

В. А. ЛАПШУДА, Я. О. ЛІНЕВИЧ, М. Г. ДУШЕЙКО, к. т. н. В. М. КОВАЛЬ, к. х. н. В. А. БАРБАШ

Україна, м. Київ, Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

E-mail: vlad.lapshuda@gmail.com

РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ ПЛІВОК НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ БІОРОЗКЛАДНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Синтезовано резистивні сенсори вологи, вологочутливий шар яких виготовлено з наноцелюлози. Дослідження показало, що наноцелюлоза проявляє вологочутливі характеристики, а отже, враховуючи її механічні характеристики, може бути використана для виготовлення на її основі елементів гнучкої електроніки, наприклад носимих сенсорів вологи медичного призначення (сенсори поту, частоти дихання тощо).

Ключові слова: наноцелюлоза, резистивний сенсор вологи, біорозкладна електроніка.

На теперішній час найбільш вживаними матеріалами для виготовлення електронних компонентів є неорганічні матеріали, такі як кремній, арсенід галію, антимонід індію, метали та їхні оксиди, а також різні органічні матеріали, які використовуються як функціональні шари або матеріали для корпусування. Обидві групи матеріалів об'єднує те, що після закінчення експлуатації електронних приладів вони потребують утилізації. В протилежному випадку вони накопичуються у вигляді електронного сміття та призводять до забруднення навколишнього середовища [1, 2]. На сьогодні перспективними для використання в електроніці є біорозкладні матеріали, тобто матеріали, здатні до розкладання під дією мікроорганізмів та грибів [1—6]. До таких матеріалів відносяться полімери на основі хітину, камеді, целюлози та інших природних матеріалів [2]. До числа таких перспективних матеріалів відноситься наноцелюлоза (НЦ), яка має унікальні властивості: високий модуль еластичності та велику питому площу поверхні, високу прозорість і низьку вагу, біорозкладність і біосумісність, низький коефіцієнт теплового розширення та хімічну реактивність, меншу собівартість виробництва в порівнянні з синтетичними полімерами [7]. НЦ може використовуватись як для органічного пакування, так і для зеленої електроніки, тобто в електронних пристроях, що не потребують утилізації та здатні самочинно розкладатися у природі. Крім того, завдяки властивостям наноцелюлози на її основі можна виготовляти гнучкі прилади носимої електроніки, які на противагу твердотільним аналогам можуть кріпитись на одязі та безпосередньо на тілі людини, і навіть бути частиною штучної шкіри.

Наноцелюлоза, як природний полімерний матеріал, складається із частинок з поперечними

розмірами в межах 10—80 нм [7]. Її отримують із рослинної сировини, до якої відносяться і деревина, і такі недеревні матеріали, як пшениця, льон, міскантус, кенаф, очерет тощо [1, 2, 7—9].

Оскільки наноцелюлоза є гігроскопічним матеріалом, представляє інтерес дослідження можливостей її використання в резистивних сенсорах вологи [4, 8]. Такі сенсори є важливим електронним компонентом, що використовується у багатьох сферах людського життя: сільське господарство, харчова промисловість, машинобудування, медицина тощо. Очевидно, що з огляду на необхідність роботи сенсорів вологи у різних середовищах, вологочутливий матеріал сенсорів має характеризуватись високими значеннями температурної і часової стабільності та великим відгуком.

На теперішній час існують сенсори як на основі чистої наноцелюлози [8, 10], так і на основі нанокомпозитів наноцелюлози з іншими наноматеріалами: вуглецевими нанотрубками (CNT — carbon nanotubes), оксидом графену (GO — graphene oxide), відновленим оксидом графену (rGO — reduced graphene oxide) тощо [2, 10—15]. В розроблених сенсорах наноцелюлоза використовується трьома різними способами: чиста наноцелюлоза або нанокомпозит на її основі у вигляді вологочутливої плівки, яка наноситься на тверду підкладку [2, 4]; чиста наноцелюлоза у вигляді гнучкої підкладки, що є вологочутливим шаром одночасно [11, 13]; чиста наноцелюлоза у вигляді гнучкої підкладки, на поверхню якої наносять вологочутливі шари інших матеріалів [16]. Так, у роботі [15] представлено сенсор на основі нанокомпозиту PVA/CNF/rGO, який демонструє відгук порядку $1 \cdot 10^3$. У роботі [10] описано конструкцію гнучких сенсорів на основі чистої наноцелюлози, найкращий відгук яких становить $5,5 \cdot 10^3$, що знач-

но поступається сенсорам вологи, розробленим на штучних полімерах (10^4 — 10^5). Робочий діапазон для більшості сенсорів становить від 11 до 95% RH (relative humidity — відносна вологість). Якщо розглянути ці сенсори з точки зору швидкодії, то час відгуку для них становить 200—300 с, що також потребує поліпшення. В усіх розглянутих роботах акцент ставився на дослідженнях впливу природи вологочутливого матеріалу на характеристики сенсорів. При цьому залишилося невирішеним питання залежності характеристик сенсорів вологості від маси (товщини) вологочутливої плівки наноцелюлози.

