

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Гнучкі сенсори вологості на основі nanoцелюлози для
біомедичних застосувань»

Виконала:

студентка IV курсу, групи ДП-92

Панченко Софія Андріївна _____

Керівник: доц. каф. МЕ, к.т.н.,

Коваль Вікторія Михайлівна _____

Консультант з нормоконтролю: ст.викл.каф.МЕ, к.т.н.,

Королевич Любомир Миколайович _____

Консультант з інформаційних питань: доц. каф.МЕ, к.т.н.,

Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: доц., к.т.н., доц. кафедри електронної інженерії

Іванько Катерина Олегівна _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студентка _____

Київ – 2023 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студентці

Панченко Софії Андріївні

1. Тема роботи «Гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози для біомедичних застосувань», керівник роботи Коваль Вікторія Михайлівна, к.т.н., доц. каф. МЕ, затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи: гнучкий сенсор вологості на основі біорозкладної підкладки з конфігурацією електродів ЗШГ, чутливістю не менше ніж 0, 03 (RH%)⁻¹, відгуком не менше за 17, гістерезисом не менше за 20 %, повторюваністю 28 %, короткочасною стабільністю 29 %, часом відгуку не більше ніж 320 с та ємнісний сенсор вологості на основі біорозкладної підкладки з конфігурацією електродів розгорнутий конденсатор, чутливістю не менше ніж 0,006 (RH%)⁻¹, відгуком не менше за 1,8 пФ, гістерезисом не менше за 8 %, повторюваністю 10 %, короткочасною стабільністю 5 %, часом відгуку не більше ніж 1400 с, часом відновлення не більше за 500 с.

4. Зміст роботи 1) Аналіз матеріалів та технології виготовлення сенсорів вологи. 2) Розробка технології виготовлення сенсорів на основі наноцелюлози. 3) Дослідження морфології та гідрофільності наноцелюлози,

дослідження робочих характеристик та впливу температури та механічної деформації на гнучкі сенсори вологи на основі наноцелюлози.

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо) Презентація – структура сенсора, технологічний маршрут виготовлення, АСМ та знімки в оптичному мікроскопі, залежність опору від відносної вологості, залежність ємності від відносної вологості, таблиці з порівнянням характеристик ємнісних та резистивних сенсорів вологості, криві зміни опору та ємності від параметрів дихання людини.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 24.04.2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1.	Літературний огляд	Квітень 2023	
2.	Синтез дослідних зразків	Травень 2023	
3.	Дослідження робочих характеристик сенсорів	Травень 2023	
4.	Обробка експериментальних результатів	Червень 2023	
5.	Оформлення дипломної роботи	Червень 2023	

Студентка

Софія ПАНЧЕНКО

Керівник

Вікторія КОВАЛЬ

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 74 сторінки, вона містить 3 розділи, 50 ілюстрацій, 6 таблиць і 41 джерело в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є сенсори вологості на основі наноцелюлози.

Предмет роботи – дослідження морфологічних та вологочутливих характеристик гнучких сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози.

Мета роботи – розробка і дослідження гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлози резистивного та ємнісного типу для моніторингу дихальної активності людини.

В першому розділі подано літературний огляд, в якому висвітлено основні параметри дихання людини та описано різні технології моніторингу дихальної активності.

В другому розділі роботи розглядаються основні різновиди сенсорів вологи, їх основні характеристики та застосування.

В третьому розділі наводяться результати досліджень основних робочих характеристик сенсорів вологи на основі наноцелюлози. Було встановлено залежність цих характеристик від температури та механічного впливу. Було застосовано отримані сенсори для моніторингу дихальної активності людини.

Ключові слова: наноцелюлоза, моніторинг дихальної активності, гнучкий сенсор, ємнісні сенсори вологості, резистивні сенсори вологості.

ABSTRACT

The work is presented on 74 pages, it contains 3 parts, 50 illustrations, 6 tables and 41 sources in the list of references.

The object of research is humidity sensors based on nanocellulose.

The subject of the work is the study of morphological and humidity-sensitive characteristics of flexible humidity sensors based on nanocellulose films.

The purpose of the work is the development and research of flexible humidity sensors based on resistive and capacitive nanocellulose for monitoring human respiratory activity.

The first chapter presents a literature review, which highlights the main parameters of human breathing and describes various technologies for monitoring respiratory activity.

The second section of the work examines the main types of humidity sensors, their main characteristics and applications.

The third section presents the results of studies of the main characteristics of humidity sensors based on nanocellulose. The dependence of these characteristics on temperature and mechanical impact was established. The obtained sensors were used to monitor human respiratory activity.

Key words: nanocellulose, respiratory activity monitoring, flexible sensor, capacitive humidity sensors, resistive humidity sensors.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	5
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	6
ВСТУП.....	7
1. СЕНСОРИ МОНІТОРИНГУ ДИХАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ ЛЮДИНИ ...	10
2. МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ.....	16
2.1 Ємнісні сенсори вологості	16
2.2 Резистивні сенсори вологості	25
2.3 Акустичні сенсори вологості	39
3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГНУЧКИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ НАОЦЕЛЮЛОЗИ.....	45
3.1 Технологія та методика виготовлення гнучких сенсорів вологи на основі наноцелюлози.	45
3.2. Поверхнева морфологія та гідрофільність наноцелюлози.	48
3.3 Дослідження робочих характеристик сенсорів вологості на основі наноцелюлози.	52
3.4 Вплив температури та вигину на робочі характеристики сенсорів вологості на основі наноцелюлози	59
3.5 Застосування сенсорів вологи для моніторингу дихальної активності людини.....	61
ВИСНОВОК	67
СПИСОК ДЖЕРЕЛ	68

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

- ЗШГ – зустрічно-штирвова ґратка;
КТ – комп'ютерна томографія;
МРТ – магнітно-резонансна томографія;
НЦ – наноцелюлоза;
ЧД – частота дихання;
СAB – cellulose acetate butyrate (ацетатбутират целюлози);
CNC – crystalline nanocellulose (кристалічна наноцелюлоза);
CNF – nanofibrillated cellulose (нанофібрильована целюлоза);
FTO – fluoride-tin oxide (оксид фтор-олова);
GNP – graphene nanoplates (графенові нанопластинки);
IDE – InterDigitated Electrodes (зустрічно-штирвова ґратка);
PEN – polyethylene naphthalate (поліетилен нафталат);
PI – polyimide (поліімід);
PMMA – полі(метилметакрилат);
PVC – polyvinyl chloride (полівінілхлорид);
RH – relative humidity (відносна вологість).

ВСТУП

Вологість є дуже важливим показником для промислового та сільськогосподарського виробництва, моніторингу клімату, медичного обслуговування та інших видів діяльності людини.

Вологість повітря – це кількість водяної пари за конкретної температури. Є два види вологості: абсолютна і відносна. Абсолютна вологість показує кількість пари, що знаходиться в певному об'ємі газу, з цього випливає, що вимірюється вона в грамах на кубічний метр. Будь-який газ при певній температурі має свою абсолютну вологість, при досягненні якої починається процес конденсації рідини.

Відносна вологість – це вимірювання вологості повітря, яка виражена у відсотках від максимальної кількості вологи, яку повітря може утримати при даній температурі, без наявності конденсації. Іншими словами, це відношення маси водяної пари, що міститься в повітрі, до максимальної маси водяної пари, яку повітря може містити при даній температурі і тиску. При відносній вологості 100% за конкретної температури досягається «точка роси» – починається процес виділення вологи з газу у вигляді невеликих крапель. Чим вище його температура, тим більшою є абсолютна вологість. Тому багато побутових та промислових систем кліматичного контролю оснащуються комбінованим датчиком температури і вологості повітря.

Є п'ять найбільш популярних видів датчиків для визначення вологи в повітрі, а саме: ємнісні, оптичні, резистивні, електронні, термісторні.

Дихання є однією з найважливіших функцій організму, оскільки забезпечує постачання кисню та видалення вуглекислого газу. З цього випливає, що сенсори моніторингу дихальної активності людини життєво важливі в сучасному світі, так як сприяють виявленню та запобіганню захворювань. Захворювання органів дихання досить численні і різноманітні. Серед них розрізняють: фарингіт і ларингіт – запалення глотки; трахеїт – запалення трахеї; бронхіт – запалення бронхів,

пневмонія – запальне захворювання легенів; бронхіальна астма; плеврит – запалення оболонки легенів (плеври).

Респіраторний моніторинг і безконтактне зондування стало важливим засобом профілактики та лікування інфекційних захворювань дихальних шляхів. Відносна вологість дихання людини становить понад 90%, а нормальна тривалість циклу дихання складає 3–4 с, що створює величезний виклик для датчиків вологості, що використовуються для моніторингу дихання. Таким чином, моніторинг дихання і безконтактне зондування потребують датчиків, які характеризуються швидким відгуком, високою чутливістю і хорошою надійністю, тому багато дослідників працює як над відгуком в реальному часі, так і над високою чутливістю датчиків вологості [1].

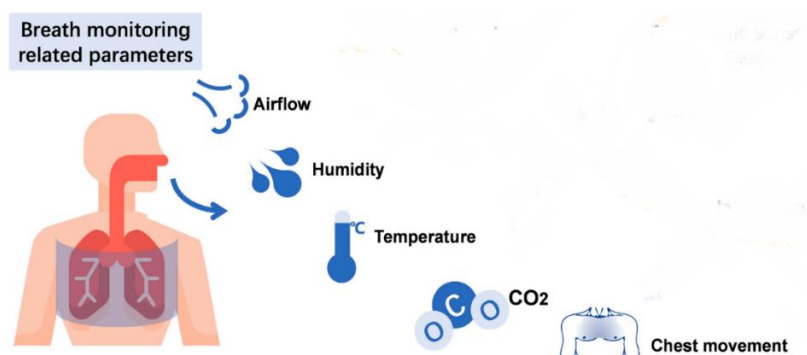


Рисунок 1 – Ключові параметри що досліджуються під час моніторингу дихання [2]

Зростає попит на моніторинг параметрів, пов'язаних з диханням, у різних додатках, з яких частота дихання (ЧД) є, ймовірно, найціннішим для вимірювання. ЧД, також відомий як дихання за хвилину (уд/хв), є фізіологічною змінною, яка відображає вентиляцію людини. Нормальна ЧД для дорослої людини в стані спокою становить приблизно 12-20 уд/хв. Моніторинг дихання допомагає зрозуміти стан здоров'я під час клінічного використання, для здоров'я та безпеки на роботі [3] та під час фізичної активності.

Процес створення гнучкого датчика вологості включає підбір чутливого до вологості матеріалу, який буде визначати стабільність і надійність датчика

вологості. На даний момент було розроблено багато видів чутливих до вологи матеріалів, наприклад, керамічні матеріали, металооксидні матеріали, вуглецеві матеріали, напівпровідникові матеріали і полімерні матеріали. Серед них, полімерам приділяється все більша увага завдяки їхній структурній універсальності, керованим і регульованим характеристикам чутливості та низькій вартості. До таких полімерів належать полііміди (PI), полі(метилметакрилат) (PMMA), поліанілін (PANI) та целюлозний нанопapіp із деревини (WCN). Чутливі до вологи сенсори також мають місце для вдосконалення, оскільки вони мають погану чутливість і довгий час відповіді/відновлення протягом усього тестування діапазону вологості, який обмежує застосування датчиків у моніторингу вологості дихальних шляхів. На даний момент відомо кілька методів вдосконалення чутливості полімерів, а саме: використання композитних матеріалів, зміна морфології та зміна молекулярної структури [1].

Перспективним матеріалом для сенсорів вологості є наноцелюлоза (НЦ), яка вирізняється високою гідрофільністю, низькою вагою, достатньою механічною міцністю і гнучкістю та короткою тривалістю процесу біорозкладу. Гідрофільність НЦ обумовлена вільних ОН-груп, які здатні до себе приєднувати молекули води.

Мета роботи: розробка і дослідження гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлози резистивного та ємнісного типу для моніторингу дихальної активності людини.

Для досягнення поставленої мети необхідного було вирішити наступні завдання:

1. Здійснити огляд літератури сенсорів вологості різного типу.
2. Синтезувати на гнучкій підкладці з наноцелюлози сенсори вологості резистивного та діодного типу.
3. Дослідити статичні та динамічні характеристики сенсорів вологості на основі наноцелюлози.
4. Застосувати розроблені сенсори для моніторингу дихальної активності людини.

1. СЕНСОРИ МОНІТОРИНГУ ДИХАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ ЛЮДИНИ

Для початку розглянемо на рис. 1.1 як виглядає дихальна система людини.

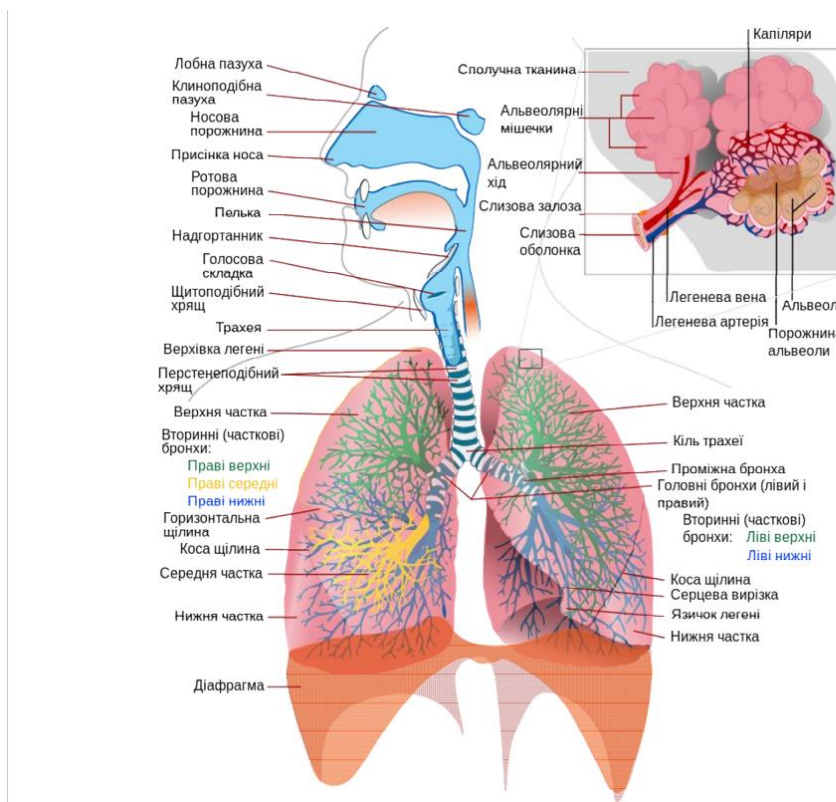


Рисунок 1.1 – Дихальна система людини [3]

Для здійснення респіраторної функції людини використовується дихальна система, яка складається з верхніх і нижніх дихальних шляхів, а також легень. Перетин травної та дихальної систем знаходиться в гортані. Верхні дихальні шляхи складаються з порожнини носа, носоглотки, ротоглотки та ротової порожнини. Нижні дихальні шляхи складаються з гортані, трахеї та бронхів. Елементи кістково-м'язової системи, пов'язані з диханням, включають ребра, міжреберні м'язи, діафрагму та допоміжні дихальні м'язи. Під час вдихання повітря проходить через порожнину носа, глотку, гортань, трахею та бронхи, і потрапляє до легенів. Під час видихання повітря проходить тим же шляхом зворотним напрямком. Крім газообміну, дихальна система також виконує інші важливі функції, такі як

терморегуляція, голосоутворення, нюх, зволоження вдихуваного повітря та механічний та імунний захист від факторів зовнішнього середовища [3].

Для дослідження функції дихання використовуються різноманітні методи, такі як спірометрія, риноманометрія, пневмотахометрія, пневмографія, термодилуційна метрія, комп'ютерна томографія (КТ) та магнітно-резонансна томографія (МРТ), тощо.

Спірометрія є основним методом дослідження функції дихання. Цей метод полягає у реєстрації об'єму та швидкості повітря, що вдихається. Процедура включає проведення основних тестів, таких як об'єм легенів та швидкість повітря. Для отримання спірограми пацієнт повинен вдихнути повітря через спеціальний прилад – спірограф. Прилад записує час та об'єм повітря, що проходить через дихальні шляхи. Отримані дані передаються на комп'ютер, який генерує криву спірограми, що відображає об'єм повітря, що проходить через дихальні шляхи в залежності від часу [4]. Показання до проведення: виявлення специфічних причин алергенів при інтермітуючій бронхіальній астмі та інших захворюваннях органів дихання, встановлення діагнозу бронхіальної астми в осіб з нічними симптомами задишки та кашлю за відсутності об'єктивних даних, діагностика гіперреактивності бронхів, оцінка ефективності проведеного лікування, оцінка рецепторних систем бронхів, діагностика професійної бронхіальної астми. Отримання спірограми є безболісним та неінвазивним методом діагностики.

Риноманометрія – це сучасний кількісний метод оцінки функції носового дихання, який вимірює перепад тиску в носовій порожнині та об'ємну витрату повітря через ніс. Ці дані далі використовуються для розрахунку діагностичних показників. Одним з загальноприйнятих методів риноманометрії є комп'ютерна риноманометрія, яка дозволяє визначити аеродинамічний носовий опір шляхом вимірювання відношення перепаду тиску до витрати повітря в різних фазах дихального циклу. Цей показник вимірюється в кілоПаскалях, поділених на літр за секунду або в Паскалях, поділених на кубічний сантиметр за секунду. Сучасна риноманометрія включає мініатюрні перетворювачі тиску та витрати повітря, що

дозволяє відображати графічні залежності показників назального повітряного потоку на твердому носії або екрані монітора за допомогою спеціалізованих програмних засобів. Останнім часом також відомий метод ринорезистометрії, в якому аеродинамічний носовий опір обчислюється безпосередньо в кожній точці дихального циклу, уникненням використання запатентованих алгоритмів та модельних уявлень.

Принцип риноманометрії заснований на законі Паскаля, який визначає властивість текучого середовища (рідини або повітря) передавати зовнішній тиск всім частинкам в середині без зміни. Цей принцип також базується на рівнянні нерозривності потоку нестискуваного середовища. Згідно з цим принципом, витрата середовища через кожний перетин каналу є постійною величиною і визначається швидкістю потоку повітря та площею перерізу каналу [5].

Метод пневмотахометрії дозволяє виміряти швидкість руху повітря під час вдиху та видиху. Дослідження проводять, вдихаючи або видихаючи повітря через мундштук приладу, і визначають швидкість руху за положенням стрілки на приладі. При нормальному диханні швидкість руху повітряного потоку становить 500-600 мл/с, при форсованому вдиху – 6000-8000 мл/с, а при форсованому видиху – 4000-6000 мл/с. Зниження цих показників може бути спричинене збільшенням опору руху повітря в дихальних шляхах (наприклад, при бронхіальній астмі) або порушеннями в механіці вдиху та видиху (наприклад, міозит, невралгії міжреберних нервів, плеврит і т.д.).

Отже, всі показники легеневої вентиляції умовно поділяють на статичні, або анатомічні легеневі об'єми, і функціональні, безпосередні показники легеневої вентиляції. Ці показники мінливі. Вони залежать від статі, віку, ваги, зросту, положення тіла, стану нервової системи та ін. Тому для правильної оцінки функціонального стану бронхолегеневої системи абсолютне значення того чи іншого показника є недостатнім, необхідно порівнювати одержані абсолютні показники з відповідними величинами у здорової людини того ж віку, зросту, ваги, статі. Таке порівняння виражається у відсотках. Враховуючи, що у здорових людей

залежно від деяких причин (вдома, стан нервової системи тощо) трапляються відхилення в межах плюс-мінус 15-20 %, патологічними вважаються відхилення більш ніж на 15-20 % [6].

Апаратура для дослідження функції дихання складається з декількох елементів, зокрема, датчиків для вимірювання параметрів дихання (наприклад, частоти дихання та об'єму легенів), систем для збору даних, підсилювачів для підсилення вимірюваних сигналів, а також комп'ютера для обробки та аналізу даних.

Датчики для вимірювання параметрів дихання можуть бути різних типів, наприклад, мікрофони для вимірювання звуків дихання, плечеві петлі для вимірювання об'єму легенів, термістори для вимірювання температури вдиху та видиху тощо.

Для збору даних можуть використовуватися різні методи, наприклад, запис даних на паперову стрічку, зберігання даних на електронних носіях, а також передача даних через мережу зв'язку.

Підсилювачі використовуються для збільшення амплітуди вимірюваних сигналів, що дозволяє отримати більш точні вимірювання. Крім того, підсилювачі можуть бути обладнані фільтрами для попередньої обробки сигналів та зменшення шумів.

Комп'ютерна програма для аналізу та обробки даних може використовуватися для визначення різних параметрів дихання, наприклад, частоти дихання, об'єму легенів, швидкості потоку повітря тощо.

Для реєстрації даних про систему зовнішнього дихання використовуються різні типи сенсорів, такі як пневматичні, ємнісні, резистивні, акустичні, п'єзоелектричні та інші. Залежно від типу сенсорів, використовуються різні методи обробки даних.

Одним з методів реєстрації даних про дихання є пневмографія, яка полягає у вимірюванні об'єму повітря, що рухається в та з легенів. Для цього використовуються пневмодатчики, які реєструють зміни тиску в плевральній

порожнині. Отримані дані піддаються аналізу з використанням різних алгоритмів, таких як алгоритм частотного аналізу та алгоритм класифікації зразків.

Пневмометри, спірометри, пневмографи – ці прилади використовуються для реєстрації об'єму та швидкості вдиху та видиху. Пневмометри зазвичай вимірюють статичні об'єми легенів, такі як об'єм вдиху, об'єм видиху та об'єм залишкового повітря. Спірометри та пневмографи використовуються для вимірювання динамічних показників, таких як максимальний потік повітря при вдиху та видиху.

Ще одним методом є реєстрація даних з використанням акустичних сенсорів, таких як мікрофони. За допомогою аналізу амплітуди та частоти звукових хвиль можна визначити об'єм повітря, який пересувається в легенях. Крім того, акустичні сигнали можуть бути використані для діагностики захворювань дихальної системи, таких як астма та бронхіт.

Плетизмографи, резистансометри – ці прилади дозволяють вивчати функцію внутрішнього дихання. Плетизмограф вимірює зміну об'єму грудної клітки, що відбувається під час дихальних рухів, використовуючи височастотні електромагнітні хвилі. Резистансометр вимірює опір дихальних шляхів під час вдиху та видиху.

Оксиметри, капнометри – ці прилади використовуються для вимірювання кількості кисню та вуглекислого газу в видихуваному повітрі. Оксиметри визначають насиченість крові киснем шляхом вимірювання поглинання світла від гемоглобіну. Капнометри вимірюють кількість вуглекислого газу в видихуваному повітрі.

