ISSN 0201-744X, ISSN 0321-2211


УДК 621.38

# ГНУЧКІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ НОСИМОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

*Лапшуда В. А., Коваль В. М., Душейко М. Г., Барбаш В. А.*
*Національний технічний університет України*
*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна*
*E-mail: vlad.lapshuda@gmail.com; v.m.koval@kpi.ua; mgd61@ukr.net; v.barbash@kpi.ua*

***Проблематика.*** *Контроль вологості необхідний у багатьох сферах сучасного людського життя, серед яких сільське господарство, харчова та автомобільна промисловість, виробництво електроніки, медицина та повсякденне життя. Новим трендом медичної сенсорики є використання гнучких носимих сенсорів, які можуть кріпитися на тіло або одяг людини, що прилягає до нього. Такі сенсори здатні повторювати форму тіла та деформуватися за потреби, не руйнуючись та не викликаючи дискомфорту пацієнта при їх використанні. Перспективним матеріалом для сенсорів вологості є наноцелюлоза (НЦ), яка вирізняється високою гідрофільністю, низькою вагою, достатньою механічною міцністю і гнучкістю та короткою тривалістю процесу біорозкладу.*

***Мета роботи.*** *Розробка і дослідження гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлози як вологочутливого шару залежно від природи вихідної сировини та методу виготовлення НЦ, а також конфігурації електродів приладу.*

***Результати досліджень.*** *Виготовлено 3 групи сенсорів вологості: ємнісні сенсори на електродах типу розгорнутий конденсатор; резистивні сенсорі, виготовлені на основі зустрічно-штирьової гратки та резистивні сенсори, виготовлені на основі плоско-паралельних електродів. В кожній конфігурації використано 4 різні гідрогелі наноцелюлози, які виготовлені з очеретяної на пшеничної органосольвентної целюлози методами кислотного гідролізу або окиснення реактивом 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1оксил (ТЕМПО). Досліджені статичні та динамічні характеристики сенсорів вологості, а також зроблені висновки щодо оптимального виду конфігурації електродів, вихідної сировини та методу синтезу наноцелюлози. Найкращу чутливість та найменший гістерезис демонструє сенсор, виготовлений на основі зустрічно-штирьової гратки та наноцелюлози, одержаної методом окиснення ТЕМПО - 0,164 $(\%RH)^{-1}$ та 1,5 %, відповідно. Однак найкращу швидкодію (час відгуку 6 с, час відновлення 10 с), короткочасову стабільність (відхилення під час вимірювання постійної вологості протягом 1 год – 1,4 %) та повторюваність результатів (відхилення під час циклювання між різними рівнями вологості – 1,6 %) демонструють сенсори вологості на основі НЦ, виготовленої методом кислотного гідролізу, причому для обох типів сенсорів (резистивного та ємнісного).*

***Висновки.*** *Встановлено, що статичні параметри (відгук, чутливість та реверсивність) сенсорів вологості залежать переважно від типу конфігурації електродів та вихідного матеріалу для одержання наноцелюлози, а динамічні параметри (повторюваність під час циклювання, короткотривала стабільність, час відгуку та час відновлення) – від методу одержання НЦ. Показано, що резистивні сенсори демонструють значно кращі показники чутливості та гістерезису порівняно із ємнісними приладами. Одержані гнучкі сенсори вологості можуть бути використані в носимій медичній електроніці.*

***Ключові слова:*** *наноцелюлоза; поліімід; гнучкі сенсори вологості; носима електроніка.*

**Вступ**

Контроль вологості необхідний у багатьох сферах сучасного людського життя, серед яких сільське господарство, харчова та автомобільна промисловість, виробництво електроніки, медицина та повсякденне життя. Так, у сільському господарстві для нормального росту рослин бажано мати рівень вологості в межах 50-100 % залежно від виду сільськогосподарської культури. У повсякденному житті рекомендовано підтримувати рівень вологості у житлі на рівні 50-60 %. Для зберігання електроніки рівень вологості має бути меншим за 1 % для запобігання корозії металевих частин електронних компонентів. У медицині сенсори вологості можуть використовуватися і для контролю атмосфери у приміщеннях із хворими, і в натільному використанні – сенсори поту, сенсори дихання тощо. Для багатьох застосувань підходять твердотільні сенсори різних конструкцій, однак у носимій електроніці такі сенсори можуть зазнавати руйнування або викликати дискомфорт у пацієнтів. Для таких застосувань розробляють гнучкі прилади, які можуть кріпитися на тіло або одяг людини, що прилягає до тіла. Такі сенсори здатні повторювати форму тіла та деформуватися за потреби, не руйнуючись та не викликаючи дискомфорту пацієнта при їх використанні [1].

