houkan, K. Kannan, A. Aly, and K. K. Sadasivuni, "Nanocellulose-based materials/composites for sensors," in *Nanocellulose Based Composites for Electronics*, Elsevier, 2021, pp. 185–214. doi: 10.1016/B978-0-12-822350-5.00008-4.
- [92] H. Koga and M. Nogi, "Cellulose Paper Composites for Flexible Electronics," in *Lignocellulosics*, Elsevier, 2020, pp. 171–191. doi: 10.1016/B978-0-12-804077-5.00011-7.
- [93] X. Guan *et al.*, "Flexible humidity sensor based on modified cellulose paper," Sens Actuators B Chem, vol. 339, p. 129879, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129879.
- [94] T. Syrový *et al.*, "Wide range humidity sensors printed on biocomposite films of cellulose nanofibril and poly(ethylene glycol)," *J Appl Polym Sci*, vol. 136, no. 36, p. 47920, Sep. 2019, doi: 10.1002/app.47920.
- [95] S. Agate, M. Joyce, L. Lucia, and L. Pal, "Cellulose and nanocellulose-based flexiblehybrid printed electronics and conductive composites – A review," *Carbohydr Polym*, vol. 198, pp. 249–260, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.06.045.
- [96] A. Kafy, A. Akther, Md. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun, and J. Kim, "Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor," *Sens Actuators A Phys*, vol. 247, pp. 221–226, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.sna.2016.05.045.
- [97] H. Li, J. Zhang, B. Tao, L. Wan, and W. Gong, "Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 41, no. 4, pp. 600–604, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.physe.2008.10.016.

- [98] B. Tao, J. Zhang, F. Miao, H. Li, L. Wan, and Y. Wang, "Capacitive humidity sensors based on Ni/SiNWs nanocomposites," *Sens Actuators B Chem*, vol. 136, no. 1, pp. 144–150, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.snb.2008.10.039.
- [99] A. Kumar, G. Gupta, K. Bapna, and D. D. Shivagan, "Semiconductor-metal-oxidebased nano-composites for humidity sensing applications," *Materials Research Bulletin*, vol. 158. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2023. doi: 10.1016/j.materresbull.2022.112053.
- [100] В. А. Лапшуда, В. М. Коваль, М. Г. Душейко, В. А. Барбаш, О. В. Ященко, and С. В. Малюта, "Смнісні та резистивні сенсори вологості на основі гнучкої плівки наноцелюлози для носимої електроніки," Известия высших учебных заведений. Радиоэлектроника, Jul. 2023, doi: 10.20535/S0021347022120019.
- [101] J. Tritt-Goc, Ł. Lindner, M. Bielejewski, E. Markiewicz, and R. Pankiewicz, "Proton conductivity and proton dynamics in nanocrystalline cellulose functionalized with imidazole," *Carbohydr Polym*, vol. 225, p. 115196, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115196.
- [102] J. R. Ansari, S. M. Hegazy, M. T. Houkan, K. Kannan, A. Aly, and K. K. Sadasivuni, "Nanocellulose-based materials/composites for sensors," in *Nanocellulose Based Composites for Electronics*, Elsevier, 2021, pp. 185–214. doi: 10.1016/B978-0-12-822350-5.00008-4.
- [103] V. PIDLISNYUK, T. STEFANOVSKA, V. BARBASH, and T. ZELENCHUK, "Characteristics of pulp obtained from miscanthus x giganteus biomass produced in lead-contaminated soil," *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 55, no. 3–4, pp. 271–280, Apr. 2021, doi: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2021.55.27.
- [104] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, and Y. Yakimenko, "Application of Nanocellulose in Humidity Sensors for Biodegradable Electronics," in 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), IEEE, Nov. 2020, pp. 02NS01-1-02NS01-5. doi: 10.1109/NAP51477.2020.9309598.
- [105] V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, A. S. Gondovska, and I. M. Deykun, "Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv

pulp from reed stalks," *Appl Nanosci*, vol. 12, no. 4, pp. 835–848, Apr. 2022, doi: 10.1007/s13204-021-01749-z.

- [106] V. A. Lapshuda, Y. O. Linevych, M. H. Dusheiko, V. M. Koval, and V. A. Barbash, "Capacitive Humidity Sensors Based on Nanocellulose for Biodegradable Electronics," *Microsystems, Electronics and Acoustics*, vol. 27, no. 1, pp. 255990-1-255990–8, Apr. 2022, doi: 10.20535/2523-4455.mea.255990.
- [107] V. Lapshuda, V. Koval, M. Dusheiko, and V. Barbash, "Flexible humidity sensors based on nanocellulose for wearable electronics," *Bulletin of Kyiv Polytechnic Institute. Series Instrument Making*, no. 64(2), pp. 42–50, Dec. 2022, doi: 10.20535/1970.64(2).2022.269986.
- [108] S. Xu, W. Yu, X. Yao, Q. Zhang, and Q. Fu, "Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing," *Compos Sci Technol*, vol. 131, pp. 67–76, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.05.014.
- [109]X. Li *et al.*, "Facile fabrication of laser-scribed-graphene humidity sensors by a commercial DVD drive," *Sens Actuators B Chem*, vol. 321, p. 128483, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128483.
- [110] N. Islam, S. Proma, A. Rahman, and A. Chakraborty, "Preparation and Biodegradation of Nanocellulose Reinforced Polyvinyl Alcohol Blend Films in Bioenvironmental Media," *Chemical Science International Journal*, vol. 19, no. 3, pp. 1–8, Jan. 2017, doi: 10.9734/CSJI/2017/32570.
- [111] C. Zinge and B. Kandasubramanian, "Nanocellulose based biodegradable polymers," *Eur Polym J*, vol. 133, p. 109758, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109758.
- [112] M. N. A. M. Taib, W. A. Yehye, and N. M. Julkapli, "Influence of Crosslinking Density on Antioxidant Nanocellulose in Bio-degradation and Mechanical Properties of Nitrile Rubber Composites," *Fibers and Polymers*, vol. 20, no. 1, pp. 165–176, Jan. 2019, doi: 10.1007/s12221-019-8575-y.
- [113] Lapshuda V, Koval V, Barbash V, Dusheiko M, Yashchenko O, and Malyuta S., "Flexible Humidity Sensors Based on Nanocellulose," 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2022), 2022.

