

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

В. А. Барбаш, Н. П. Ключко, В. Р. Копач

БІОМАТЕРІАЛИ у МІКРО- та НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як
навчальний посібник» для здобувачів вищої освіти спеціальностей 161 «Хімічні
технології та інженерія» і 176 «Мікро- та наносистемна техніка»

Електронне мережне навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2023

Рецензент: **Татарчук Д.Д.**, д-р. техн. наук, професор, завідувач
кафедрою мікроелектроніки КПІ ім. Ігоря Сікорського

Відповідальний редактор **Гомеля М.Д.**, д-р. техн. наук, професор, завідувач
кафедрою екології та технології рослинних полімерів КПІ
ім. Ігоря Сікорського

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 8 від 02.06.2023 р.)
за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету
(протокол № 6 від 29 травня 2023 р.)

Навчальне видання

Барбаш Валерій Анатолійович, канд. хім. наук, професор
Клочко Наталя Петрівна, канд. техн. наук, доцент
Копач Володимир Романович, канд. техн. наук, доцент

Біоматеріали у мікро- та наноелектроніці [Електронний ресурс]:
навчальний посібник для студентів спеціальностей 161 «Хімічні технології та
інженерія» і 176 «Мікро- та наносистемна техніка» / Барбаш В.А., Клочко Н.П.,
Копач В.Р.; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 13,96
Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 327 с.

У навчальному посібнику наведено характеристика матеріалів біологічного походження - целюлози та її похідних, крохмалю, хітину, шовкового фіброїну, лігніну, колагену, шелаку, які розглядаються як сучасні складові у виробництвах мікро- та наноелектроніки. Детально описано приклади застосування біоматеріалів в електронних пристроях для збирання та накопичення енергії (трибоелектричних і п'єзоелектричних наногенераторах, термоелектричних генераторах і сонячних елементах, батареях та акумуляторах, суперконденсаторах); сенсорах тиску, деформації, вологості; приладах бездротового зв'язку та радіочастотної ідентифікації. Приділено увагу застосуванню біоматеріалів у виробництві штучної електронної шкіри, біомедичних імплантів, у приладах і пристроях для моніторингу навколишнього середовища.

Навчальний посібник призначений для здобувачів вищої освіти навчальних закладів, викладачів та інженерно-технічних працівників.

© Барбаш В.А., Клочко Н.П., Копач В.Р., 2023

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023

ВСТУП

В останні роки зростає інтерес до розробки нових біорозкладних матеріалів, які здатні замінити матеріали, що виготовлені з вичерпних природних ресурсів — нафти, газу, вугілля. Полімери, які виготовлені з цих вичерпних копалин, потрібні сотні років для розкладання, що завдає непоправної шкоди навколишньому середовищу. За даними фахівців, на пластик припадає 85 відсотків усіх відходів світового океану, половину якого становлять одноразові пластикові вироби. У зв'язку з необхідністю доповнити глобальне виробництво пластику екологічно безпечними матеріалами, багато виробників звертаються до біологічних альтернатив. Матеріали на біологічній основі стосуються продуктів, які в основному складаються з речовин, отриманих із живої матерії (біомаси) і зустрічаються в природі або синтезуються, або це може стосуватися продуктів, виготовлених за допомогою процесів із використанням біомаси. Тому вчені та організації громадянського суспільства працюють разом над створенням нових моделей споживання, які б задовольняли потреби людей, одночасно усуваючи шкідливі відходи та надмірне виробництво споживчих товарів із вичерпних природних ресурсів.

Використання біоматеріалів розглядається як альтернатива пластику і може бути життєздатним підходом до скорочення вирубки лісів, збільшення використання сільськогосподарських надлишків і розвитку біорозкладних продуктів, зокрема макро- і наноелектроніки.

Швидкий технічний прогрес призвів до зниження терміну експлуатації побутової електроніки. Наприклад, мобільні телефони використовуються в середньому протягом 18 місяців, а комп'ютери – 3 роки, після чого потребують заміни на більш сучасні моделі. Тільки у США щодня відправляється на сміттєзвалище понад 426 000 мобільних телефонів і 112000 комп'ютерів. Тому впровадження приладів зеленої гнучкої електроніки, що здатні біологічно розкладатися, дозволить зменшити навантаження на довкілля і запобігти екологічній катастрофі. Для цього останнім часом все більшої популярності

набуває використання органічних матеріалів замість неорганічних аналогів, що дає змогу перейти, наприклад, від жорстких твердотільних сенсорів багаторазового використання, які потребують утилізації, до гнучких, одноразових сенсорів, що придатні до носіння людиною на тілі або одязі і до самочинного розкладання в природі після їх використання.