Останнім часом зусилля дослідників зосереджені на розробці різних видів гнучких підкладок та вологочутливих матеріалів, які наносяться на їх поверхню, з метою одержання чутливих і стабільних сенсорів вологості задовільної гнучкості. Для

цього як підкладки використовуються модифікований папір [2], [3], поліетилентерафталат (PET) [4]–[6], поліімід [7], нанокристалічна целюлоза (CNC) [8], поліетилен нафталат (PEN) [9]. Найбільшою фізичною довговічністю характеризуються синтетичні полімери. Як вологочутливий шар використовують різноманітні гідрофільні матеріали або нанокомпозити на їх основі: модифікована за допомогою EPTAC целюлоза [2], композит на основі Li-$C_3N_4$ [10], композит на основі $TiO_2$ та CNC [8], композит на основі нанофібрильованої целюлози (CNF) та графенових нанопластинок (GNP) [9], а також інші полімерні композити [10-13]. Перспективним матеріалом для сенсорів вологості є наноцелюлоза (НЦ), яка вирізняється високою гідрофільністю, низькою вагою, достатньою механічною міцністю і гнучкістю [14-18] та короткою тривалістю процесу біорозкладу. Такі унікальні властивості НЦ надають змогу в подальшому виготовляти на її основі гнучкі прилади, які здатні самочинно розкладатись у природі. Наноцелюлоза структурно являє собою сукупність нанорозмірних волокон (CNF) або нанокристалів (CNC) і виготовляється із деревини або із недеревної рослинної сировини (стебел пшениці, очерету, міскантусу, волокон конопель тощо) механічними, хімічними та біотехнологічними методами [19]. Зокрема, серед хімічних методів частіше використовують процеси кислотного гідролізу целюлози [20, 21] або окиснення целюлози реактивом 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1оксил (ТЕМПО) [20, 21]. Однак на сьогодні в літературі практично відсутня інформація щодо впливу природи вихідної сировини і методу синтезу НЦ на робочі характеристики таких приладів. Крім того, принцип дії сенсорів вологості обумовлюється конфігурацією електродів. Для сенсорів резистивного типу зазвичай використовують зустрічно-штирьові гратки з великою відстанню між електродами або ж два паралельних електроди з досить великою відстанню між ними, в той час, як для ємнісних сенсорів використовують обгортки розгорнутого конденсатора або зустрічно-штирьову гратку, але з малою відстанню між електродами.

Тому метою даної роботи є розробка і дослідження гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлози як вологочутливого шару залежно від природи вихідної сировини та методу виготовлення НЦ, а також конфігурації електродів приладу.

**Опис структури та технології виготовлення гнучких сенсорів вологості**

Конструктивно розроблені сенсори вологості на основі НЦ являють собою гнучку підкладку поліміду (PI), на поверхню якої осаджені електроди в трьох різних конфігураціях (розгорнутий конденсатор, зустрічно-штирьова гратка (ЗШГ) та два паралельних електроди (рис. 1)), на які наноситься вологочутливий шар НЦ, отриманий методами кислотного гідролізу або окиснення ТЕМПО із очеретяної та пшеничної органосольвентної целюлози. Технологічний процес виготовлення сенсорів вологості складається із наступних етапів: осадження системи вимірювальних електродів на поверхню гнучкої підкладки, приєднання виводів до контактних майданчиків електродів, нанесення гідрогелю наноцелюлози в околі системи вимірювальних електродів та сушіння наноцелюлозного поверхневого шару.

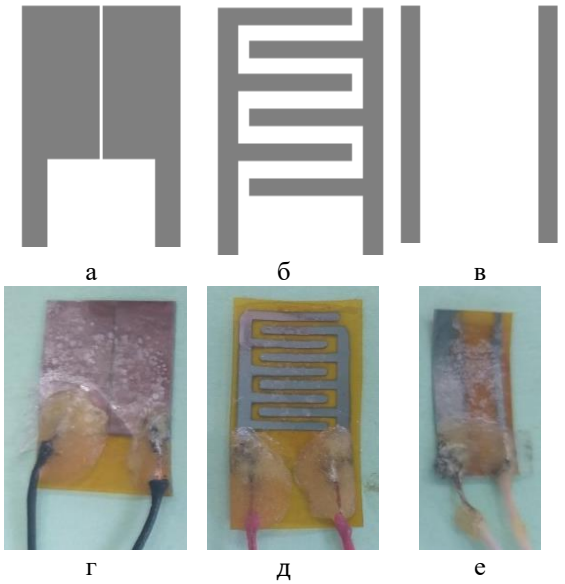


Рис. 1. Схематичне зображення конфігурацій електродних систем та фотографії готових сенсорів на їх основі: а, г – розгорнутий конденсатор, б, д – зустрічно-штирьова гратка, в, е – два паралельні електроди

Електродна система виготовлялась методом ВЧ магнетронного розпилення і являла собою двошарову плівку хрому (як підшару) та нікелю (як базового матеріалу електродів). Осадження проводилося за наступних умов: тиск у камері $5*10^{-3}$ мм.рт.ст., робоча напруга 600 В, робочий струм 1 А, товщина отриманої двошарової плівки 0,25 мкм. Нанесення металевих плівок здійснювалось крізь технологічні маски із обраною конфігурацією електродів. Електродні системи мають наступні геометричні розміри. Для розгорнутого конденсатора відстань між електродами становить 0,1 мм, ширина та довжина електрода – 8 та 5 мм відповідно. Зустрічно-штирьові гратки мають розмір шини 0,7 та 0,6 мм з аналогічними відстанями між ними. Довжина та ширина двох паралельних електродів становить 10 та 1 мм відповідно, а відстань між ними – 4 мм. Маски виготовлялись методом сухої фотолітографії та двостороннього травлення. Завершувався процес виготовлення електричної частини сенсора припаюванням електричних дротів до контактних майданчиків електродної системи.