Пульсоксиметри – ці прилади використовуються для вимірювання частоти дихання та кровообігу в легенях. Вони зазвичай знаходяться на пальці та вимірюють насиченість крові киснем та пульс.

Термодилуційні метри – це методи дослідження дихальної функції, які базуються на вимірюванні змін теплового потоку, що виникає внаслідок проходження повітря через дихальний шлях. Термодилуційна метрія може бути проведена за допомогою спеціальних датчиків, розташованих у дихальному шляху.

Датчики містять нагрівальний елемент, який генерує тепловий потік, та термометричний елемент, який вимірює зміну температури відповідно до зміни теплового потоку. За допомогою цих датчиків можна виміряти зміну температури повітря при вдиху та видиху, що дає змогу оцінити рівень дихальної функції. Термодияційні метри є неконтактними та безпечними методами дослідження, які дозволяють проводити вимірювання безпосередньо в домашніх умовах або в лікарнях. Проте вони мають деякі обмеження, зокрема, не дозволяють визначати обсяг повітря, який потрапляє в легені, та не дозволяють розрізняти між струменевим та об'ємним диханням.

Для дослідження динаміки дихальної системи також використовуються складні прилади, такі як комп'ютерна томографія (КТ) та магнітно-резонансна томографія (МРТ).

Комп'ютерна томографія є методом дослідження, що ґрунтується на використанні комп'ютерних алгоритмів для обробки рентгенівських зображень. При цьому, пацієнт знаходиться в тунелі, де проводять рентгенівські знімки різних частин тіла, в тому числі і дихальної системи. Після цього, комп'ютерні алгоритми оброблюють ці знімки та створюють 3D-зображення, які дають можливість оцінити стан дихальної системи.

Магнітно-резонансна томографія (МРТ) – це метод дослідження, який використовує магнітні поля та радіохвилі для отримання зображень внутрішніх органів. Для проведення МРТ, пацієнт знаходиться в спеціальному тунелі, де зверху та знизу його охоплюють сильні магнітні поля, які створюються великими магнітами. Після цього, на пацієнта направляються радіохвилі, які змушують ядра атомів у тілі реагувати та випромінювати сигнали. Комп'ютер оброблює ці сигнали та створює зображення внутрішніх органів, включаючи дихальну систему. МРТ зазвичай використовують для отримання детальних зображень м'яких тканин, що дає можливість виявити патологічні зміни в дихальній системі.

2. МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ

2.1 Ємнісні сенсори вологості

На сьогоднішній день було досягнуто значних успіхів в розробленні та виготовленні гнучких [7] і твердотільних [8] ємнісних датчиків вологості. Однією з основних переваг таких датчиків є низьке енергоспоживання. Класичний механізм дії цих датчиків вологості є ємнісним, тобто вони працюють за рахунок зміни ємності під впливом вологості навколишнього середовища. Принцип дії сенсора ілюструють дві нижченаведені формули. Ємність плоского конденсатора [9]:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (1.1)$$

де ε – діелектрична проникність матеріалу діелектричного прошарку;

ε_0 – діелектрична стала;

S – площа обгортки конденсатора, d – відстань між обгортками конденсатора.

Залежність діелектричної проникності від зміни відносної вологості [9]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r0} + \alpha \cdot RH(\%), \quad (1.2)$$

де $RH(\%)$ – відносна вологість у відсотках;

ε_{r0} і α є параметрами, що залежать від матеріалу.

При виготовленні цих сенсорів зазвичай використовуються матеріали, електрична проникність яких змінюється з відотною вологістю середовища. Щодо вологочутливого шару, то використовуються різні гідрофільні матеріали або їх нанокompозити, такі як модифікована за допомогою ЕРТАС целюлоза [10], композит на основі $Li-C_3N_4$, композит на основі TiO_2 та CNC [11], композит на

основі нанофібрильованої целюлози (CNF) та графенових нанопластинок (GNP), а також інші полімерні композити [12], ацетатбутират целюлози (CAB), поліметилметакрилат (PMMA) і полівінілхлорид (PVC) [13].

При створенні таких сенсорів у якості матеріалу підкладки використовуються різні матеріали, зокрема модифікований папір, поліетилентерафталат (PET), поліімід, нанокристалічна целюлоза (CNC) [11], поліетилен нафталат (PEN) [12]. За фізичною довговічністю найкращі результати показують синтетичні полімери. З точки зору захисту навколишнього середовища перехід від штучних полімерів до екологічно чистих біорозкладаних аналогів є кращим, особливо для виробництва електронних пристроїв з коротким терміном служби.

Ємнісні датчики мають високий температурний дрейф як одну з головних проблем, яку необхідно подолати, щоб отримати точне вимірювання вологості. Диференціальні вимірювання за допомогою еталонних конденсаторів (нечутливих до вологості) або включення додаткових датчиків температури [10] є однією з стратегій, які використовуються для зменшення перешкод через тепловий дрейф. Обидва рішення передбачають додавання інших пристроїв, що займають більшу площу і споживають більше енергії.

Для створення вологочутливих сенсорів використовують гнучку або твердотіlnу підкладку, на яку осаджуються електроди у трьох різних конфігураціях: розгорнутий конденсатор (рис. 2.1, а), зустрічно-штирвова ґратка (рис. 2.1, б) та два паралельні електроди (рис. 2.1, в) [14].

Сенсори на основі наноцелюлози використовують НЦ як гнучку підкладку, або як вологочутливий шар. Зокрема, на поверхню гнучкої [7] або твердотіlnої [8] підкладки з електродами наноситься шар вологочутливої наноцелюлози, який отримують за допомогою кислотного гідролізу або окисненням ТЕМПО очеретяної та пшеничної органосольвентної целюлози. Процес виготовлення сенсорів включає в себе осадження системи електродів на підкладку, приєднання виводів до

контактних майданчиків, нанесення гідрогелю НЦ біля системи вимірювальних електродів та сушіння наноцелюлозного шару на поверхні [8].

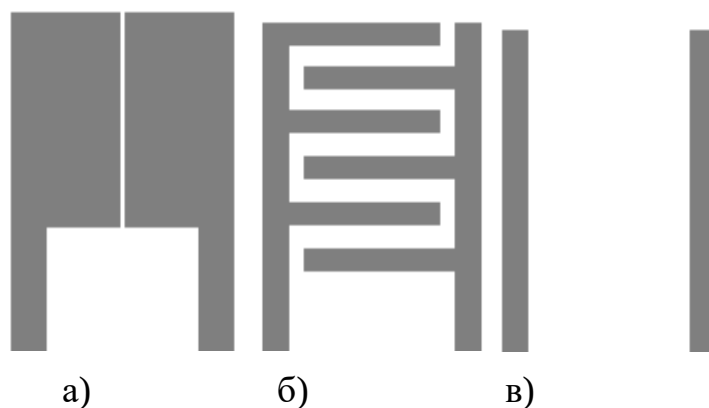


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення конфігурацій електродних систем сенсорів вологості типу: а – розгорнутий конденсатор, б – зустрічно-штирьова ґратка, в – два паралельні електроди [14]

Для виготовлення таких датчиків використовуються різні технологічні процеси, такі як трафаретний друк і струменевий друк. Найпоширеніший підхід полягав у нанесенні чутливого шару на конденсатор IDE. Одна з найбільш часто використовуваних конструкцій для ємнісних датчиків заснований на плоских електродах із зустрічно-штирьовою ґраткою (IDE) завдяки своїй компактності, великій площі контакту та відносній легкості виробництва (рис. 2.2) [13].

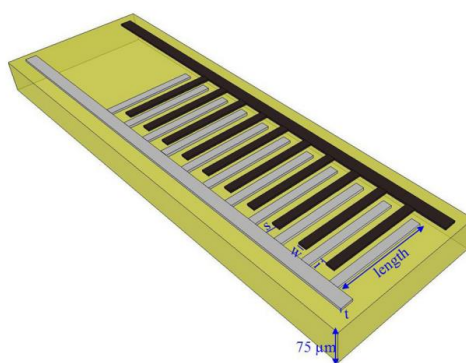


Рисунок 2.2 – Модель розробленого датчика IDE [13]

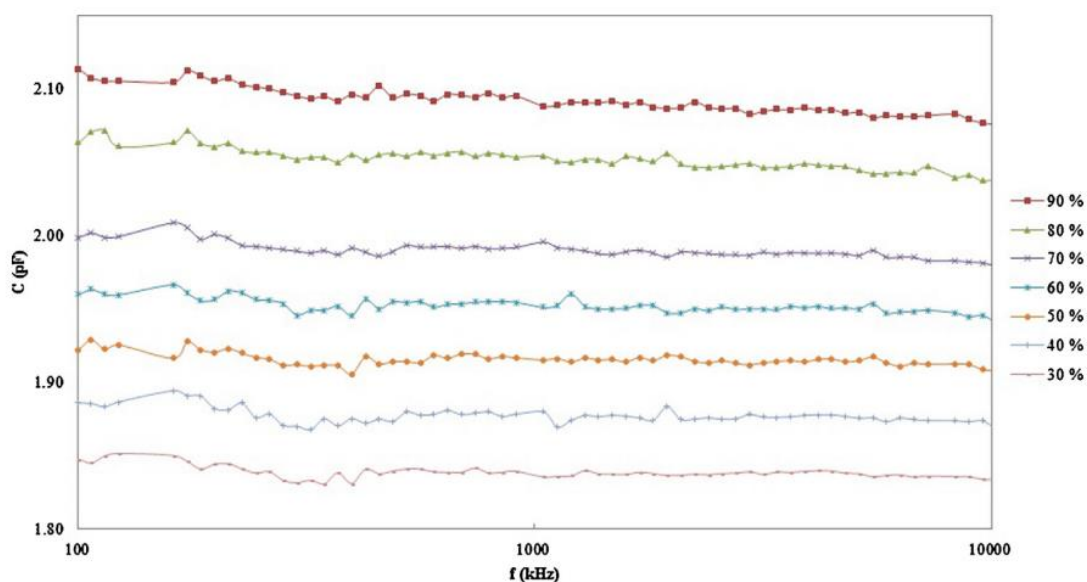


Рисунок 2.3 – Частотна залежність ємності для різних рівнів відносної вологості за сталої температури [13]

На рис. 2.3 показано вимірювану ємність датчика для різних значень частоти за сталої температури для різних рівнів відносної вологості. Як можна помітити, датчик має дуже схожу частотну характеристику для кожного з тестованих зразків.

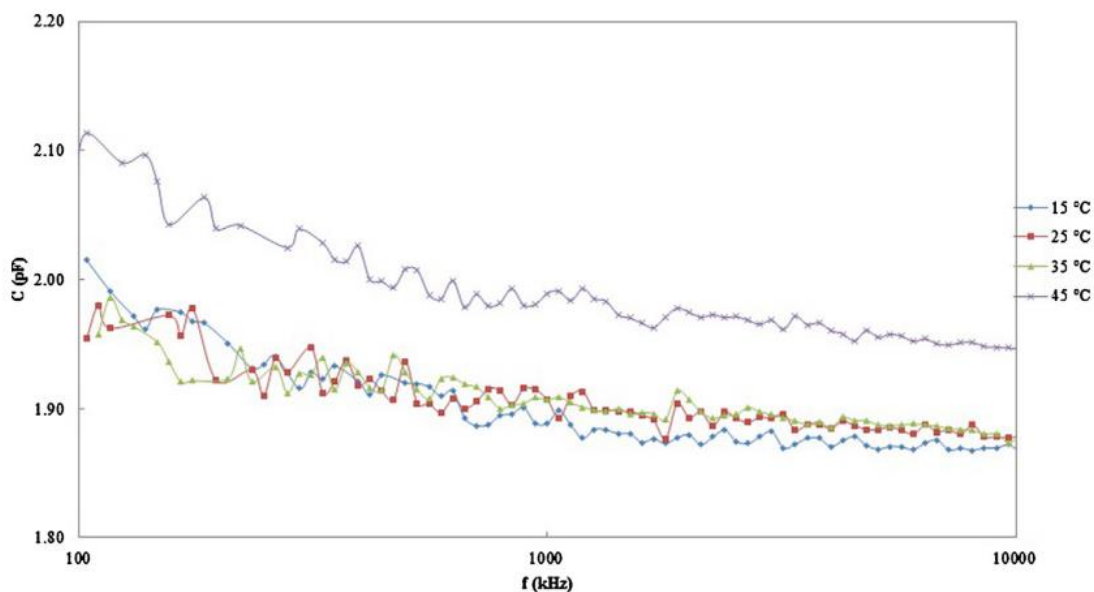


Рисунок 2.4 – Частотна залежність ємності для різних температур за сталої відносної вологості [13]

Температура є найважливішим фактором, що впливає на відгук розроблених ємнісних датчиків. Щоб перевірити цю залежність, на рис. 2.4 показано ємність як функцію частоти для кількох температур при 60% відносної вологості. Ці криві практично накладаються до 40 °C, а потім спостерігається зсув. Діапазон частот, де є найменша різниця між лініями, становить від 1 МГц до 10 МГц.

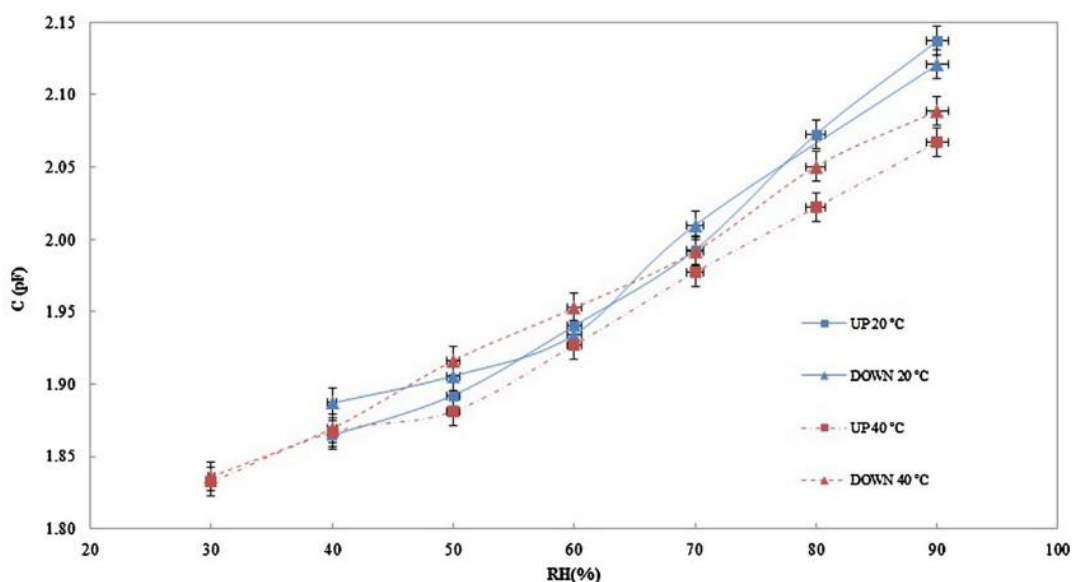


Рисунок 2.5 – Типова крива відгуку (лінійного виду) при 1 МГц за контрольованої температури для адсорбції та десорбції [13]

Важливим параметром датчиків вологості є гістерезис пристрою. Максимальний зсув між кривими при збільшенні кроків відносної вологості (позначені як «UP» на рис. 2.5) і зі зменшенням кроків RH (relative humidity / відносної вологості) (позначене як «DOWN» на рис. 2.5) становить менше 7 фФ на 1 МГц до 70% відносної вологості та менше 10 фФ від 80% відносної вологості. Тому максимальна абсолютна похибка, пов'язана з гістерезисом, становить близько 2% відносної вологості.

Іншою важливою характеристикою будь-якого датчика є швидкість зміни вихідного сигналу датчика (у даному випадку ємності) при зміні відносної вологості. Динамічний відгук датчика зображено на рис. 2.6, він показує високу

стабільність протягом різних циклів вимірювання і часу. На рисунку представлені криві для друкованого та комерційного датчиків, і їх результати можна порівняти. Час відгуку визначається як $t = \tau$, і він відповідає 63% від максимального значення ємності (досягнутого в стані рівноваги) для кожного кроку збільшення відносної вологості, представленого на рис. 2.6. Хоча датчик не досягає стаціонарного стану в цих циклах, їх поведінку можна регулювати за допомогою експоненціальних кривих. Час відгуку дорівнює 356 ± 3 с (табл.2.1). Крім того, час відгуку при десорбції, можна визначити як час, який відповідає 37% максимального значення ємності для кожного кроку зменшення RH; це значення становить 367 ± 4 с. Такий довгий час відгуку можна пояснити різною швидкістю дифузії у твердій підкладці порівняно з нанесеними шарами [13].

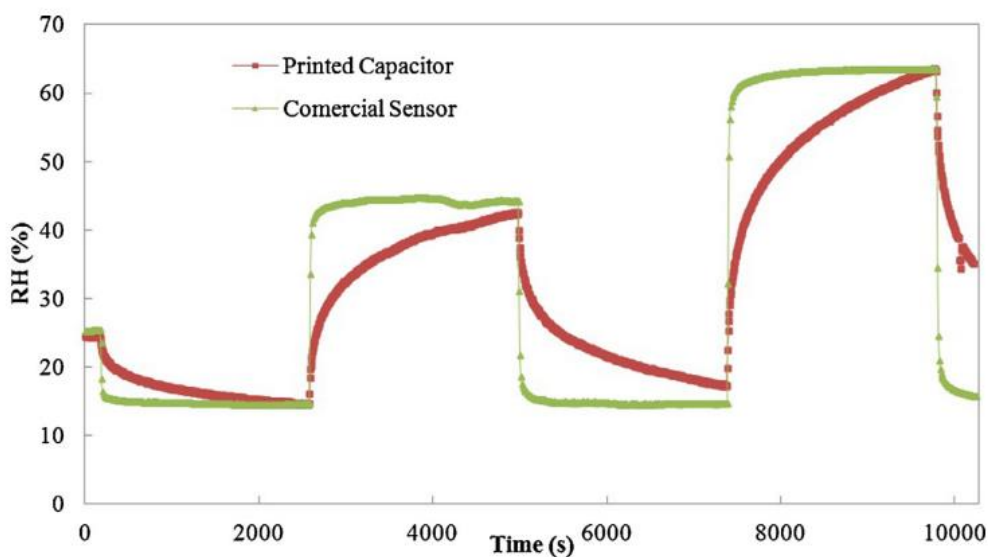


Рисунок 2.6 – Типова крива часу відгуку / відновлення ємнісних датчиків вологості [13]

Планарні конденсатори IDE забезпечують пряму взаємодію між датчиком і навколишнім середовищем на відміну від інших структур [8]. Звичайний підхід для забезпечення чутливості до вологості (або інших газів) полягає в нанесенні на цю структуру чутливого шару з електричними властивостями, що залежать від вологості. Зміна цієї властивості викликає зміни в ємності цілого пристрою.

Поліімід є добре відомим матеріалом, електрична поведінка якого показує високу чутливість до відносної вологості.

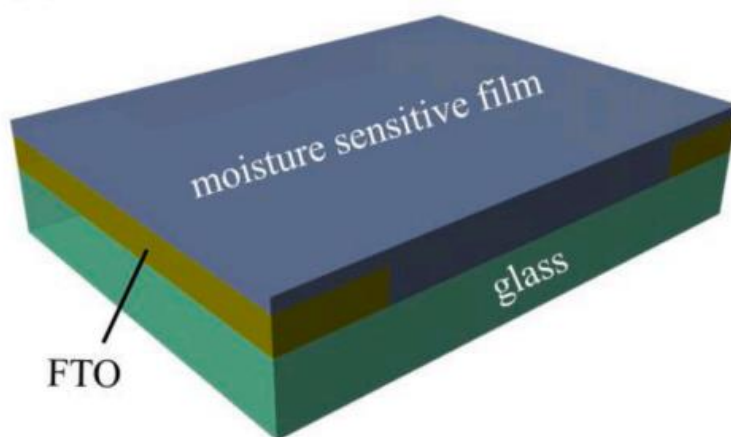


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення прозорого датчика вологості з підкладкою FTO [15]

На рис. 2.7 показано структуру пристрою датчика вологості, в якому було використано скло FTO (оксид фтор-олова, легований фтором) як прозору підкладку, а провідний малюнок був витравлений лазером на смужкових електродах 500 мкм з каналом 50 мкм. Вологочутливий шар складався з вологочутливих нанопластинок MoO_{3-x} та провідного полімеру PEDOT:PSS для покращення електропровідності (табл. 2.1). Окремі нанопластинки MoO_{3-x} використовувалися як чутливий до вологи матеріал, і дуже невелика кількість провідного полімеру була додана в плівку для покращення електропровідності. Після нанесення покриття підготовлений датчик вологості має дуже високий коефіцієнт пропускання. Середній коефіцієнт пропускання в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1000 нм перевищує 80% з максимумом 86%. Ця оптична характеристика повністю відповідає потребам прозорої електроніки, а коефіцієнт пропускання можна порівняти з прозорими датчиками вологості [15].

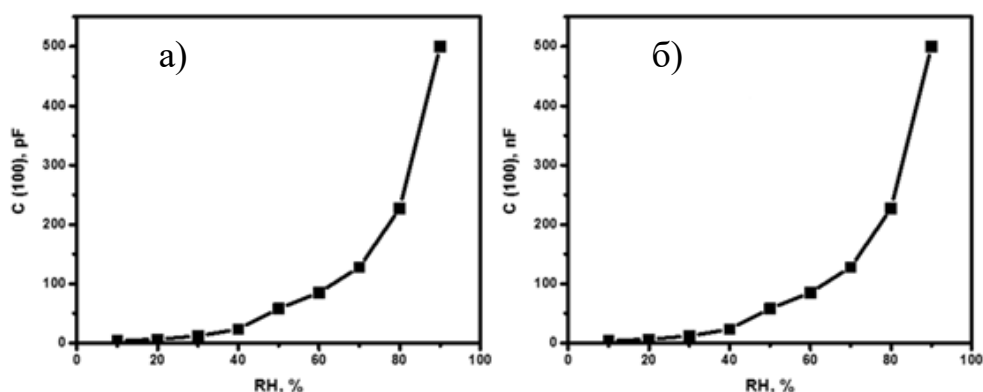


Рисунок 2.8 – Типова крива відгуку ємнісного сенсору з експоненціальною залежністю для первинного ZnO-CuO (а) та нанокompозитного ZnO-CuO (б) [16]

Також було розроблено сенсор вологості на основі чистого ZnO-CuO і нанокompозиту ZnO-CuO. На рис. 2.8 показано співвідношення ємності зі зміною рівня відносної вологості від 10 до 90% RH за робочої частоти 100 Гц для первинного ZnO-CuO та нанокompозитного ZnO-CuO. Було виявлено збільшення ємності в 125 разів у первинному ZnO-CuO (рис. 2.8, а) і в 80 разів у нанокompозиті ZnO-CuO (рис. 2.8, б) за 100 Гц, коли рівень вологості підвищувався з 10 % до 90 % RH.