Метою цієї роботи є дослідження впливу маси вологочутливої плівки наноцелюлози на характеристики резистивних сенсорів вологи для покращення їхнього відгуку та швидкодії.

Експериментальна частина

Підготовка наноцелюлози. Наноцелюлозу екстрагували з органосольвентної очеретяної целюлози методом окиснення в розчині 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) з подальшим центрифугуванням та ультразвуковою обробкою для отримання прозорого та стабільного в часі гідрогелю [9]. Для одержання органосольвентної очеретяної целюлози використовували стебла очерету звичайного (*Phragmites australis*), дешевої дикорослої квіткової рослини заввишки до 4 м, що активно росте на берегах річок і озер Європи, Азії, Північної Африки та Америки. Целюлозу одержували варінням попередньо проекстрагованих лугом подрібнених частинок стебел очерету в суміші крижаної оцтової кислоти та пероксиду водню зі значеннями технологічних параметрів, рекомендованих для різних видів недревної рослинної сировини [17].

Виготовлення сенсорів. Конструктивно розроблений резистивний сенсор вологи являє собою ситалову підкладку з електродною системою у вигляді зустрічно-штирьової гребінки (ЗШГ), на поверхню якої нанесено вологочутливий шар наноцелюлози (рис. 1). Сенсори виготовлялися із вологостійких матеріалів, таких як ситал (підкладка) та Ni, Ti (матеріали електродів).

Процес виготовлення сенсорів вологості на основі наноцелюлози складався з таких технологічних операцій:

- осадження суцільної двошарової металевої плівки Ti/Ni на поверхню ситалової підкладки методом ВЧ магнетронного розпилення в атмосфері аргону на установці КАТОД-1М (тиск у камері $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., робочі напруга 600 В та струм 1 А) з товщиною отриманої двошарової плівки 0,25 мкм;
- формування методом фотолітографії електродної системи з осадженого шару металізації у вигляді ЗШГ з відстанню між гребінками 100 мкм;
- припаювання електричних виводів до контактних площадок електродної системи;

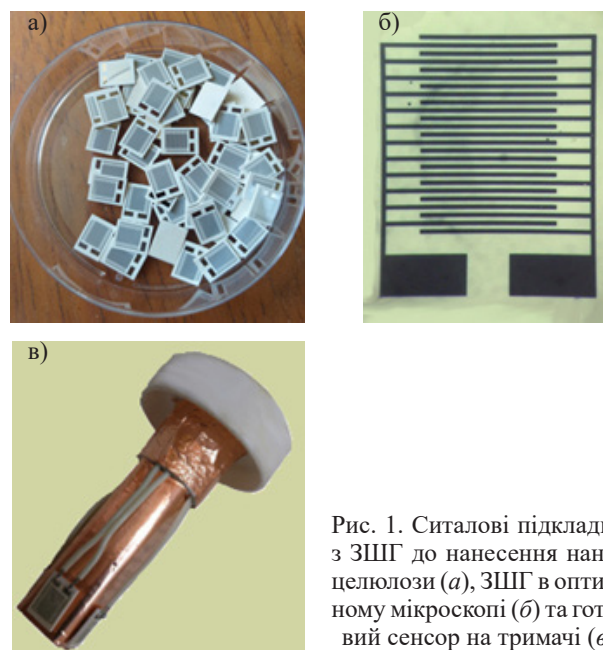


Рис. 1. Ситалові підкладки з ЗШГ до нанесення наноцелюлози (а), ЗШГ в оптичному мікроскопі (б) та готовий сенсор на тримачі (в)

- очищення поверхні сенсора від органічних забрудників в органічному розчиннику тетрахлорид вуглецю (CCl_4) за температури 75°C;

- нанесення крапаням наноцелюлозного гідрогелю на поверхню ЗШГ та його висушування до утворення суцільної плівки різної маси (0,3; 0,4; 0,5; 1,8; 3,3; 3,6 мг).

Методика вимірювання характеристик. Для дослідження отриманих 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 генерації різних значень відносної вологості RH використовували насичені розчини солей LiCl, $MgCl_2$, NaBr, NaCl, KCl, а також дистильовану воду (табл. 1).

Для вимірювання електричних характеристик сенсорів використовувався RLC-метр P-5030 з частотами тестового сигналу 100 Гц та 1 кГц, для контролю вологості повітря у гігростатах — комерційний термогігрометр EZODO HT-390, для вимірювання маси вологочутливої плівки наноцелюлози на поверхні сенсора — прецизійні ваги OHAUS Pioneer PX163 з точністю $\pm 0,0001$ г.

