

Ємнісні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки

Лапшуда^f В. А., ORCID [0000-0002-1234-3743](https://orcid.org/0000-0002-1234-3743)

Ліневич^f Я. О., ORCID [0000-0002-8399-034X](https://orcid.org/0000-0002-8399-034X)

Душейко^f М. Г., ORCID [0000-0003-3476-4220](https://orcid.org/0000-0003-3476-4220)

Коваль^s В. М., к.т.н. доц., ORCID [0000-0002-3898-9163](https://orcid.org/0000-0002-3898-9163)

Кафедра мікроелектроніки, me.kpi.ua

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" ROR [00syn5v21](https://ror.org/00syn5v21)

Київ, Україна

Барбаш^s В. А., к.х.н. проф., ORCID [0000-0002-7933-6038](https://orcid.org/0000-0002-7933-6038)

Кафедра екології та технології рослинних полімерів, eco-paper.kpi.ua

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" ROR [00syn5v21](https://ror.org/00syn5v21)

Київ, Україна

Анотація—В роботі синтезовано ємнісні сенсори вологи на основі наноцелюлози як вологочутливої плівки. Наноцелюлозу (НЦ) одержано із очерету методом TEMPO у вигляді гідрогелю, який наносився зверху на електродну систему сенсора. Виготовлено сенсори з масою вологочутливої плівки від 0.3 до 3.6 мг. Виміряно статичні (чутливість, відгук, гістерезис) та динамічні характеристики (час відгуку та відновлення, коротко- та довготривала стабільність) сенсорів для двох частотах тестового сигналу (100 та 1000 Гц). Показано, що максимальне значення чутливості сенсора ($0,165 (\%RH)^{-1}$) спостерігається для маси НЦ 1,8 мг та частоти тестового сигналу 1 кГц. Мінімальний час відгуку та відновлення становив 100 с та 180 с відповідно для маси плівки НЦ 0,3 мг та частоти тестового сигналу 1 кГц. Мінімальна величина гістерезису сенсорів (0,1%) спостерігається для маси плівки НЦ 0,3...0,4 мг на частоті 1 кГц. Короткотривала стабільність сенсорів була задовільною для плівок наноцелюлози масою 1,8...3,6 мг для обох частот (відхилення сигналу в межах 1...3,5 %), в той час як довготривала стабільність приладів потребує подальшого покращення.

Ключові слова — наноцелюлоза; сенсори вологи; біорозкладна електроніка

I. ВСТУП

Сенсори вологи — це електричні пристрої, які слугують для вимірювання вологості середовища, у якому вони знаходяться. Сенсори вологи використовуються у багатьох сферах людського життя, серед яких: сільське господарство, промисловість, медицина, побут тощо. У сільському господарстві вода відіграє важливу роль у фотосинтезі, терморегуванні та швидкості росту рослин. Відслідковування та аналіз вологи в рослинах в реальному часі може значним чином впливати на продуктивність сільського господарства. Зокрема для цього сенсор вологи розташовують на поверхні листка рослини [1]. Також сенсори вологи використовуються для моніторингу вологості повітря у теплицях та складських приміщеннях, вологості ґрунту тощо [2]. В медицині сенсори вологи можуть застосовуватися для аналізу дихання людини. Зміна частоти дихання може свідчити про розвиток деяких захворювань у людини, серед яких: хвороби серця, бронхіт, запалення легень, рак легень, пневмонія, тощо [2–7]. Тому моніторинг

дихання є корисним для клінічних досліджень та діагностики деяких захворювань. Іншим застосуванням сенсорів вологості є моніторинг показників здоров'я під час реабілітації і тренування спортсменів [8–16]. Взагалі діапазон роботи сенсорів залежить від галузі, для якої він призначений. Так, для комфортного проживання людини потрібна вологість на рівні 50–60%, а в харчовій промисловості необхідно підтримувати вологість на рівні 85–90%. Для зберігання електроніки відносна вологість повітря повинна бути менше 1% для запобігання окиснення і корозії клем. Однак деякі виробничі процеси можуть вимагати більш високого рівня вологості, наприклад, термічне окислення кремнію [11].

Робота сенсорів вологи заснована на різних фізичних явищах, на основі яких створюють наступні типи сенсорів: ємнісні [3,17], резистивні [4,17], оптичні [5,17], механічні [6,17] та акустичні [7,8,17]. Найбільш вживаними серед них є резистивні та ємнісні сенсори. Принцип дії ємнісних сенсорів полягає у зміні ємності сенсора під дією вологи



навколишнього середовища. Даний тип сенсора придатний до мініатюризації, а також до інтеграції з інтегральними мікросхемами, що в значній мірі підвищує їх швидкодію за рахунок зменшення розмірів чутливого елементу. Також ємнісні сенсори мають низьке енергоспоживання порівняно з резистивним типом сенсорів.