Для дослідження гідрофільних властивостей різних видів наноцелюлози використовували чотири види гідрогелю, одержаних із органосоль-

вентної пшеничної целюлози методом кислотного гідролізу (НЦ-ПГ) та окиснення ТЕМПО (НЦ-ПТ), а також із очеретяної целюлози – методом кислотного гідролізу (НЦ-ОГ) та окиснення ТЕМПО (НЦ-ОТ). Після крапання відповідного виду гідрогелю целюлози на електродну систему і проведення процесу сушіння в термошафі за температури 50°С протягом 1 год утворюється наноцелюлозна плівка сенсорів вологості. На рис. 1 наведено зображення виготовлених сенсорів вологості з трьома різними конфігураціями електродних систем: ємнісні сенсори з конфігурацією електродів у вигляді розгорнутого конденсатора (рис. 1, г), резистивні сенсори з конфігурацією електродів у вигляді зустрічно-штирьової гратки (рис.1, *д*) та паралельних електродів (рис. 1, е).

**Опис методики проведення вимірювання гнучких сенсорів вологості**

Для вимірювання характеристик сенсорів вологості використовувалися гігростати на основі насичених розчинів солей. Принцип роботи таких гігростатів полягає у тому, що згідно з законом Рауля, насичений розчин солі у дистильованій воді генеруватиме стабільну відносну вологість у приповерхневому шарі повітря. Для даного дослідження використовували солі, які генерували наступні значення відносної вологості: LiCl – 12 %, $MgCl_2$ – 33 %, NaBr – 60 %, NaCl – 75 %, KCl – 85 %, $H_2O$ – 98 %. Для вимірювання параметрів сенсорів був використаний RLC-метр Р-5030, вимірювання відбувалося на частотах 100 Гц та 1 кГц. Для контролю вологості в гігростатах використовувався термо-гігрометр EZODO HT-390. Для визначення відносної вологості та температури в реальному часі під час вимірів використовувався термо-гігрометричний сенсор SHT-31.

Дослідження сенсорів проводилося шляхом вимірювання статичних (відгук, чутливість, гістерезис) та динамічних параметрів (час відгуку та час відновлення, довго- та короткотривала стабільність, повторюваність результатів вимірювання). 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.

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 адсорбції-десорбції за однакової RH ($\Delta C_{max}$) до повної зміни сигналу у робочому діапазоні RH ($C_{max}$ - $C_{min}$):

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

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 відновлення вимірювалися лише на частоті тестового сигналу 1 кГц.

**Гнучкі ємнісні сенсори вологості на основі розгорнутого конденсатора**

Принцип роботи ємнісних сенсорів вологості полягає у зростанні ємності сенсору під час збільшення відносної вологості навколишнього середовища. Зростання ємності відбувається внаслідок збільшення відносної діелектричної проникності (ε) чутливого матеріалу через поглинання води із навколишнього середовища: для сухого паперу ε дорівнює приблизно 4, а для води – 80 [14, 22]. Криві відгуку ємнісних сенсорів вологості наведено на рис. 2, а розраховані робочі параметри – у табл. 1. Зокрема можна бачити, що за однакових розмірів електродів зразок С-2 має значно вище значення відгуку ($2{,}07 \cdot 10^{-9}$ Ф), аніж зразок С-1 ($4{,}95 \cdot 10^{-11}$ Ф) на частоті тестового сигналу 100 Гц. Така відмінність у відгуку обумовлена різними умовами синтезу гідрогелю наноцелюлози: НЦ-ОТ проявляє кращі вологочутливі характеристики в ємнісних сенсорах вологості, аніж НЦ-ПГ. Це, очевидно, може бути обумовлене відмінністю в кількості гідроксильних груп у складі плівки НЦ, що відповідають за її вологочутливі властивості. Також з табл.1 видно, що на частоті тестового сигналу 1000 Гц відгук обох сенсорів зменшується на порядок. Дана поведінка може пояснюватися тим, що швидкість поляризації молекул води менша за швидкість зміни сигналу, в результаті чого спадає діелектрична проникність вологого матеріалу, що,

в свою чергу, призводить до зменшення ємності при зростанні частоти. Аналогічно до відгуку, зразок С-2 демонструє в 2,5 рази вище значення чутливості, аніж зразок С-1. Зі зростанням частоти тестового сигналу зі 100 до 1000 Гц чутливість сенсорів також зменшується, однак лише на 20 та 40 % для зразків С-2 та С-1 відповідно.