Таблиця 1

Значення відносної вологості повітря у гігростатах з насиченими розчинами солей

Розчин солі	LiCl	$MgCl_2$	NaBr	NaCl	KCl	H_2O
RH, %	12	33	60	75	85	98

Результати експерименту та їх обговорення

Відгук та чутливість резистивних сенсорів вологи. Принцип роботи резистивного сенсора полягає в зміні опору вологочутливої плівки на наноцелюлози залежно від вологості середовища, в якому він розташовується. При цьому зростання провідності наноцелюлози пояснюється механізмом Гроттхаса [16]: під час прикладення напруги електричний заряд переноситься протонами, які здатні стрибками переміщатися між молекулами, у складі яких є водневі зв'язки (наприклад, між молекулами води або целюлози). Тобто, протонна теорія провідності передбачає стрибковий механізм руху носіїв заряду (протонів). В процесі поглинання вологи плівкою наноцелюлози кількість молекул води в об'ємі плівки зростає, а це своєю чергою збільшує кількість протонів, що призводить до зростання провідності плівки. Залежності опору досліджуваних зразків від відносної вологості повітря для сенсорів з різною масою плівки наноцелюлози наведено на **рис. 2**. Для побудови використано логарифмічний масштаб, оскільки для окремих зразків спостерігався значний перепад величини опору при зміні вологості (до 6 порядків). Відгук сенсора визначався як відношення значень опору за найменшого та найвишого рівнів відносної вологості повітря.

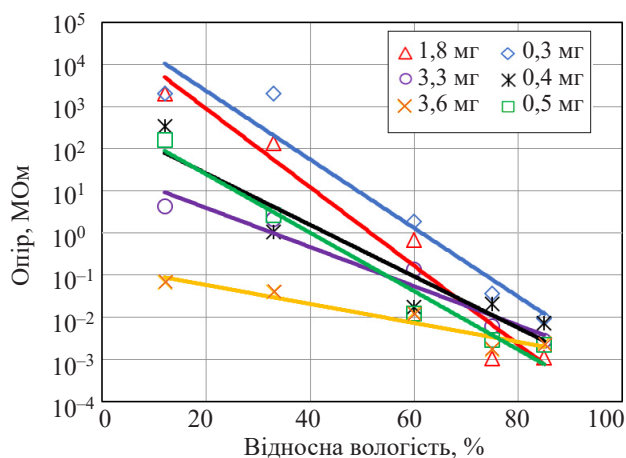


Рис. 2. Залежність опору сенсорів вологи від відносної вологості повітря для різної маси плівок наноцелюлози

Таблиця 2

Відгук та чутливість сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси

Маса плівки НЦ, мг	Відгук сенсора за частоти:		Чутливість сенсора, (%RH) ⁻¹ , за частоти:	
	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
0,3	2,22·10 ⁵	1,05·10 ⁵	0,187	0,172
0,4	8,40·10 ⁴	3,81·10 ⁴	0,141	0,131
0,5	8,19·10 ⁴	5,43·10 ⁴	0,16	0,155
1,8	1,99·10 ⁶	1,39·10 ⁴	0,215	0,145
3,3	8,94·10 ²	9,32·10 ²	0,107	0,105
3,6	1,45·10 ¹	1,66·10 ¹	0,052	0,046

Як видно з **табл. 2**, на відгук сенсора значно впливає маса НЦ: зміна маси може призвести до зміни відгуку на 5 порядків.

Зразки вологочутливої плівки за масою можна розділити на дві групи: легкі — від 0,3 до 0,5 мг, та важкі — від 1,8 до 3,6 мг. Згідно з даними **табл. 2**, на частоті тестового сигналу 100 Гц для легких зразків зміна (зменшення) відгуку, що спостерігається при підвищенні маси плівки НЦ, є незначною, однак при переході до важких зразків спостерігається різке зростання відгуку з 8,19·10⁴ для маси 0,5 мг до 1,99·10⁶ для маси 1,8 мг. Таку залежність можна пояснити тим, що оскільки площа всіх зразків однакова, зростання маси вологочутливої плівки відбувається через збільшення її товщини, а значить, і об'єму, в якому відбувається перенесення зарядів, тобто опір чутливого шару зменшується. З подальшим зростанням маси плівки спостерігається різке падіння відгуку сенсора, що може бути обумовлено тим, що адсорбованим молекулам води потрібно подолати більшу відстань для досягнення поверхні електродної системи, що своєю чергою зменшує відгук такого сенсора. На частоті вимірювального сигналу 1000 Гц не спостерігається сплесків величини відгуку з переходом від легких плівок до важких, а максимальне значення відгуку складає 1,05·10⁵ для зразка з масою плівки НЦ 0,3 мг.