- [114] V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yaschenko, and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Composites for Flexible and Biodegradable Humidity Sensors for Breath Monitoring," *IEEE Sens Lett*, vol. 7, no. 10, pp. 1–4, Oct. 2023, doi: 10.1109/LSENS.2023.3311669.
- [115]F. J. Romero *et al.*, "Design, fabrication and characterization of capacitive humidity sensors based on emerging flexible technologies," *Sens Actuators B Chem*, vol. 287, pp. 459–467, May 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.02.043.
- [116] J. Wu, Y. Chen, W. Shen, Y. Wu, and J.-P. Corriou, "Highly sensitive, flexible and transparent TiO2/nanocellulose humidity sensor for respiration and skin monitoring," *Ceram Int*, vol. 49, no. 2, pp. 2204–2214, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.187.
- [117] P. Zhu *et al.*, "Electrostatic self-assembly enabled flexible paper-based humidity sensor with high sensitivity and superior durability," *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, p. 127105, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127105.
- [118] A. Kumar, P. Kumari, M. S. Kumar, G. Gupta, D. D. Shivagan, and K. Bapna, "SnO2 nanostructured thin film as humidity sensor and its application in breath monitoring," *Ceram Int*, May 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.020.
- [119] Лапшуда В.А. *et al.*, "Гнучкі сенсори вологості на основі плівок наноцелюлози для біомедичного застосування," *Перспективні технології та прилади*, по. 22, pp. 81–90, Sep. 2023, doi: 10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-22-12.
- [120] V. A. Lapshuda, Ya. O. Linevych, M. G. Dusheiko, V. M. Koval, and V. A. Barbash, "Resistive humidity sensors based on nanocellulose films for biodegradable electronics," *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, no. 4–6, pp. 3–9, 2022, doi: 10.15222/TKEA2022.4-6.03.

ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] <u>В. А. Лапшуда</u>, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, і В. А. Барбаш, «Ємнісні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки», *Мікросист., Електрон. та Акуст.*, Т. 27, №. 1, с. 255990–1, Квіт. 2022. <u>http://dx.doi.oOF/10.20535/2523-4455.mea.255990</u>. (Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні твердотільних ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу товщини вологочутливого шару наноцелюлози та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів, встановлено оптимальну товщину чутливого шару і робочу частоту та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[2] <u>В. Лапшуда</u>, В.Коваль, М. Душейко, і В.Барбаш, «Гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози для носимої електроніки», *Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування*, вип. 64(2), с. 42–50, Груд 2022. <u>http://dx.doi.oOF/10.20535/1970.64(2).2022.269986</u>. (Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких резистивних та ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози (на підкладці ПІ), проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу вихідного матеріалу, технології екстракції та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів, встановлено оптимальну сировину та технологію екстракції НЦ для виготовлення чутливого шару, визначено робочу частоту та проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами. [3] <u>Lapshuda, V.</u>, Koval, V., Dusheiko, M. et al. Capacitive and Resistive Humidity Sensors Based on Flexible Nanocellulose Film for Wearable Electronics. Radioelectron.Commun.Syst. 65, 597–608, 2022.

https://doi.org/10.3103/S0735272722120019 (Стаття у закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 3 квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких резистивних та ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози, де НЦ використовується як чутливий шар, так і підкладка, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу конструкції сенсорів та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів. Проведено моделювання процесу адсорбції. Встановлено оптимальну конструкцію електродів сенсорів. Визначено ізотерму, яка найближче описує процес адсорбції. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[4] <u>V. Lapshuda</u>, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yaschenko and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Composites for Flexible and Biodegradable Humidity Sensors for Breath Monitoring," *IEEE Sensors Letters*, vol. 7, iss. 10, pp 1-4. Oct. 2023 <u>https://doi.oOF/10.1109/LSENS.2023.3311669</u> (Стаття у закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection ma Scopus ma віднесеному до 2 квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких ємнісних сенсорів вологості на основі композиту НЦ/ПВС, де даний матеріал використовується як чутливий шар, так і підкладка, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу складу композиту та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів. Встановлено оптимальний склад композиту. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами. [5] <u>Лапшуда В.А.</u>, Коваль В.М., Душейко М.Г., Барбаш В.А., Ященко О.В., Панченко С.А., Якименко О.С. "Гнучкі сенсори вологості на основі плівок наноцелюлози для біомедичного застосування" *Перспективні технології та прилади*. №.22. pp. 81-90, Лип. 2023 <u>https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-22-</u>