До таких матеріалів біологічного походження належать різні види полісахаридів - целюлоза та її похідні, крохмаль, хітини, шовковий фіброїн, лігнін, колаген, шелак, які розглядаються як сучасні складові матеріалів для виготовлення електронних пристроїв та приладів. Застосування вказаних біоматеріалів в мікро- та наноелектроніці розглядаються в електронних пристроях для збирання та накопичення енергії (трибоелектричні і п'єзоелектричні наногенератори, термоелектричні генератори, сонячні елементи, батареї та акумулятори, суперконденсатори); сенсорах тиску, деформації, вологості; приладах бездротового зв'язку та радіочастотної ідентифікації.

Основною метою навчального посібника є ознайомлення студентів, які навчаються за спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія» і 176 «Мікро- та наносистемна техніка», а також широке коло науковців і працівників целюлозно-паперової, електронної та інших суміжних галузей промисловості зі станом та інноваційними технологіями використання біоматеріалів у процесах виготовлення електронних пристроїв та приладів для мікро- та наноелектроніки.

Автори висловлюють вдячність рецензенту за висловлені слушні зауваження і пропозиції, а також будуть вдячні за всі рекомендації, які отримають від читачів навчального посібника.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- BC** – бактеріальна целюлоза
- SEM** – скануюча електронна мікроскопія
- CNC** – целюлоза нанокристалічна
- CNF** – целюлоза нанофібрильована
- CE** – сонячні елементи
- CF** – целюлозне волокно
- NC (НЦ)** – наноцелюлоза
- NFC** – (Near-Field Communication), комунікація ближнього поля
- PDMS** – полідиметилсилоксан
- PINO** – фталімід-N-оксильний радикал
- PENG** – п'єзоелектричний наногенератор
- PLA** – полімолочна кислота
- PET** – поліетилентерефталат
- PE** – поліетилен
- PP** – поліпропілен
- PTFE** – політетрафторетилен
- PVA** – полівініловий спирт
- RFID** – (Radio Frequency IDentification), пристрої радіочастотної ідентифікації об'єктів
- SILAR** – метод послідовної адсорбції та реакція іонних шарів
- SF** – шовковий фіброїн
- TEG** – Термoeлектричні генератори
- TENG** – Трибоелектричні наногенератори
- ТЕМ** – трансмісійний електронний мікроскоп
- ТЕМРО** – 2,2,6,6-тетраметил-піперидин-1-оксил

РОЗДІЛ І

ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ

1.1 Полісахариди

Полісахариди є високомолекулярними вуглеводами, ланки полімерів яких з'єднані між собою, як правило, глікозидним зв'язком. Полісахариди мають лінійну, розгалужену або просторову конфігурацію. Вони під каталітичним впливом кислот, лугів або ферментів піддаються гідролізу з утворенням простіших полісахаридів – олігосахаридів, декстринів та молекул моносахаридів.

Полісахариди, що складаються із залишків моносахаридів одного виду, називаються **гомополісахаридами**, а ті полісахариди, що містять моносахариди двох і більше видів, які регулярно чи нерегулярно чергуються, називаються **гетерополісахаридами**. Прикладами гомополісахаридів є целюлоза, декстрини, хітин, а гетерополісахаридів – геміцелюлоза, крохмаль, альгірати (головні структурні компоненти клітинних стінок бурих водоростей), фіброїн.

Полісахариди – частіше аморфні і напівкристалічні (рідко чисто кристалічні) високомолекулярні сполуки з молекулярною масою від 1000 до декількох мільйонів. Ступінь полімеризації (СП) полісахаридів становить від десятків одиниць до декількох тисяч залишків, кожен з яких може існувати в піранозній або фуранозній формі, мати α - або β -конфігурацію глікозидного центру.

Полісахариди можуть з'єднуватися ковалентними зв'язками з природними полімерами інших видів, а також для макромолекул полісахаридів характерна наявність внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, які обумовлюють їх механічні властивості. Крім вуглеводної частини, полісахариди мають білковий або ліпідний компоненти, наприклад, нуклеїнової кислоти і глікопротеїни, що містять поліглікозидні та поліпептидні ланцюги,

ліпополісахариди, побудовані з компонентів вуглеводної і ліпідної природи тощо. Часто полісахариди мають залишки органічних кислот, зокрема оцтової кислоти.