Зазвичай в сенсорах вологи як вологочутливий матеріал використовують штучні полімери, які призводять до забруднення навколишнього середовища (PI, PET, GO, rGO тощо) [11, 18]. Останнім часом розробляються природні матеріали, які здатні до біологічного розкладання та не призводять при цьому до екологічного забруднення. До таких матеріалів відносяться: папір [19], плівки на основі наноцелюлози [20], плівки на основі хітину та матеріали на основі полілактиду [21]. Значною перевагою біологічно розкладних матеріалів є те, що прилади на їх основі не потребують процесу утилізації, а також їх використання призведе до зменшення темпів забруднення навколишнього середовища у майбутньому [1].

Наноцелюлоза (НЦ) — це матеріал, який складається з полімерних ланцюжків целюлози, фізичні розміри яких знаходяться в межах одиниць — десятків нанометрів. Розрізняють нанофібрильовану целюлозу (CNF) та нанокристалічну целюлозу (CNC). Загально прийнятною світовою практикою є отримання наноцелюлози із деревини [1, 22]. Однак для отримання даного матеріалу можливо використовувати рослину сировину, отриману від однорічних рослин — пшениці, очерету, кенафу тощо [23–26]. Таким чином, не спричиняється шкода природі вирубок дерев та використовуються відходи сільського господарства. У роботах [24, 27, 28] показано, що наноцелюлоза має перспективи для використання як вологочутливий шар у сенсорах вологості резистивного та ємнісного типу. В нашій попередній роботі [24] використовувалися плівки НЦ, виготовлені з різних видів рослин (пшениці, очерету, кенафу) для створення сенсорів вологи. Зокрема було показано, що максимальну чутливість мають сенсори вологи, одержані на основі плівки НЦ з очерету. Однак залишається відкритим питання впливу кількісних параметрів вологочутливої плівки НЦ на параметри сенсорів вологи.

Тому метою даної роботи є встановлення оптимальної кількості наноцелюлози з очерету на поверхні сенсора вологи та частоти тестового сигналу для одержання покращених характеристик приладу. Завданням даної роботи є синтез та ослідування характеристик ємнісних сенсорів вологи на основі плівок НЦ з очерету різної маси та на різних частотах тестового сигналу.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

A. Підготовка наноцелюлози

Для отримання наноцелюлози проводили окиснення органосольвентної целюлози із стебел очерету в системі 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксид (TEMPO)/NaBr/NaOCl з подальшою ультразвуковою обробкою. Органосольвентну целюлозу одержували

із стебел очерету звичайного з Черкаської області України врожаю 2019 року екологічно безпечним методом делігніфікації попередньо екстрагованої лугом рослинної сировини розчином пероцтової кислоти за оптимальних значеннях технологічних параметрів, які були визначені раніше для різних представників недеревної рослинної сировини [25].

A. Виготовлення сенсорів

Для виготовлення сенсорів використовувалися лише вологостійкі матеріали такі, як ситал, Ni, Ti. Процес виробництва сенсора полягав у наступному. 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 $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., робоча напруга 600 В, робочий струм 1 А. Товщина нанесеної двошарової плівки становила 0,25 мкм. Далі за допомогою зворотної фотолітографії із шару металізації формувалися електроди сенсора у вигляді зустрічно — штирвової гребінки (ЗШГ) з відстанню між гребінками 100 мкм. Схематична будова сенсора наведена на рис. 1.

Далі проводилася очистка та знежирення поверхні сенсора у органічному розчиннику — тетрахлорметані (CCl₄), з температурою розчинника 75°C. Останнім етапом створення сенсора був процес нанесення чутливого шару НЦ на поверхні ЗШГ. Наноцелюлоза наносилася у вигляді гелю, що далі підлягав просушуванню до утворення суцільної плівки НЦ. Під час проведення експерименту були виготовлені сенсори з різними масами чутливого шару наноцелюлози від 0.3 до 3.3 мг.

B. Методика вимірювання характеристик

Для калібрування сенсорів вологи використовувалися генератори вологого повітря (гігростати), робота яких ґрунтується на основі насичених розчинів солей. На обмеженому температурному діапазоні насичений розчин неорганічної солі у дистильованій воді генеруватиме у приповерхневому шарі повітря стабільну відносну вологість. 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. 2.

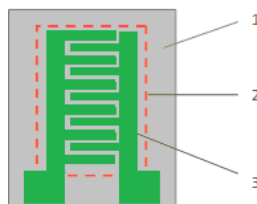


Рис. 1. Структура датчика вологості на основі наноцелюлози: 1 – ситалова підкладка; 2 – вологочутлива плівка наноцелюлози; 3 – Ti / Ni зустрічно-штирвова гребінка.