<u>12</u>. (Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ, де НЦ використовується як чутливий шар, так і підкладка, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено дослідження можливості використання отриманих сенсорів для моніторингу дихання людини. Встановлено оптимальне розташування сенсорів. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[6] Лапшуда В.А., Коваль В.М. "Моделювання впливу конструктивних параметрів на характеристики сенсорів вологості на основі наноцелюлози" Перспективні технології 48-56, 2023 та прилади. <u>№</u>.23. Груд. pp. https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-23-07 (Стаття V періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем були виконані операції побудови 3D моделей для структур, характеристики яких моделювалися. Побудовані математичні моделі досліджуваних структур та проведені розрахунки їх параметрів. Встановлено оптимальні розміри електродних систем, а також товщин чутливого шару. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавтором.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] Viktoriia Koval, Valerii Barbash, Mykhailo Dusheyko, <u>Vladyslav Lapshuda</u>,
 Olga Yashchenko, Yurii Yakimenko. "Application of Nanocellulose in Humidity Sensors for Biodegradable Electronics" // *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & PropeOTies" (NAP-2020)*. Conference Proceedings, 9-13 November, 2020.
 Sumy, Ukraine. – p. 1 – 5. <u>https://doi.oOF/10.1109/nap51477.2020.9309598</u>
Особистий внесок здобувача: Здобувачем проведено вимірювання характеристик сенсорів та обговорено основні результати вимірів із співавторами.

[2] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, <u>V. Lapshuda</u>, O. Yashchenko and A. Naidonov, "Nickel-based Piezoresistive Sensors Obtained on Flexible Nanocellulose Substrate," *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & PropeOTies (NAP)*, 2021, pp. 1.5, <u>https://doi.oOF/10.1109/NAP51885.2021.9568610</u>.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем проведено вимірювання характеристик сенсорів.

[3] <u>В. Лапшуда</u>, Я. Ліневич, О. Ященко, А. Гондовська "Резистивні сенсори вологи на основі наноцелюлози" // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2021, 18-20 травня, Львів, Україна, ст.52.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні твердотільних ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу товщини вологочутливого шару наноцелюлози та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів, встановлено оптимальну товщину чутливого шару і робочу частоту та проведено обговорення результатів із співавторами. Підготовлені тези та доповідь на конференцію. Здійснено виступ на конференції.

[4] <u>V. Lapshuda</u>, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and S. Malyuta, "Flexible Humidity Sensors Based on Nanocellulose," 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 2022, pp. 208-212, <u>https://doi.oOF/10.1109/ELNANO54667.2022.9927092</u>

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких ємнісних та резистивних сенсорів вологості на основі наноцелюлози, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу конструктивних параметрів та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів, встановлені розміри електродів і робочу частоту та проведено обговорення результатів із співавторами. Підготовлено презентацію на конференцію та здійснено виступ на конференції.

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[1] <u>Лапшуда В.А.</u>, Коваль В.М. "Гнучка та біорозкладна сенсорика: матеріали, технологія виготовлення та прилади на її основі" *Наукові вісті КПІ*, Т.2, с. 16-28, 2021, <u>https://doi.oOF/10.20535/kpisn.2021.2.229964</u>. (Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою проведено літературний огляд з новими розробками та дослідженнями у сфері гнучкої електроніки, підготовано текст оглядової статті та проведено обговорення із співавторами.

[2] <u>В. А. Лапшуда</u>, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, і В. А. Барбаш, "Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки" *ТКЕА*, №. 4-6, С. 3-9. 2022.

<u>https://doi.oOF/10.15222/TKEA2022.4-6.03</u>. (Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні твердотільних резистивних сенсорів вологості на основі наноцелюлози, проведено вимірювання статичних та динамічних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу товщини вологочутливого шару наноцелюлози та частоти тестового сигналу на робочі характеристики приладів, встановлено оптимальну товщину чутливого шару і робочу частоту та проведено обговорення результатів та написання статті із співавторами.

[3] Заявка на патент на винахід № а202302776 від 07.06.2023, "Гнучкий сенсор відносної вологості", <u>В.А. Лапшуда</u>, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, В.А. Барбаш, О.В. Ященко, 9 с.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем запропонована нова конструкція гнучкого сенсора відносної вологості повітря, проведено обговорення тексту патенту із співавторами та здійснено написання опису винаходу.