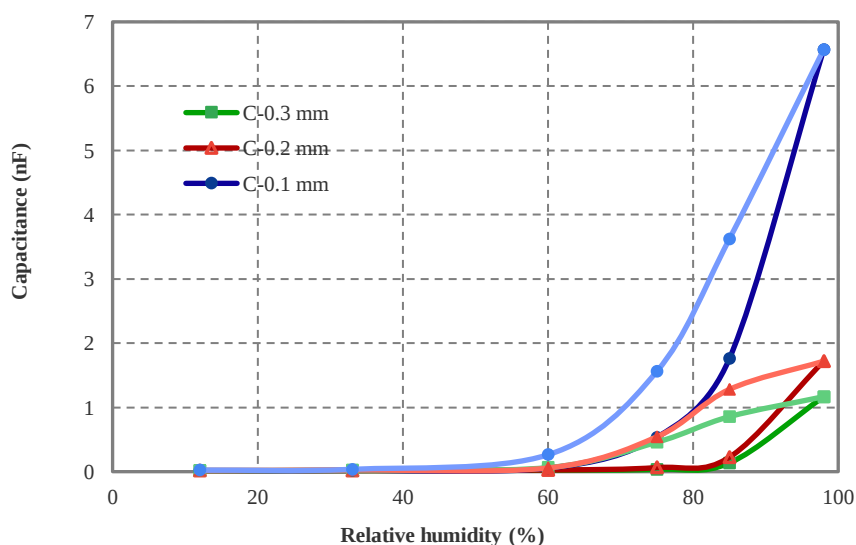


Рисунок 2.9 – Петлі гістерезису ємнісних датчиків вологості на основі нанокелюлози в залежності від розмірів електродної системи [17]

Також був розроблений сенсор, нікелеві електроди якого були нанесені на гнучку плівку НЦ за допомогою високочастотного магнетронного розпилення в атмосфері аргону. Для покращення адгезії плівки Ni, до підкладки НЦ було нанесено проміжний шар Cr товщиною 300 Å. Процес осадження обох металевих плівок виконувався послідовно в одній камері, але з різних мішеней (Cr і Ni). Залежність ємності датчика від відносної вологості зображена на рис.2.9. Завдяки експоненціальній поведінці цих графіків чутливість визначається як числовий показник експоненти на кривій апроксимації, і дорівнює $0,094 (\%RH)^{-1}$ (табл. 2.1).

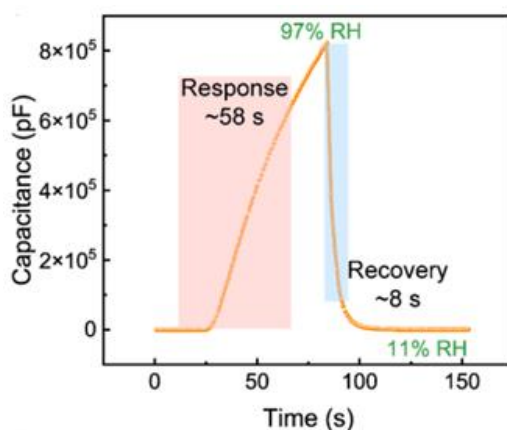


Рисунок 2.10 – Типова крива часу відгуку та відновлення [7]

Час відгуку/відновлення також є важливим параметром для оцінки ефективності роботи датчика вологості, який визначається як час, необхідний для досягнення датчиком вологості 90 % від загальної зміни ємності [19, 20]. Як видно з рис. 2.10, час відгуку дорівнює 58 с, а час відновлення 8 с.

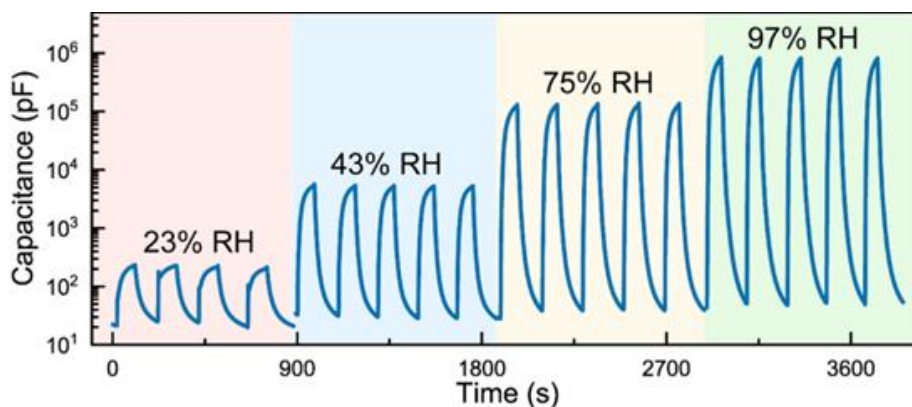


Рисунок 2.11 – Типова крива циклювання ємнісного датчика вологості [7]

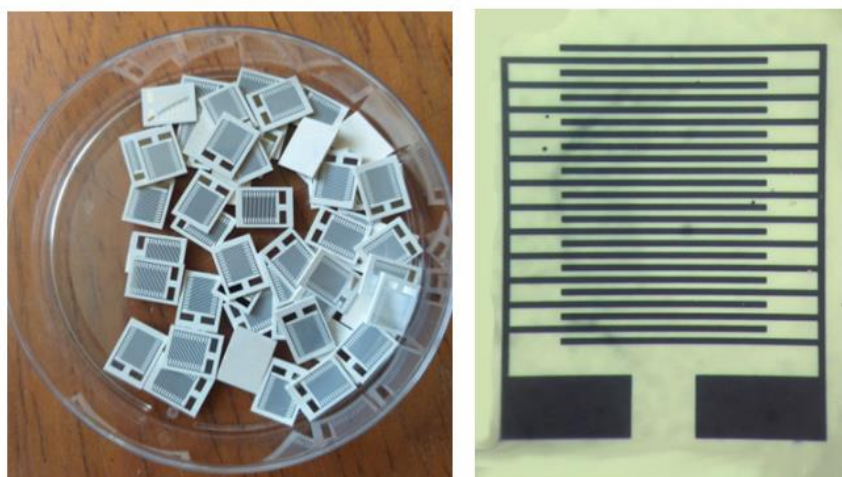
На рис. 2.11 представлено величину повторюваності датчика вологості при впливі 23 %, 43 %, 75 % і 97 % відносної вологості. Наведеними вище графіками демонструється висока повторюваність поведінки датчика вологості протягом п'яти циклів відгуку. Таким чином, виготовлений ємнісний датчик вологості з високою чутливістю може бути використаний для безконтактного вимірювання.

Таблиця 2.1 – Порівняння характеристик сенсорів вологості ємнісного типу

Вологочутливий шар	Чутливість	Робочий діапазон, %	Час відгуку, с / час відновлення, с	№ літ-ри
Поліімід	4,5 фФ/%RH	30-90	356 / –	[13]
MoO ₃ -x+PEDOT:PS	582 %/(%RH)	11-95	0.12 / 0.53	[15]
Резорцин-формальдегід	20 фФ/%RH	18–83	– / –	[22]
Полі-(діоктилфлуорен)	6.400 пФ/%RH	65–80	– / –	[23]
TiO ₂	180 нФ/%RH	10–90	58 / –	[24]
Поліімід / НЦ	0,015 (%RH) ⁻¹	11-98	17 / 12	[14]
Ситал / НЦ	0,165 (%RH) ⁻¹	11-98	550 / –	[8]
НЦ	0,094 (%RH) ⁻¹	11-98	200 / 360	[17]

2.2 Резистивні сенсори вологості

Суть роботи резистивних сенсорів вологості полягає в тому, що чутливий матеріал сенсора змінює свій опір в залежності від відносної вологості оточуючого середовища [21].



а)

б)

Рисунок 2.12 – Фотографії ситалових підкладок з ЗШГ (зустрічно-штирьовою ґраткою) (а), ЗШГ в оптичному мікроскопі (б) [21]

Екологічно чисті гнучкі датчики вологості з високою ефективністю, які можливо носити на тілі, є перспективними для електроніки нового покоління. Було розроблено повністю друкований гнучкий датчик вологості з використанням повністю вуглецевих функціональних матеріалів. Електроди та чутливий шар датчика були надруковані з використанням повністю вуглецевих целюлозних композитів нановолокон/графенових нанопластин (CNF/GNP).

Процес створення чорнила показано на рис. 2.13. Компонентами чорнила є GNP, гелі CNF на водній основі, неіонні поверхнево-активні речовини TX-100 і вода (додається для регулювання в'язкості). Чорнило було підготовлено шляхом ретельного змішування цих матеріалів за допомогою планетарного змішувача та магнітного перемішування. У цьому композитному чорнилі GNP виступали в якості провідного наповнювача для формування провідного каналу, а компонент CNF відповідав за визначення вологості. Додавання TX-100 може сприяти проникненню GNP в CNF і знижувати поверхневий натяг фарби для полегшення процесу друку. Розроблене чорнило має чудову однорідність і в'язкість, що робить його придатним для високошвидкісного, масштабованого виробництва за допомогою трафаретного друку.

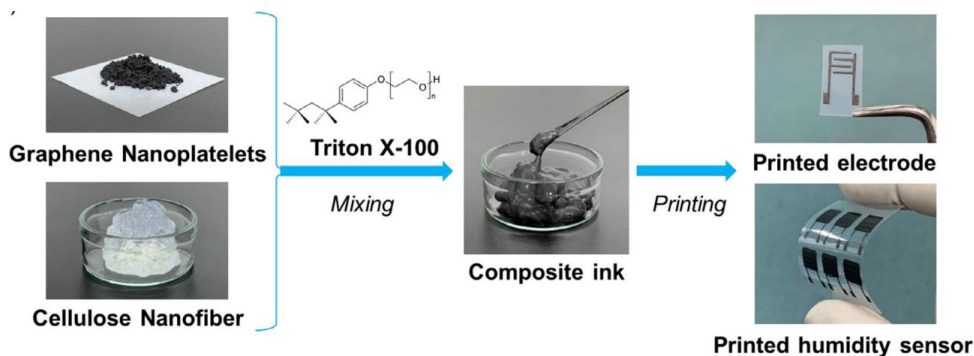


Рисунок 2.13 – Підготовка композитних чорнил CNF/GNP і зображень надрукованого електрода та надрукованих датчиків на поліетиленнафталатній (PEN) плівці [25]

На рис. 2.14 показано процес друку для гнучких датчиків вологості. Срібна ЗШГ була нанесена трафаретним друком на PEN-підкладку та відпалена. Композитне чорнило CNF/GNP потім було надруковано трафаретом за допомогою маски з поліімідної плівки. Після термічного відпалу для видалення води з чорнила, було виготовлено друкований гнучкий пристрій датчика вологості.

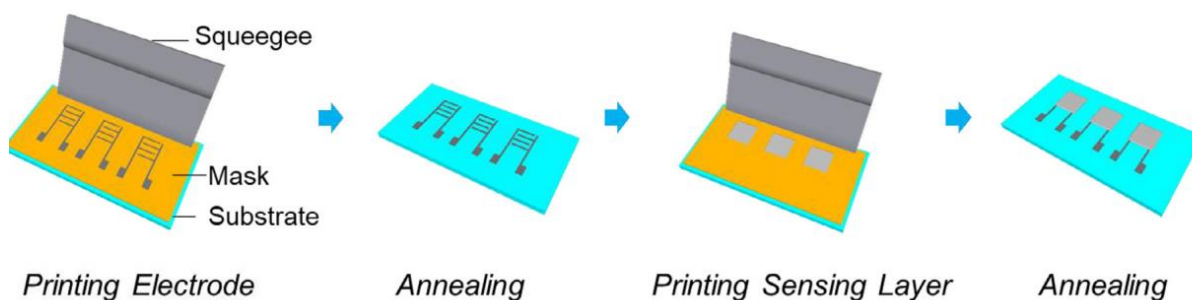


Рисунок 2.14 – Ілюстрація процесу виготовлення друкованих гнучких датчиків вологості [25]

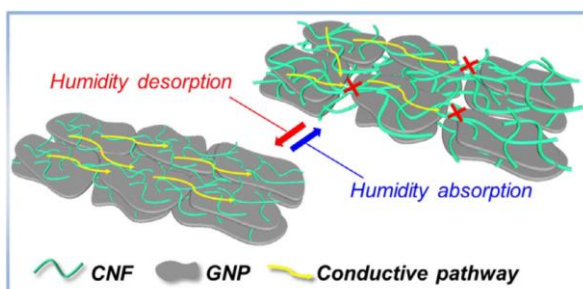


Рисунок 2.15 – Механізм визначення вологості композитів CNF/GNP [25]

Принцип дії датчика вологості зображено на рис. 2.15. У надрукованих композитних плівках GNP утворювали провідний канал, а CNF служив матрицею, що поглинала вологу. Коли вологість у навколишньому середовищі була підвищена, CNFs поглинали вологу в навколишньому середовищі та набухали, таким чином перешкоджаючи провідній мережі, утвореній GNP, і збільшуючи опір плівки. Однак, коли вологість знижувалася, CNFs вивільняли вологу шляхом десорбції, і їхні об'єми зменшувалися, що відновлювало провідні шляхи та зменшувало опір плівки.

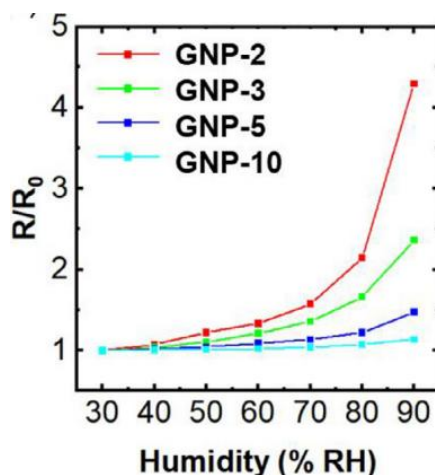


Рисунок 2.16 – Відносна зміна опору композитів CNF/GNP за різних рівнів вологості для пристроїв, виготовлених на плівці PEN зі срібними електродами [25]

На рис. 2.16 наведено відносну зміну опору композитних плівок CNF/GNP при різних рівнях вологості при різному вмісті GNP у складі композиту (GNP-2, GNP-3, GNP-5 та GNP-10). На цьому малюнку чутливість до вологості позначається зміною опору та виражається у вигляді співвідношення R/R_0 , де R_0 – це значення опору за відносної вологості 30%, а R – значення опору при кожній вологості. Як і очікувалося, усі композитні плівки продемонстрували підвищену стабільність, коли вологість навколишнього середовища збільшилася з 30% до 90% відносної вологості. Чутливість до вологості композитних плівок зростала зі зменшенням

вмісту GNP і була максимальною, коли співвідношення GNP до CNF становило 2 (чорнило GNP-2). Однак плівка продемонструвала поганий відгук, коли співвідношення GNP було ще більше зменшено (чорнило GNP-1). Опір плівки був значним при низькій вологості і зменшувався зі збільшенням вологості. Ймовірно, це явище пов'язане з іонною провідністю целюлози [26].

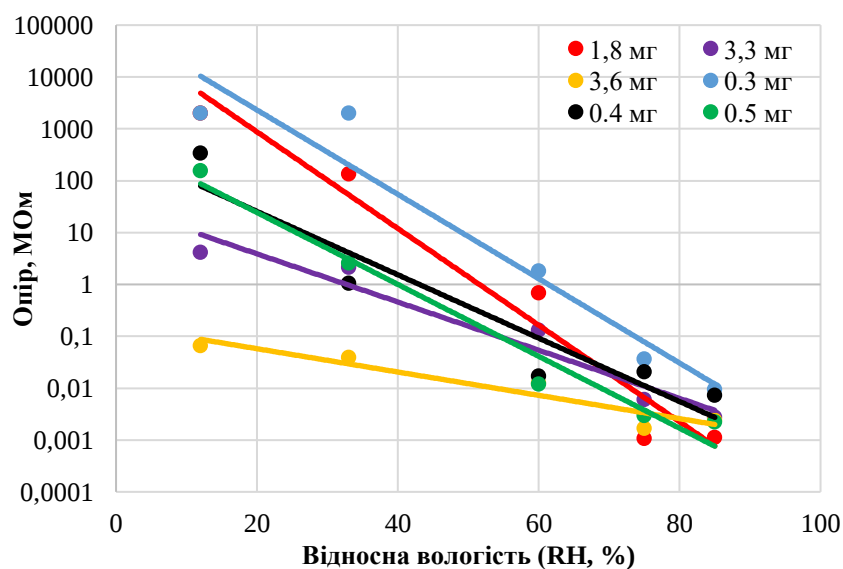


Рисунок 2.17 – Залежність опору сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози від відносної вологості повітря [21]

Механізм Гроттхаса [27] пояснює зростання провідності наноцелюлози наступним чином: за допомогою протонів, які здатні переміщуватися між молекулами, у складі яких є водневі зв'язки, електричний заряд переноситься під час прикладення напруги. Протонна теорія провідності передбачає стрибковий механізм руху носіїв заряду (протонів). Під час поглинання води плівкою наноцелюлози кількість молекул води у об'ємі плівки збільшується, що призводить до збільшення кількості протонів і, в свою чергу, зростання провідності плівки. На рис.2.17 представлені залежності опору досліджуваних зразків від відносної вологості повітря для сенсорів з різною масою плівки НЦ.

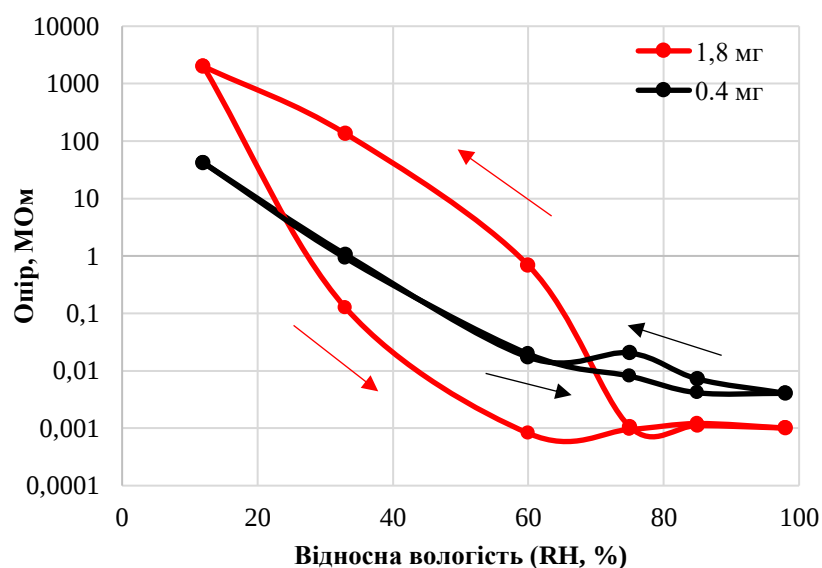


Рисунок 2.18 – Петлі гістерезису сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси [21]

Для оцінки реверсивності резистивних сенсорів було проведено вимірювання їх опору при зміні рівня відносної вологості повітря від 12% до 98%, а також при зворотній зміні від 98% до 12%. Результати вимірів представлені на графіках, де відображені залежності опору від відносної вологості повітря для кривих адсорбції (зниження опору) та десорбції (збільшення опору) (рис. 2.18).

У всіх досліджуваних зразках було помічено наявність петлі гістерезису, оскільки криві адсорбції та десорбції не співпадають. Це може пояснитися тим, що адсорбція є екзотермічним процесом, а десорбція є ендотермічним, що призводить до зменшення швидкості проходження десорбційного процесу. На рис. 2.18 показано петлі гістерезису для обох зразків при частоті тестового сигналу 100 Гц, де можна бачити, що збільшення маси наноцелюлози призвело до більшого запізнення десорбційного процесу порівняно з адсорбційним процесом.

Для визначення повторюваності характеристик резистивних сенсорів вологості було використано метод циклювання. Досліджувані зразки сенсорів знаходились спочатку в середовищі з низькою відотною вологістю (RH 12%), а потім переміщались в середовище з вищою відотною вологістю (RH 60%) з

декількома повтореннями циклів. Графіки циклювання представлені на рис. 2.19 для зразків з найменшим та найбільшим відхиленням опору при 1000 Гц. Значення опору сенсора з масою НЦ 0,5 мг зменшувалося після кожного циклу, що, ймовірно, пов'язано з накопиченням вологи у плівці наноцелюлози.

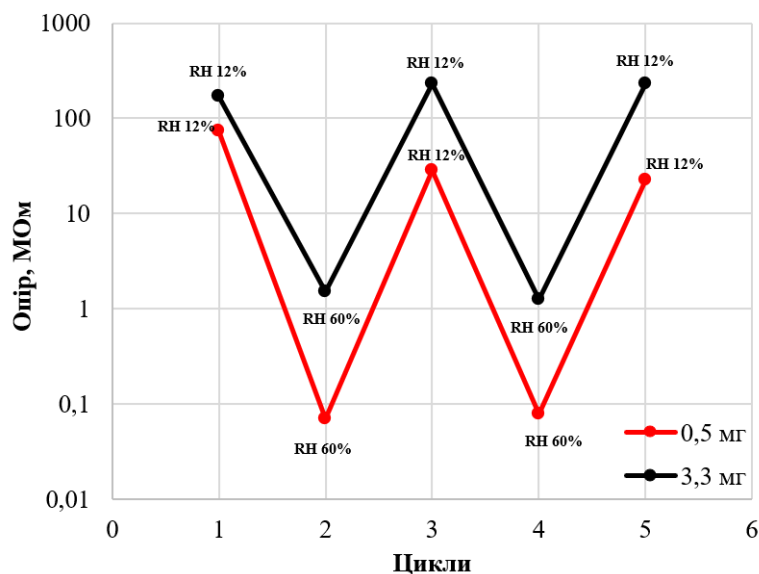


Рисунок 2.19 – Графік циклювання сенсори́в вологи на основі плівок наноцелюлози різної маси [21]

На рис. 2.20 представлені графіки короточасної стабільності, які демонструють, що більшість зразків мають задовільну флуктуацію початкового значення опору сенсори́в. Для оцінки відносного відхилення сигналу сенсори́в опору було взято рівень відносної вологості 60%.

Також можна зауважити, що короточасова стабільність ємнісних сенсори́в перевищує резистивні сенсори, оскільки нестабільність показів протягом 1 год роботи становить 2-46% для ємнісних сенсори́в, порівняно з 51-77% для резистивних сенсори́в. Крім того, на вищій частоті тестового сигналу стабільність є кращою. Після тривалого зберігання досліджуваних сенсори́в, спостерігалось збільшення їх опору, що може бути пояснене процесами окиснення (рис. 2.21).