Частота тестового сигналу також впливає на відгук сенсорів вологи, однак в значно меншій мірі, аніж маса НЦ: зі зростанням частоти тестового сигналу зі 100 до 1000 Гц відгук сенсорів зменшується приблизно у 2—2,5 рази. Вплив частоти тестового сигналу вочевидь обумовлений вищою масою протонів у порівнянні з електронами, що обмежує їхню рухливість при зміні полярності тестового сигналу. В результаті за вищої частоти тестового сигналу відгук сенсорів вологи запізнюється порівняно з меншою частотою.

Оскільки залежність опору сенсорів від вологості є експоненціальною, чутливість визначалася як показник степені експоненти в рівнянні апроксимувальної кривої. Значення чутливості для кожного зі зразків наведено у **табл. 2**, де можна побачити аналогічні відгуку її залежності від маси наноцелюлози та частоти. Максимальне значення чутливості на частоті 100 Гц становить 0,215 (%RH)⁻¹, на частоті 1000 Гц — 0,172 (%RH)⁻¹.

Реверсивність та повторюваність характеристик резистивних сенсорів вологи. Реверсивність сенсорів досліджувалася шляхом вимірювання їхнього опору за зміни рівня відносної вологості повітря з 12 до 98% та у зворотному напрямку — від 98 до 12%. В результаті вимірів отримано дві залежності: криву адсорбції (опір спадає) та криву десорбції (опір зростає), що наведені на **рис. 3**. З рисунка видно, що для обох зразків крива адсорбції не збігається з кривою десорбції, тоб-

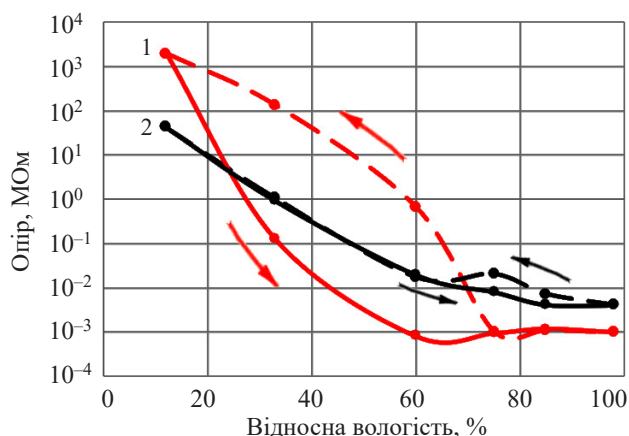


Рис. 3. Залежності опору від відносної вологості в процесі адсорбції (суцільна лінія) та десорбції (пунктир) на частоті тестового сигналу 100 Гц сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси:
1 — 1,8 мг; 2 — 0,4 мг

то має місце гістерезис, причому значно суттєвіша розбіжність спостерігається для зразка з більшою масою. Явище гістерезису можна пояснити тим, що адсорбція є екзотермічним процесом, а десорбція — ендотермічним, що сповільнює швидкість його проходження.

Величина гістерезису γH розраховувалась за формулою

$$\gamma H = \pm [\Delta C_{\max} / (C_{\max} - C_{\min})],$$

де ΔC_{\max} — максимальна різниця значень опору за фіксованого значення вологості на кривих адсорбції та десорбції;

C_{\min} C_{\max} — мінімальне та максимальне значення опору на всьому діапазоні вимірювань.

Найменше значення гістерезису показав зразок з масою НЦ 0,4 мг (табл. 2): 0,04% на частоті 100 Гц та 0,12% на частоті 1000 Гц. Сенсор вологості з максимальною чутливістю (маса НЦ 1,8 мг) характеризується величиною гістерезису 6,72% на частоті 100 Гц та 0,54% на частоті 1000 Гц.

Повторюваність характеристик досліджуваних сенсорів визначалась в процесі циклічного змінювання опору. Вимірювання опору проводили після перебування зразка у середовищі з низькою відносною вологістю ($RH = 12\%$), потім в середовищі з більшою відносною вологістю ($RH = 60\%$), і знов при низькій. Такий цикл повторювали двічі. Результати, отримані протягом двох циклів для зразків, які мали найменше та найбільше відхилення опору на частоті 1000 Гц, наведено на рис. 4. Як можна бачити, за $RH = 12\%$ значення опору сенсора з масою НЦ 0,5 мг, на відміну від сенсора з масою НЦ 1,8 мг, наприкінці стає меншим, що, очевидно, обумовлено накопиченням вологи у плівці наноцелюлози, яке дається взнаки при такому об'ємі НЦ і величині RH . Одержані результати узгоджуються з наведеним вище аналізом гістерезису.