ДОДАТОК Б Таблиці параметрів досліджених сенсорів

Таблиця Б.1 – Параметри твердотільних ємнісних сенсорів, виготовлених на основі НЦ, отриманої із різної недеревної сировини [104]

Вид вихідного	Maca	ΔС, нΦ	S, (%RH) ⁻¹
матеріалу (умовне	вологочутливого		
позначення)	шару, мг		
	Кислотн	ий гідроліз	
Пшениця (ПГ)	0.2	1.72	0.052
Пшениця (ПГ)	0.6	9.14	0.078
Міскантус (МГ)	1.3	4.63	0.062
Кенаф (КеГ)	0.3	0.61	0.036
	Окиснення у р	озчині ТЕМПО	
Пшениця (ПТ)	1.1	21.0	0.083
Очерет (ОТ)	0.6	78.3	0.142
	Референт	ний зразок	
Порожні електроди	0	0,0026	0,003

Таблиця Б.2 – Виміряні параметри твердотільних ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з очерету методом окиснення у розчині ТЕМПО (ОТ)

Maca	ftest,	S,	ΔC,	H,	δshort,	δlong,	δ _{cycl} ,	tres,	trec,
плівк	Гц	(%RH)	нΦ	%	%	%)Д	%	c	c
и НЦ,									
МГ									
ОТ0.3	100Гц	0,204	6430	13,12	15,24		7,01		
	1000Гц	0,163	231	18,55	14,14		10,57	20	22
ОТ0.6	100Гц	0,138	310	59,33	2,84	0,25	28,10		
	1000Гц	0,097	26,6	54,42	3,04		9,90	32	75
<i>OT1.2</i>	100Гц	0,114	1980	75,73	59,81	0,25	27,08		
	1000Гц	0,1	216	70,86	58,00		22,91	520	400
<i>OT1.8</i>	100Гц	0,088	3530	23,48	49,54	0,25	53,67		
	1000Гц	0,113	181	76,48	51,32		25,61	560	375
<i>OT2.4</i>	100Гц	0,097	1270	6,70	56,79	0,25	22,07		
	1000Гц	0,093	185	80,17	58,61		25,63	580	430
0ТЗ.0	100Гц	0,082	2660	17,99	59,55	0,25	23,25		
	1000Гц	0,086	232	36,44	61,24		18,10	580	230

Маса плівк	f _{test} , Гц	S, (%RH) ⁻¹	ΔС, нФ	Н, %	δ _{short} , %	δlong, %/Д	δ _{cycl} , %	t _{RES} , c	t _{REC} , c
и НЦ,									
ПТ0,3	100Гц	0,168	523	17,82	49,46	0.07	5.66		
,	1000Гц	0,135	31,4	33,76	52,46		4,85	7	6
ПТ0,6	100Гц	0,165	8700	1,71	30,30	0,21	4,12		
	1000Гц	0,144	8450	1,14	34,22		5,48	27	37
ПТ1,2	100Гц	0,138	332	17,94	29,34		8,93		
	1000Гц	0,115	26,5	20,97	23,03		7,06	65	33
ПТ1,8	100Гц	0,139	334	42,95	24,16		5,12		
	1000Гц	0,108	29,2	29,29	19,73		6,70	95	190
ПТ2,4	100Гц	0,105	13,7	8,82	34,99	0,29	5,93		
	1000Гц	0,075	2,36	5,14	29,01		3,10	650	11
ПТ3,3	100Гц	0,117	1860	39,86	28,78		5,12		
	1000Гц	0,092	10,6	20,54	35,74		6,70		

Таблиця Б.3 – Виміряні параметри твердотільних ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з пшениці методом окиснення у розчині ТЕМПО (ПТ)

Таблиця Б.4 – Виміряні параметри твердотільних ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з очерету методом кислотного гідролізу (ОГ)

Maca	f _{test} ,	S,	ΔC,	H,	δ _{short} ,	δlong,	δ _{cycl} ,	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівк	Гц	(%RH) ⁻¹	нΦ	%	%	%	%	c	c
и НЦ,									
МΓ									
0Г0,2	100Гц	0,19	35600	6,11	3,50	1,24	6,31		
	1000Гц	0,192	4050	1,29	9,13		8,92	9	6
0Г0,6	100Гц	0,149	186	28,01	9,65	0,22	14,09		
	1000Гц	0,124	19,4	34,36	12,11		1,36	17	17
0Г1,2	100Гц	0,123	352	17,14	6,59	1,07	32,49		
	1000Гц	0,119	295	3,09	5,06		12,31	85	110
0Г1,8	100Гц	0,131	494	39,02	5,00	1,19	40,10		
	1000Гц	0,119	55,6	33,99	7,67		14,23	540	210
0Г2,4	100Гц	0,131	384	36,83	4,94	0,38	27,36		
	1000Гц	0,128	32,5	26,23	6,85		10,03	630	240

Maca	ftest,	S,	ΔC,	H,	δshort,	δlong,	δcycl,	tres,	trec,
НЦ, мг	Гц	(%RH) ⁻¹	нΦ	%	%	%	%	c	c
ПГ0,3	100Гц	0,134	492	12,94	17,00	1,3	8,44		
	1000Гц	0,116	167	5,72	17,78		14,33	27	12
ПГ0,6	100Гц	0,145	456	21,14	8,82		24,79		
	1000Гц	0,135	227	2,16	7,20		89,39	37	22
ПГ1,2	100Гц	0,143	561	29,48	9,28		6,96		
	1000Гц	0,127	526	4,33	3,46		5,13	580	190
ПГ3,3	100Гц	0,115	84,8	35,15	10,03	1,17	50,60		
	1000Гц	0,099	8,45	24,69	7,43		4,58	480	180

Таблиця Б.5 – Виміряні параметри твердотільних ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з пшениці методом методом кислотного гідролізу (ПГ)

Таблиця Б.6 – Параметри твердотільних резистивних сенсорів, виготовлених на основі НЦ, отриманої із різної недеревної сировини [104], [120]