Рис.2 Структура вимірювального стенду

Для усіх сенсорів проводилося дослідження залежності ємності 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 $1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ Ф, $\pm 2\%$ у діапазоні $1 \cdot 10^{-11}$ - $1 \cdot 10^{-10}$ Ф та $\pm 1\%$ у діапазоні $1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ Ф на частоті 100 Гц, а також $\pm 2\%$, $\pm 0,5\%$ та $\pm 0,25\%$ у тих самих діапазонах на частоті 1000 Гц. Для контролю вологості у гігростатах використовувався термо-гігрометр EZODO HT-390, точність вимірювання якого становить $\pm 0,3^\circ\text{C}$ для вимірювання температури та $\pm 2,5\%$ для відносної вологості повітря. Для вимірювання маси вологочутливої плівки наноцелюлози на поверхні сенсора використовувалися прецизійні ваги OHAUS Pioneer PX163 з точністю $\pm 0,0001$ г.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

A. Чутливість і відгук сенсора вологи

Конструктивно сенсор вологи являє собою конденсатор, діелектриком якого є чутлива до вологи плівка наноцелюлози. Вологочутливість наноцелюлози обумовлена тим, що гідрофільні карбоксильні групи COOH, які утворилися в процесі окиснення в системі ТЕМПО на поверхні наноцелюлози, приєднують молекули води із зовнішнього середовища. Таким чином, відносна діелектрична проникність гідрофільної плівки наноцелюлози змінюється. Оскільки діелектрична проникність води значно більша за діелектричну проникність плівки наноцелюлози, то під час адсорбції вологи ємності сенсора зростає, що можна бачити на рис.3. Апроксимація результатів вимірювання виконувалася інструментами Excel за експоненціальним законом.

Відгук сенсора вологи визначався як зміна ємності сенсора між мінімальним та максимальним значенням відносної вологи (RH) (табл.1). На частоті тестового сигналу 100 Гц зі зростанням маси чутливої плівки наноцелюлози з 0,3 мг до 0,6 мг відгук сенсорів зростає на два порядки - від 62,3 нФ до 1412 нФ, після чого має місце поступове зниження відгуку. В результаті в сенсорі з масою вологочутливої плівки 3,6 мг відгук зменшився більш, ніж на порядок (до 123 нФ). На частоті тестового сигналу 1000 Гц спостерігається аналогічна залежність відгуку сенсора від маси вологочутливої плівки. Дана поведінка може пояснюватися тим, що зростання маси плівки НЦ призводить до збільшення її товщини, оскільки площа усіх

сенсорів однакова. Зі зростанням товщини вологочутливої плівки спочатку відгук сенсорів зростає оскільки в області дії електричного поля збільшується кількість вологочутливого матеріалу, що дозволяє збільшити кількість центрів поглинання вологи. За подальшого зростання товщини вологочутливої плівки її поверхня виходить із зони дії електричного поля, ускладнюючи проникнення адсорбованих молекул води до активної області сенсора. В результаті цього відгук сенсорів вологи зменшується.

Відгук сенсорів вологи сильно залежить від частоти вимірювального сигналу: за частоти 100 Гц відгук сенсорів є більшим у 2 — 10 разів, ніж за частоти 1000 Гц. Така залежність пояснюється частотною дисперсією діелектричної сталої вологої плівки наноцелюлози. За високих частот тестового сигналу, поляризація молекул води не встигає за зміною електричного поля, що призводить до зменшення діелектричної сталої вологочутливого матеріалу та відповідно до зменшення ємності сенсора вологи.

Слід зазначити, що мінімальна відмінність між відгуком сенсорів на різних частотах спостерігалась за товщини плівки наноцелюлози 0,6 та 1,8 мг, для яких має місце максимальний за величиною відгук.

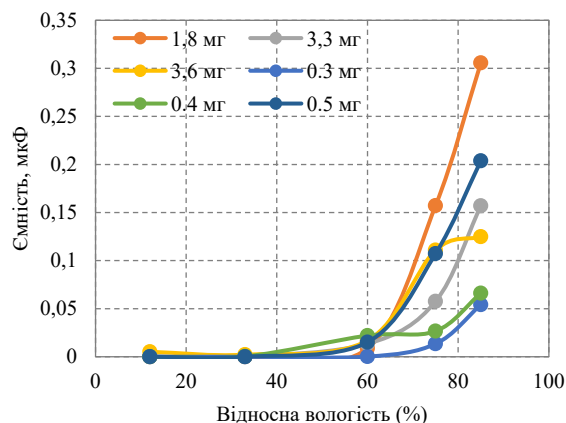


Рис.3 Залежність ємності сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси від відносної вологості повітря (частота тестового сигналу 1000 Гц).