Таблиця 1. Параметри гнучких ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози

| **Параметри** | **Назва зразку сенсора** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ***С-1*** | | ***С-2*** | |
| | ***НЦ-ПГ*** | | ***НЦ-ОТ*** | |
| | ***100 Гц*** | ***1000 Гц*** | ***100 Гц*** | ***1000 Гц*** |
| Чутливість, $(\%RH)^{-1}$ | 0,024 | 0,015 | 0,066 | 0,054 |
| Відгук, пФ | 19,5 | 7,83 | 2070 | 326 |
| Гістерезис, % | 15,73 | 24,03 | 73,92 | 79,87 |
| Час відгуку, с | - | 17 | - | 560 |
| Час відновлення, с | - | 12 | - | 270 |
| Відхилення під час 6-кратного циклювання, % | 2,78 | 5,45 | 10,0 | 9,68 |
| Нестабільність протягом неперервної роботи 1 год, % | 2,00 | 9,65 | 46,41 | 15,76 |
| Величина старіння протягом 3 місяців, % | -67,9 | -68,9 | -4,52 | -5,42 |

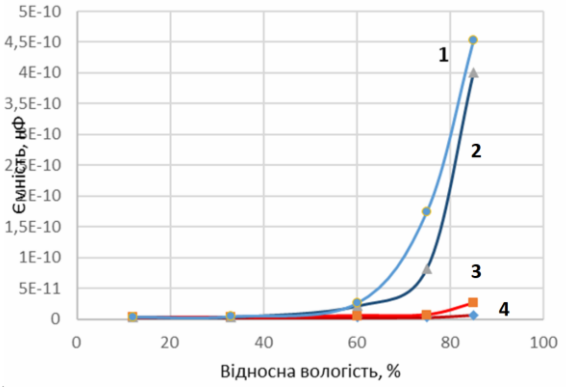


Рис. 2. Криві відгуку ємнісних сенсорів вологості на основі електродів типу розгорнутий конденсатор на частоті 100 Гц: 1, 3 – сенсори С-1 та С-2 (одразу після виготовлення), 2, 4 – сенсори С-1 та С-2 (після 3 місяців зберігання)

Вимірювання кривої десорбції продемонструвало наявність гістерезису, що для сенсорів вологості пояснюється різною природою процесів адсорбції та десорбції (екзотермічний та ендотермічний процес відповідно), а отже різною швидкістю їх протікання. Зокрема процес десорбції потребує додаткової енергії, тому без нагріву даний процес проходить повільніше. Згідно з даними табл. 1, видно, що зразок С-1 демонструє значно менше значення гістерезису порівняно зі зразком С-2: 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. Криві циклювання для обох сенсорів наведені на рис. 3, а в табл. 1 – максимальне відхилення сигналу під час циклювання.

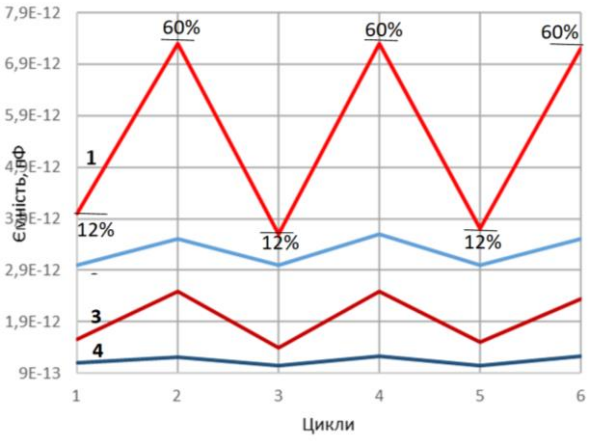


Рис. 3. Графіки циклювання ємнісних сенсорів вологості на основі електродів типу розгорнутий конденсатор: 1, 2 – сенсори С-1 та С-2 (на частоті 100 Гц ), 3, 4 – сенсори С-1 та С-2 (на частоті 1000 Гц)

Видно, що зразок С-1 має значно кращу повторюваність результатів вимірів порівняно зі зразком С-2: відхилення результатів вимірів становить 2,78 та 10 % відповідно. Зростання частоти тестового сигналу зі 100 до 1000 Гц призводить до погіршення повторюваності для зразку С-1 вдвічі, в той час як для зразку С-2 вплив частоти є нехтовно малим. Отже, використання НЦ, виготовленої з пшеничної целюлози методом окиснення ТЕМПО, забезпечує кращу повторюваність результатів вимірів сенсорів вологи ємнісного типу.

Крім того, дослідження короткочасової стабільності показало, що зразок С-1 характеризується більш високою 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-х місяців їх вологочутливі параметри погіршились (рис. 2). Як видно з табл. 1, величина чутливості зменшилась для зразків НЦ-ОТ на приблизно 4-5 %, в той час, як для зразків НЦ-ПГ, - на 68-69 %.

Також в роботі оцінювалась швидкодія сенсорів вологості на основі часу відгуку та часу відновлення. З даних табл. 1 видно, що зразок С-1 демонструє час відгуку/час відновлення на рівні 17 с/12 с. Отже, сенсор, виготовлений з гідрогелю НЦ-ПГ, характеризується значно більшою швидкодією, аніж сенсор С-2, виготовлений з гідрогелю НЦ-ОТ (560 с/270 с). Така значна різниця може пояснюватися різною товщиною вологочутливої плівки, внаслідок відмінності у в'язкості гідрогелю, та його хімічним складом. Слід зазначити, що час відновлення є меншим за час відгуку для обох сенсорів. Таке співвідношення можна пояснити тим, що в процесі адсорбції об'єм НЦ розширюється, що може вводити нові центри адсорбції, що займає більше часу [23].