Вихідна сировина для синтезу НЦ	Маса вологочутливого	Відгук сенсора R _H /R _L	Чутливість сенсора, (%RH) ⁻
	шару, мг		-
	Кислотний гіс	Эроліз	
Пшениця (ПГ)	0.2	$1.6^{*}10^{4}$	0.136
Пшениця (ПГ)	0.6	$2.1*10^4$	0.143
Міскантус (МГ)	1.3	9.7*10 ³	0.125
Кенаф (КеГ)	0.3	1.3*10	0.034
	Окиснення у розчи	ні ТЕМПО	
Пшениця (ПТ)	1.1	8.6*10 ³	0.108
Очерет (ОТ)	0.6	$1.2*10^4$	0.138

Таблиця Б.7 – Параметри твердотільних резистивних сенсорів вологості на

основі НЦ, екстрагованої з очерету методом окиснення у розчині ТЕМПО (ОТ)

Maca	f _{test} , Гц	S,	$R_{\rm H}/R_{\rm L}$,	H, %	δ _{short} ,	δ _{long} ,	δ _{cycl} , %	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівки		(%RH)-1			%	%/д		c	c
НЦ, мг									
0.3	100Гц	-0,186	178000	0,30	7,81		15,31		
	1000Гц	-0,184	156000	0,37	7,80		19,26	6	230
0.6	100Гц	-0,109	995	4,79	2,36	5,9	23,08		
	1000Гц	-0,112	1060	5,52	1,38		24,01	17	440
1.2	100Гц	-0,111	742	24,12	32,90	1,10	23,26		
	1000Гц	-0,111	794	24,21	33,69		22,47	310	710
1.8	100Гц	-0,081	240	29,47	35,74	2,11	21,76		
	1000Гц	-0,079	247	28,97	39,87		23,58	345	537
2.4	100Гц	-0,086	380	49,68	44,08	5,13	20,73		
	1000Гц	-0,087	480	49,71	47,17		22,22	430	510
3.0	100Гц	-0,053	342	52,12	46,92	2,64	18,62		
	1000Гц	-0,063	55,6	52,46	50,06		17,63	400	475

	12	1					. 1		,
Maca	ftest, Гц	S,	$R_{\rm H}/R_{\rm L}$,	Н, %	δshort,	δlong,	δ _{cycl} , %	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівки		(%RH) ⁻¹			%	%,д		c	c
НЦ, мг									
0,3	100Гц	-0,2	1640000	0,03	30,92	0,56	6,37		
	1000Гц	-0,204	1400000	0,04	34,00		4,85	1	2
0,6	100Гц	-0,157	43400	0,79	18,36	0,75	8,68		
	1000Гц	-0,156	32800	1,23	16,63		6,89	32	465
1,2	100Гц	-0,13	6230	0,50	22,75		6,10		
	1000Гц	-0,126	6580	0,76	15,27		5,75	20	575
1,8	100Гц	-0,118	1930	0,52	21,35		6,10		
	1000Гц	-0,121	2040	2,41	19,51		4,12	92	540
2,4	100Гц	-0,157	92400	23,20	23,55	0,56	8,70		
	1000Гц	-0,162	125000	20,82	25,51		4,80	13	60
3,3	100Гц	0,092	93,2	10,77	24,95		9,60		
	1000Гц	-0,095	107	12,35	26,75		5,80		

Таблиця Б.8 – Параметри твердотільних резистивних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з пшениці методом окиснення у розчині ТЕМПО (ПТ)

Таблиця Б.9 – Параметри твердотільних резистивних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з очерету методом кислотного гідролізу (ОГ)

Maca	f _{test} , Гц	S,	$R_{\rm H}/R_{\rm L}$,	Н, %	δ _{short} ,	δ _{long} ,	δ _{cycl} , %	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівки		(%RH) ⁻¹			%	%		c	c
НЦ, мг									
0Г0,2	100Гц	-0,135	17500	4,13	1,90		39,00		
	1000Гц	-0,128	5580	5,57	1,89		23,90	11	550
0Г0,6	100Гц	-0,139	9640	3,25	1,77	1,16	22,54		
	1000Гц	-0,137	9890	3,62	3,12		18,82	4	530
0Г1,2	100Гц	-0,113	1000	6,88	4,75	9,06	33,43		
	1000Гц	-0,112	1100	7,96	4,39		33,40	21	690
0Г1,8	100Гц	-0,105	520	7,93	2,21	0,77	31,02		
	1000Гц	-0,107	592	31,44	3,98		33,77	340	520
0Γ2,4	100Гц	-0,106	479	26,71	6,60	2,31	25,90		
		-0,109	560	28,82	4,12		26,28	309	550

Маса плівки НЦ, мг	f _{test} , Гц	S, (%RH) ⁻¹	R _H /R _L ,	Н, %	δ _{short} , %	δ _{long} , %	δ _{cycl} , %	t _{RES} , c	t _{REC} , c
ПГ0,3	100Гц	-0,137	46900	2,35	13,11	35,96	16,40		
	1000Гц	-0,138	33700	4,05	12,67		7,79	1	555
ПГ0,6	100Гц	-0,128	12900	4,86	5,93		18,40		
	1000Гц	-0,132	12800	5,70	3,51		20,22	4	624
ПГ1,2	100Гц	-0,107	1010	11,38	14,77		3,70		
	1000Гц	-0,112	1350	12,63	22,57		1,68	7	675
ПГ3,3	100Гц	-0,098	699	18,77	10,45	14,17	42,47		
	1000Гц	-0,102	882	18,94	8,00		44,08	103	580