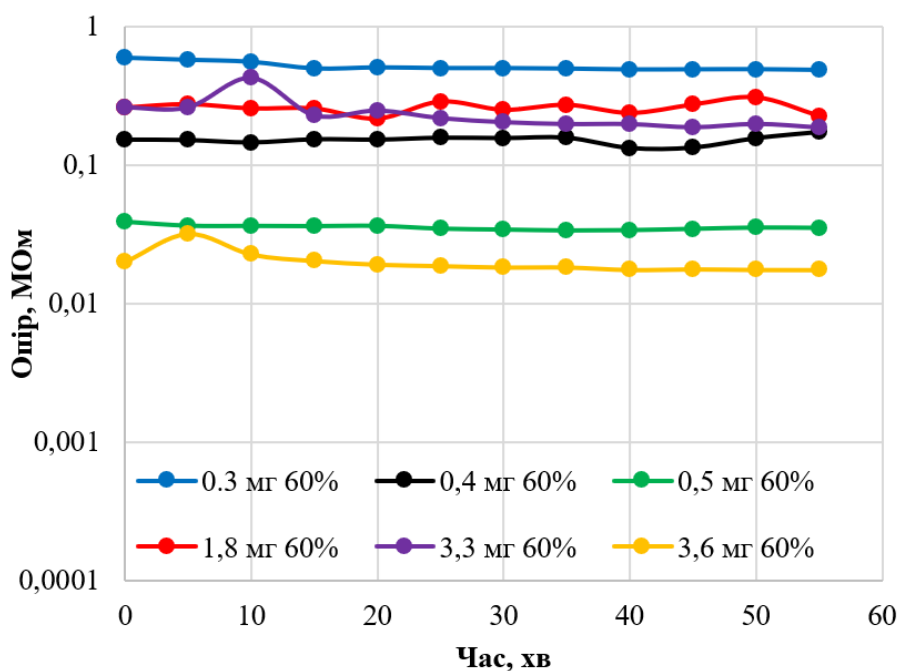


Рисунок 2.20. – Графіки короткотривалої стабільності сенсорів вологи на основі плівок нанощелюлози різної маси [21]

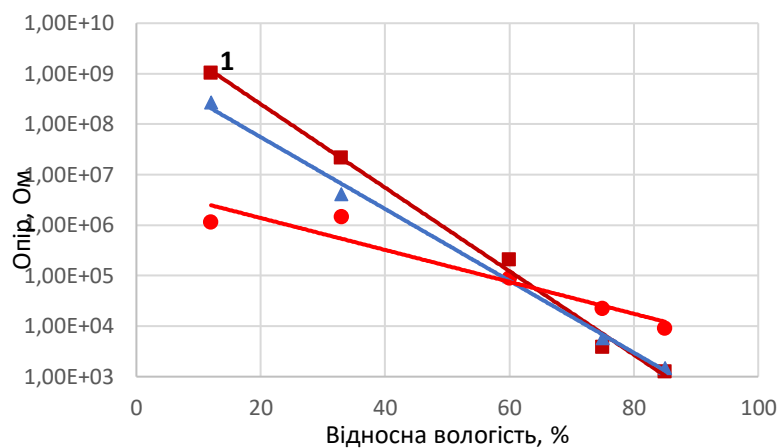


Рисунок 2.21 – Криві відгуку резистивних сенсорів вологості на основі ЗШГ на частоті 100 Гц: 2, 3 – сенсори R-1 та R-2 (одразу після виготовлення), 1 – сенсор R-2 (після 3 місяців зберігання) [14]

Було також розроблено датчик вологості резистивного типу на основі харчового рисового паперу, збагаченого целюлозою [28]. Наявність гідрофільних функціональних груп і високопористої поверхні рисового паперу зробили його дуже придатним чутливим матеріалом для адсорбції/десорбції молекул води в повному діапазоні чутливості відносної вологості (RH) (0-100 %RH). Було

зафіксовано швидкий час відгуку/відновлення (5/16 с) разом із високою чутливістю 97 %.

Високопровідні Ag ЗШГ були нанесені на поверхню кожного зразка рисового паперу вручну за допомогою спеціально розробленої сталеві маски. Зазвичай природні матеріали, такі як шкірка картоплі, наклеюють на поверхню клейкої стрічки для забезпечення додаткової механічної міцності [29], однак сам рисовий папір був дуже гнучким і механічно міцним, тому не потребував додаткової підтримки. Весь процес виготовлення був надзвичайно швидким і не потребував складних чи дорогих технологій. Крім того, жоден токсичний/небезпечний матеріал не використовувався на жодному етапі всього процесу виготовлення датчиків вологості, отже, роблячи цю технологію екологічним та зручним рішенням для виготовлення електроніки.

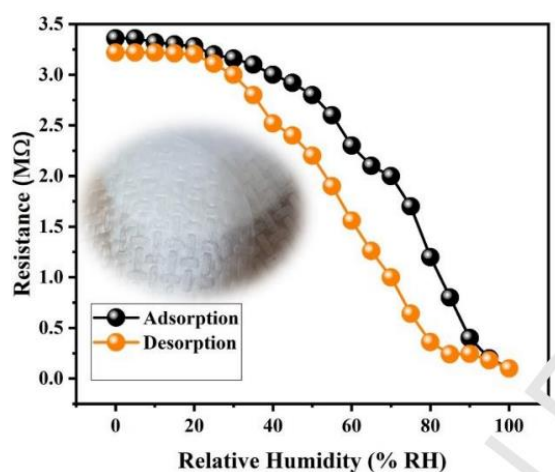


Рисунок 2.22 – Криві адсорбції та десорбції, що показують гістерезис лише 1,4 %, із вставкою, яка показує оптичне зображення комерційно доступного аркуша рисового паперу, який використовувався для виготовлення цього датчика [28]

Крім того, в діапазоні чутливості 30-85% відносної вологості зміна опору була майже лінійною по відношенню до зміни відносної вологості внаслідок упорядкованої та послідовної адсорбції молекул води гідрофільними функціональними групами (гідроксильними та карбоксильними). Велика концентрація гідроксильних груп у харчовому їстівному рисовому папері діяла як

акцептор молекул води, сприяючи перенесенню електронів і знижуючи його загальний опір. Поглинання води поверхнею виготовленого датчика призводить до розриву водневих зв'язків целюлозного волокна, яке спочатку було всередині рисового паперу. Це збільшення поглинання вмісту води при більш високих рівнях вологості поверхнею рисового паперу можна віднести до явища капілярної конденсації через вміст вологи, адсорбований раніше. Зміни значення опору зі зміною вологості в різних діапазонах можна спостерігати на графіку адсорбції на рис. 2.22

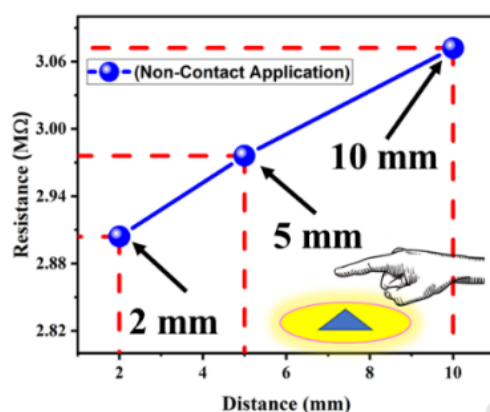


Рисунок 2.23 – Безконтактний відгук датчика на основі рисового паперу зі зміною відстані кінчика пальця до датчика [28]

Цей біосумісний датчик вологості був протестований при безконтактному вимірюванні, і його результати показані на рис. 2.23. Датчик реагує на наближення пальця, а отже фізичний контакт між пальцем та датчиком відсутній, що може легко зменшити поширення вірусних інфекцій. Вказівний палець тримали на трьох різних відстанях від сенсора: 2 мм, 5 мм і 10 мм відповідно. Записані дані показали зниження рівня вологості зі збільшенням відстані між пальцем і датчиком через меншу адсорбцію вмісту вологи датчиком на рисовому папері. Одним із ключових аспектів використання рисового паперу як функціонального шару та підкладки датчика вологості була його біосумісність і нешкідливість для шкіри людини. Сенсор поклали на руку здорової людини після нанесення на нього різних наявних у продажу зволожувачів для того, щоб оцінити косметичні засоби з найвищим

вмістом вологи в них. Ці продукти включали дитяче масло, рожеву воду, зволожуючий крем.

Було також розроблено високочутливі та гнучкі датчики вологості на основі хлориду літію, легованого графітовим нітридом вуглецю, для формування шару $\text{Li-C}_3\text{N}_4$ на пористих графенових електродах. Останнім часом вплив COVID-19 на пацієнтів призводить до респіраторних захворювань та передачі вірусу. Розроблені датчики вологості використовувалися як безконтактний передавач для запобігання передачі вірусу та моніторингу дихання пацієнтів і вмісту води в організмі. Високочутливі датчики вологості на основі $\text{Li-C}_3\text{N}_4$ були перевірені на ефективність сприйняття дихання людини та вологості шкіри, а також безконтактне визначення вологості кінчика пальця [30].

Використовуючи велику питому поверхню, синтезовані композити $\text{Li-C}_3\text{N}_4$ можуть значно підвищити чутливість датчиків вологості. Пористий графен був індукований на поліімідній плівці за допомогою ультрафіолетового лазера в поєднанні з інфрачервоним випромінюванням в якості гнучкого електрода. Чутливі композити $\text{Li-C}_3\text{N}_4$, нанесені на пористу поверхню графену, утворили нанопласти $\text{Li-C}_3\text{N}_4$ /графен. Датчики вологості на основі $\text{Li-C}_3\text{N}_4$ продемонстрували надзвичайну ефективність вимірювання в широкому діапазоні вимірювань 11–97% відносної вологості (RH), швидким часом відгуку і відновлення (4,1 с і 18,7 с відповідно), високою чутливістю (99,68%) і стабільністю відгуку (табл.2.2). На основі датчика вологості $\text{Li-C}_3\text{N}_4$ було виготовлено датчики для контролю дихання людини, вологості шкіри та безконтактного вимірювання [30].

Щоб дослідити ефективність датчика вологості $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (графітовий нітрид вуглецю) до та після легування LiCl , електричний опір у режимі реального часу реєструвався при 11%, 33%, 54%, 75% та 97% RH. На рис. 2.20, а зображено залежність між електричним опором і відотною вологістю.

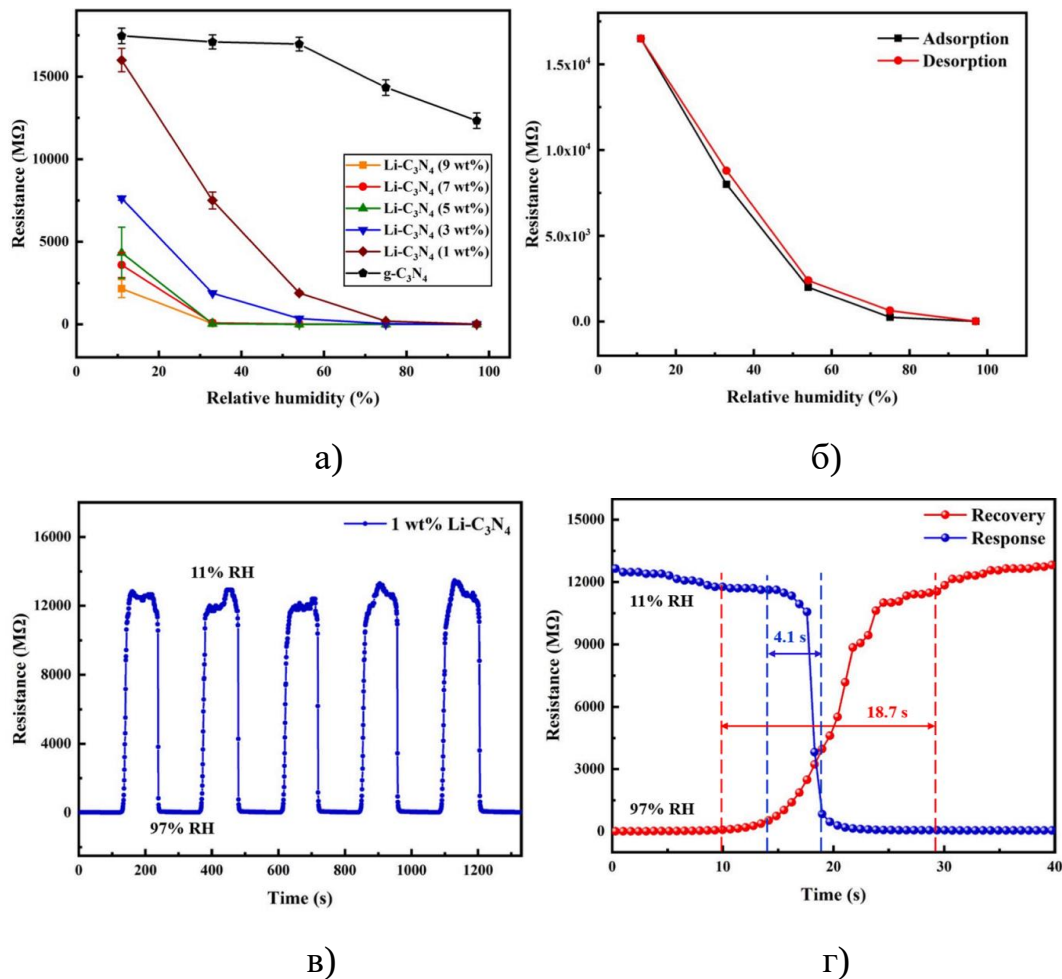


Рисунок 2.24 – Залежність між електричним опором і відносною вологістю (а), крива гістерезису датчика вологості на основі Li-C₃N₄ (б), крива відгуку та відновлення за зміни RH від 11% до 97% (в), час відгуку та відновлення для однієї кривої відгуку та відновлення (г) [30]

Швидкість зміни електричного опору, а саме відгуку (R), датчика вологості можна представити як:

$$R = \frac{R_0 - R_a}{R_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де R_0 – початковий електричний опір, виміряний у 11% відносної вологості;
 R_a – електричний опір, виміряний у заданому значенні відносної вологості.

На рис. 2.24, б зображено криву гістерезису датчика вологості на основі 1 мас.% Li-C₃N₄. Максимальне відхилення гістерезису датчика вологості на основі Li-C₃N₄ становило 2,4% відносної вологості за 33% відносної вологості. Таким чином, датчик вологості на основі Li-C₃N₄ продемонстрував дуже близьку криву гістерезису.

Щоб перевірити стабільність відгуку датчика вологості на основі Li-C₃N₄, була побудована крива реакції та відновлення в залежності від зміни відносної вологості між 11% і 97%, як показано на рис. 2.24, в; датчик вологості показав хорошу повторюваність. На рис. 2.24, г зображено час відгуку та відновлення для однієї кривої відгуку та відновлення. Час відгуку для досягнення від 11% RH до 97% RH становив 4,1 с, а час відновлення від 97% RH до 11% RH становив 18,7 с.

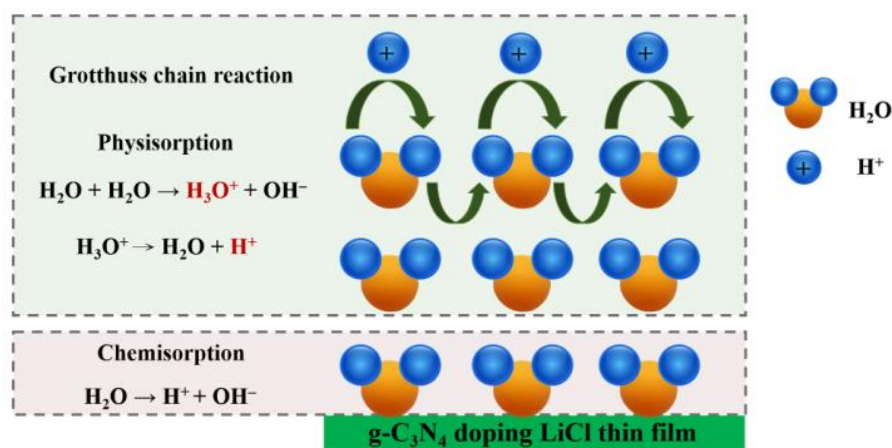


Рисунок 2.25 – Схема механізму дії датчика вологості на основі Li-C₃N₄ [30]

На рис. 2.25 показана схема механізму вимірювання вологості. G-C₃N₄, легований LiCl, діяв як чутливий шар для створення активних центрів, таких як дефекти або вакансії. Поверхня чутливого шару, що поглинає молекули води, виконує два процеси, а саме хімічну адсорбцію та фізичну адсорбцію. Спочатку, у разі низької вологості, адсорбується невелика кількість молекул води, які не можуть вільно переміщатися по поверхні чутливого шару, і дисоціюють на H^+ і OH^- . Ця стадія є основним чутливим процесом хемосорбції при низькій вологості.

Його формула реакції така:



При високій вологості кілька молекул води адсорбуються на поверхні чутливого шару, що призводить до безперервного накопичення молекул води на хемосорбованому шарі з утворенням фізично сорбованого шару, як показано на жовто-зеленій частині рис. 2.25. У цей час генерується велика кількість іонів гідронію (H_3O^+). Формула реакції фізичної адсорбції така:



Іон гідроній дисоціює під впливом молекул води з утворенням протонів, і протони заповнюють електронні вакансії $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Відповідно до механізму реакції Гротхаса, один протон заповнює електронну вакансію та вивільняє інший протон, щоб викликати стрибок протона, тим самим збільшуючи електричну провідність і значно зменшуючи електричний опір, ще більше покращуючи роботу датчика вологості. Отже, електропровідність залежить від кількості молекул води, адсорбованих на поверхні чутливого шару. Формула реакції його дисоціації така:



Таблиця 2.2 – Порівняння характеристик резистивних сенсорів вологості

Матеріал	Чутливість	Робочий діапазон, %	Час відгуку, с / час відновлення, с	літ-ри
Карбонові нанотрубки/целюлоза	$\sim 60\%(\Delta R/R_0)$	30–90	321 / 435	[31]
Gr/Папір	$> 250\%(\Delta R/R_0)$	5–90	– / –	[32]
Gr/Methyl-red	$\sim 100\%(\Delta R/R_0)$	35–100	0.25 / 0.35	[33]
CNF/GNP	$\sim 140\%(\Delta R/R_0)$	30–90	17 / 22	[33]
Поліімід/наноцелюлоза	$0,136 (\%RH)^{-1}$	12–98	550 / 600	[14]

Продовження таблиці 2.2

Ситал / наноцелюлоза	0,187 (%RH) ⁻¹	11-98	42 / 115	[21]
Li-C ₃ N ₄	99,68%	11-97	4.1 / 18.7	[30]
rGO/MoS ₂	23.85%	10-90	30 / 253	[33]
PEDOT:PSS	66 %	25-90	92 / 16	[33]
γ-Fe ₂ O ₃ -rGO	98%	5-97	0.8/0.8	[33]

2.3 Акустичні сенсори вологості

За останні 50 років датчики на акустичних хвилях, включаючи датчики на об'ємних акустичних хвилях (BAW), консольні перетворювачі та датчики на поверхневих акустичних хвилях (SAW), викликають широкий інтерес у галузі датчиків газу та вологості [34]. Зокрема, кварцові кристалічні мікровоаги (QCM) широко використовуються як типовий датчик BAW для датчиків газу та вологості та біохімічних датчиків шляхом поєднання його з цільовим адсорбційним шаром. Акустичні датчики прості у виготовленні, здатні витримувати суворі умови, мають широку вибірковість матеріалу, високу чутливість, високу стійкість до перешкод і просту схему внутрішньої обробки [35].

Як правило, акустичний датчик вологості складається з перетворювача QCM і чутливого до вологи матеріалу. Коли чутливий до вологи матеріал адсорбує або десорбує молекули води, його маса змінюється, що, у свою чергу, змінює частоту QCM [36]. На сьогоднішній день різні чутливі до вологості матеріали поєднуються з перетворювачами QCM для виготовлення високоефективних датчиків вологості. Для виготовлення сенсорів вологості акустичного типу використовуються чорний фосфор, оксид графену (ГО), наноалмаз (НА), нанокристали целюлози (ЦНК) [37], фулерен, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), нафіон [38], SnO₂ та Cu(OH)₂ [39]; хітозан, багатошарові вуглецеві нанотрубки, MoS₂, SnS₂, поліанілін, TiO₂ [40].

Розглянемо високоефективний акустичний датчик вологості на основі наноалмазу (ND)/нанокристалів целюлози (CNC) [41].

Товщина і діаметр срібного електрода і кварцової пластини становили 100 нм, 5 мм, і 166 мкм, 8 мм, відповідно. QCM були промиті деіонізованою водою (DI) та етанолом відповідно, а потім висушені в духовці при 60 °C протягом 5 год перед осадженням чутливих матеріалів. Порошок CNC був отриманий гідролізом мікрокристалічної целюлози (МСС) сірчаною кислотою. Порошок CNC диспергували в деіонізованій воді магнітним перемішуванням протягом 30 хв з подальшою обробкою ультразвуком протягом 2 год для утворення гомогенної суспензії CNC у концентрації 2 мг/мл. Стабільну суспензію ND (2 мг/мл) отримували шляхом обробки ультразвуком 50 мг порошку ND у 25 мл деіонізованої води протягом 2 год. На центр електродів QCM було нанесено 1,5 мкл розчинів CNC і ND. Композити ND/CNC з різними співвідношеннями були отримані шляхом змішування розчинів CNC та ND, тобто 5 мл розчину CNC змішували з 1 мл розчину ND і 4 мл деіонізованої води ($R=5$), 3 мл розчину ND і 2 мл деіонізованої води ($R=5/3$) і 5 мл розчину ND ($R=1$), відповідно, і обробляли ультразвуком протягом 3 год для отримання гомогенних розчинів. R позначає відношення мас CNC і ND. Потім 3 мкл вищевказаних розчинів було нанесено в центр електродів QCM, і вони були висушені природним шляхом протягом ночі, щоб отримати різні співвідношення датчиків вологості QCM.