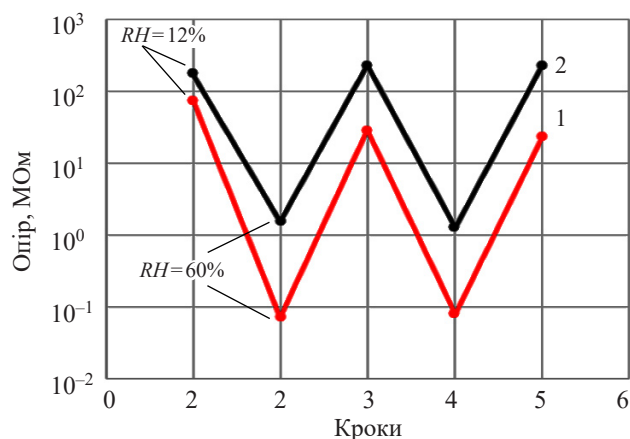


Рис. 4. Величина опору сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси, виміряна на кожному кроці в двох циклах поперемінної зміни RH з 12 до 60%:
1 — 0,5 мг; 2 — 3,3 мг

У табл. 3 наведено відхилення сигналу сенсора, вимірюваного наприкінці другого циклу, відносно результатів вимірювання на початку першого циклу. Тут видно, що на обох частотах тестового сигналу найбільш повторювані результати продемонстрував зразок з масою 3,3 мг: відхилення у величині опору після двох циклів становить 22,9% на частоті 100 Гц та 25,9% на частоті 1000 Гц. Максимальні відхилення сигналу під час циклування спостерігались для зразків з максимальною чутливістю, тобто з масою вологочутливого шару 1,8 мг на частоті 100 Гц (сигнал змінюється майже вдвічі) та з масою 0,5 мг на частоті 1000 Гц (сигнал змінюється на 62,2%).

Час відгуку та час відновлення резистивних сенсорів вологи. Час відгуку — це період, за який на виході сенсора встановлюється значення опору 90% від номінального при переміщенні сенсора із середовища з вологістю 12% у середовище з вологістю 60% (процес адсорбції). Визначені значення часу відгуку сенсорів наводяться у табл. 4, звідки видна тенденція до зростання часу відгуку зі зростанням маси вологочутливої плівки: найменший час відгуку має зразок з найменшою масою плівки наноцелюлози (0,3 мг) — 42 с, найбільший час має

Таблиця 3

Параметри реверсивності та повторюваності сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси

Маса плівки НЦ, мг	γH , %, за частоти:		Відхилення сигналу під час циклування, %, за частоти:	
	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
0,3	91,49	40,37	32,8	35,0
0,4	0,04	0,12	34,7	34,1
0,5	0,89	1,26	72,8	62,2
1,8	6,72	0,54	99,8	42,4
3,3	1,25	1,17	22,9	25,9
3,6	22,42	31,11	35,6	52,9

Таблиця 4

Параметри швидкодії, коротко- та довготривалої стабільності резистивних сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси

Маса плівки НЦ, мг	Час відгуку, с	Час відновлення, с	Відносна зміна опору сенсора, %, при витримці в середовищі з RH = 60%			
			протягом 60 хв за частоти:		протягом 65 діб за частоти:	
			100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
0,3	42	115	9,1	10,2	4,56	3,46
0,4	250	160	13,3	13,4	22,4	20,9
0,5	270	60	7,99	7,8	9,33	7,18
1,8	600	2500	18,2	17,3	3,06	2,93
3,3	900	2400	31,7	39,2	14,8	16,5
3,6	960	3100	27,6	28,9	6,08	6,22

сенсор з найбільшою масою НЦ (3,6 мг) — 960 с. Така закономірність, вочевидь, пояснюється тим, що чим більше маса плівки, а значить і її товщина, тим більшою є відстань, яку треба продифундувати молекулам води від поверхні плівки до поверхні електродної системи, що збільшує час відгуку.

Час відновлення — це період, за який встановлюється 90% від рівноважного значення опору при переміщенні сенсора із середовища з RH = 60% у середовище з RH = 12% (процес десорбції). З наведених у табл. 4 даних видно, що для часу відновлення сенсорів спостерігається аналогічна з часом відновлення тенденція до зростання зі збільшенням маси вологочутливої плівки. При цьому слід зазначити, що час відновлення є значно більшим за час відгуку, це пояснюється фізикою процесів адсорбції та десорбції. Як вже відзначалося, адсорбція є екзотермічним процесом, на відміну від ендотермічного процесу десорбції, а отже й відбувається вона швидше. Десорбція є термоактивованим процесом, тобто потребує додаткової енергії із зовнішнього середовища для збільшення швидкості.