Таблиця Б.10 – Параметри твердотільних резистивних сенсорів вологості на основі НЦ, екстрагованої з пшениці методом кислотного гідролізу (ПГ)

Таблиця Б.11 – Параметри гнучких ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ

(drop-casting approach)

Матеріал	f _{test} , Гц	S,	ΔC,	Н, %	δ _{short} ,	δ _{long} ,	δ _{cycl} ,	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівки		(%RH) ⁻¹	нΦ		%	%/д	%	c	c
ПГ	100	0,024	19,5	15,73	2,00	0,69	2,78		
	1000	0,015	7,83	24,03	9,65	0,77	5,45	17	12
ΟΤ	100	0,066	2070	13,65	46,41	0,05	10,0		
	1000	0,054	326	11,78	15,76	0,06	9,68	560	270

Таблиця Б.12 – Параметри гнучких резистивних сенсорів вологості на основі

наноцелюлози (конфігурація електродів – ЗШГ та ||)

Матеріал	f _{test} , Гц	S,	$R_{\rm H}/R_{\rm L}$,	Н, %	δ _{short} ,	δ _{long} ,	δ _{cycl} , %	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівки		(%RH) ⁻¹			%	%		c	c
ОТ	100Гц	0,073	3260	4,63	77,0		8,7		
	1000Гц	0,072	3090	4,41	69,9		7,2	110	550
ПТ	100Гц	0,164	$2,3.10^{6}$	1,52	61,9	0,18	41,7		
	1000Гц	0,136	30500	7,87	51,4	0,4	31,0	560	600
ΟΓ	100Гц	0,142	6060	98,99	1,30	0,047	1,99		
	1000Гц	0,144	77900	99,02	1,62	0,046	1,37	6	10
OT	100Гц	0,122	36900	6,97	40,85	0,39	41,11		
	1000Гц	0,099	8480	7,52	65,51	0,59	30,69	290	750

Таблиця Б.13 – Параметри гнучких ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ ("self-standing" approach)

Матеріал плівки	ftest, Гц	S, (%RH) ⁻¹	ΔC, πΦ	Н, %	δ _{short} , %	δ _{long} , %	δ _{cycl} , %	t _{RES} , c	t _{REC} , c
Π1	100	0.052	928	9 7 9	7 43		36 70		-
	1000	0.042	106	12.14	6.56		33.53	3600	300
	10000	0.026	10.2	25.15	3.87		16.98	2000	
П2	100	0.037	976	61.74	9.13		22.68		
	1000	0.035	153	67,74	8,37		24,74	7200	500
	10000	0,029	16,3	57,66	5,15		37,84		
ΜΓ1	100	0,05	2070	75,4	8,1	0,16	18,9		
	1000	0,026	117	62,6	4,5	0,02	22,8	420	330
МГ2	100	0,056	2300	67,4	7,6	0,12	29,3		
	1000	0,033	146	61,9	5,4	0,016	15,6	500	360
МГ4	100	0,094	6490	38,7	21,2	0,06	25,5		
	1000	0,062	362	28,4	5,0	0,01	15,0	200	360
	100	0,087	5817	7,80	15,85		14,09		
КГ1	1000	0,016	676	3,18	13,88		12,71	1060	16
	10000	0,009	27,2	3,15	16,76		6,62		
VT7	100	0,086	3641	21,42	12,29		9,68		
KI 2	1000	0,016	457	16,58	16,04		12,47	742	16
	10000	0,009	21,8	13,14	16,00		10,96		
VT3	100	0,078	2458	11,12	12,17		9,72		
ЛЈ	1000	0,056	254	9,70	8,35		15,50	927	10
	10000	0,009	9,31	16,15	6,74		16,66		
КГЛ	100	0,059	2134	19,14	5,04		12,87		
M 7	1000	0,016	219	16,61	15,11		9,32	372	42
	10000	0,009	9,4	27,92	14,58		7,58		
КГ5	100	0,049	440	18,57	17,20		14,02		
	1000	0,016	106	12,47	17,69		15,07	1500	230
	10000	0,009	8,3	18,20	15,39		10,90		
КГ6	100	0,059	1077	15,46	22,75		9,98		
	1000	0,044	172	11,20	23,58		12,59	948	56
	10000	0,02	10	13,36	14,26		17,03		
0.771	100	0,046	243,9	59,54	10,35		12,01	1 0	10.5
OTI	1000	0,016	44,1	55,27	12,12		11,55	1570	185
	10000	0,009	6,8	92,59	13,78		10,29		
<i>OT2</i>	100	0,052	3/8,1	48,79	4,61		16,50	1270	420
	1000	0,032	/2,6	29,00	5,07		16,85	13/0	430
	10000	0,002	6,9	56,17	4,95		15,89		
ΠΓ1	200	0,019	15,8	40,78	10,35		12,01	0.2.5	70
	1000	0,016	3,5	60,28	12,12		11,55	825	/0
	10000	0,009	1,9	/0,60	15,/8		10,29		
ПГ2	200	0,019	50,6	8,9/	4,01		16,50	710	(0)
	1000	0,012	3,1 1,0	26,79	3,0/		10,85	/10	60
	10000	0,0006	1,8	40,97	15,89		4,93%		