**Гнучкі резистивні сенсори вологості на основі ЗШГ**

Принцип роботи резистивних сенсорів воло гості полягає у зростанні провідності вологочутливого матеріалу зі зростанням відносної вологості навколишнього середовища. Зростання електропровідності в нановоцелюлозі пояснюється теорією протонної провідності згідно з механізмом Гроттхаса [3]. Чим більше молекул води адсорбовано вологочутливою плівкою, тим більшою буде кількість носіїв заряду в матеріалі, що рухаються по механізму стрибкової електропровідності. Криві відгуку резистивних сенсорів вологості зображено на рис. 4.

Як можемо бачити з табл. 2, сенсор R-2 показує значно кращий відгук порівняно зі зразком R-1 на обох частотах: $2{,}30\cdot10^6$ та $3{,}26\cdot10^2$ на частоті 100 Гц та $3{,}05\cdot10^4$ та $3{,}09\cdot10^2$ на частоті 1000 Гц відповідно.

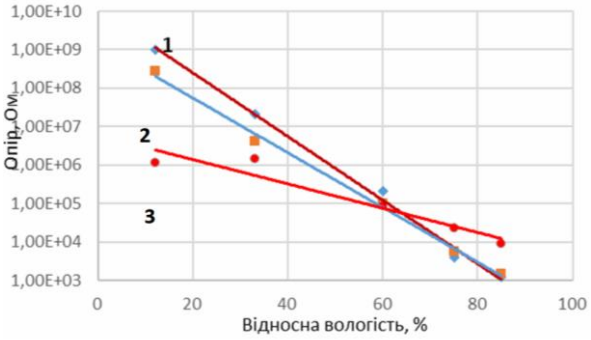


Рис. 4. Криві відгуку резистивних сенсорів вологості на основі ЗШГ на частоті 100 Гц: 2, 3 – сенсори R-1 та R-2 (одразу після виготовлення), 1 – сенсор R-2 (після 3 місяців зберігання)

Таблиця 2. Параметри гнучких резистивних сенсорів вологості на основі наноцелюлози (конфігурація електродів – ЗШГ)

| **Параметри** | **Назва зразку сенсора** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ***R-1*** | | ***R-2*** | |
| | ***НЦ-ОТ*** | | ***НЦ-ПТ*** | |
| | ***100 Гц*** | ***1000 Гц*** | ***100 Гц*** | ***1000 Гц*** |
| Чутливість,$(\%RH)^{-1}$ | 0,073 | 0,072 | 0,164 | 0,136 |
| Відгук | $3{,}26\cdot10^2$ | $3{,}09\cdot10^3$ | $2{,}3\cdot10^6$ | $3{,}05\cdot10^4$ |
| Гістерезис, % | 4,63 | 4,41 | 1,52 | 7,87 |
| Час відгуку, с | - | 110 | - | 550 |
| Час відновлення, с | - | 560 | - | 600 |
| Відхилення під час 6-кратного циклювання, % | 8,7 | 7,2 | 41,7 | 31,0 |
| Нестабільність протягом неперервної роботи 1 год, % | 77,0 | 69,9 | 61,9 | 51,4 |
| Величина старіння протягом 3 місяців, % | - | - | 15,8 | 35,2 |

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 гелію), які є досить важкими носіями заряду, а отже зі зростанням частоти тестового сигналу вони не встигатимуть за зміною сигналу. Крім того, в роботі було встановлено, що зразок R-2 демонструє більш, ніж у два рази вищий показник чутливості порівняно зі зразком R-1 (0,164 та 0,073 на частоті 100 Гц відповідно). Для виготовлення даних сенсорів були використані плівки НЦ, отримані однаковим технологічним методом окиснення ТЕМПО, однак з різних вихідних матеріалів (соломи пше-

ниці та очерету). Крім того, обидва сенсори мали однакову конфігурацію електродів, однак різні розміри відстані між шинами (0,6 та 0,7 мм). Як показано вище для ємнісних сенсорів вологості, вихідний матеріал НЦ-ОТ забезпечує більший відгук приладу. Однак для резистивних сенсорів значно більший відгук спостерігається для вихідного матеріалу НЦ-ПТ. Отже, основний вплив на таку різку різницю у відгуку/чутливості сенсорів має відмінність у відстані між шинами. Даний результат узгоджується з нашою попередньою роботою для сенсорів вологості з аналогічною конструкцією і розмірами електродів, однак нанесеними на поверхню підкладки з НЦ, виготовленої з міскантусу [22]. Значно більший відгук сенсора за меншої відстані між шинами обумовлений, очевидно, тим, що за однакової площі зразку в конфігурації електродів поміщається більша кількість шин, а отже знімається більший сигнал з резистивної вологочутливої плівки НЦ.

Як можемо бачити з табл. 1 і табл. 2, резистивні сенсори на основі ЗШГ демонструють кращі параметри реверсивності порівняно з ємнісними сенсорами. Так, зразок R-1 характеризується значенням гістерезису 4,63 %, зразок R-2 – 1,52 % на 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. Обидва зразки демонструють гіршу повторюваність, ніж ємнісні сенсори. Зразок R-1 показує відхилення від першого виміру на рівні 8 %, в той час, як зразок R-2 має значно гіршу повторюваність (41 %) на частоті 100 Гц. При цьому частота сигналу майже не впливає на повторюваність зразку R-1, а для зразку R-2 повторюваність вимірів зі зростанням частоти змінюється на 25 %. В цілому використання гідрогелю НЦ-ПТ погіршує повторюваність результатів вимірювального сигналу резистивного сенсора.