ТАБЛИЦЯ 1 Відгук та чутливість ємнісних сенсорів вологи на основі наноцелюлози (діапазон RH: 12-85%)

Маса	Відгук сенсора (нФ)		Чутливість сенсора (% RH) ⁻¹	
	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
0,3	62,3	7,24	0,135	0,098
0,4	123	15,3	0,119	0,096
0,5	204	33,6	0,157	0,132
0,6	1412	783	0,134	0,12
1,8	1260	375	0,161	0,165
3,3	157	11	0,13	0,113
3,6	123	12	0,056	0,064



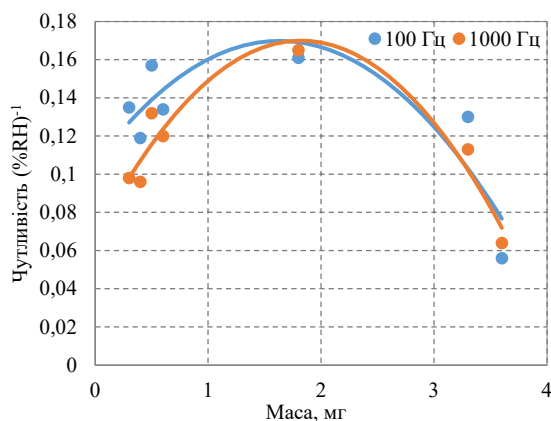


Рис. 4 Залежність чутливості сенсорів вологи на основі наноцелюлози від маси вологочутливої плівки на частотах 100 та 1000 Гц.

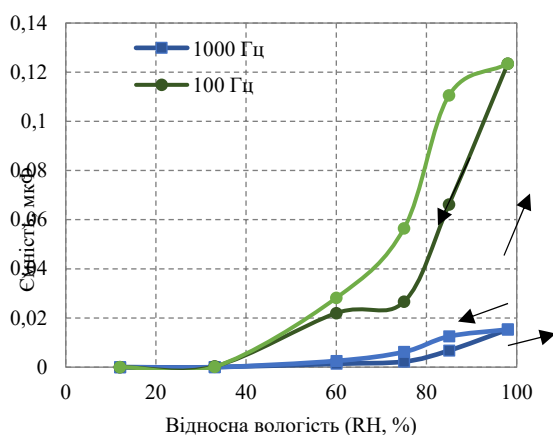


Рис. 5 Криві гістерезису сенсорів вологи на основі плівки наноцелюлози масою 0,4 мг на частотах 100 та 1000 Гц (стрілка вгору — адсорбція, стрілка вниз — десорбція).

Таблиця 2 ПАРАМЕТРИ РЕВЕРСИВНОСТІ ТА ПОВТОРЮВАНOSTІ ЄМНИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

Маса (мг)	Параметри сенсорів			
	γ_H , (%)		Відхилення сигналу під час циклювання в точці $RH = 60\%$ (%)	
	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
0,3	-	0,1	34,4	45,4
0,4	21,0	0,1	49,5	45,6
0,5	14,7	22,8	17,8	15,9
1,8	31,3	47,9	45,4	44,8
3,3	35,9	37,7	30,1	22,6
3,6	45,0	68,0	46,1	52,4

Оскільки ємність сенсора на основі плівок наноцелюлози залежить від відносної вологості повітря по експоненціальному закону (рис.3), то чутливість визначалася як показник експоненти апроксимуючої кривої (табл.1). Як і для відгуку, на обох частотах вимірювального сигналу чутливість сенсорів вологи спочатку зростала разом зі зростанням маси чутливої плівки від 0,135 та 0,096 $(\%RH)^{-1}$ для відповідних частот для плівки наноцелюлози масою 0,3 мг до максимального значення 0,161 та 0,165 $(\%RH)^{-1}$ для плівки наноцелюлози масою 1,8 мг. За подальшого зростання маси вологочутливої плівки чутливість

сенсорів зменшуватися значними темпами. Так, за маси вологочутливої плівки 3,6 мг, чутливість становила 0,056 та 0,064 $(\%RH)^{-1}$ на відповідних частотах. Слід відзначити, що на відміну від відгуку залежність чутливості сенсора від маси НЦ є немонотонною в області малих значень мас (табл. 1). Проте, як видно з рис. 4, таку залежність все ж таки можна апроксимувати перевернутою параболою. Апроксимація результатів вимірювання виконувалася інструментами Excel за допомогою поліному другої степені.

Характер впливу частоти тестового сигналу на величину чутливості сенсора є подібним до впливу на відгук: на частоті 100 Гц чутливість сенсорів вища, ніж на частоті 1000 Гц. Однак при цьому слід зазначити декілька відмінностей у впливі частоти на чутливість і відгук сенсора вологи. По-перше, відмінність між чутливістю сенсора на різних частотах є набагато меншою, аніж для відгуку (ця відмінність становила всього 15-30%). По-друге, за великої маси плівки НЦ чутливість сенсорів на обох частотах стає співвимірною, а за маси 1,8 мг чутливість на частоті 1 кГц навіть дещо перевищує чутливість сенсора на частоті 100 Гц.