Полісахариди поділяються на групи відповідно до хімічного складу і будови основного нерозгалуженого найдовшого ланцюга. Їх назва складається із відповідного моносахариду із закінченням «-ан», наприклад, галактан, манан, ксилан.

Полісахариди входять до складу тканин усіх живих організмів і за фізіологічною роллю поділяються на:

- *метаболіти* – беруть участь у біохімічних процесах і є прекурсорами вторинного біосинтезу;
- *запасаючі речовини* – виконують резервну функцію запасу поживних речовин (крохмаль, пектини, олігосахариди);
- *структурні функції* – є опорними матеріалами у вищих рослинах (целюлоза, геміцелюлоза); клітинна стінка грибів (хітин), сполучна тканина організму тварин і людини (мукополісахариди);
- *захисна функція* – гепарин у тканинах тварин, камеді у рослинах.

На відміну від синтетичних полімерів із видобувних джерел енергії, рослинні полісахариди легко підлягають мікробіологічному та ензиматичному розпаду і повністю виводяться з організму; вони здебільшого нетоксичні, їхні метаболіти не шкодять організму. Полісахариди мають різні структури і форми: волокна, плівки, гранули, порошки, в'язкі розчини, що дає змогу використовувати їх у виробництві лікарських пігулок, стабілізаторів суспензій та емульсій, а також основи для гнучких мікро- і наноелектронних приладів.

1.1.1. Целюлоза та її похідні

Целюлоза є найпоширенішим відновлюваним і біорозкладаним біополімером на Землі, який за рахунок фотосинтезу щорічно утворюється в кількості 10^{10} - 10^{11} т. Целюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ є стереорегулярним

напівкристалічним полісахаридом, що складається з лінійних ланцюгів від кількох сотень до кілька десятків тисяч повторюваних одиниць (n) β -D-глюкопіранози, які ковалентно з'єднані 1–4 глікозидними зв'язками (рис. 1.1).

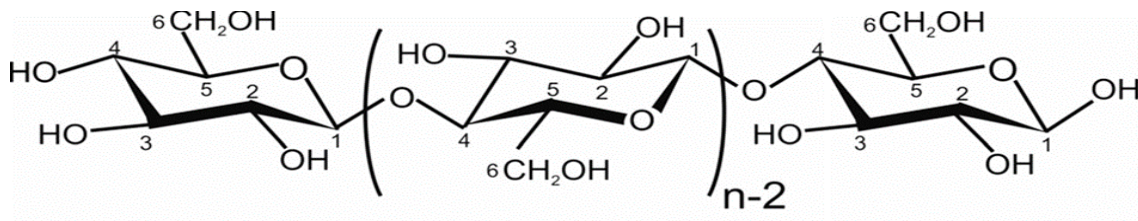


Рисунок 1.1 – Хімічна структура целюлози

Кожне β -D-глюкопіранозне кільце макромолекули целюлози містить три гідроксильні групи, які визначають хімічні реакції, здатність утворювати внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні водневі зв'язки і властивості целюлози - розчинність, термостійкість і механічні властивості. У процесі біосинтезу внаслідок ферментативної полімеризації мономерів глюкози утворюються ланцюги целюлози, які за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язків утворюють елементарні фібрили, поперечний розмір яких становить 3–5 нм. Ці елементарні фібрили або нанофібрили мають високовпорядковані ділянки (кристаліти), які чергуються з менш організованими аморфними областями. Декілька елементарних фібрил об'єднуються в більші одиниці, які називаються мікрофібрилами, які мають діаметр 20–30 нм і довжину десятки і сотні мікрометрів. Мікрофібрили целюлози в поєднанні з іншими речовинами, такими як лігнін, геміцелюлоза, білки, екстрактивні речовини та мінерали складають основну структурну одиницю рослини клітинних стінок, як схематично показано на рис. 1.2.

Історично основними споживачами целюлози у світовій практиці є целюлозно-паперова промисловість для виробництва картонно-паперової продукції та хімічна промисловість для виробництва похідних целюлози. Останнім часом целюлоза розглядається як джерело сировини для виробництва мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози і наноцелюлози.