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. Після довготривалого зберігання опір досліджуваних сенсорів зріс, що може бути пояснене процесами окиснення (рис. 4, рис. 5). Більше того, з часом чутливість сенсора R-2 зросла на 15 % для частоти тестового сигналу 100 Гц та на 35 % – для 1000 Гц.

На відміну від ємнісних сенсорів вологості, в резистивних приладах час відгуку є меншим за час відновлення: 110 с/550 с та 560 с/600 с для зразків R-1 та R-2 відповідно. Така різниця між часом відгуку та відновлення пояснюється тим, що час відновлення визначається часом десорбції вологи із вологочутливої плівки.

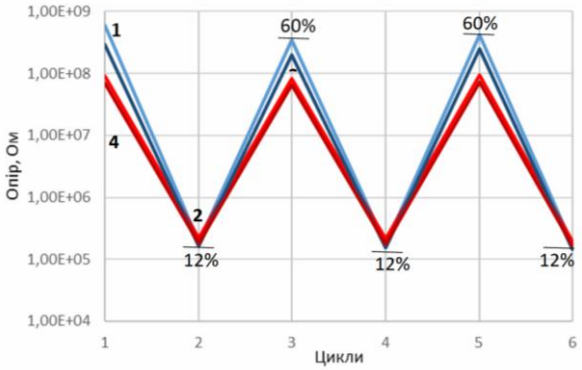


Рис. 5. Графіки циклювання резистивних сенсорів на основі ЗШГ: 1, 2 – сенсори R-1 та R-2 (на частоті 100 Гц), 3, 4 – сенсори R-1 та R-2 (на частоті 1000 Гц)

Десорбція є термоактивованим процесом, а отже, проходить повільніше. Крім того, видно, що сенсор на основі НЦ-ОТ характеризується вищою швидкодією, аніж сенсор, виготовлений з НЦ-ПТ.

**Гнучкі резистивні сенсори вологості на основі плоскопаралельних електродів**

Принцип роботи резистивних сенсорів вологості на основі паралельних електродів є аналогічним принципу дії резистивних сенсорів вологості на основі ЗШГ, оскільки для обох конфігурацій вимірюється зміна опору вологочутливої плівки наноцелюлози, що знаходиться між електродами. Відмінність між двома конфігураціями полягає в геометричних розмірах резистивної вологочутливої плівки НЦ, що задається розмірами електродної системи та її формою (прямокутна чи меандроподібна форма).

Параметри чутливості сенсорів визначаються з кривих відгуку, наведених на рис. 6, і представлені у табл. 3. Для даної конфігурації електродів було використано два гідрогелі, виготовлених з очерету різними методами (окиснення ТЕМПО та кислотного гідролізу).

Аналіз впливу методу одержання гідрогелю НЦ показав, що даний технологічний параметр здійснює значно менший вплив на чутливість (зміна показників знаходиться в межах 20-25 %), аніж на динамічні параметри (зміна показників знаходиться в межах 1-1,5 порядки). Так, зразки R-3 та R-4 характеризуються відгуком $6{,}06 \cdot 10^3$ та $3{,}69 \cdot 10^4$ на частоті 100 Гц, тобто гідрогель НЦ-ОТ забезпечує більший відгук сенсору на його основі, аніж гідрогель НЦ-ОГ.

Порівнявши зразки R-1 та R-4, які були виготовлені з однакового гідрогелю (НЦ-ОТ), але мають різну конфігурацію електродів (ЗШГ та плоскопаралельні електроди), можна бачити, що і відгук, і чутливість для ЗШГ значно поступається плоскопаралельній конфігурації електродів.

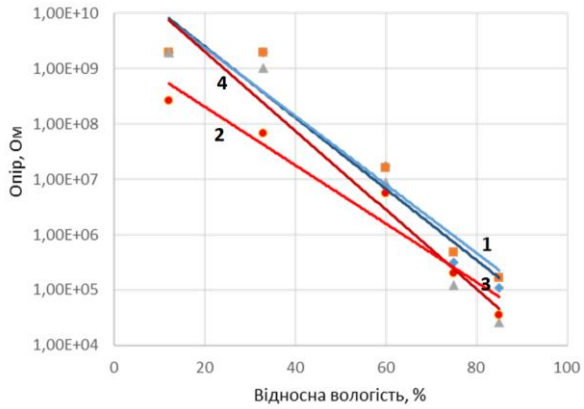


Рис. 6. Криві відгуку резистивних сенсорів вологості на основі плоскопаралельних електродів на частоті 100Гц: 1, 2 – сенсори R-

Зокрема відгук зріс на 2 порядки, а чутливість майже удвічі при переході від ЗШГ до плоскопаралельної конфігурації електродів, що може бути пояснене більшою площею вологочутливої поверхні НЦ за даної конфігурації через більшу відстань між електродами.