Стабільність резистивних сенсорів вологи. Короткотривала стабільність визначалася шляхом

витримки сенсорів у середовищах із відносною вологістю повітря 12% та 60% протягом 1 год.

Графіки короткотривалої стабільності наведено на рис. 5, а, звідки видно, що флуктуація значення опору сенсора протягом 60 хвилин для більшості зразків є задовільною. Значення відносного відхилення сигналу сенсорів опору подано у табл. 4 для рівня RH = 60%, оскільки за даної відносної вологості відхилення є більшими. Як видно з табл. 4, існує певна тенденція до зростання нестабільності при зростанні маси вологочутливої плівки. Так, при зростанні маси плівки НЦ від 0,5 до 3,3 мг рівень відхилень зростає від 7,99 до 31,7 %. Така поведінка сенсорів може бути викликана впливом залишкових солей у матеріалі вологочутливої плівки більшої товщини.

Довготривала стабільність оцінювалася на основі декількох вимірювань на часовому проміжку 65 днів при рівні відносної вологості 60%. Графіки зміни опору сенсора за довготривалого зберігання наведено на рис. 5, б, звідки видно, що з часом опір сенсорів зростає. Така поведінка може бути обумовлена процесами окислення. У табл. 4 наведено значення відносної зміни опору сенсора за весь період зберігання. На частоті вимірювального сигналу

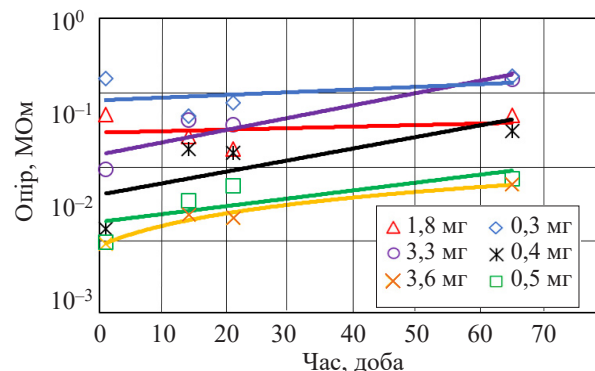
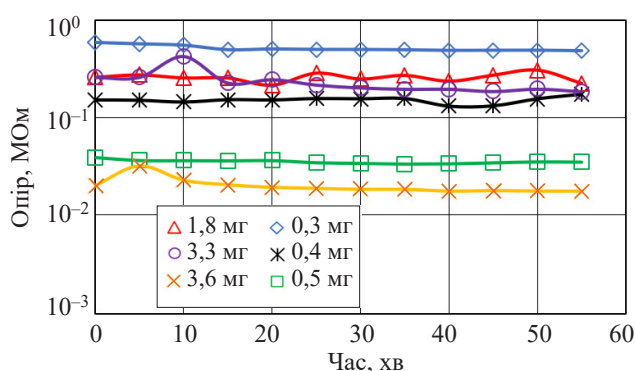


Рис. 5. Зміна в часі опору сенсора вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси, витримуваного у середовищі з RH = 60% протягом 60 хв (а) та 65 діб (б)

100 Гц найнижче значення відхилень демонструє зразок з масою вологочутливого шару 1,8 мг — зростання у 3,06 рази, найвищий рівень відхилень показує зразок з масою 0,4 мг — зростання у 22,4 рази. Очевидно, стабільність характеристик одержаних сенсорів потребує подальшого вдосконалення, можливо модифікацією плівки наноцелюлози шляхом додавання певних домішок.

Висновки

Виготовлені сенсори вологи резистивного типу на основі плівок очеретяної наноцелюлози показало, що для одержання максимальних значень чутливості ($0,215 (\%RH)^{-1}$) та величини відгуку ($1,99 \cdot 10^6$) маса плівки наноцелюлози на поверхні сенсора має становити 1,8 мг на частоті тестового сигналу 100 Гц. Крім того, для плівки такої маси спостерігається мінімальна зміна сигналу сенсора протягом більш ніж двох місяців випробувань. Однак у тих випадках, коли пріоритетними є реверсивність, швидкодія або короткотривала стабільність, слід використовувати сенсори з плівкою НЦ малої маси (0,3—0,5 мг).