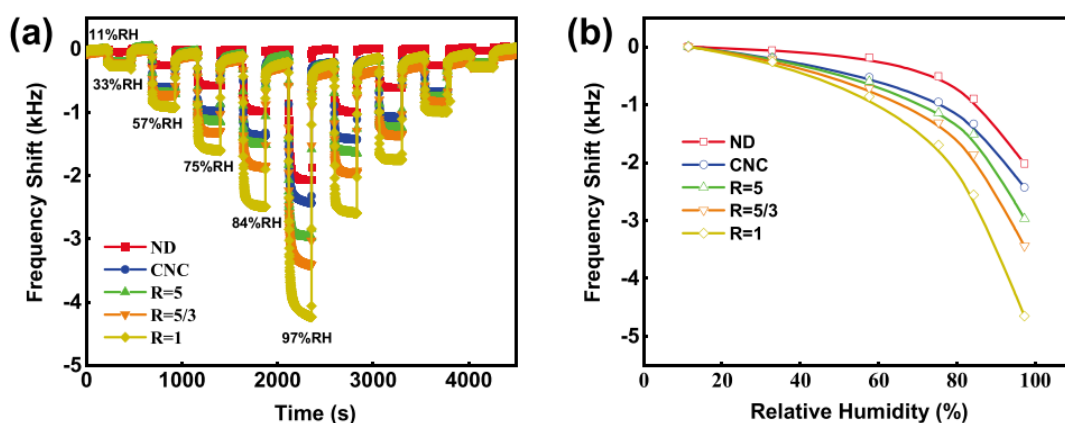


Рисунок 2.26 – Динамічний відгук (а) та чутливість (б) акустичного датчика вологості на основі наноалмазу (ND)/нанокристалів целюлози (CNC) [41]

На рис. 2.26, а зображені криві динамічного відгуку всіх датчиків вологості QCM шляхом запису частотної характеристики цих датчиків у режимі реального часу під час циклічної зміни середовищ із низькою та високою вологістю. Можна побачити, що резонансна частота змінюється залежно від рівня вологості, і всі криві симетричні, що вказує на те, що всі датчики мають чудову динамічну реакцію на рівень вологості.

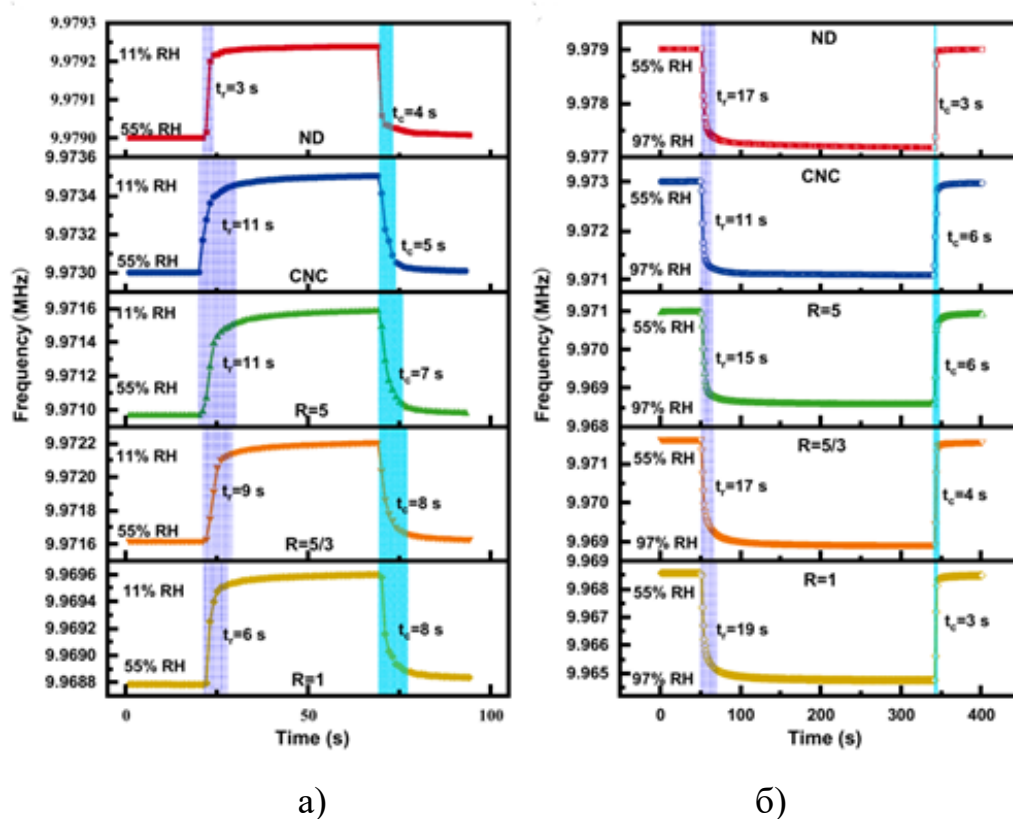


Рисунок 2.27 – Час відгуку (а) та відновлення (б) для ND, CNC, $R = 5$, $R = 5/3$, і $R = 1$ [41]

Частотна характеристика всіх датчиків у різних точках вологості показана на рис. 2.26, б. Максимальні частотні зсуви для ND, CNC, $R = 5$, $R = 5/3$ і $R = 1$ складають приблизно 2020 Гц, 2430 Гц, 2965 Гц, 3440 Гц і 4650 Гц відповідно в діапазоні вологості 11,3 % RH до 97,3 % RH. Чутливість датчика вологості на основі QCM визначається як відношення частотного зсуву до зміни відносної вологості. Таким чином, чутливість ND, CNC, $R = 5$, $R = 5/3$ і $R = 1$ можна розрахувати як 23,5 Гц/%RH, 28,3 Гц/%RH, 34,5 Гц/%RH, 40,0 Гц/%RH і 54,1 Гц/%RH відповідно.

Результати чітко показують, що введення ND в CNC може покращити чутливість датчиків вологості QCM на основі CNC завдяки збільшеній кількості активних центрів адсорбції, які забезпечуються композитним матеріалом.

Також відомо, що час відгуку/відновлення є незамінним параметром для опису ефективності датчика вологості. Він визначається як час, потрібний датчику вологості для досягнення/відновлення 90% загальної зміни частоти. При дослідженні вологості навколишнього середовища була від (55 % RH) до 11,3 % RH і 97,3 % RH відповідно. Як показано на рис. 2.27, час відгуку/відновлення від вологості навколишнього середовища (55 % RH) до 11,3 % RH для ND, CNC, R = 5, R = 5/3 і R = 1 становив 3/4 с, 11 /5 с, 11/7 с, 9/8 с та 6/8 с відповідно, тоді як час відгуку/відновлення від вологості навколишнього середовища (55 % RH) до 97,3 % RH становив 17/3 с, 11/6 с , 15/6 с, 17/4 с, і 19/3 с. Цей результат означає, що введення ND в CNC подовжує час адсорбції, але скорочує час десорбції молекул води.

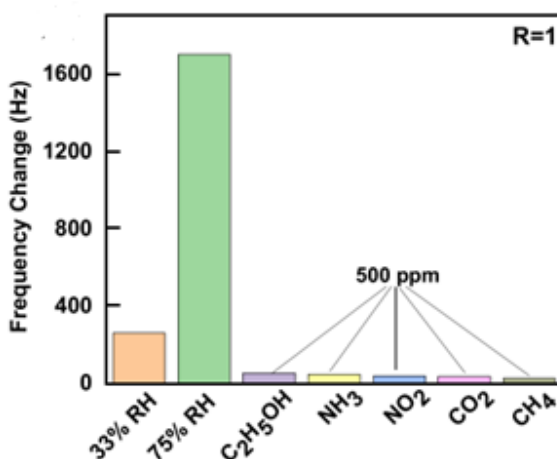


Рисунок 2.28 – Селективність датчика ND/CNC [41]

На рис. 2.28 показана селективність датчика ND/CNC, тобто частотна характеристика датчика R = 1 для 33 % RH, 75 % RH, етанолу (500 ppm), NH₃ (500 ppm), NO₂ (500 ppm), CO₂ (500 ppm) і CH₄ (500 ppm), що вказує на те, що датчик ND/CNC має більший відгук на вологість, ніж інші нецільові гази.

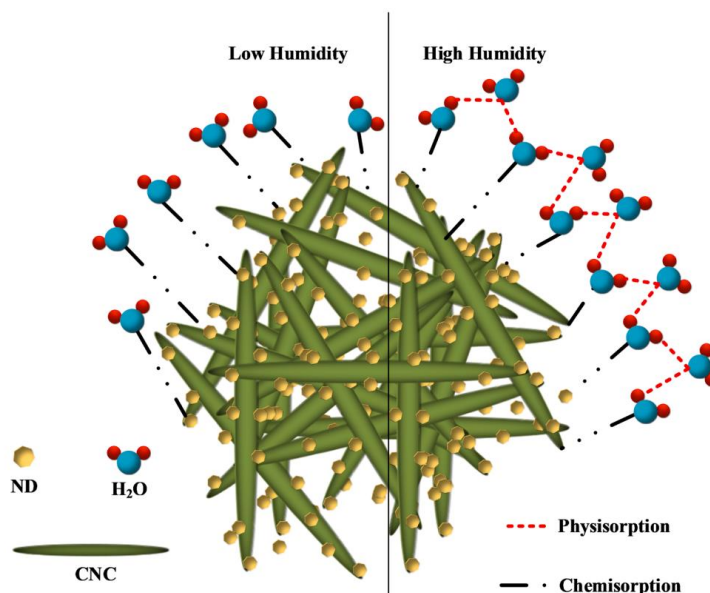


Рисунок 2.29 – Схема процесу адсорбції молекул води композитами ND/CNC [41]

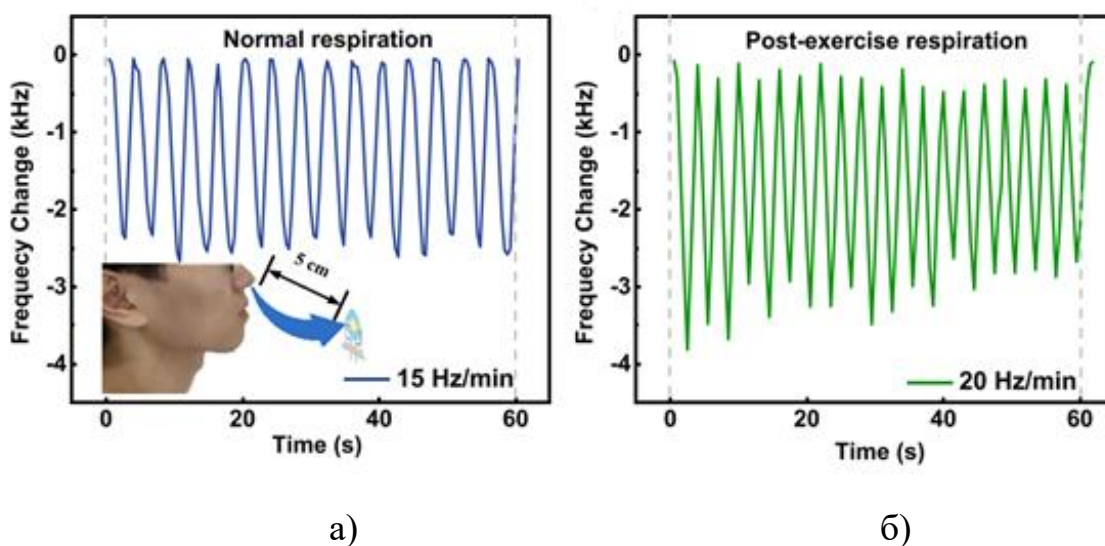


Рисунок 2.30 – Результати дихальних тестів для R = 1: (а) нормальне дихання; (б) Дихання після фізичного навантаження [41]

І ND, і CNC містять велику кількість кисневмісних груп, що робить їх надзвичайно гідрофільними. Тому ND і CNC спонтанно адсорбують або десорбують молекули води при різних рівнях відносної вологості. Схематична діаграма тривимірного механізму адсорбції молекул води ND/CNC наведена на рис. 2.29. За низької вологості невелика кількість молекул води була хемосорбована на

поверхні ND та CNC, в результаті чого в моношарі хемосорбованих молекул води. Зі збільшенням вологості велика кількість молекул води фізично адсорбується на хемосорбованому шарі за допомогою водневих зв'язків. Процес адсорбції або десорбції змінює масу та в'язкість композиту ND/CNC на поверхні електрода QCM, таким чином змінюючи резонансну частоту.

Моніторинг дихання відіграє важливу роль у контролі людського організму та ранній діагностиці захворювань. Щоб охарактеризувати стан людини шляхом визначення зміни вологості повітря біля ніздрів до та після вдиху та видиху людини, потрібні датчики вологості з високою ефективністю, швидким часом відгуку/відновлення та високою чутливістю. R = 1 розташовували на відстані 5 см від ніздрі для тестування, а вологість тестового середовища становила приблизно 40 % RH. Було протестовано два стани нормального дихання та дихання після фізичного навантаження, і результати показані на рис. 2.30. Можна побачити, що при нормальному диханні було зроблено 15 вдихів за одну хвилину, а зміни у вологості біля ніздрів викликають зміщення частоти приблизно 2500 Гц для R = 1. Після тренування максимальний зсув частоти, спричинений диханням, становить 3800 Гц. З плином часу дихання поступово сповільнюється, дихальний період збільшується, а зсув частоти зменшується. Таким чином, датчик QCM на основі композиту ND/CNC може виявляти зміни в респіраторному стані та має хороші перспективи для моніторингу дихання та здоров'я людини.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГНУЧКИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ НАОЦЕЛЮЛОЗИ

3.1 Технологія та методика виготовлення гнучких сенсорів вологи на основі наноцелюлози.

Для екстракції НЦ використовувалася солома пшениці. Екстракція проводилася методом кислотного гідролізу. На першому етапі подрібнені стебла сировини делігніфікували протягом 90 хв при температурі 97 ± 2 °С у розчині крижаної оцтової кислоти та 35 % перекису водню в об'ємному співвідношенні 7:3, коли співвідношення рідини до твердої речовини дорівнювало 10:1. На другому етапі проводили лужну обробку целюлози за температури 97 ± 2 °С 7% розчином NaOH при співвідношенні рідина: тверда речовина 12:1 протягом 90 хв. На третьому етапі з отриманої целюлози шляхом гідролізу виділили наноцелюлозу.

Гідроліз целюлози проводили в 43% сірчаній кислоті при співвідношенні рідина: тверда речовина 10:1 при температурах 60 °С протягом 60 хв відповідно з отриманням суспензії гідролізованої наноцелюлози. Потім цю суспензію тричі промивали дистильованою водою за допомогою центрифугування при 4000 об/хв і подальшого діалізу до досягнення рН 7. Для утворення гомогенної суспензії наноцелюлозу обробляли ультразвуком при 22 кГц протягом 60 хв.

Оскільки наноцелюлоза не витримує впливу агресивних умов під час процесу літографії, металеві електроди на її поверхню наносилися через маски. Маски для осадження металу виготовлялися за допомогою методу фотохімічного травлення з використанням плівкового фоторезисту. На обидві сторони заготовки із пермалою було нанесено фоторезист. Наступною проводилася операція експонування з обох сторін з використанням УФ випромінювання з довжиною хвилі 350 нм. Час експонування – 2 хв на кожную сторону. Проявлення фоторезисту проводилося у 10% розчині Na_2CO_3 . Подальшою операцією було дублення фоторезисту та травлення маски у рідкому травнику. Склад травника: 50 г FeCl_3 , 50

мл H_2O , 40 мл HNO_3 , 40 мл CH_3COOH . Останньою операцією була очистка готової маски від фоторезисту у середовищі ацетону. В результаті було отримано декілька наборів масок з різними конфігураціями, так на рис. 3.1, а зображено маску з конфігурацією ЗШГ, на 3.1, б – з конфігурацією розгорнутого конденсатора. Ширина електродів в резистивних датчиках скрізь дорівнює 0,5 мм, а відстань між електродами змінюється від 0,7 до 0,4 мм, так $R_1 = 0,7$ мм, $R_2 = 0,6$ мм, $R_3 = 0,5$ мм, $R_4 = 0,4$ мм. В ємнісних сенсорах відрізняється ширина щілини між підкладками, $C_1 = 0,3$ мм, $C_2 = 0,2$ мм.

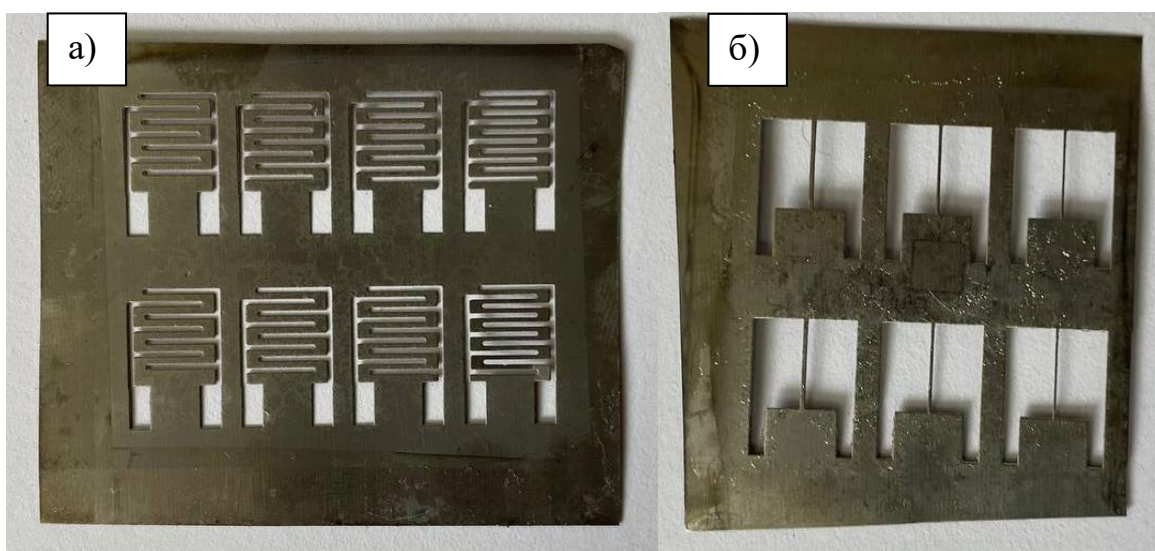


Рисунок 3.1 – Маски для осадження металу з конфігурацією електродів ЗШГ (а) та розгорнутий конденсатор (б)

Металеві електроди на поверхні наноцелюлози були нанесені через отримані маски з використанням технології магнетронного осадження в атмосфері аргону. В якості основного матеріалу електродів використовувався Ni. Проте для покращення адгезії було нанесено проміжний шар Cr товщиною 300 Å. Товщина шару Ni становить 0,25 мкм. Обидві металеві плівки наносилися в одній камері послідовно. Технічні умови осадження були наступними: тиск в камері - $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., робоча напруга 600 В, робочий струм 1 А, температура осадження 50 °С.

Оскільки НЦ не витримує високих температур, то було неможливо припаяти дроти напряму до електродів сенсора. Необхідно було виконати операцію приклеювання мідних виводів до електродів сенсора. Для цього використовувалась провідна графітова паста, яка наносилася між нікелевим електродом сенсора і мідною смужкою. Сушка графітової пасти проводилась при температурі 60 °С протягом 4 год. Готовий сенсор зображений на рис. 3.2.

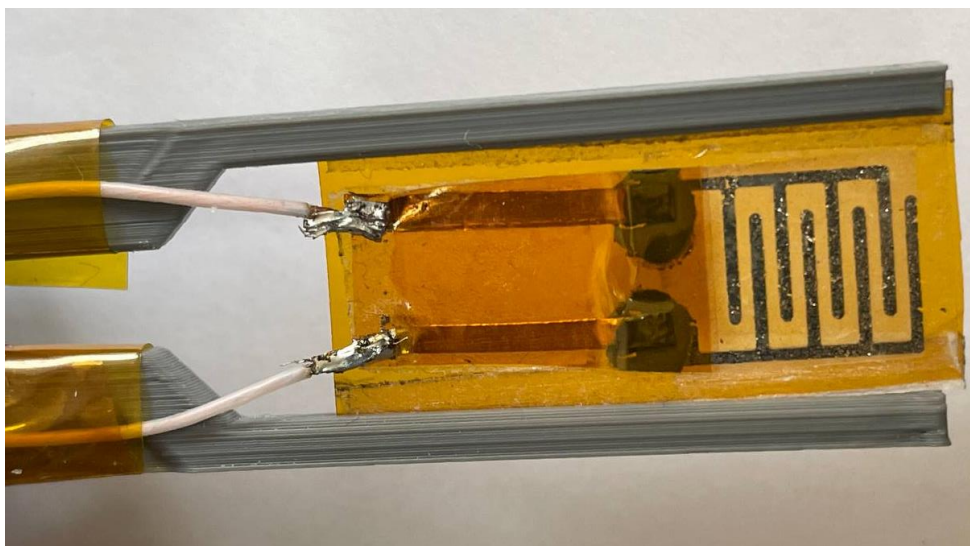


Рисунок 3.2 – Виготовлений сенсор відносної вологості резистивного типу на основі наноцелюлози

Таблиця 3.1 – Перелік насичених розчинів солей та рівні вологості, які вони генерують

Сіль	LiCl	MgCl ₂	NaBr	NaCl	KCl	H ₂ O
RH, %	12	33	60	75	85	98

Для дослідження сенсорів вологості використовувався набір сольових гігростатів. Принцип роботи таких гігростатів базується на законі Рауля і полягає в тому, що в приповерхневому шарі насиченого розчину солі у дистильованій воді генерується певна відносна вологість, яка стабільна за різної температури та яка залежить від використаної солі. У табл. 3.1 перелічено солі, на основі яких були створені гігростати, та рівні відносної вологості, які вони генерували.

Для калібрування гігростатів використовувався термо-гігрометр EZODO HT-390. Для вимірювання параметрів сенсорів був використаний RLC-метр ET4401. В залежності від типу сенсорів вимірювався опір або ємність на частотах вимірювального сигналу 200 Гц, 1 кГц та 10 кГц. Для контролю рівня вологості та температури у точці виміру використовувався термо-гігрометричний сенсор SHT-31. Для дослідження впливу вигину на параметри сенсора використовувався стенд, зображений на рисунку 3.3.

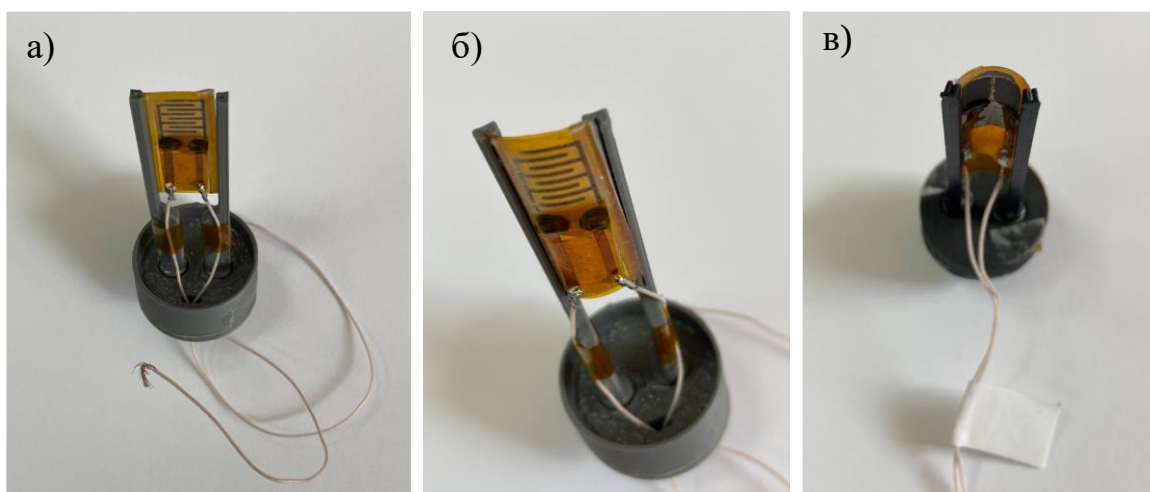


Рисунок 3.3 – Стенд для дослідження залежності параметрів сенсорів від вигину:
а – рівна поверхня сенсора, б – вигнутий сенсор, в – ввігнутий сенсор

Для дослідження залежності параметрів сенсора від температури, використовували вищеописані гігростати та термокамеру з контролем температури, яка забезпечує регулювання температур у проміжку від 20 до 60 °С.