В. Реверсивність та повторюваність

Оцінка реверсивності сенсорів вологи оцінювалася шляхом вимірювання ємності за умов зростання, а потім зменшення відносної вологості середовища (RH становила 12%-98%-12%). В результаті отримано дві криві (рис. 4) — криву адсорбції (рівень відносної вологості зростає) та криву десорбції (рівень відносної вологості повітря спадає). Як видно з наведених кривих на рис. 5, крива десорбції не співпадає з кривою адсорбції, в результаті чого спостерігається петля гістерезису. Це може бути пояснене тим, що десорбція вологи відбувається повільніше за адсорбцію. На рис. 4 подано типову петлю гістерезису для одного зразку сенсора з масою наноцелюлози 0,4 мг, на частотах 100 та 1000 Гц. Видно, що гістерезис значно зменшується під час переходу до більшої частоти тестового сигналу, що обумовлене виключенням вкладу повільних механізмів поляризації у величину відносної діелектричної проникності.

Величина гістерезису розрахована для частоти тестового сигналу 1000 Гц за формулою:

$$\gamma_H = \pm \left(\frac{\Delta C_{\max}}{C_{\max} - C_{\min}} \right) \quad (1)$$

де ΔC_{\max} — максимальна різниця ємності під час адсорбції та десорбції за певного рівня вологості; C_{\max} та C_{\min} — максимальна та мінімальна ємність в діапазоні вимірювання. Розраховані значення величини гістерезису сенсорів вологи наведено у табл. 2. Як видно із наведених даних, зі збільшенням маси чутливої плівки переважно зростає величина гістерезису. Це може бути пояснене тим, що десорбція вологи з плівки більшої товщини відбувається повільніше, тобто за зменшення відносної вологості повітря такий сенсор потребує більшого часу для встановлення термодинамічної рівноваги. Найгірша реверсивність спостерігалась для товщини плівки НЦ 1,8 мг і 3,3 мг — 67,7% та 97,7% відповідно, тобто для



сенсорів із великим відгуком та чутливістю. Натомість гістерезис був практично відсутній для сенсора вологи з товщиною плівки НЦ 0,3 мг (0,06%).

Повторюваність характеристик сенсорів вологи досліджувалася шляхом циклювання вимірювань: спочатку сенсори розташовувалися у середовищі з відносною вологістю 12%, потім у середовищі з RH 60% з повторенням циклів за RH: 12%-60%-12%-60%-12%. На рис. 6 наведено графіки циклювання для зразка з масою чутливої плівки НЦ 1,8 мг (як зразка з найвищою чутливістю) на різних частотах. Як видно з рис. 6, повторюваність значень ємності сенсора після циклювання за низького рівня відносної вологості є високою (практично відсутня зміна сигналу за RH 12%) для обох частот, в той час як за відносної вологості 60% має місце значне зростання сигналу. Величина відхилення сигналу сенсора після циклювання оцінювалась за відношенням до значення ємності у першому циклі. У табл. 3 наведено відхилення сигналу сенсора за відносної вологості 60% через те, що при ньому сенсори показували гіршу повторюваність. Так, для більшості зразків відхилення після циклювання становить 30-50%. Найменше відхилення становило 15,9% для сенсора з масою плівки НЦ 0,5 мг на частоті 1кГц.

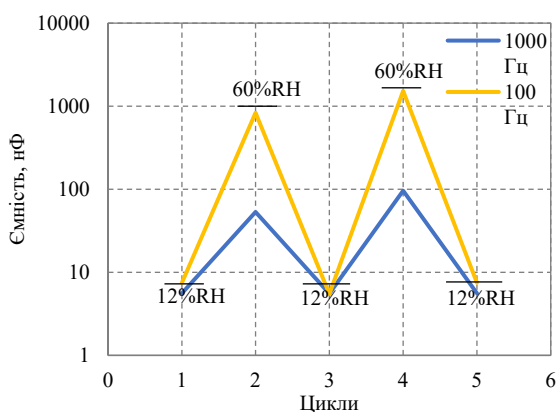


Рис. 6 Графік циклювання сенсорів вологи на основі плівки наноцелюлози масою 1,8 мг на частотах 100 Гц та 1000 Гц для відносної вологості 12% та 60%.

ТАБЛИЦЯ 3. ШВИДКОДІЯ, КОРОТКО ТА ДОВГОТРИВАЛА СТАБІЛЬНІСТЬ ЄМНІСНИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

Маса (мг)	Параметри сенсорів					
	Час відгуку (с) 1000 Гц	Час відновлення (с) 1000 Гц	Флуктуація сигналу при витримці протягом 60 хв RH = 60% (%)		Флуктуації сигналу при витримці протягом 65 діб RH = 60% (%)	
			100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
0,3	100	180	16,1	9,45	61,5	76,7
0,4	130	230	10,9	5,96	90,2	97,6
0,5	210	270	18,8	26,4	75,1	68,9
1,8	550	-	2,69	3,47	48,1	64,1
3,3	1200	-	1,91	1,77	99,8	100
3,6	1500	-	1,01	1,89	74,7	81,1