("self-standing"	approach)
------------------	-----------

Матеріал	ftest, Гц	S,	$R_{\rm H}/R_{\rm L}$,	Н, %	δ _{short} ,	δlong,	δ _{cycl} , %	t _{RES} ,	t _{REC} ,
плівки	-	(%RH) ⁻¹			%	%		c	c
Π1	100	-0,129	155424	17,34	91,85		55,48		
	1000	-0,119	142222	9,07	33,53		40,55	72	1355
	10000	-0,108	122187	4,08	76,62		32,44		
П2	100	-0,145	491530	5,65	86,60		75,59		
	1000	-0,129	103879	12,33	28,22		40,00	37	1207
	10000	-0,117	61666	7,97	42,51		33,81		
П3	100	-0,135	114907	29,79	115,5		68,32		
	1000	-0,112	31175	56,98	15,8		35,61	85	1645
	10000	-0,109	63132	10,34	33,21		30,35		
П4	100	-0,14	1140989	2,56	244		63,15		
	1000	-0,131	126000	12,54	18,66		34,76	120	2000
	10000	-0,117	43943,2	11,74	20,34		29,12		
ΜΓ1	100	0,027	54,9	37,7	35,4	7,06	50		
	1000	0,023	51,3	38,2	52,6	7,72	44	250	500
МГ2	100	0,068	1023	21,7	37,5	13,7	36,6		
	1000	0,067	1118,9	19,4	33,6	12,9	34,4	250	500
	100	-0,114	11523	62,56	71,94		38,34		
OT1	1000	-0,11	11717	8,47	31,02		30,56	90	1105
	10000	-0,11	16262	1,95	80,53		39,14		
072	100	-0,113	12679	5,98	65,60		34,47		
012	1000	-0,095	2105	13,02	28,57		28,20	320	1090
	10000	-0,073	695	8,40	52,57		43,97		
073	100	-0,146	2203	31,71	37,58		34,38		
015	1000	-0,102	287526	0,97	30,92		30,86	145	1040
	10000	-0,107	5343	40,72	40,99		27,92		
	100	-0,032	17,7	82,89	71,94		38,34		
ΠΓ1	1000	-0,042	55,1	15,71	31,02		30,56	85	1005
	10000	-0,038	32,2	19,99	80,53		39,14		
	100	-0,052	317,2	80,42	65,60		34,47		
ΠΓ2	1000	-0,05	212,8	74,37	28,57		28,20	340	1090
	10000	-0,05	174,5	70,71	52,57		43,97		
	100	-0,042	77,4	80,61	86,92		28,66		
ПГ3	1000	-0,039	62,3	76,76	28,29		32,88	230	1060
	10000	-0,039	56,2	73,01	57,11		36,61		
	100	-0,042	106	73,56	37,58		34,38		
ΠΓ4	1000	-0,041	87,6	61,06	30,92		30,86	180	1090
	10000	-0,042	85,5	68,33	40,99		27,92		

δcycl, % Матеріал ΔC, πΦ H, % ftest, Гц S, δshort, tres, trec, (%RH)⁻¹ плівки % c С 25,3 ПГ75/1 100 0.016 6,75 32,7 28,1 1000 0,009 2,26 66,8 13,3 36,3 10000 0.005 70,5 17,4 36,1 1,86 ПГ75/2 100 30,9 13,2 0,019 22,5 33,9 1000 19,9 40,6 815 375 0,015 6,50 20,6 10000 0,011 31,3 2,02 21,8 42,3 47,3 100 0,005 1,67 19,6 34,2 ПГ75/3 1000 0,009 1,50 40,4 34,6 52,9 1035 265 10000 0,0009 1,46 38,9 34 50,9 100 0.025 30.2 33,1 5,8 22,2 ПГ50/1 1000 0.014 4,2 37,2 9.1 32,9 1290 90 10000 0,009 1,5 63,9 11,1 31,7 100 0,023 25,4 29,4 13,2 19,8 4,8 1000 0,015 36,1 19,4 35,6 1445 135 ПГ50/2 10000 0,009 2,2 32,2 18,9 35,0 100 0,017 17 20,112,2 32,6 0,001 ПГ50/3 1000 3,7 41,7 17,4 45,2 1290 195 10000 0,0002 2,1 42,9 17,3 45,5 100 25,9 0,014 9,8 21,7 7,6 1000 0.011 2,7 36,7 7,9 43,7 770 350 ПГ25/1 10000 0,009 1,03 32,0 10,3 46,5 100 38,3 39,1 6,1 8,1 0.03 1000 0.019 6,5 23,3 790 10 ПГ25/2 65,2 13.6 10000 0,008 1,5 73,2 11,4 100 0,014 11,6 18,9 8,1 14,8 1000 0.009 2,3 51,3 14,9 13,5 1310 480 ПГ25/3 10000 0,004 0,91 69,3 16,9 17,9 100 0,034 85,6 8,7 19,4 14 ПВС1 10 26,2 30 1000 0,016 13,9 735 130 23,8 25,9 10000 0,009 1,6 30,6 200 0,013 7,5 26,6 19,2 3,56 ПВС2 1000 0,009 2,1 44,6 29,7 17,8 1335 310 10000 1,2 37,9 29,8 17,8 0,004 200 10,1 0,027 61,9 4,83 22,6 ПВС3 1000 0.017 8,73 12,8 10,9 1420 350 34,1 10000 0.006 1,19 10,7 48,7 34,3