3.2. Поверхнева морфологія та гідрофільність наноцелюлози.

Дослідження поверхневої морфології дослідних зразків здійснювалося за допомогою оптичного мікроскопа МКІ-2М (рис. 3.4) та атомно-силового мікроскопа SolverPro в напівконтактному режимі. Обробка зображень відбувалася

в програмі Image Analysis 2.1.2 з площею сканування 50х50 мкм, 20х20 мкм, 10х10 мкм та 5х5 мкм.

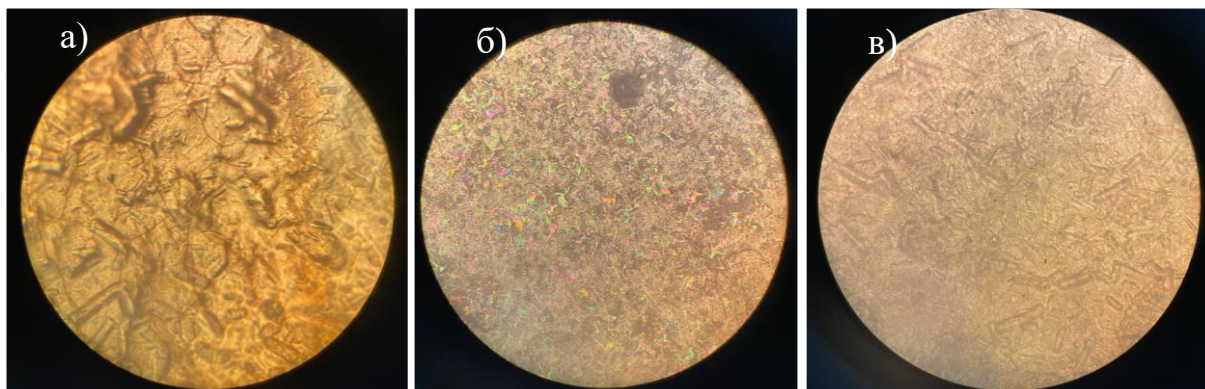


Рисунок 3.4 – Знімки наноцелюлози, зроблені за допомогою оптичного мікроскопа МКІ-2М: а – ЗШГ, б – глянцева НЦ, в – матова НЦ

Таблиця 3.2 – Дослідження шорсткості поверхні сенсорів на основі наноцелюлози

Площа сканування 20х20 мкм	Максимальне значення, нм	Середнє значення, нм	Середньо- квадратичне значення, нм
Глянцева сторона плівки НЦ	286	129	36
Матова сторона плівки НЦ	1258	550	253
Сторона металу	457	183	91

В таблиці наведені значення для знімків розміром 20х20 мкм. Під час виготовлення плівки, сторона, яка лежить на склі чашки Петрі, виходить глянцевою. Матова сторона – це сторона, яка лежить до повітря при виготовленні. На матову сторону наносився метал. Як можемо бачити з табл. 3.2, метал, нанесений на матову сторону плівки НЦ, призводить до згладжування її поверхні,

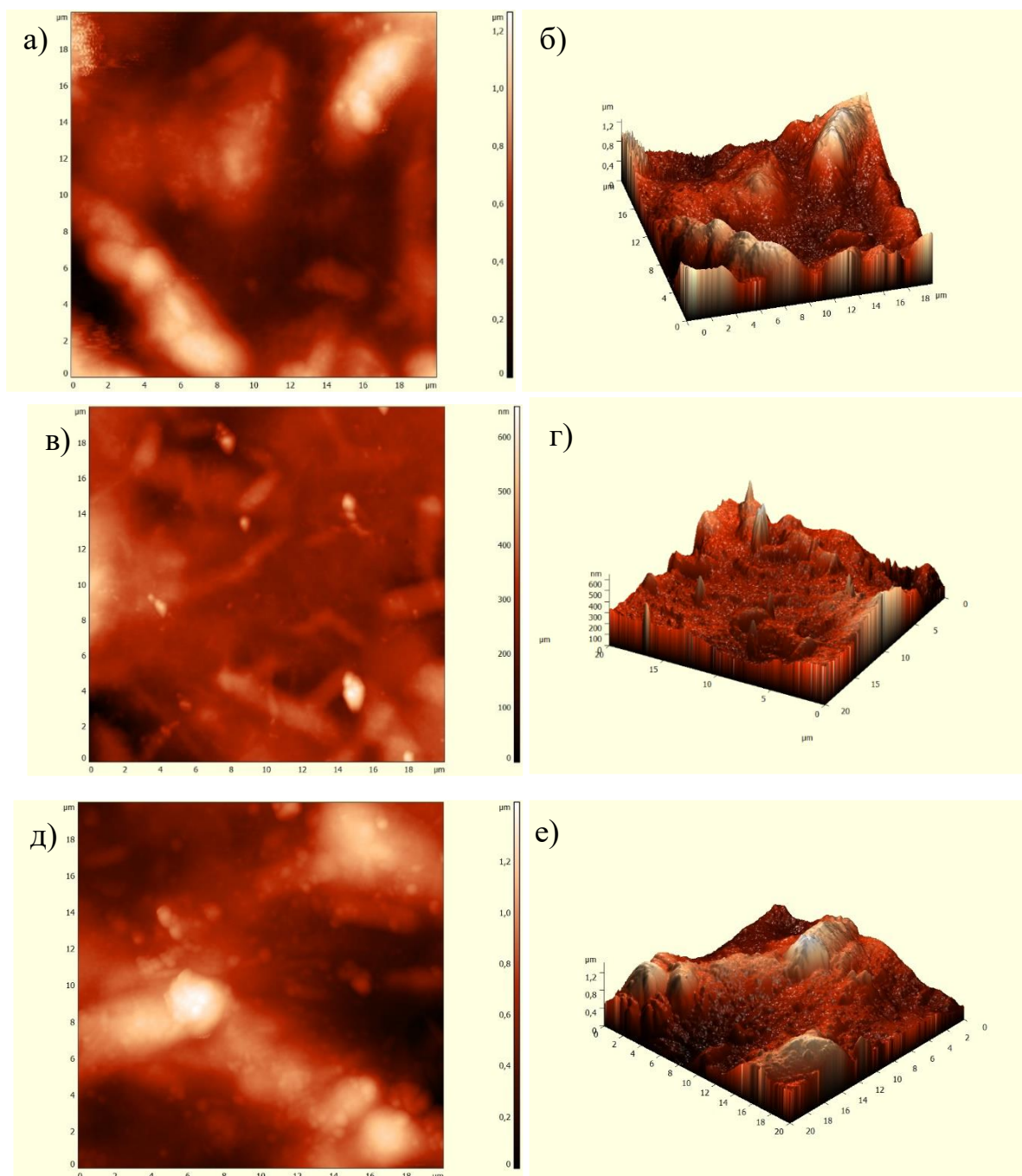


Рисунок 3.5 – 2D та 3D зображення морфології поверхні сенсора вологості на основі НЦ: а, б – глянцева сторона плівки НЦ; в, г – матова сторона плівки НЦ; д, е – поверхня металу, нанесеного на матову сторону

таким чином, зменшуючи її шорсткість від 253 нм до 91 нм. На рис. 3.5, а, б можемо бачити АСМ зображення глянцевої сторони плівки НЦ. На гляцевій стороні видно більш дрібні волокна НЦ, мінімальний діаметр волокна становив близько 200 нм,

мінімальна довжина – 2,5 мкм (площа сканування 20х20 мкм). На рис 3.5, в, г зображено матову сторону плівки НЦ. Це сторона, яка під час виготовлення контактувала з повітрям. На матовій стороні видно більш крупніші волокна НЦ, довжиною від 200 нм до 4 мкм. На рис.3.5, д, е зображено метал, нанесений на матову сторону плівки НЦ. Як бачимо, метал повторює великі перепади по висоті НЦ, однак згладжує дрібніші.

Гідрофільність НЦ досліджувалася шляхом вимірювання кута змочування. Кут змочування визначався методом сидячої краплі. Отже, на поверхню плівки з НЦ, яку було нанесено на предметне скло методом центрифугування, було осаджено краплю води. З торця зразка було зроблено знімок з високою роздільною здатністю, з якого було визначено кут між дотичною до дуги утвореної краплею та поверхнею плівки. Як видно з рис. 3.6, а кут змочування для чистого скла становить $50,8^\circ$, що близько до теоретичних значень, а отже даний метод вимірювання кута є робочим. На рис. 3.6, б зображено вимірювання кута змочування для НЦ, який становить $19,6^\circ$. Оскільки кут змочування НЦ значно менше за 90° , то ми можемо зробити висновок про її значну гідрофільність.

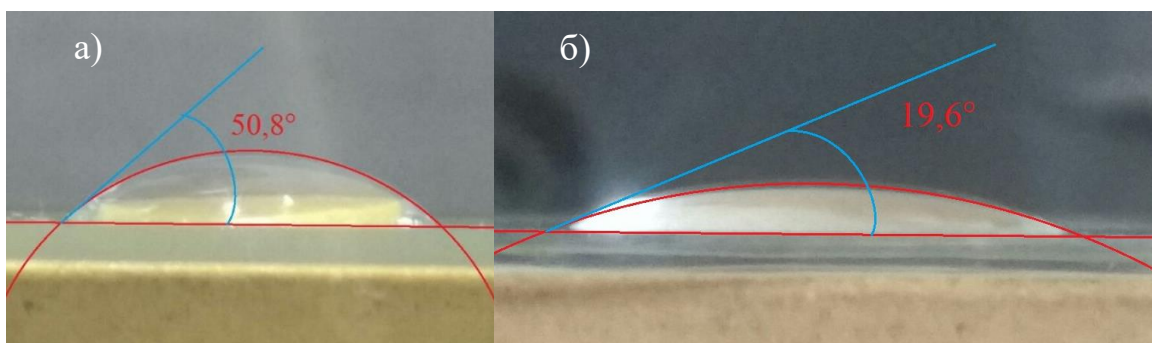


Рисунок 3.6 – Дослідження кута змочування для скла (а) та плівки НЦ (б)

3.3 Дослідження робочих характеристик сенсорів вологості на основі наноцелюлози.

Відгук сенсорів визначався вимірюванням параметрів сенсорів у проміжку відносної вологості від 12% до 98%. Під час вимірів сенсори розміщалися у гігростатах, рівень вологості яких постійно зростав. Таким чином, було отримано криві адсорбції.

Таблиця 3.3 – Робочі параметри резистивних сенсорів вологості на основі НЦ

Маркування сенсора/частота тестового сигналу		Чутливість, $(RH\%)^{-1}$	Відгук	Гістерезис, %	Повторюваність, %	Коротко часна стабільність, %	Час відгуку, с	Час відновлення, с
R – 1	200 Гц	0,032	17,7	82,89	38,34	72	-	-
	1 кГц	0,042	55,2	15,71	30,56	31	90	1105
	10 кГц	0,038	32,3	19,99	39,14	81	-	-
R – 2	200 Гц	0,052	317,2	80,42	34,47	66	-	-
	1 кГц	0,05	212,9	74,37	28,2	29	320	1090
	10 кГц	0,05	174,6	70,71	43,97	53	-	-
R – 3	200 Гц	0,042	77,4	80,61	28,66	87	-	-
	1 кГц	0,039	62,4	76,76	32,88	28	-	-
	10 кГц	0,039	56,3	73,01	36,61	57	-	-
R – 4	200 Гц	0,042	106	78,33	34,38	38	-	-
	1 кГц	0,041	87,6	73,56	30,86	31	145	1040
	10 кГц	0,042	85,6	61,06	27,92	41	-	-

На рис 3.7, а показано криві адсорбції для R-4 для різних частот тестового сигналу. Для резистивних сенсорів відгук визначався як відношення

максимального (при мінімальному рівні вологості) до мінімального (при максимальному рівні вологості) значення опору. Як видно із табл. 3.3, найбільший відгук демонструє сенсор R-2, за частоти 200 Гц, який становить 317,2. При цьому мінімальний відгук демонструє зразок R-1, що становить 17,7 за частоти 200 Гц. Частотна залежність для резистивних сенсорів є слабкою і для більшості з них, зі зростанням частоти тестового сигналу, відгук зменшується незначною мірою, за виключенням R-2, для якого відгук падає вдвічі.

Таблиця 3.4 – Робочі параметри ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ

Параметр		Чутливість, (RH%) ⁻¹	Відгук, пФ	Гістерезис, %	Повторюваність, %	Короткочасна стабільність, %	Час відгуку, с	Час відновлення, с
С – 1	200 Гц	0,0187	15,8	40,78	12,01	10	-	-
	1 кГц	0,0163	5,5	60,28	11,55	12	570	185
	10 кГц	0,0094	1,9	70,6	10,29	14	-	-
С – 2	200 Гц	0,0193	30,6	8,97	16,5	5	-	-
	1 кГц	0,0119	5,1	26,79	16,85	5	1370	430
	10 кГц	0,006	1,8	40,97	15,89	5	-	-

На рис. 3.7, б зображено відгук для сенсору С-1 на різних частотах тестового сигналу. Для ємнісних сенсорів, відгук визначався як зміна ємності від зміни вологості. З табл.3.4 видно, що найбільший відгук демонструє зразок С-2, який становить 30,6 пФ, на частоті тестового сигналу 200 Гц. Найменший – демонструє зразок С-1, який становить 15,8 пФ. Також видно, що ємнісні сенсори дуже чутливі до частоти вимірювального сигналу. Так, зі зростанням частоти від 200 до 10 кГц, відгук падає приблизно в 15 разів для С-2 (з 30,6 пФ до 1,8 пФ) та майже в 10 разів для С-1 (з 15,8 пФ до 1,9 пФ). Причина цього може полягати в тому, що зі збільшенням частоти сигналу, молекули води не встигають переполяризовуватися, що в свою чергу призводить до зменшення діелектричної проникності.

Чутливість сенсорів для обох типів сенсорів визначалася як показник експоненти апроксимуючої кривої, якою апроксимували відгук сенсорів. Таким чином, з таблиці 3.3 можемо бачити, що найбільшій чутливості має R-2, який демонструє $0,052 \text{ (RH\%)}^{-1}$. Найменшу чутливість демонструє – R-1, що становить $0,032 \text{ (RH\%)}^{-1}$. Для резистивних сенсорів, при зростанні частоти тестового сигналу, чутливість зменшується незначним чином.

Для ємнісних сенсорів найвищу чутливість демонструє зразок C-2 – $0,0193 \text{ (RH\%)}^{-1}$. Сенсор C-1 демонструє трохи меншу чутливість - $0,0187 \text{ (RH\%)}^{-1}$ на частоті тестового сигналу 200 Гц. Аналогічно до відгуку, зі зростанням частоти, чутливість сенсорів спадає значним чином (від 2 до 3 раз).

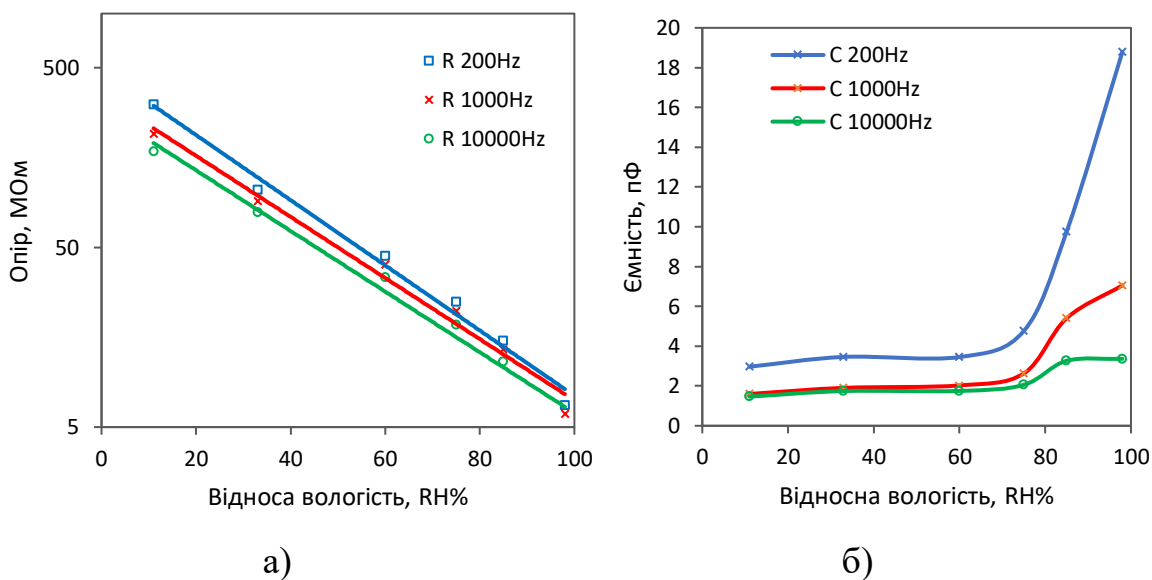


Рисунок 3.7 – Криві відгуку для резистивних (а) та ємнісних (б) сенсорів вологості на різних частотах тестового сигналу

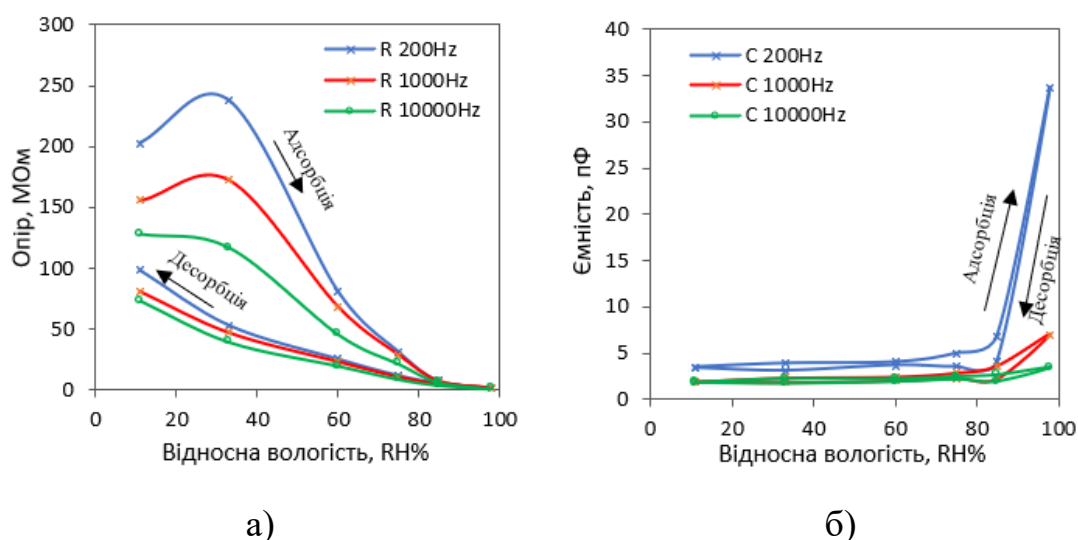


Рисунок 3.8 – Криві гістерезису для резистивного (а) та ємнісного (б) сенсорів вологості на основі НЦ на різних частотах тестового сигналу

Гістерезис визначався шляхом вимірювання кривої відгуку при зростанні рівня відносної вологості від 12 до 98% (крива адсорбції) та при спаданні рівня відносної вологості з 98 до 12% (крива десорбції). У подальшому значення гістерезису визначалося за наступною формулою:

$$H = \pm (\Delta C_{\max} / (C_{\max} - C_{\min})) * 100\%, \quad (3.1)$$

де $\Delta C_{\max}$ – максимальна різниця між точками за однакової RH на кривих адсорбції та десорбції;

$C_{\max}$ – максимальне виміряне значення ємності або опору;

$C_{\min}$ – мінімальне виміряне значення ємності або опору.

Наявність гістерезису пояснюється меншою швидкістю проходження процесу десорбції, який є екзотермічним, на відміну від процесу адсорбції, який є ендотермічним. Тобто для проходження десорбції потрібна додаткова енергія.

На рис. 3.8, а показано петлі гістерезису для сенсора R-4. Як видно з табл. 3.3 зі зменшенням відстані між електродами, дещо зменшується гістерезис сенсорів з

82,89 до 78,33 % за частоти 200 Гц. Також можемо бачити, що зростання частоти призводить до зменшення гістерезису сенсорів.

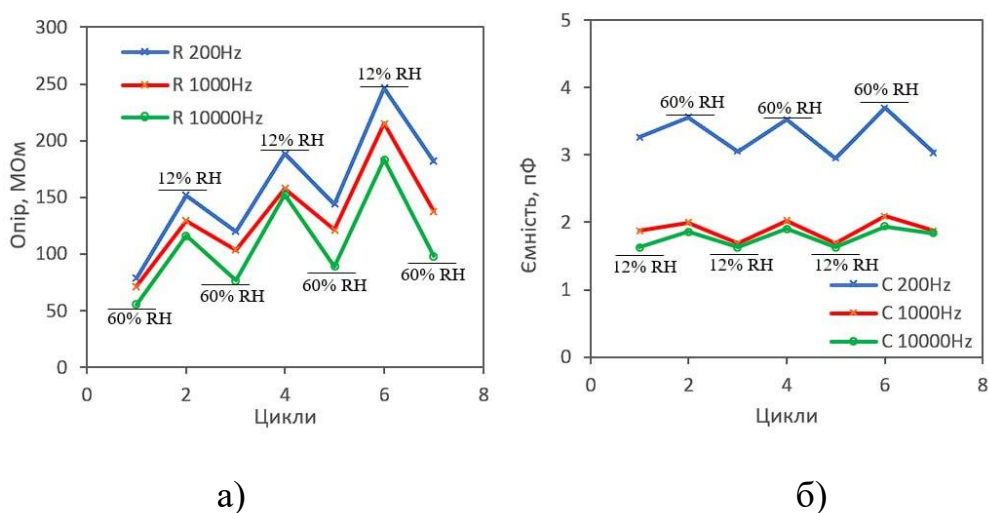


Рисунок 3.9 – Графіки циклювання резистивного (а) та ємнісного (б) сенсорів вологості на основі НЦ

На рисунку 3.8, б зображено петлі гістерезису для сенсора С-1. Як видно з табл. 3.4, гістерезис для ємнісних сенсорів є значно меншим, ніж для резистивних та становить 8,97 % для С-2 та 40,78 % для С-1. Також, можемо бачити, що зі зростанням частоти гістерезис, на відміну від резистивних сенсорів, зростає.