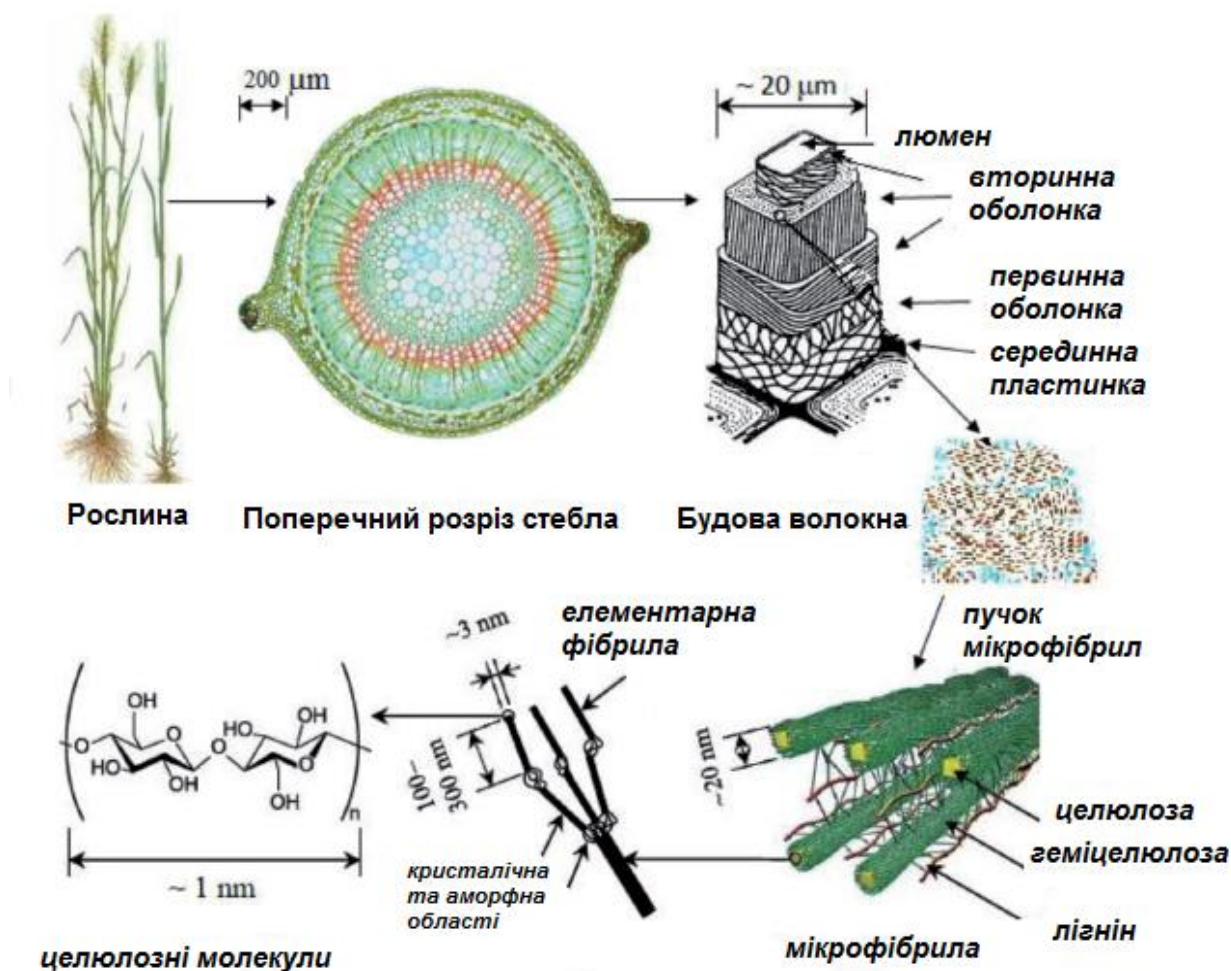


Рисунок 1.2 – Ієрархічна організація макромолекул целюлози в елементарних фібрилах і мікрофібрилах клітинної стінки рослин

Зокрема, наноцелюлоза належить до групи наноматеріалів, що складається з нанорозмірних частинок целюлози і знаходить застосування у виробництві електронних пристроїв та приладів для мікро- та наноелектроніки. Наноцеллюлоза має кращі механічні властивості у порівнянні з целюлозою і такі унікальні властивості, як: висока еластичність, висока питома поверхня, оптична прозорість, низьке теплове розширення. Наноцелюлоза має здатність до біологічного розкладання і біосумісність, легкість і низьку вартість виробництва у порівнянні із синтетичними полімерами.

Для **екстракції наноцелюлози** із целюлозовмісної сировини використовуються різні методи, які включають **механічну, хімічну та біологічну обробку**. Технологічні параметри кожного із цих методів одержання

наноцелюлози залежать від типу вихідного целюлозовмісного матеріалу, попередніх етапів його обробки та властивостей кінцевої продукції.