Реверсивність сенсорів на основі гідрогелю НЦ-ОТ є майже на порядок кращою, аніж сенсорів на основі гідрогелю НЦ-ОГ для плоскопаралельної конфігурації електродів.

Порівнявши зразки R-1 та R-4, можна бачити, що реверсивність сенсорів значно покращується для ЗШГ за того самого матеріалу гідрогелю НЦ-ОТ: з 7 до 4,6 % на частоті 100 Гц.

Таблиця 3. Параметри гнучких резистивних сенсорів вологості на основі наноцелюлози (конфігурація електродів – два плоскопаралельні електроди)

| **Параметри** | **Назва зразку сенсору** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ***R-3*** | | ***R-4*** | |
| | ***НЦ-ОГ*** | | ***НЦ-ОТ*** | |
| | ***100 Гц*** | ***1000 Гц*** | ***100 Гц*** | ***1000 Гц*** |
| Чутливість, $(\%RH)^{-1}$ | 0,142 | 0,144 | 0,122 | 0,099 |
| Відгук | $6{,}06\cdot10^3$ | $7{,}79\cdot10^4$ | $3{,}69\cdot10^4$ | $8{,}48\cdot10^3$ |
| Гістерезис, % | 98,99 | 99,02 | 6,97 | 7,52 |
| Час відгуку, с | - | 6 | - | 290 |
| Час відновлення, с | - | 10 | - | 750 |
| Відхилення під час 6-кратного циклювання, % | 1,99 | 1,37 | 41,11 | 30,69 |
| Нестабільність протягом неперервної роботи 1 год, % | 1,30 | 1,62 | 40,85 | 65,51 |
| Величина старіння протягом 3 місяців, % | -4,22 | -4,16 | -35,24 | -53,5 |

Аналогічна тенденція спостерігається для низки 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 (НЦ-ОТ). Це може бути пояснене меншою відстанню між шинами, аніж для плоскопаралельної конфігурації, що забезпечує швидшу реакцію сенсора на зміну рівня відносної вологості.

Графіки циклювання резистивних сенсорів на основі плоскопаралельних електродів наведено на рис. 7. Мінімальне відхилення результатів вимірів під час 6-кратного циклювання має місце для сенсорів, виготовлених на основі гідрогелю НЦ-ОГ (1,37 %), в той час, як зміна методу одержання наноцелюлози на окиснення ТЕМПО значно погіршила цей показник (на 1,5 порядки).

Всі інші динамічні параметри (короткочасова стабільність, старіння, час відгуку та час відновлення) також значно покращуються при використанні гідрогелю НЦ-ОГ.

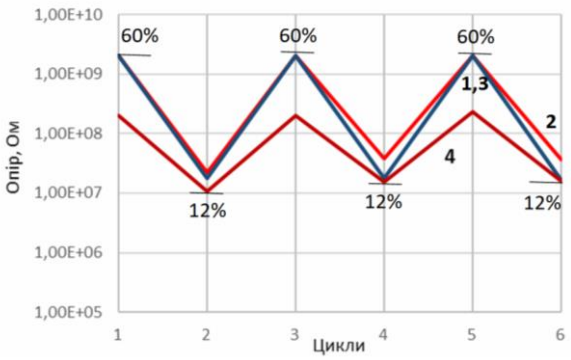


Рис. 7. Графіки циклювання резистивних сенсорів на основі плоскопаралельних електродів: 1, 2 – сенсори R-3 та R-4 (на частоті 100 Гц), 3, 4 – сенсори R-3 та R-4 (на частоті 1000 Гц)

Зокрема саме для даного виду вихідного матеріалу одержано сенсор вологості з найбільшою швидкодією (час відгуку та час відновлення становить 6 та 10 с відповідно) та короткочасовою стабільністю (відхилення під час вимірювання постійного рівня

відносної вологості протягом 1 год – 1,4 %). Також для даних сенсорів вологості спостерігається невелика зміна сигналу після 3 місяців зберігання з величиною старіння меншою 5 %.

**Висновки**

В роботі розроблено та досліджено гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози як вологочутливого шару залежно від природи вихідної рослинної сировини та методу виготовлення НЦ, а також конфігурації електродів приладу. Встановлено, що статичні параметри (відгук, чутливість та реверсивність) сенсорів вологості залежать переважно від типу конфігурації електродів та вихідного матеріалу для синтезу наноцелюлози, а динамічні параметри (повторюваність під час циклювання, короткотривала стабільність, час відгуку та час відновлення) – від методу одержання НЦ. Зокрема максимальну чутливість та найменший гістерезис демонструє сенсор, виготовлений на основі зустрічно-штирьової гратки та наноцелюлози, синтезованої методом окиснення ТЕМПО - 0,164 $(\%RH)^{-1}$ та 1,5 %, відповідно. При цьому найкращу швидкодію (час відгуку 6 с, час відновлення 10 с), короткочасову стабільність (відхилення під час вимірювання постійної вологості протягом 1 год – 1,4 %) та повторюваність результатів (відхилення під час циклювання між різними рівнями вологості – 1,6 %) демонструють сенсори на основі НЦ, виготовленої методом кислотного гідролізу, причому для обох типів сенсорів (резистивного та ємнісного). Одержані гнучкі сенсори вологості можуть бути використані в носимій медичній електроніці.