Повторюваність сенсорів була визначена в циклічних вимірюваннях при зміні RH (12 % – 60 % – 12 % – 60 % – 12 % – 60 %). Цей параметр показує максимальну розбіжність значення сенсора після кількох циклів вимірюванням при однаковому рівні відносної вологості. Для резистивних сенсорів на частоті 200 Гц найменшу розбіжність демонструє зразок R-3 – 28,66 %. Найбільшу – демонструє R-2, що становить 34,47 %. Для більшості сенсорів залежність повторюваності від частоти не спостерігалось.

На рис. 3.9, б зображено графік циклювання для сенсора С-2. Як видно з табл. 3.4, найкращу повторюваність демонструє зразок С-1, що становить 12,01 % на частоті 200 Гц. При цьому зразок з меншою щільністю С-2 демонструє дещо гіршу повторюваність, яка становить 16,50 % при частоті 200 Гц. Аналогічно до

резистивних сенсорів, чіткої частотної залежності повторюваності сенсори не мають.

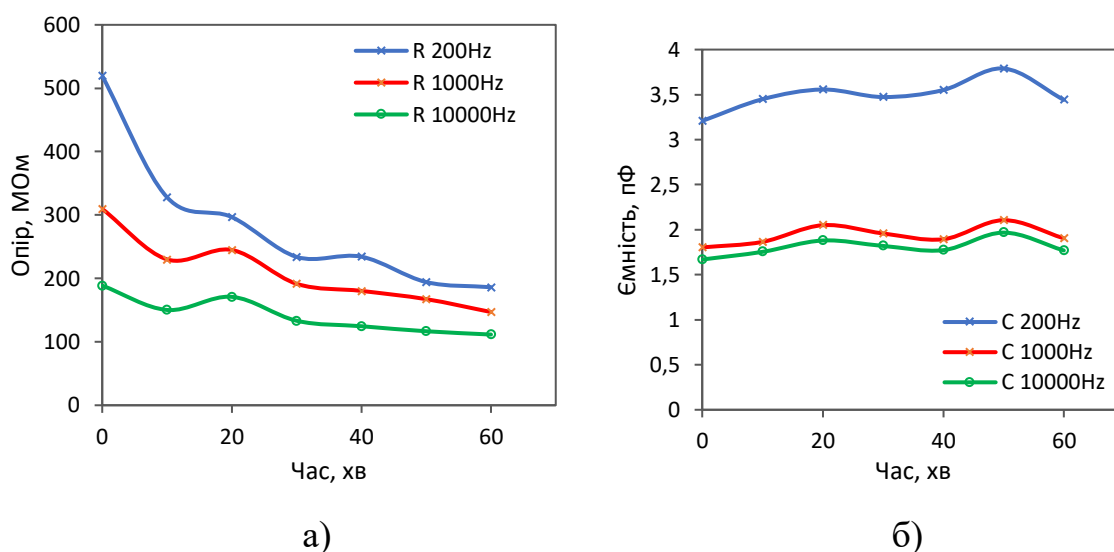


Рисунок 3.10 – Короткочасова стабільність резистивного (а) та ємнісного (б) сенсорів вологості на основі НЦ на різних частотах

Короткочасна стабільність сенсорів визначалась за допомогою вимірювання параметрів сенсорів протягом однієї години при фіксованих рівнях вологості 12 та 60 %. Відхилення визначалося як нормальне відхилення від середнього значення вимірюваного параметра сенсора. Для резистивних сенсорів типовий графік короткочасної стабільності можна бачити на рис 3.10, а. Як видно з табл. 3.3, R-4 демонструє найкращу стабільність, показуючи відхилення 38 %. В цей же час, R-3 має найгірший показник відхилення, який становить 87%. Частотної залежності немає. Така велика нестабільність резистивних сенсорів викликана тим, що за 15 хв в сенсорі, який витримувався при певному рівні вологості, не встигала повністю встановитися термодинамічна рівновага. Таким чином, вона встановлювалась під час виміру, що можна спостерігати на рис. 3.10, а.

На рис. 3.10, б зображена короткочасна стабільність для ємнісного сенсора С-2. Зразок С-2 демонструє 4,6 % на частоті 200 Гц. Сенсор С-1 дещо менш стабільний та показує 10,35 % на частоті 200 Гц. Зміна частоти тестового сигналу не впливає на стабільність сенсорів значим чином.

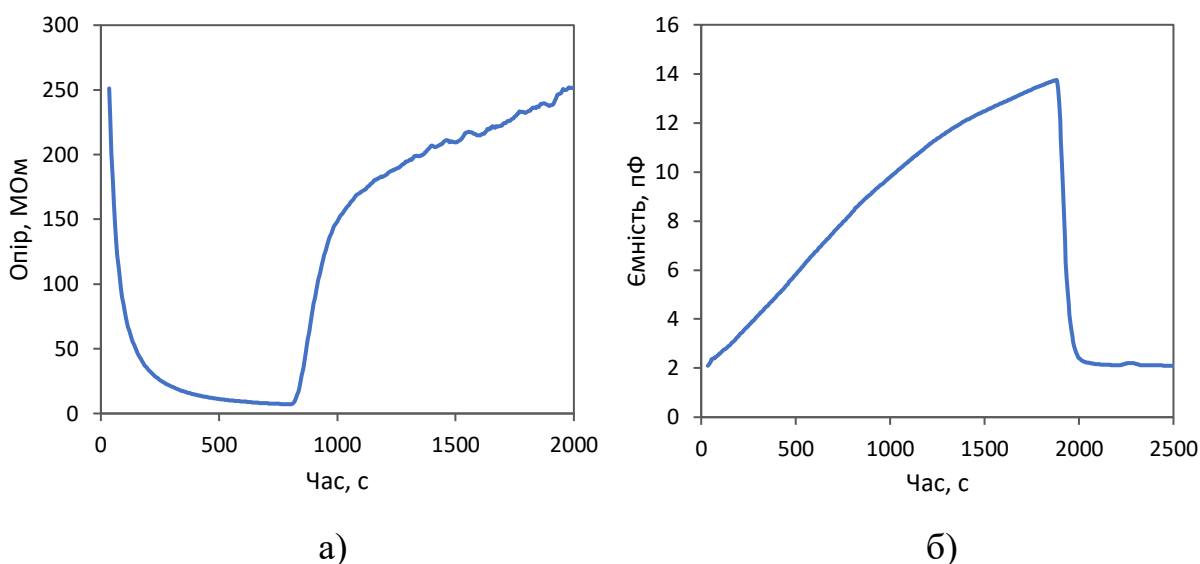


Рисунок 3.11 – Час відгуку та відновлення для R4 (а) та C2 (б) сенсорів вологості на основі НЦ

Як можемо спостерігати з табл. 3.3, час відгуку є значно коротшим за час відновлення для резистивних сенсорів. Це пояснюється різною швидкістю процесів адсорбції та десорбції. Відгук резистивних сенсорів вологості становить від 90 до 320 с. Час відновлення є значно більшим, та становить від 1040 до 1105 с. Явної залежності від відстані між електродами у часу відгуку немає, отже основний вплив на цей параметр вносить адсорбція та десорбція через протилежну сторону сенсора. Враховуючи вищесказане, основний вплив на час відгуку та відновлення матиме товщина вологочутливої плівки, яка обмежуватиметься механічною міцністю цієї плівки. Графік відгуку та відновлення для резистивного сенсора R-4 зображено на рис 3.11, а.

На рис. 3.11, б зображено графік відгуку та відновлення для ємнісного сенсора C-2. Як видно з табл. 3.4 час відгуку для ємнісних сенсорів значно перевищує час відновлення. Так, час відгуку становить від 1370 с до 1570 с, а час відновлення становить від 185 с до 430 с. Така відмінність між часом відгуку і відновлення може пояснюватись тим, що під час адсорбції вологи з навколишнього середовища, об'єм НЦ дещо збільшується, що може створювати нові центри адсорбції. Це в свою чергу призводить до сповільнення процесу адсорбції.

3.4 Вплив температури та вигину на робочі характеристики сенсорів вологості на основі наноцелюлози

Залежність параметрів сенсорів від температури вимірювалась шляхом термостатування. Гігростат, який генерує певне значення вологості з поміщеним у нього зразком, розміщувався у термостаті. Дослідження проводилося при підвищенні температури від 20 °С до 60 °С, з кроком в 10 °С. Дані дослідження проводилися для рівнів вологості від 60 до 98%.

З рис. 3.12, а видно, що опір сенсора R-1 зменшується зі зростанням температури від 3 до 6 разів на проміжку вологості від 60 до 85%. При цьому за вологості 98%, опір від температури майже не залежить. Така поведінка може пояснюватись тим, що згідно з механізмом Гротхаса, який визначає провідність у НЦ у вологому середовищі, при зростанні температури зменшується енергія, яку потрібно надати протону, щоб він здійснив стрибок. Таким чином, зростає рухливість протонів, що призводить до зменшення опору.

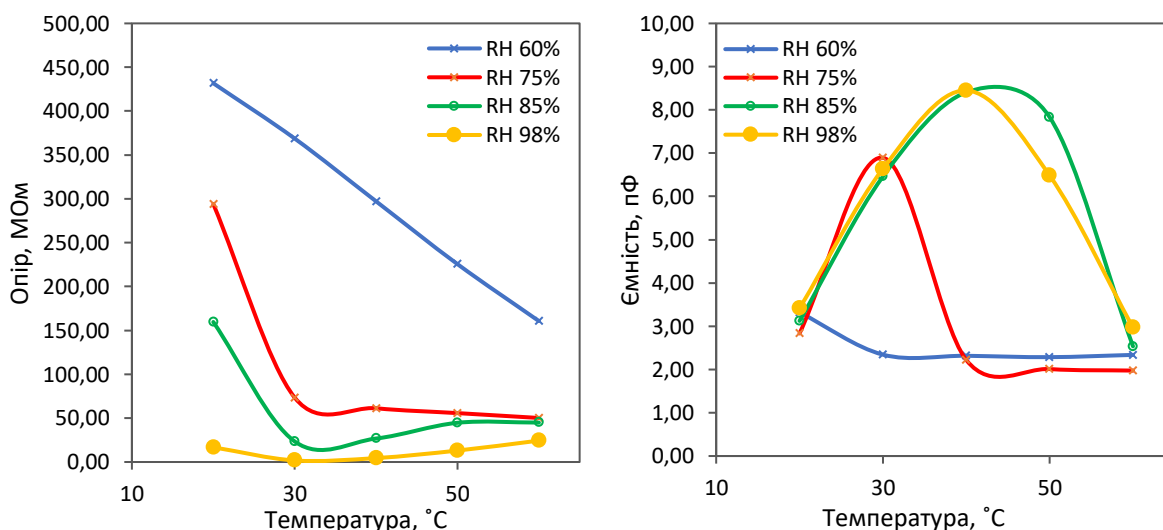


Рисунок 3.12 – Залежність параметрів сенсорів від температури для R-1 (а) та C-1 (б)

З рис. 3.12, б видно, що температурна залежність для ємнісних сенсорів не є такою чіткою, як для резистивних. При значенні вологості 60% температурна залежність є дуже незначною. При цьому, на кривій залежності ємності від температури спостерігаються екстремуми.

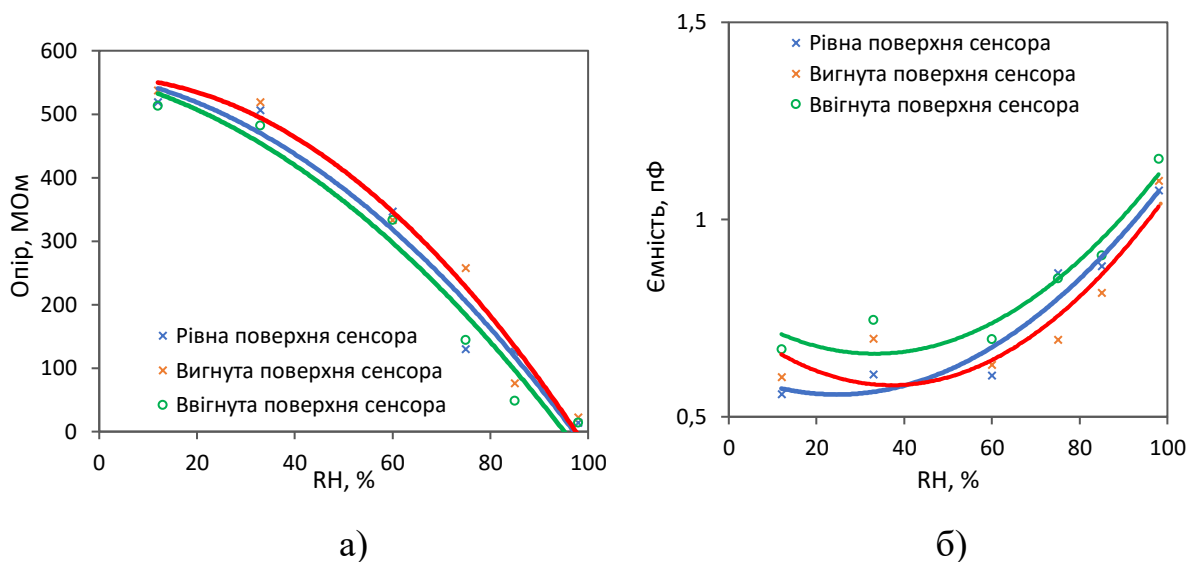


Рисунок 3.13 – Залежність параметрів сенсора від механічної деформації для R-2 (а) та C-1 (б)

Як видно з кривої відгуку (рис. 3.13, а), механічна деформація впливає незначним чином на параметри резистивного сенсора, на відміну від ємнісного сенсора. Середнє значення зміни чутливості від механічного впливу серед резистивних сенсорів дорівнює 8 %, а для ємнісних – 23 %.

З рис. 3.13, б, видно, що криві відгуку дещо відрізняються, це можна пояснити тим, що під час деформації змінюється взаєморозташування обгортки розгорнутого конденсатора, що може призводити до зміни ємності. Найбільшу розбіжність ми можемо бачити при низьких значеннях відносної вологості, коли адсорбована волога не впливає на ємність сенсора.

3.5 Застосування сенсорів вологи для моніторингу дихальної активності людини

Практичне застосування сенсорів вологості на основі НЦ досліджувалися шляхом вимірювання дихальної активності людини. Дослідження дихальної активності людини проводилось двома способами: на відкритому повітрі (рис. 3.14, а) та в масці (рис. 3.14, б). При вимірюванні дихальної активності на повітрі сенсор відносної вологості кріпився на підставці. Видихуване повітря носом та ротом спрямовувалось на сенсор. При дослідженні дихальної активності в масці сенсор розташовувався на вихідному клапані дихальної маски, як зображено на рис. 3.14, б. В ході даного дослідження ми вимірювали зміну сигналу сенсора від частоти дихання та об'єму повітря, що видихалось.

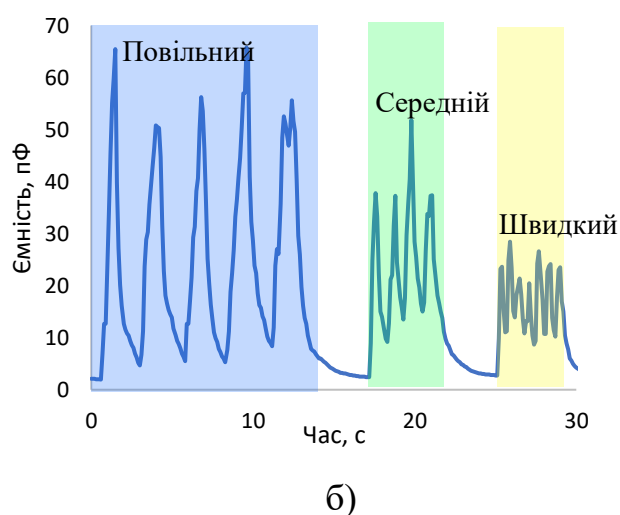
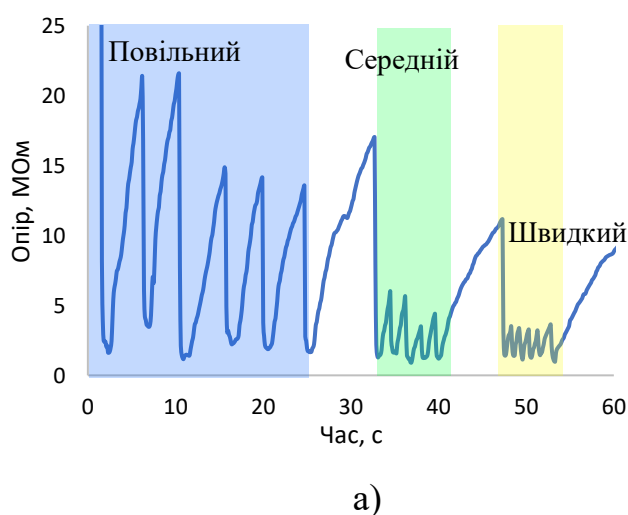


Рисунок 3.14 – Варіанти кріплення сенсора для моніторингу дихальної активності людини: а – на повітрі, б – в медичній масці

На рис. 3.15 зображено графіки реакції сенсорів на частоту дихання (рис. 3.15, а, б) та на об'єм повітря, що видихається при помірній швидкості дихання (рис. 3.15 в, г). З рис. 3.15, а, б видно, що показники сенсорів циклічно реагують на дихання. Так, ми можемо бачити, що опір резистивного сенсора під час видиху різко спадає. Це пояснюється тим, що вологість повітря, яке видихає людина є

вищою, ніж вологість повітря в кімнаті, тобто сенсор адсорбує додаткову вологу з подиху, а потім десорбує її під час вдиху. Так, ми можемо бачити, що при повільному темпі дихання проміжок між вдихом та видихом є досить великим і сенсор встигає відновити свій опір до значно вищого рівня, ніж при середньому, а тим паче швидкому темпі дихання. При цьому можемо бачити, що мінімальне значення вологості за різних темпів дихання майже не відрізняється. Для ємнісного сенсора при видиху можемо бачити, що ємність різко зростає. Аналогічно, як і для резистивного сенсора, сенсор адсорбує молекули води із вологого видиху, а потім під час вдиху десорбує її, що спричиняє зменшення ємності. Можемо бачити, що зі зростанням частоти дихання, відгук сенсора дещо зменшується. Це пояснюється тим, що вологе повітря, яке видихає людина, діє на сенсор протягом короткого проміжку часу.

Також можемо спостерігати з рис. 3.15, в, що на сенсор впливає і об'єм повітря, який видихається людиною. Так, можемо бачити, що під час сильного видиху опір резистивного сенсора знаходиться біля мінімального значення довший період часу, а при легкому подиху, опір сенсора відразу починає відновлюватися. А для ємнісного сенсора, з рис. 3.15, г, сильний видих викликає більший відгук, у порівнянні з легким видихом.



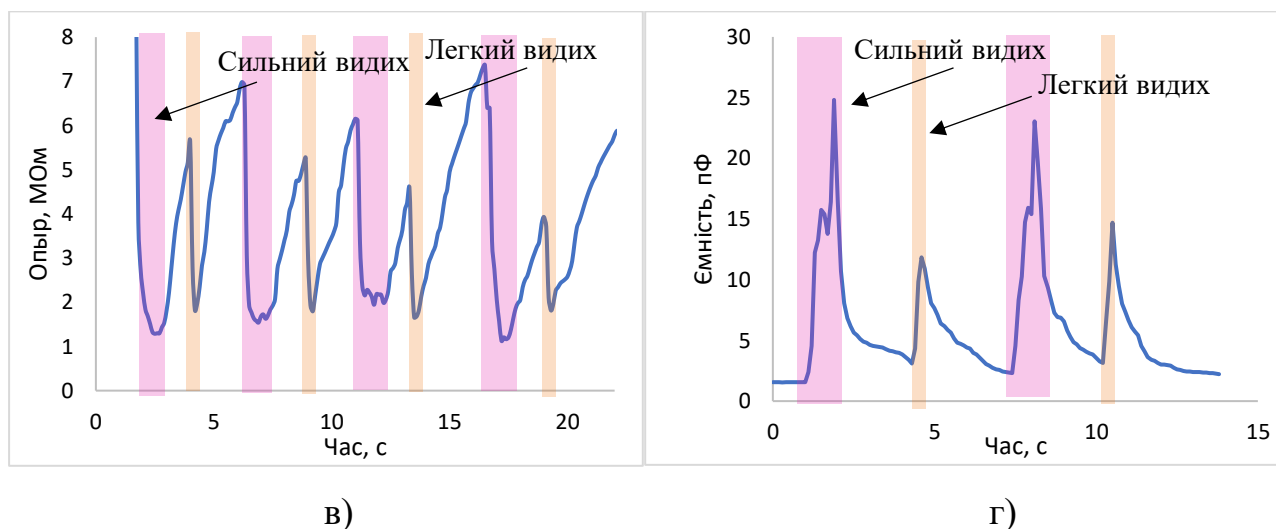


Рисунок 3.15 – Практичне застосування сенсорів вологості на основі НЦ на відкритому повітрі: дослідження темпу дихання резистивним (а) та ємнісним (б) сенсорами; дослідження об’єму повітря, що видихається резистивним (в) та ємнісним (г) сенсорами

З рис. 3.16, а видно, що відгук сенсора значно спадає, однак змінюється форма сигналу, яка стає більш подібною до форми голки, що спрощує детектування кожного окремого подиху. Це пов’язано з тим, що сенсор розташований на дихальному клапані, обдувається більш сухим повітрям із кімнати, що призводить до пришвидшення десорбції вологи, що в свою чергу зменшує час відновлення. Також можемо бачити, що при зростанні темпу дихання, відгук (амплітуда сигналу) сенсора спадає значно менше. На рис. 3.16, б можемо спостерігати, що відгук (амплітуда сигналу) ємнісного сенсора майже не залежить від частоти дихання, на відміну від дослідів на відкритому повітрі.

Як можемо бачити на рис. 3.16, в, детектування кількості повітря, що видихається стає неможливим при використанні сенсора в дихальній масці. Оскільки, як видно з рис. 3.16, в, на відміну від вимірювань на відкритому повітрі, і при сильному, і при легкому видиху, значення опору сенсора знаходиться близько мінімального значення протягом приблизно однакового часу. Це пов’язано з тим,

що вологе повітря, що видихається, залишається в середині маски та продовжує впливати на параметри сенсора.