До механічних методів виробництва наноцелюлози відносяться такі види механічної обробки, як: гомогенізація, подрібнення, мікрофлюїдізація, ультразвукова обробка, кріогенез. Як правило, в результаті механічної обробки целюлози одержують так звану целюлозу нанофібрильовану (CNF). Механічні методи характеризуються полідисперсним розподілом розмірів частинок наноцелюлози, нестабільністю дисперсії в часі і значним споживанням енергії. Попередня ферментативна або хімічна обробка целюлози зменшує витрати енергії на виробництво наноцелюлози, але, як правило, займає багато часу і має велику собівартість. Тому найбільш розповсюдженим методом екстракції наноцелюлози з целюлозовмісних матеріалів є використання **хімічних методів обробки**, зокрема кислотного гідролізу із застосуванням мінеральних та органічних кислоти, глибоких евтектичних розчинників та окиснювачів (фталімід-N-оксильний радикал (PINO) і 2,2,6,6-тетраметил-піперидин-1-оксил (TEMPO). Як правило, в результаті хімічної обробки целюлози одержують так звану целюлозу нанокристалічну (CNC).

Біологічні методи одержання наноцелюлози розглядаються як альтернатива механічним і хімічним методам екстракції наноцелюлози. Вони застосовують бактерії та ферменти, за допомогою яких виробляється так звана бактеріальна целюлоза. Зокрема, бактерії виробляють бактеріальну целюлозу для свого захисту від УФ випромінювання, агресивного хімічного середовища та дії кисню. Ферменти діють на компоненти рослинної сировини, розкладають лігнін, пектин та інші речовини рослин для досягнення цілей екстракції целюлози та одержання наноцелюлози із рослинної сировини.

Для одержання наноцелюлози зазвичай використовується целюлозу із деревини. Враховуючи світову тенденцію зменшення лісових ресурсів та збереження їх запасів, проводяться дослідження з отримання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини. Зокрема, в наших дослідженнях, як

альтернативу целюлозі із деревини, для отримання наноцелюлози використовували целюлозу із різних представників недеревної рослинної сировини: пшеничної соломи, волокон льону, конопель і кенафу, міскантусу. При цьому для отримання целюлози використовували екологічно більш безпечні органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини, наприклад, у середовищі ізобутилового спирту та пероцтової кислоти.

Технічна асоціація целюлозно-паперової промисловості (TAPPI) запропонувала стандартні терміни та їх визначення для целюлозних наноматеріалів (WI 3021) на основі розміри наночастинок. Номенклатура, аббревіатура та розміри, що застосовуються до кожної підгрупи, показані на рис. 1.3.