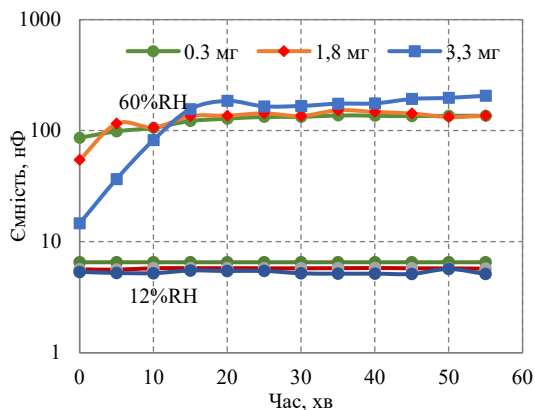


Рис. 7 Графіки короткотривалої стабільності сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози масою 0,3, 1,8 та 3,3 мг на частоті 1000 Гц для відносної вологості 12 і 60%.

С. Час відгуку та відновлення

Час відгуку сенсора визначався під час перенесення сенсора з атмосфери з рівнем відносної вологості 12% в атмосферу з RH 60%. Час відновлення визначався під час повернення сенсора в атмосферу з відносною вологістю 12%. При цьому час відгуку визначався в точці, коли ємність сенсора досягала 90% від стабільного значення, а час відновлення визначався в точці, у якій сигнал сенсора досягав значення 10% від стабільного значення. Час відгуку досліджуваних сенсорів наведено у табл. 3. З наведених даних видно чітку залежність часу відгуку від маси вологочутливої плівки: час відгуку зріс від 100 с для плівки з масою 0,3 мг до 1500с для НЦ плівки масою 3,3 мг. Очевидно, що зі зростанням товщини вологочутливої плівки зростає час, за який відбувається дифузія молекул води, поглинутих із навколишнього середовища. Це, в свою чергу, призводить до значного зростання часу відгуку та відновлення. Час відновлення сенсорів є більшим за час відгуку. Дане явище може бути пояснене тим, що десорбція вологості — це ендотермічний процес, тобто процес, який потребує енергії, а отже проходить повільніше за процес адсорбції.

Д. Коротко- та довготривала стабільність

Короткотривала стабільність сенсора вологи на основі НЦ вимірювалися за витримки приладу в середовищі з рівнем відносної вологості 12% та 60% протягом 60 хв для кожної RH (рис. 7). Флуктуація сигналу сенсора визначалася як відхилення від середнього арифметичного значення у відсотках. До табл. 3 внесено значення, отримані за 60% RH, оскільки за даного рівня вологості рівень флуктуацій вищий. Чітко видно, що зі зростанням маси вологочутливої плівки часова нестабільність сенсорів різко зменшується. Зокрема для зразків з масою вологочутливого шару НЦ від 1.8 мг до 3.6 мг флуктуація сигналу зменшується більш, ніж на порядок: від десятків відсотків до одиниць відсотків. Це пояснюється тим, що товсті плівки є більш стабільними, оскільки у тонких плівках поверхневі структурні дефекти значно сильніше впливають на об'ємні характеристики



матеріалу. Довготривала стабільність вимірювалася на протязі 65 діб. Флуктуації сигналу визначалися як відхилення від середнього значення у відсотках. Як можна спостерігати з даних табл. 4, усі плівки НЦ показують значний рівень флуктуацій (від 48 % для маси плівки НЦ 1,8 мг та частоти тестового сигналу 100 Гц). Очевидно, стабільності характеристики одержаних сенсорів потребують подальшого вдосконалення, можливо за рахунок модифікації плівки наноцелюлози шляхом додавання певних домішок.

ВИСНОВКИ

В роботі синтезовано сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози, одержаної з очерету, та проведено дослідження залежності їх робочих характеристик в залежності від маси НЦ (0,3...3,6 мг) та частоти тестового сигналу (100 та 1000 Гц). Показано, що для підвищення чутливості і часової стабільності роботи приладів слід використовувати плівку наноцелюлози більшої маси (1,8...3,6 мг). Максимальне значення чутливості сенсора ($0,165 (\%RH)^{-1}$) було одержане для маси НЦ 1,8 мг та частоти тестового сигналу 1 кГц. Мінімальне значення флуктуації сигналу приладу протягом 1 год роботи в середовищі з відносною вологістю 60% становило 1% для маси НЦ 3,6 мг та частоти тестового сигналу 100 Гц. Для швидкої дії та повторюваності характеристик сенсорів вологи при зміні рівня відносної вологості рекомендується використовувати тонкі плівки наноцелюлози масою 0,3...0,5мг. Мінімальний час відгуку та відновлення

становили 100 с та 180 с відповідно для маси плівки НЦ 0,3 мг та частоти тестового сигналу 1 кГц. Мінімальна величина гістерезису сенсорів (0,1%) спостерігається для товщини плівки НЦ 0,3...0,4 мг на частоті 1 кГц. Мінімальне відхилення сигналу сенсора (16%) під час циклювання спостерігалось для маси НЦ 0,5 мг та частоти 1 кГц. Напрямою подальших досліджень є вдосконалення довготривалої стабільності роботи приладів, зокрема за рахунок модифікації плівки наноцелюлози шляхом додавання певних домішок.