Напрямком подальших досліджень є розробка композитних матеріалів на основі наноцелюлози з метою подальшого підвищення чутливості сенсорів вологості, створених на їх основі.

**Література**

[1] 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.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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 spin-spray method”, *Appl Surf Sci*, vol. 572, p. 151352, Jan. 2022. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151352.

[5] S. Kondee, O. Arayawut, W. Pon-On, and C. Wongchoosuk, “Nitrogen-doped carbon oxide quantum dots for flexible humidity sensor: Experimental and SCC-DFTB study”, *Vacuum*, vol. 195, p. 110648, Jan. 2022. DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110648.

[6] P. Chaudhary *et al.*, “Design and development of flexible humidity sensor for baby diaper alarm: Experimental and theoretical study”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 350, p. 130818, Jan. 2022. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130818.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 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.

[10] H. Zhao, H. Chen, M. Yang, and Y. Li, “Facile fabrication of Poly (diallyldimethylammonium chloride)/Ti3C2Tx/poly (vinylidene fluoride) 3D hollow fiber membrane flexible humidity sensor and its application in the monitoring of health-related physiological activity”, *Sens Actuators B Chem*, p. 132773, Sep. 2022. DOI: 10.1016/j.snb.2022.132773.

[11] M.-J. Yin, Z.-R. Li, T.-R. Lv, K.-T. Yong, and Q.-F. An, “Low-voltage driven flexible organic thin-film transistor humidity sensors”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 339, p. 129887, Jul. 2021. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129887.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 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)*, 2020, pp. 02NS01-1-02NS01-5. DOI: 10.1109/NAP51477.2020.9309598.

[15] 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.

[16] P. Zhu *et al.*, “Flexible and Highly Sensitive Humidity Sensor Based on Cellulose Nanofibers and Carbon Nanotube Composite Film”, *Lang-*

*muir*, vol. 35, no. 14, pp. 4834–4842, Apr. 2019. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b04259.
[17] 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.
[18] 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.
[19] V. Barbash and O. Yaschenko, "Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials," in *Novel Nanomaterials*, IntechOpen, 2021.
[20] 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.
[21] 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.
[22] V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, and S. Malyuta, "Flexible Humidity Sensors Based on Nanocellulose", in *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2022)*, 2022.
[23] 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.

UDC 621.38

**V. A. Lapshuda, V. M. Koval, M. G. Dusheiko, V. A. Barbash**
*National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine*

## FLEXIBLE HUMIDITY SENSORS BASED ON NANOCELLULOSE FOR WEARABLE ELECTRONICS

**Problem**. Humidity control is necessary for many areas of modern human life, including agriculture, food and automotive industries, electronics manufacturing, medicine and everyday life. A new trend in medical sensors is the use of flexible wearable sensors that can be attached to a person's body or the clothing adjacent to it. Such sensors are able to repeat the shape of the body and deform as needed, without breaking or causing discomfort to the patient. Today, nanocellulose (NC) is a rather promising humidity-sensitive material, which is characterized by high hydrophilicity and sufficient flexibility, and at the same time it is a biodegradable material.

**The purpose of the work**. Development and research of flexible humidity sensors based on nanocellulose as a moisture-sensitive film, depending on the nature of the raw material and the method of NC manufacturing, as well as the configuration of the device electrodes.

**Research results**. Three groups of humidity sensors were manufactured: capacitive sensors with electrodes in the form of expanded capacitor; resistive sensors made on the base of interdigital electrodes; resistive sensors made on the base of planar-parallel electrodes. In each configuration, 4 different nanocellulose hydrogels were used, made from reed or wheat straw by hydrolysis or TEMPO methods. The static and dynamic characteristics of humidity sensors were investigated, and conclusions were drawn regarding the optimal type of electrode configuration, raw materials and the method of NC synthesis. The largest sensitivity and the smallest hysteresis are demonstrated by the sensor made on the basis of an interdigital electrode and nanocellulose, synthesized by the TEMPO method - 0.164 $(\%RH)^{-1}$ and 1.5%, respectively. However, the high speed (response time - 6 s, recovery time - 10 s), short-term stability (deviation during device measuring under constant humidity for 1 h - 1.4%) and repeatability of results (deviation during cycling between different humidity levels - 1.6%) are observed for sensors, manufactured by the hydrolysis method, and for both types of sensors (resistive and capacitive device).

**Conclusions.** It was established that the static parameters (response, sensitivity and reversibility) of humidity sensors depend mainly on the type of electrode configuration and the source material for the NC synthesis, while dynamic parameters (repeatability during cycling, short-term stability, response time and recovery time) depend on NC synthesis method. At the same time, it was shown that resistive sensors demonstrate significantly better parameters of sensitivity and hysteresis compared to capacitive devices. The obtained flexible humidity sensors can be used in wearable medical electronics.

**Keywords:** nanocellulose; polyimide; flexible humidity sensors; wearable electronics.

*Надійшла до редакції*
*16 жовтня 2022 року*

*Рецензовано*
*14 листопада 2022 року*

© 2022 Copyright for this paper by its authors.
Use permitted under Creative Commons License Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).