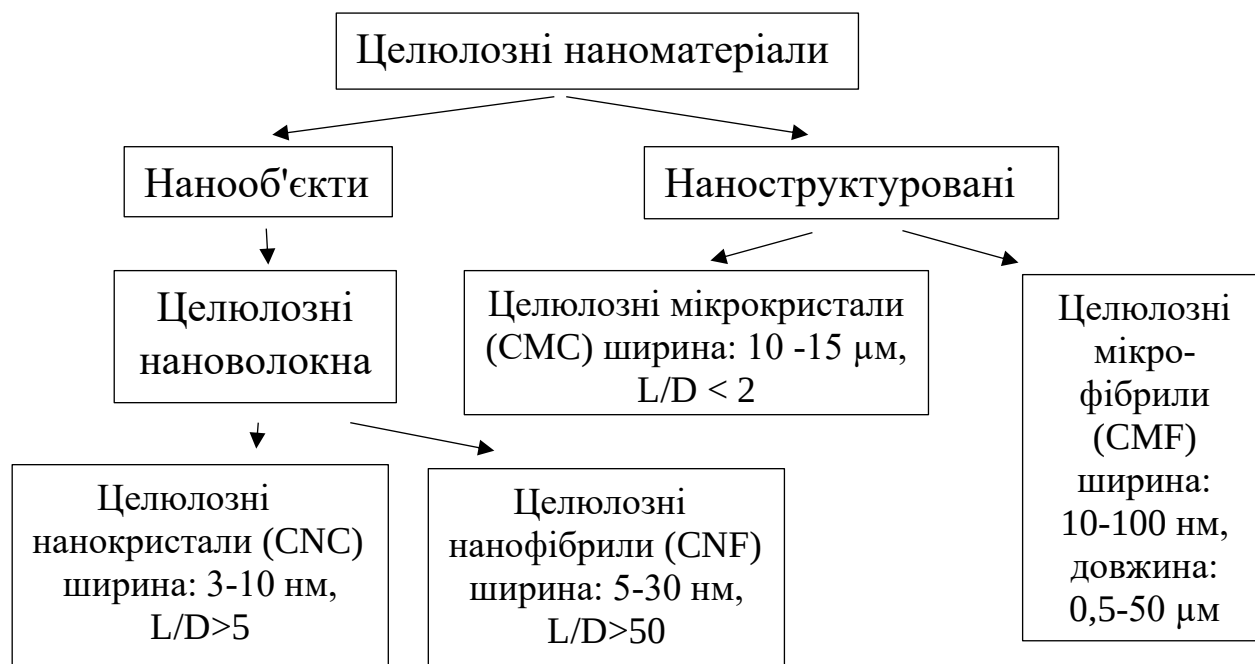


Рисунок 1.3 - Стандартні терміни для целюлозних наноматеріалів

Целюлозні наноматеріали в залежності від розміру їх частинок класифікується на такі види: целюлозні нанокристали (CNC), целюлозні нанофібрили (CNF), целюлозні мікрокристали (CMC), целюлозні мікрофібрили (CMF), мікрокристалічна целюлоза (MCC), аморфна наноцелюлоза (ANC) і целюлозна нанопряжа (CNY).

Целюлоза нанокристалічна CNC на 70-95 % складається з жорстких кристалічних нанострижнів, її можна отримати шляхом м'якого кислотного гідролізу, в процесі якого кислота просочується в аморфні області целюлозних волокон і викликає розщеплення глікозидних зв'язків, що забезпечує розчинення аморфних ділянок. Незважаючи на те що із нанокристалічної целюлози можуть бути отримані прозорі плівки для різних застосувань, вони зазвичай крихкі через кристалічну природу CNC. На відміну від CNC, плівки нанофібрильованої целюлози CNF, що складається з кристалічних та аморфних ділянок, є гнучкішими, зокрема через більш високе відношення довжини до діаметру волокон. Як правило, нанофібрильовану целюлозу можна отримувати шляхом механічного розшарування целюлозного волокна. Перед розщепленням волокон целюлози на фібрили застосовуються процедури для полегшення розщеплення целюлозних волокон, такі як обробка лугом чи іншими хімікатами або ферментація. Ці процедури попередньої обробки є важливими для зниження споживання енергії, що дозволяє здійснювати промислове виробництво CNF.

Нанофібрильована целюлоза характеризується не тільки високим відношенням розмірів довжини до діаметра целюлозних ниток, вона має багато гідроксильних групам, завдяки чому утворюються міцні водневі зв'язки між нановолокнами, що надає CNF унікальні властивості, включаючи підвищену механічну міцність, а також здатність до утворення гідрогелів. Крім приготування нанорозмірних структур целюлози, хімічна модифікація целюлозних волокон також широко вивчається для задоволення різних практичних потреб. Шляхом етерифікації гідроксильних груп, тобто утворення етерів целюлози зі спиртами та кислотами, виготовляють різні похідні, включаючи метилцелюлозу, етилцелюлозу, гідроксиетилцелюлозу, ацетат целюлози (CA), які широко застосовуються в різних галузях.

1.1.2 Крохмаль

Крохмаль є широко розповсюдженим в природі біорозкладним і відновлюваним полімером загальної формули $(C_6H_{10}O_5)_n$. Його можна одержати із різних недорогих продуктів харчування, таких як: кукурудза, пшениця, картопля, рис. Крохмаль складається з полісахаридів **амілози та амілопектину** (рис. 1.4). Макромолекули амілози (водорозчинний полісахарид) мають лінійну аморфну будову з ланцюгами (рис. 1.4а), що складаються з 200–1000 залишків *D*-глюкози, а макромолекули амілопектину дуже розгалужені (рис. 1.4б) і мають 600–6000 залишків *D*-глюкози, які з'єднані між собою (1,4)- α -глікозидним та (1,6)- α -глікозидним зв'язками.