Таким чином, одержані в роботі результати показали потенційну можливість використання плівок наноцелюлози як вологочутливого шару в сенсорах вологості. Завдяки властивостям цього матеріалу його можна використовувати для створення принципово нових гнучких сенсорів вологості медичного застосування (сенсори подиху, сенсори поту тощо), які кріпляться безпосередньо на шкірі людини. Напрямок подальших досліджень є вдосконалення довготривалої стабільності роботи приладів шляхом модифікації вихідного гідрогелю наноцелюлози та виготовлення нанокомпозитів.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Jung Y. H., Chang T.-H., Zhang H. et al. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper. 2015, *Nature Communications*, vol. 6, iss. 1, article 7170, <https://doi.org/10.1038/ncomms8170>
2. Lapshuda V. A., Koval V. M. Flexible and biodegradable sensors: materials, manufacturing technology and devices on its basis. *KPI Science News*, 2021, no. 2, pp. 16–27, <https://doi.org/10.20535/kpissn.2021.2.229964>
3. Koga H., Nogi M. Cellulose paper composites for flexible electronics. Chapter 6 in the book “*Lignocellulosics*”, Elsevier, 2020, p. 171–179, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804077-5.00011-7>
4. Kafy A., Akther A., Shishir Md. I. R. et al. Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, vol. 247, pp. 221–226, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.045>

5. Agate S., Joyce M., Lucia L., Pal L. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites — A review. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 198, pp. 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.045>

6. Hoeng F., Denneulin A., Bras J. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, iss. 27, pp. 13131–13154, <https://doi.org/10.1039/C6NR03054H>

7. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shnirik O. M. Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, iss. 1, article 241, <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2001-4>

8. Koval V., Barbash V., Dusheyko M. et al. Application of nanocellulose in humidity sensors for biodegradable electronics. *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, pp. 02NS01-1-02NS01-5, <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309598>

9. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Gondovska A. S., Deykun I. M. Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks. *Applied Nanoscience*, 2022, vol. 12, iss. 4, pp. 835–848, <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01749-z>

10. Srový T., Maronová S., Kuberský P. et al. Wide range humidity sensors printed on biocomposite films of cellulose nanofibril and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 136, iss. 36, article 47920, <https://doi.org/10.1002/app.47920>

11. Zhu P., Kuang Yu., Wei Y. et al. Electrostatic self-assembly enabled flexible paper-based humidity sensor with high sensitivity and superior durability. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 404, article 127105, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127105>

12. Zhu B., Johansen V., Kamita G. et al. Hyperspectral imaging of photonic cellulose nanocrystal films: structure of local defects and implications for self-assembly pathways. *ACS Nano*, 2020, vol. 14, iss. 11, pp. 15361–15373, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05785>

13. Yoshida A., Wanga Y.-F., Tachibana Sh. et al. Printed, all-carbon-based flexible humidity sensor using a cellulose nanofiber/graphene nanoplatelet composite. *Carbon Trends*, 2022, vol. 7, article 100166, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100166>

14. Zhu P., Liu Yu, Fang Zh. et al. Flexible and highly sensitive humidity sensor based on cellulose nanofibers and carbon nanotube composite film. *Langmuir*, 2019, vol. 35, iss. 14, p. 4834–4842, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04259>

15. Xu S., Yu W., Yao X. et al. Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 131, pp. 67, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.014>

16. Khalifa M., Wuzella G., Lammer H., Mahendran A. R. Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor. *Synthetic Metals*, 2020, vol. 266, p. 116420, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116420>

17. Barbash V., Yaschenko O. Preparation, properties and use of nanocellulose from non-wood plant materials. Chapter 4 in the book “*Novel Nanomaterials*”, IntechOpen, 2020, 23 p., <https://doi.org/10.5772/intechopen.94272>

Дата надходження рукопису
до редакції 28.06 2022 р.

Опис статті для цитування:

Лапшуда В. А., Ліневич Я. О., Душейко М. Г., Коваль В. М., Барбаш В. А. Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки. Технологія і конструювання в електронній апаратурі, 2022, № 4–6, с. 3–9. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.03>

Cite the article as:

Lapshuda V. A., Linevych Ya. O., Dusheiko M. G., Koval V. M., Barbash V. A. Resistive humidity sensors based on nanocellulose films for biodegradable electronics. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, 2022, no. 4–6, pp. 3–9. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.03>