Таблиця Б.15 – Параметри гнучких ємнісних сенсорів вологості на основі композитів НЦ/ПВС ("self-standing" approach)

Матеріал	ftest, ГЦ	S,	$\Delta C,$	Н, %	Ö short,	deyel,	tres,	trec,	
ПЛІВКИ		(%RH)-1	пΦ		%	%	c	c	
ПГ75/1	100	-0,1	2439	37,1	33				
	1000	-0,09	5876	28,5	24,3	65	125	1130	
	10000	-0,084	1044	33,2	20,8	31,3			
ПГ75/2	100	-0,101	3194	17,2	41,1				
	1000	-0,093	12634	40,2	32,9	43,9	140	1230	
	10000	-0,083	8363	69,6	26	66,4			
	100	-0,097	3244	39,1	38,3	3,3			
ПГ75/3	1000	-0,087	7786	57,9	30	37,7	135	1095	
	10000	-0,072	9004	18,3	23,5	25,9			
	100	-0,1	25211	55,9	18,9				
ПГ50/1	1000	-0,088	8416	65,1	17,3	72,4	65	1350	
	10000	-0,076	620	53,4	17,5				
	100	-0,106	4789		52,6				
ПГ50/2	1000	-0,083	4470	71,4	63,3	83,8	150	1300	
	10000	-0,067	200	75,3	16,6				
	100	-0,089	1835		38,4	61,3			
ПГ50/3	1000	-0,085	10988	64,9	48,5	15,8	130	1420	
	10000	-0,075	598	49,9	6,6	61,2			
	100	-0,094	7449	62,4	64,6	34,8			
ПГ50/4	1000	-0,081	5223	93,6	52,6	40,6	110	1200	
	10000	-0,07	1086	97.1	39.7	35,2			
ПГ25/1	100	-0,083	1088		35,4	67,1			
	1000	-0.067	1809	92.9	32.7	31.4	250	2000	
	10000	-0,056	545	91.2	35,6	16,1			
ПГ25/2	100	-0,069	3718	39,4	16,2	18,1			
	1000	-0.057	457	91.4	12.9	15.9	130	730	
	10000	-0.042	192	94,4	19.2	16.7			
	100	-0.089	2937	50.5	16.1	65.6			
ПГ25/3	1000	-0,078	4138	93.6	15,9	34,3	110	520	
	10000	-0,061	325	66,4	13.2	13,1			
	100	-0,096	12085	41.8	,	,			
ПГ25/4	1000	-0,085	3065	6.1					
	10000	-0.086	2869	45.5					
	100	-0.1	10195	32.9					
IIBC1	1000	-0.093	6037	29.9	45.7	19.9	100	750	
	10000	-0.065	2699	12.2	36.8	22.6			
	200	-0.098	4248	10.5	2 0 9 0	;=			
ПВС2	1000	-0.083	3125	61.7	43.9	23.4	140	1200	
	10000	-0.065	605	57.9	61.5	27.2	110	1200	
	200	-0.111	77179	25.8					
ПВС3	1000	-0.08	4418	68.7	42.5	9.5	135	1550	
	10000	-0.063	863	45.8	65 7	47.4	155	1550	
	100	-0 101	34290	48.3	0.5,7	г <i>~</i> ,т			
ПВС4	1000	-0.082	4165	61.4		73	110	1930	
	10000	-0.061	500	57.7	<u> </u>	13.8	110	1750	
	10000	-0,001	577	51,1	1	10,0	1		

Таблиця Б.16 – Параметри гнучких резистивних сенсорів вологості на основі композитів НЦ/ПВС ("self-standing" approach)

Матеріал плівки	f _{test} , Гц	S, (%RH)-1	ΔC, πΦ	Н, %	ðshort,	δ _{cycl} , %	tres,	trec,
плики	100	213.8	0.0509	6.51	6.54	33.20	C .	C
КНЦ1	1000	35.5	0.0356	8,44	11.03	29.06	370	10
· · ·	10000	3,7	0,0133	20,45	6,60	24,30		
	100	44,9	0,0322	19,28	7,51	20,83		
КНЦ2	1000	6,7	0,0198	17,22	7,75	22,32	215	35
	10000	1,6	0,0088	47,63	8,56	21,68		
	100	22,7	0,0172	9,54	17,19	18,37		
КНЦ4	1000	6,3	0,0122	15,38	19,43	30,41	300	170
	10000	2,9	0,0093	34,44	17,87	28,33		
	100	121,3	0,047	16,08	17,54			
КНЦ5	1000	23,9	0,0386	26,85	10,13		110	25
	10000	7,1	0,0259	31,83	8,60			
	100	211,4	0,0477	57,53	62,11	24,06		
КНЦ6	1000	41,1	0,0343	63,03	36,86	14,23	490	110
-	10000	8,2	0,0221	66,99	17,56	15,45		
	100	76,2	0,0305	88,83	15,43	16,69		
КНЦ7	1000	56,9	0,0201	99,05	19,34	22,08	360	300
	10000	24,7	0,0134	94,34	13,00	22,12		

Таблиця Б.17 – Параметри ємнісних сенсорів вологості на основі

193