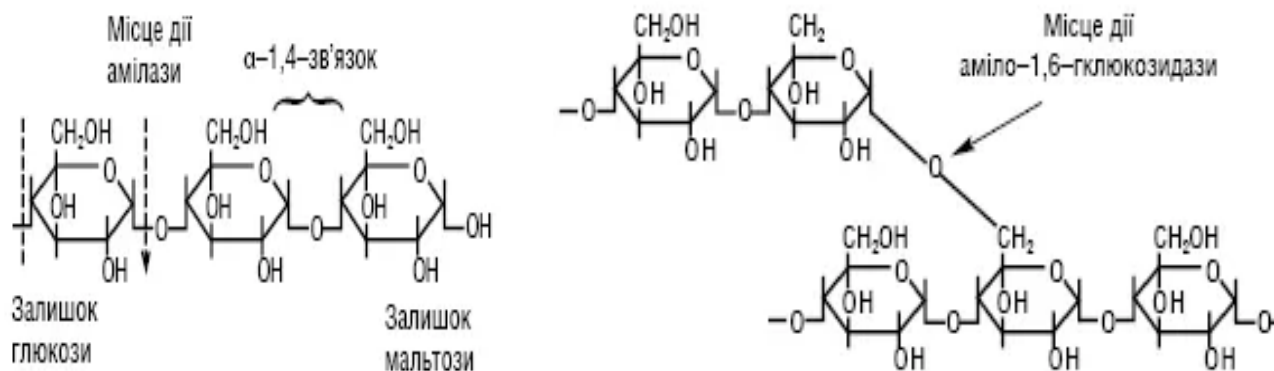


Рисунок 1.4 - Структура ланцюгів амілози (а) та амілопектину (б)

Крохмаль – це напівкристалічний полімер, його структура складається з ланок глюкози, які пов'язані глікозидними зв'язками. При цьому ланцюги амілози мають аморфні полімерні молекули з лінійно зв'язаними ланками (1,4)- α -глюкопіранози, в той час як амілопектин є кристалічною і розгалуженою молекулою із зв'язаними в ланцюг ланок (1,4)- α -глюкопіранози та відгалужень з (1,6)- α -глюкопіранози.

Різна хімічна будова цих двох типів молекул крохмалю зумовлює різні фізичні і хімічні його властивості, наприклад, щодо сприйнятливості до ферментації та гідролізу, а також розчинності у воді. Як правило, крохмаль важко розчиняти і перероблювати, тому що гідроксильні групи в його полімерних

ланцюгах можуть утворювати міцні міжмолекулярні або внутрішньомолекулярні водневі зв'язки. Через водневі зв'язки між ланцюгами крохмалю гранули крохмалю замість розчинення інтегруються з молекулами води (набухають), внаслідок чого утворюється гідратований крохмаль. При нагріванні гідратованого крохмалю може утворюватися крохмальний гель (процес желатинізації), а висушений крохмальний гель перетворюється на плівку.

Однак отримані з нативного крохмалю плівки зазвичай мають слабку механічну міцність і погану гнучкість через велику кількість водню в крохмальних ланцюгах. Для подолання цих обмежень широко досліджуються хімічні та фізичні способи модифікації нативного крохмалю. В результаті хімічних реакцій, таких як зшивання або часткова заміна ланок молекул крохмалю іншими, модифікований крохмаль з покращеними властивостями знаходить все більш широке застосування у дизайні гнучких приладів і пристроїв мікро- та наноелектроніки.

Полісахариди амілози та амілопектину можна розділити, використовуючи їх властивості. Так, амілоза краще розчиняється в гарячій воді, розбавлених лугах, здатна утворювати комплекси з н-бутанолом, циклогексанолю, ізоаміловим спиртом та осаджуватись із дисперсій крохмалю дихлоретаном, тетрахлоркарбоном та іншими розчинниками. Амілоза й амілопектин полідисперсні за молекулярною масою з різним їх співвідношенням у різних рослинах. У середньому крохмаль містить 25% амілози та 75% амілопектину. Але завдяки селекції на сьогодні отримують промислові сорти кукурудзи із вмістом 55–75% амілози, а крохмаль воскоподібної кукурудзи містить більше 95% амілопектину.

Крохмаль і отримані з нього амілаза й амілопектин — білі речовини, нерозчинні в холодній воді, спирті, етері. Після руйнування зовнішньої оболонки зерен крохмалю методом диспергування вони набрякають у холодній воді з утворенням гідрогелю. У теплій воді зерна К. руйнуються з утворенням клейстеру, що проходить у три стадії. Спочатку зерна крохмалю набрякають, при

подальшому підвищенні температури об'єм зерен збільшується в декілька сотень разів з одночасним підвищенням в'язкості розчину (стадія необоротна); нарешті, розчинні полісахариди крохмалю витягаються водою, зерна втрачають форму, перетворюються на мішечки, суспендовані в розчині. Із крохмального клейстеру (розчину) при тривалому зберіганні амілоза випадає в осад. Розчини крохмалю оптично активні (від 180 до 210°). Крохмаль забарвлюється йодом у синій колір, амілоза — в інтенсивно синій, а амілопектин — у червоно-фіолетовий. При нагріванні до 70 °C і вище колір зникає, а при охолодженні знову з'являється.