ВНЕСОК АВТОРІВ

Лапшуда В. А. здійснював вимірювання динамічних характеристик сенсорів, виконував аналіз результатів вимірювань та приймав участь у написанні статті. Ліневич Я. О. здійснював вимірювання статичних характеристик сенсорів та здійснював математичну обробку одержаних результатів. Душейко М. Г. синтезував сенсори вологи та приймав участь в обговоренні одержаних результатів. Коваль В. М. здійснювала керівництво процесом виготовлення та вимірювання характеристик сенсорів, здійснювала аналіз одержаних результатів та приймала участь у написанні статті. Барбаш В. А. здійснював керівництво процесом синтезу наноцелюлози та нанесення її на поверхню сенсорів, приймав участь в обговоренні одержаних результатів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] Y. H. Jung *et al.*, “High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper,” *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 7170, Nov. 2015, DOI: [10.1038/ncomms8170](https://doi.org/10.1038/ncomms8170).
- [2] 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](https://doi.org/10.1016/j.yofte.2020.102406).
- [3] 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,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 165, p. 112360, Oct. 2020, DOI: [10.1016/j.bios.2020.112360](https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112360).
- [4] C. Zhang *et al.*, “Ultrasensitive and reversible room-temperature resistive humidity sensor based on layered two-dimensional titanium carbide,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 5, pp. 6463–6469, Mar. 2021, DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.10.229](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.229).
- [5] N. T. T. Ha, D. K. An, P. V. Phong, P. T. M. Hoa, and L. H. Mai, “Study and performance of humidity sensor based on the mechanical–optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1–3, pp. 200–202, Jul. 2000, DOI: [10.1016/S0925-4005\(00\)00360-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00360-9).
- [6] Y. Su *et al.*, “Surface acoustic wave humidity sensor based on three-dimensional architecture graphene/PVA/SiO₂ and its application for respiration monitoring,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 308, p. 127693, Apr. 2020, DOI: [10.1016/j.snb.2020.127693](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127693).
- [7] 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,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 302, p. 127192, Jan. 2020, DOI: [10.1016/j.snb.2019.127192](https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127192).
- [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](https://doi.org/10.1201/9780429263941).
- [9] R. W. Li and G. Liu, *Flexible and Stretchable Electronics*. Boca-Raton: Jenny Stanford Publishing, 2019, ISBN: 9780429058905.
- [10] 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](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102577-2.00012-9)
- [11] 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/kpissn.2021.2.229964](https://doi.org/10.20535/kpissn.2021.2.229964).
- [12] S. Kwon, H. Kim, and W.-H. Yeo, “Recent advances in wearable sensors and portable electronics for sleep monitoring,” *iScience*, vol. 24, no. 5, p. 102461, May 2021, DOI: [10.1016/j.isci.2021.102461](https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102461).
- [13] H. Kao, C.-H. Chuang, L.-C. Chang, C.-L. Cho, and H.-C. Chiu, “Inkjet-printed silver films on textiles for wearable electronics applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 362, pp. 328–332, Mar. 2019, DOI: [10.1016/j.surfcoat.2019.01.076](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.076).
- [14] Z. Xu *et al.*, “A conducting polymer PEDOT:PSS hydrogel based wearable sensor for accurate uric acid detection in human sweat,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 348, p. 130674, Dec. 2021, DOI: [10.1016/j.snb.2021.130674](https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130674).



- [15] H. Zhao, Z. Wang, Y. Li, and M. Yang, "Single-sided and integrated polyaniline/ poly(vinylidene fluoride) flexible membrane with micro/nanostructures as breathable, nontoxic and fast response wearable humidity sensor," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 607, pp. 367–377, Feb. 2022, DOI: [10.1016/j.jcis.2021.08.214](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.214).
- [16] J. C. Yeo and C. T. Lim, "Wearable Sensors for Upper Limb Monitoring," in *Wearable Technology in Medicine and Health Care*, Elsevier, 2018, pp. 113–134. DOI: [10.1016/B978-0-12-811810-8.00006-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811810-8.00006-3)
- [17] J. Fontes, "Humidity Sensors," in *Sensor Technology Handbook*, Elsevier, 2005, pp. 271–284. DOI: [10.1016/B978-075067729-5/50052-5](https://doi.org/10.1016/B978-075067729-5/50052-5)
- [18] 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," *Composites Science and Technology*, vol. 131, pp. 67–76, Aug. 2016, DOI: [10.1016/j.compscitech.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.014).
- [19] 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," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 313, p. 112205, Oct. 2020, DOI: [10.1016/j.sna.2020.112205](https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112205).
- [20] 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](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822350-5.00008-4)
- [21] Y. Guo *et al.*, "Engineering thermally and electrically conductive biodegradable polymer nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 189, p. 107905, May 2020, DOI: [10.1016/j.compositesb.2020.107905](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107905).
- [22] C. Zinge and B. Kandasubramanian, "Nanocellulose based biodegradable polymers," *European Polymer Journal*, vol. 133, p. 109758, Jun. 2020, DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2020.109758](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109758).
- [23] V. A. Barbash, O. V. Yaschenko, and O. M. Shniruk, "Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp," *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, no. 1, p. 241, Dec. 2017, DOI: [10.1186/s11671-017-2001-4](https://doi.org/10.1186/s11671-017-2001-4).
- [24] 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](https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309598).
- [25] 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," *Applied Nanoscience*, vol. 12, no. 4, pp. 835–848, Apr. 2022, DOI: [10.1007/s13204-021-01749-z](https://doi.org/10.1007/s13204-021-01749-z).
- [26] 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](https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2021.55.27).
- [27] 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," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 247, pp. 221–226, Aug. 2016, DOI: [10.1016/j.sna.2016.05.045](https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.045).
- [28] X. Li *et al.*, "Facile fabrication of laser-scribed-graphene humidity sensors by a commercial DVD drive," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 321, p. 128483, Oct. 2020, DOI: [10.1016/j.snb.2020.128483](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128483).