RESISTIVE HUMIDITY SENSORS BASED ON NANOCELLULOSE FILMS FOR BIODEGRADABLE ELECTRONICS

Nanocellulose (NC) is a promising modern material suitable for use in electronics. This material is biodegradable, and thus, if used in electronic devices, will not require disposal and will decompose naturally. An interesting feature of nanocellulose is its hygroscopicity, which makes it applicable for the manufacture of humidity sensors. In this study, we synthesized nanocellulose-based humidity sensors with a weight of humidity-sensitive layer from 0.3 to 3.6 mg. The following static and dynamic characteristics of the obtained sensors were measured: sensitivity, response, hysteresis, repeatability, response and recovery time, short and long-term stability. It was determined that at a frequency of 100 Hz, the maximum sensitivity was observed in the sample with NC mass of 1.8 mg ($0.215 (\%RH)^{-1}$), and at 1000 Hz, in the sample with NC mass of 0.5 mg ($0.155 (\%RH)^{-1}$). Thus, with increasing frequency of test signal, the sensitivity of the sensors decreases. These same samples (with NC mass of 1.8 mg at 100 Hz and 0.5 mg at 1000 Hz) showed the highest values of sensor response — $1.99 \cdot 10^6$ and $5.43 \cdot 10^4$, respectively. Same as with sensitivity, when frequency increases, sensor response decreases. For both frequencies, the sample with NC mass of 0.4 mg showed the lowest value of hysteresis — 0.04 and 0.12% at 100 and 1000 Hz, respectively. It was also found that the sample with NC mass of 0.3 mg has the shortest response time of 42 s. With increasing of NC weight, the response time increases about 20-fold and recovery time — by 2 orders of magnitude. The highest short-term stability was demonstrated by the sample with NC weight of 0.5 mg: deviations from the arithmetic mean were 8 and 7.8% at test frequencies of 100 and 1000 Hz, respectively. The worst short-term stability was demonstrated by the sample with NC mass of 3.3 mg with the deviation of 31.7 and 39.2% at the same frequencies. It was also determined that such sensors need to be further researched to improve long-term stability.

Therefore, the measurement results demonstrate that, in terms of sensitivity and response, the optimal mass of NC film is 1.8 mg at the test frequency of 100 Hz. This sample also shows the best long-term stability. From the point of view of recoverability and sensor speed, the sample with NC weight of 0.3–0.5 mg is preferable.

Keywords: nanocellulose; resistive humidity sensor; biodegradable electronics.

REFERENCES

- Jung Y. H., Chang T.-H., Zhang H. et al. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper. 2015, *Nature Communications*, vol. 6, iss. 1, article 7170, <https://doi.org/10.1038/ncomms8170>
- Lapshuda V. A., Koval V. M. Flexible and biodegradable sensors: materials, manufacturing technology and devices on its basis. *KPI Science News*, 2021, no. 2, pp. 16–27, <https://doi.org/10.20535/kpissn.2021.2.229964>
- Koga H., Nogi M. Cellulose paper composites for flexible electronics. Chapter 6 in the book “*Lignocellulosics*”, Elsevier, 2020, pp. 171–179, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804077-5.00011-7>
- Kafy A., Akther A., Shishir Md. I. R. et al. Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, vol. 247, pp. 221–226, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.045>
- Agate S., Joyce M., Lucia L., Pal L. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites — A review. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 198, pp. 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.045>
- Hoeng F., Denneulin A., Bras J. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, iss. 27, pp. 13131–13154, <https://doi.org/10.1039/C6NR03054H>
- Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M. Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, iss. 1, article 241, <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2001-4>
- Koval V., Barbash V., Dusheyko M. et al. Application of nanocellulose in humidity sensors for biodegradable electronics. *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, pp. 02NS01-1-02NS01-5, <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309598>
- Barbash V. A., Yashchenko O. V., Gondovska A. S., Deykun I. M. Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks. *Applied Nanoscience*, 2022, vol. 12, iss. 4, pp. 835–848, <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01749-z>
- Syrový T., Maronová S., Kuberský P. et al. Wide range humidity sensors printed on biocomposite films of cellulose nanofibril and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 136, iss. 36, article 47920, <https://doi.org/10.1002/app.47920>
- Zhu P., Kuang Yu., Wei Y. et al. Electrostatic self-assembly enabled flexible paper-based humidity sensor with high sensitivity and superior durability. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 404, article 127105, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127105>
- Zhu B., Johansen V., Kamita G. et al. Hyperspectral imaging of photonic cellulose nanocrystal films: structure of local defects and implications for self-assembly pathways. *ACS Nano*, 2020, vol. 14, iss. 11, pp. 15361–15373, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05785>
- Yoshida A., Wanga Y.-F., Tachibana Sh. et al. Printed, all-carbon-based flexible humidity sensor using a cellulose nanofiber/graphene nanoplatelet composite. *Carbon Trends*, 2022, vol. 7, article 100166, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100166>
- Zhu P., Liu Yu., Fang Zh. et al. Flexible and highly sensitive humidity sensor based on cellulose nanofibers and carbon nanotube composite film. *Langmuir*, 2019, vol. 35, iss. 14, pp. 4834–4842, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04259>
- Xu S., Yu W., Yao X. et al. Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 131, pp. 67, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.014>
- Khalifa M., Wuzella G., Lammer H., Mahendran A. R. Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor. *Synthetic Metals*, 2020, vol. 266, pp. 116420, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116420>
- Barbash V., Yaschenko O. Preparation, properties and use of nanocellulose from non-wood plant materials. Chapter 4 in the book “*Novel Nanomaterials*”, IntechOpen, 2020, 23 p., <https://doi.org/10.5772/intechopen.94272>