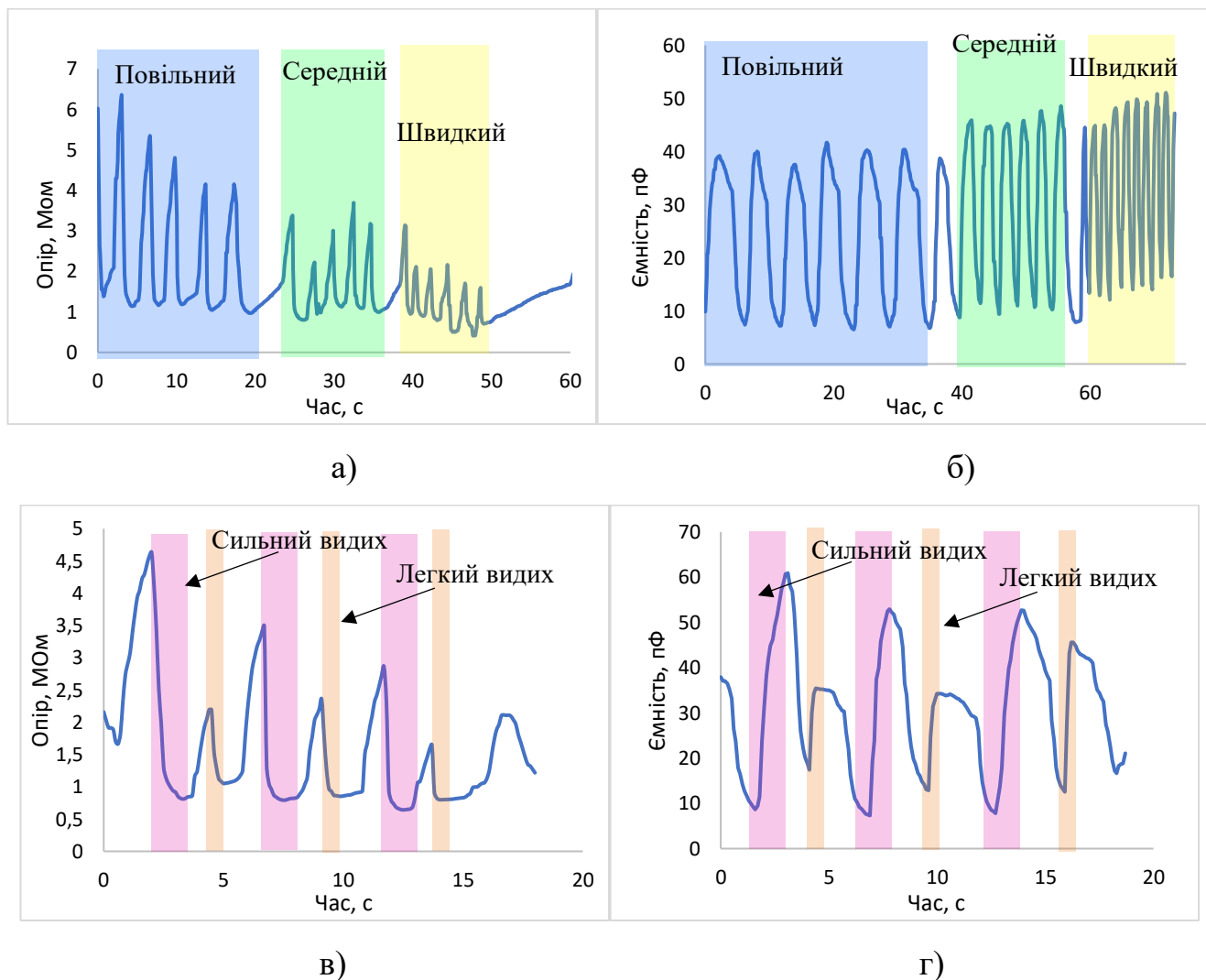


Рисунок 3.16 – Практичне застосування сенсорів вологості на основі НЦ в масці: дослідження темпу дихання резистивним (а) та ємнісним (б) сенсорами; дослідження об'єму повітря, що видихається резистивним (в) та ємнісним (г) сенсорами

З рис. 3.16, г помітно, що такий вплив присутній і для ємнісного сенсора, однак проявляється у вигляді затримки відновлення і детекція кількості видихуваного повітря все ще є можливою, оскільки вплив на відгук сенсора відсутній.

На рис. 3.17 зображено порівняння відгуку сенсора при диханні носом та ротом. Це пояснюється тим, що повітря, яке видихається носом, має дещо меншу вологість, що призводить до зменшення відгуку сенсора. Однак, як можемо спостерігати, реєстрація окремих подихів при усіх темпах дихання все ще можлива.

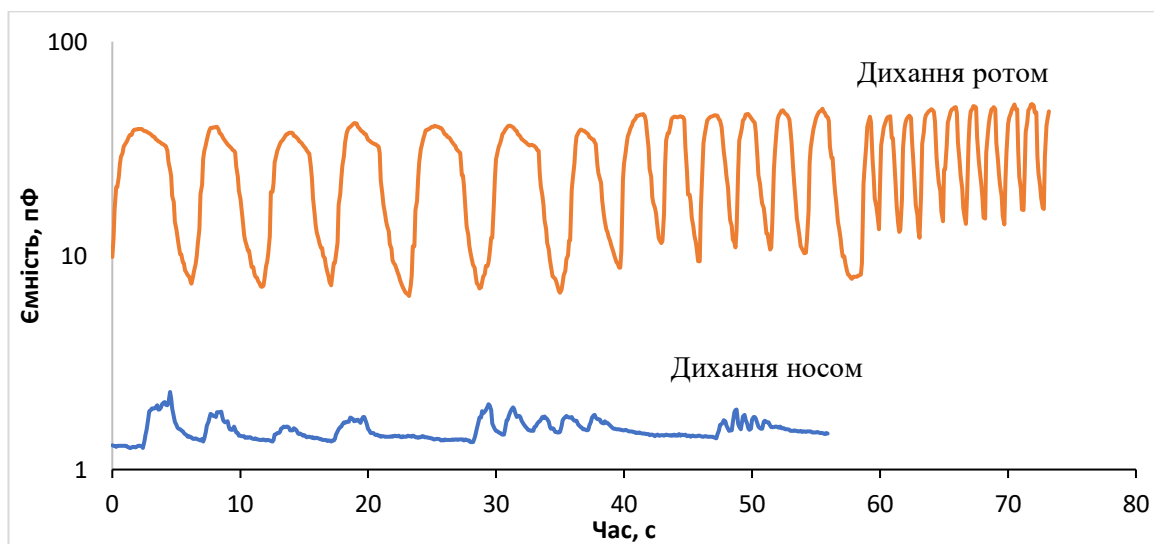


Рисунок 3.17 – Порівняння реакції ємнісного сенсора вологості на дихання носом та ротом.

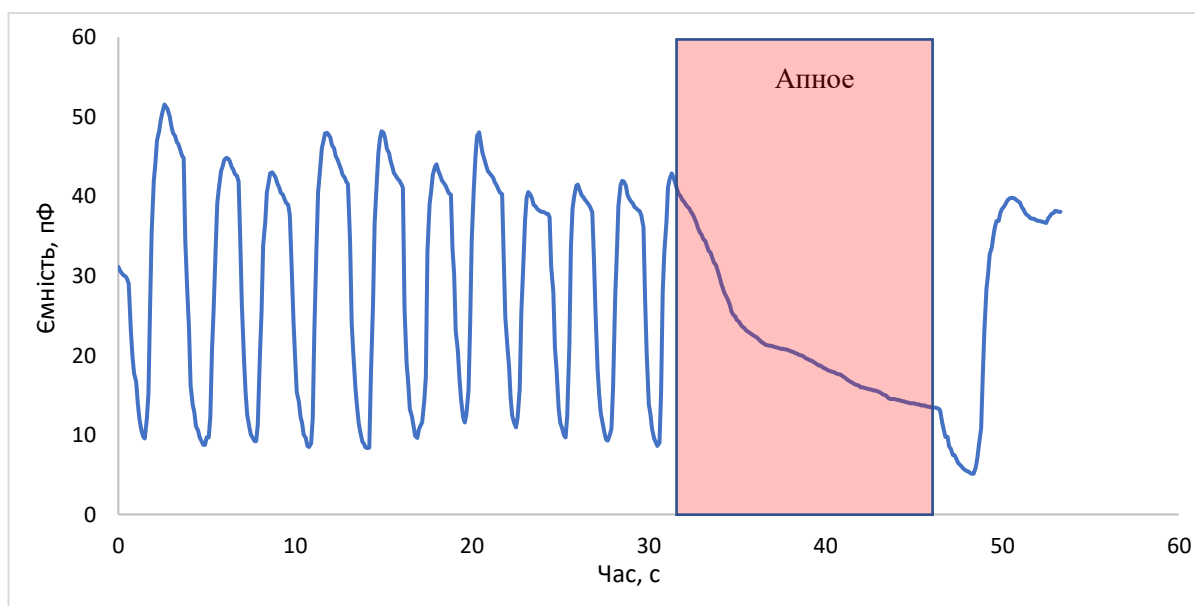


Рисунок 3.18 – Реакція сенсора на зупинку дихання

На рис. 3.18 зображено реакцію сенсора на зупинку дихання при апное. Так, можемо спостерігати, що сенсор чудово реагує на кожен подих, але після зупинки дихання ємність поступово починає спадати, що викликано тим, що сенсор перестає обдуватись вологи повітрям подиху або сухим повітрям кімнати при вдиху. Отже, можемо зробити висновок, що сенсор придатний для детекції зупинки дихання при апное або інших хворобах.

ВИСНОВОК

В ході виконання дипломної роботи було проведено літературний огляд, в якому проаналізовано принципи роботи сенсорів вологості, їх різновиди, матеріали, характеристики. Було встановлено перспективність використання біорозкладних матеріалів в сенсорах вологості.

В роботі були синтезовані сенсори вологості резистивного та ємнісного типу на основі підкладки з НЦ з конфігурацією електродів ЗШГ та розгорнутий конденсатор відповідно. Досліджено статичні та динамічні характеристики сенсорів вологості на основі наноцелюлози. Порівняння робочих характеристик двох видів сенсорів показало, що резистивні сенсори характеризуються покращеною чутливістю $0,052 \text{ (RH\%)}^{-1}$ та часом відгуку (90 с). Натомість, ємнісні сенсори вологості характеризуються покращеною реверсивністю (9%), повторюваністю (величина відхилення 10%), короткочасною стабільністю (величина флуктуації 5%), часом відновлення (185 с).

Розроблені сенсори були застосовані для моніторингу дихальної активності людини. Було показано, що дані прилади розрізняють різний темп дихання, різний об'єм повітря, що видихається, та дихання ротом і носом.

Таким чином в роботі було показано перспективність використання НЦ для виготовлення сенсорів вологи, які носяться на тілі, так як вона характеризується гнучкістю, відносно-низькою вартістю та біорозкладністю. Напрямок подальшого дослідження є покращення швидкодії даних сенсорів.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Wang, J. Flexible humidity sensors composed with electrodes of laser induced graphene and sputtered sensitive films derived from poly (ether-ether-ketone) / J. Wang, N. Wang, D. Xu, L. Tang, B. Sheng // *Sensors and Actuators: B. Chemical*. – 2022. – P. 132846.
2. Zhao, C. Recent advances in fiber optic sensors for respiratory monitoring / C. Zhao, D. Liu, G. Xu, J. Zhou, X. Zhang, C. Liao, Y. Wang // *Optical Fiber Technology*. – 2022. – Vol. № 72. – P.103000.
3. Аврунін, О. Г. Основи реєстрації та аналізу біосигналів: навч. посіб. / О.Г. Аврунін, В.В. Семенець, В.Г. Абакумов, З.Ю. Готра, С.М. Злепко, А.В. Кіпенський, С.В. Павлов. – К. : Харків: ХНУРЕ, 2019. – 400 с.
4. Маліков, М.В. Функціональна діагностика у фізичному вихованні і спорті: навч. посіб. / М.В. Маліков, А.В. Сват'єв, Н.В. Богдановська. – Запоріжжя: 2006.p – 227 с.
5. Zicari, A. The role of rhinomanometry after nasal decongestant test in the assessment of adenoid hypertrophy in children / A. Zicari, G. Magliulo, A. Rugiano, G. Ragusa, C. Celani, M.P. Carbone, F. Occasi, M. Duse // *International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology*. – 2012. – Vol. 76. – P. 352-356.
6. Участь медичної сестри у проведенні дослідження функції зовнішнього дихання / Н. І. Рега, С. О. Ястремська, М. Й. Пригара // Режим доступу до ресурсу: <https://doi.org/10.11603/2411-1597.2013.4.5377>.
7. Yuan, M. Smart wearable band-aid integrated with high-performance micro-supercapacitor, humidity and pressure sensor for multifunctional monitoring / M. Yuan, F. Luo, Z. Wang, J. Yu, H. Li, X. Chen // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 453. – P. 139898.
8. Лапшуда, В. А. Ємнісні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки / В. А. Лапшуда, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В.

М. Коваль, і В. А. Барбаш // Мікросист., Електрон. та Акуст. – 2022. – № 27, №1. – С. 255990–1 – 255990–8.

9. Weremczuk, J. The ink-jet printing humidity sorption sensor - modelling, design, technology and characterization / J. Weremczuk, G. Tarapata, R.S. Jachowicz // Measurement Science and Technology. – 2012. – Vol. 23. – P. 014003.

10. Guan, X. Flexible humidity sensor based on modified cellulose paper / X. Guan // Sensors Actuators B Chem. – 2021. – Vol. 339. – P. 129879.

11. Wu, J. Highly sensitive, flexible and transparent TiO_2 /nanocellulose humidity sensor for respiration and skin monitoring / J. Wu, Y. Chen, W. Shen, Y. Wu, J.-P. Corriou // Ceram Int. – 2022. – Vol. 49. – P. 1549 – 3100.

12. Zhao, H. Facile fabrication of Poly (diallyldimethylammonium chloride)/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ /poly (vinylidene fluoride) 3D hollow fiber membrane flexible humidity sensor and its application in the monitoring of health-related physiological activity / H. Zhao, H. Chen, M. Yang, and Y. Li // Sens Actuators B Chem. – 2022. – Vol. 374. – P. 132773.

13. Rivadeneyraa, A. Design and characterization of a low thermal drift capacitive humidity sensor by inkjet-printing / A. Rivadeneyraa, J. Fernández-Salmeróna, M. Agudo, J. A. López-Villanuevaa, L. F. Capitan-Vallvey, A. J. Palmaa // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 195. – P. 123–131.

14. Лапшуда, В. А. Гнучкі сенсори вологості на основі наоцелюлози для носимої електроніки / В. А. Лапшуда, В. М. Коваль, М. Г. Душейко, В. А. Барбаш // Bull. Kyiv Polytech. Inst. Ser. Instrum. Mak. – 2022. – № 64(2). – С. 42–50.

15. Zhang, Y. Transparent humidity sensor with high sensitivity via a facile and scalable way based on liquid-phase exfoliated MoO_{3-x} nanosheets / Y. Zhang, H. Ma, Wu, H. Yu, L. Wu, W. Li, J.-L. Sun, H. Wang, H. Fang // Sensors and Actuators Reports. – 2022. – Vol. 4. – P.100092.

16. Din, A. ZnO-CuO nanomaterial based efficient multi-functional sensor for simultaneous detection of humidity and mechanical pressure / A. Din, Kh.S. Karimov,

K. Akhtar, A. M. Asiri, S. Gul, M.I. Khan, M. A. Khan, Esraa M. Bakhsh, S. B. Khan // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – Vol.145. – P.109897.

17. Lapshuda, V. Flexible Humidity Sensors Based on Nanocellulose / V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and S. Malyuta // 2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kyiv (Ukraine), 2022. – P. 208–212.

18. Siddiqui, M. Highly sensitive few-layer MoS₂ nanosheets as a stable soil moisture and humidity sensor / M. Siddiqui, S. Anuprava Mandal, H. Kalita, M. Aslam // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2022. – Vol. 365. – P.131930.

19. Niu, H. Ultrafast-response/recovery capacitive humidity sensor based on arc-shaped hollow structure with nanocone arrays for human physiological signals monitoring / H. Niu, W. Yue, Y. Li, F. Yin, S. Gao, C. Zhang, H. Kan, Z. Yao, C. Jiang, C. Wang // *Sens. Actuators B Chem.* – 2021. – Vol.334. – P.129637.

20. Wang, D. Electrospinning of flexible Poly (vinyl alcohol)/MXene nanofiber-based humidity sensor self-powered by monolayer molybdenum diselenide piezoelectric nanogenerator / D. Wang, Zhang, P. Li, Z. Yang, Q. Mi, L. Yu // *Nano-Micro Lett.* – 2021. – Vol.13. – P.57.

21. Лапшуда, В. А. Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки / В. А. Лапшуда, Я. О. Ліневич, М. Г. Душейко, В. М. Коваль, В. А. Барбаш // *ТКЕА*. – 2022. – №4-6'2022 ТКЕА. – С. 3-9.

22. Chung, V. Resorcinol–formaldehyde aerogels for cmos-mems capacitive humidity sensor / V. Chung, P. M.-C. Yip, W. Fang // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2015. – Vol. 214. – P. 181–188.

23. Rehman, F. Investigating sensing properties of poly-(dioctylfluorene) based planar sensor / F. Rehman, M. Tahir, S. Hameed, F. Wahab, D.N. Khan, F. Aziz, F.A. Khalid, M. Naeem Khalid, W. Ali // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2015. – Vol. 39. – P. 355–361.

24. Shashidhar, R. Effect of ethanol concentration on the porosity of spray pyrolyzed TiO₂ films and their utility as humidity sensor / R. Shashidhar, B Angadi, H.

ChandraShekar, L. Murthy, K. Rao // Physics and Technology of Sensors (ISPTS). – 2015 2nd International Symposium. – Pune (India), 2015. – P. 52–58.

25. Yoshidaa, A. Printed, all-carbon-based flexible humidity sensor using a cellulose nanofiber/graphene nanoplatelet composite / A. Yoshidaa, Y.-F. Wang, S. Tachibana, A. Hasegawa, T. Sekinea, Y. Takedaa, J. Honga, D. Kumaki, T. Shibaa, S. Tokito // Carbon Trends. – 2022. – Vol. 7. – P. 10016.

26. Zhu, P. Cellulose nanofiber/carbon nanotube dual network-enabled humidity sensor with high sensitivity and durability / P. Zhu, H. Ou, Y. Kuang, L. Hao, J. Diao, G. Chen // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – P. 33229–33238.

27. Khalifa, M. Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor / M. Khalifa, G. Wuzella, H. Lammer, A. R. Mahendran // Synthetic Metals. – 2020. – Vol. 266. – P. 116420.

28. Mutee Ur Rehman, M. Edible rice paper-based multifunctional humidity sensor powered by triboelectricity / M. Mutee Ur Rehman, A. Poorani Sathya Prasanna, M. Muqeet Rehman, M. Khan, S.-J. Kimb, W. Young Kim // Sustainable Materials and Technologies. – 2023. – Vol.36. – P. e00596.

29. Mutee Ur Rehman, M. High-performance humidity sensor for multipurpose applications by recycling of potato peel Journal Pre-proof Journal Pre-proof bio-waste / M. Mutee Ur Rehman, M. Khan, M.M. Rehman, S.A. Khan, W.Y. Kim // Sensors Actuators A Phys. – 2022. – Vol. 343. – P. 113662.

30. Tseng, S.-F. Highly sensitive humidity sensors based on Li-C₃N₄ composites on porous graphene flexible electrodes / S.-F. Tseng, S.-F. Yu-Shan Tsai // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 606. – P. 155001.

31. Qi, H. Multifunctional films composed of carbon nanotubes and cellulose regenerated from alkaline-urea solution / H. Qi, J. Liu, S. Gao, E. Mäder, J. Mater // Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – P. 2161–2168.

32. Khalifa, M. Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor / M. Khalifa, G. Wuzella, H. Lammer, A.R. Mahendran // Synth. Met. – 2020.- Vol. 266. – P. 116420.

33. Beniwal, A. PEDOT:PSS modified screen printed graphene-carbon ink based flexible humidity sensor / A. Beniwal, P. Ganguly, D.K. Neethipathi, R. Dahiya // IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS). – Boston (USA), 2022. – P. 1–4.
34. Mistry, K. Highly sensitive self-actuated zinc oxide resonant microcantilever humidity sensor / K. Mistry, V.H. Nguyen, M. Arabi, K.H. Ibrahim, H. Asgarimoghaddam, M. Yavuz // Nano Lett. – 2022. – Vol. 22. – P. 3196–3203.
35. Fauzi, F. Gas and humidity sensing with quartz crystal microbalance (QCM) coated with graphene-based materials – a mini review / F. Fauzi, A. Rianjanu, I. Santoso, K. Triyana // Sens Actuators A Phys. – 2021 – Vol. 330. – P. 112837.
36. Chen, Q. Humidity-sensing properties of a BiOCl-coated quartz crystal microbalance / Q. Chen, N. Feng, X. Huang, Y. Yao, Y. Jin, W. Pan // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – P. 18818–18825.
37. Yao, Y. Facile fabrication of high sensitivity cellulose nanocrystals based QCM humidity sensors with asymmetric electrode structure / Y. Yao, X. Huang, B. Zhang, Z. Zhang, D. Hou, Z. Zhou // Sens Actuators B Chem. – 2020. – Vol. 302. – P. 127192.
38. Yu, X. Ultrahighly sensitive QCM humidity sensor based on nafion/MoS₂ hybrid thin film / X. Yu, X. Chen, X. Yu, X. Chen, X. Ding, X. Zhao // IEEE Trans. Electron Devices. – 2022. – P. 1–6.
39. Lin, J. Ultrafast self-assembly MoS₂/Cu(OH)₂ nanowires for highly sensitive gamut humidity detection with an enhanced self-recovery ability / J. Lin, H. Fang, X. Tan, B. Sun, Z. Wang, H. Deng // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – P. 46368–46378.
40. Qi, P. Study on a quartz crystal microbalance sensor based on chitosan-functionalized mesoporous silica for humidity detection / P. Qi, Z. Xu, T. Zhou, T. Zhang, H. Zhao, J. Colloid // Interface Sci. – 2021. - Vol. 583. – P. 340–350.

41. Chen, Q. Nanodiamond/cellulose nanocrystals composite-based acoustic humidity sensor / Q. Chen, K.-L. Mao, Y. Yao, X. Huang, Zh. Zhang // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2022. Vol. 373. – P. 132748.