Надійшла до редакції 07 березня 2022 року

Прийнято до друку 21 квітня 2022 року



Capacitive Humidity Sensors Based on Nanocellulose for Biodegradable Electronics

V. A. Lapshuda^f, ORCID [0000-0002-1234-3743](https://orcid.org/0000-0002-1234-3743)

Ya. O. Linevych^f, ORCID [0000-0002-8399-034X](https://orcid.org/0000-0002-8399-034X)

M. H. Dusheiko^f, ORCID [0000-0003-3476-4220](https://orcid.org/0000-0003-3476-4220)

V. M. Koval^s, PhD Assoc.Prof., ORCID [0000-0002-3898-9163](https://orcid.org/0000-0002-3898-9163)

Department of microelectronics, me.kpi.ua

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” ROR [00syn5v21](https://ror.org/00syn5v21)
Kyiv, Ukraine

V. A. Barbash^s, PhD(Chem.) Prof., ORCID [0000-0002-7933-6038](https://orcid.org/0000-0002-7933-6038)

Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, eco-paper.kpi.ua

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” ROR [00syn5v21](https://ror.org/00syn5v21)
Kyiv, Ukraine

Abstract—The humidity sensor is an important device used in many areas of human life, such as agriculture, medicine, industry, meteorology and more. Most often, synthetic polymers are used for the manufacture of humidity sensors, which after the end of their operation are accumulated in the form of electronic waste, polluting the environment. Currently, biodegradable polymers are in great demand. Such materials include nanocellulose, which can be made from both wood and plant raw materials. It has already been proven that nanocellulose is a promising material for use in humidity-sensitive devices. However, it was not clear the effect of sensitive film's thickness on the characteristics of humidity sensors.

In this work, capacitive humidity sensors based on nanocellulose were fabricated. Nanocellulose (NC) was obtained from reeds by the TEMPO method. The moisture-sensitive layer of NC was applied by dripping. Static (sensitivity, response, hysteresis) and dynamic (response time, recovery time, short- and long-term stability) characteristics of the manufactured humidity sensors were measured in dependence on mass of NC film (from 0.3 to 3.6 mg) and test signal frequency (100 Hz and 1000 Hz).

The response of the sensors was increased with the weight of moisture-sensitive NC film and reached 1412 nF at 100 Hz (783 nF at 1000 Hz) for the sample of 0.6 mg NC, and then decreased with further increase in mass. The sensitivity of the sensors varied similarly, but the maximum value was observed for the sample with a mass of 1.8 mg and was 0.161 (%RH)¹ for 100 Hz (0.165 (%RH)⁻¹ for 1000 Hz). The shortest response time had the sample with the lowest mass of moisture-sensitive film (100 s). With a further increase in the mass of moisture-sensitive NC film, the response and recovery time increased monotonically. Also, the sample with the lowest mass of the moisture-sensitive layer shows the lowest value of hysteresis (0.1%) and also increased with the increasing mass of the moisture-sensitive layer. In the study of short-term stability, samples weighing from 0.3 to 0.6 mg showed a significantly higher level of fluctuations (10 - 20%) compared to samples with a weight of the moisture-sensitive layer of 1.8 - 3.6 mg (1 - 4%).

So, you should use nanocellulose film of larger mass (1.8... 3.6 mg) in order to improve the sensitivity and short-term stability of the devices. In view of the response and recovery time as well as repeatability of the sensor characteristics, thin nanocellulose films (0.3... 0.5 mg) should be used. The direction of further research is to improve the long-term stability of the devices, in particular by modifying the nanocellulose film with adding certain impurities.

Keywords — nanocellulose; humidity sensors; biodegradable electronics