Крохмаль широко використовується в різних галузях промисловості: харчовій, бродильній (для отримання спиртів, гліцерину, деяких кислот та інших продуктів), текстильній, паперовій, у виробництві декстринів, клеїв, у мікробіології й фармації (для виробництва антибіотиків, вітамінів та інших продуктів). При виготовленні ліків, особливо гранул, таблеток найчастіше використовують картопляний крохмаль як розпушувальний компонент. У складі таблеток крохмаль утворює систему капілярів, через які легко проникає вода. Він добре набрякає, поглинаючи до 29% води, в той час як кукурудзяний та рисовий крохмаль набрякають до 5–6%.

Найкращу розпушувальну дію має картопляний крохмаль, висушений при температурі 45 °C та доданий до готових гранул. Крім розпушувальних властивостей, у виробництві пігулок крохмаль використовується як склеювальний компонент (5–20% розчин), а висушений — як ковзний компонент або як допоміжна речовина в процесі дражирування.

Крохмаль має гідрофілізуючі властивості й утримує вологу в гранулах. Завдяки сипкості й здатності прилипати до шкіри, поглинати вологу і шкірний жир, використовується в присипках і пудрах. Крім того, крохмаль може використовуватись як складовий компонент багатьох мазей і паст, композитних матеріалів, зокрема у процесах виготовлення електронних пристроїв та приладів для мікро- та наноелектроніки.

1.1.3 Хітин та хітозан

Хітин – природний азотовмісний полісахарид, основний компонент зовнішнього скелета ракоподібних, павуків і комах та оболонки клітин деяких грибів. Хітин – один з найпоширеніших у природі полісахаридів. Його вважають другою після целюлози органічною речовиною за поширенням в природі. Щороку на Землі в живих організмах утворюється і розкладається близько 10 гігатонн хітину.

Попри те, що хітин є речовиною, дуже близькою за будовою, фізико-хімічними властивостями і біологічною роллю до целюлози, в організмах, які виробляють целюлозу (рослини, деякі бактерії), хітин знайти не вдалося.

У всіх організмах, що виробляють та використовують хітин, він перебуває не в чистому вигляді, а в комплексі з іншими полісахаридами, і дуже часто асоційований з білками. В клітинній стінці грибів хітин входить в хітин-глюкановий комплекс, кутикула комах побудована з хітин-меланінового комплексу (хітин ковалентно зв'язаний з білками артраподину і склеротину та великою кількістю меланінових з'єднань), в панцирі ракоподібних хітин зв'язаний з білками і утворює хітин-білковий комплекс (однак панцир цих організмів являє собою більш складну структуру — поверхневий шар є більш-менш чистим хітин-карбонатом кальцію, в той час як внутрішні шари містять також білок).

Хітин хімічно схожий з целюлозою, лише замість гідроксилу у 2-го атому вуглецю (карбону C2) у кожному кільці розташована аміногрупа, в якій один з двох атомів водню (гідрогену) заміщений на ацетильну групу (рис. 1.5).

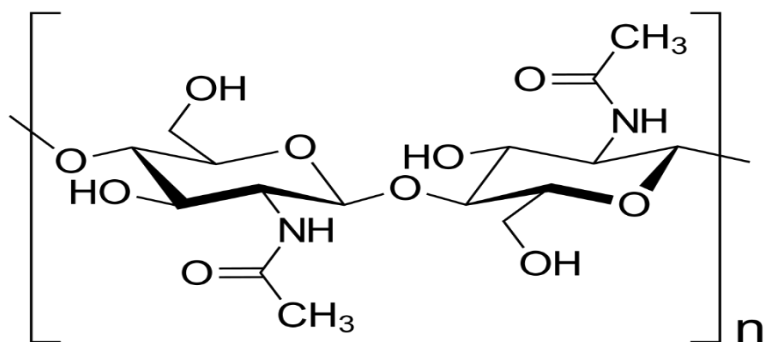


Рисунок 1.5 – Структурна формула хітину

Хітин у природі зустрічається у вигляді надмолекулярних кристалічних нановолокон, обгорнених білковими шарами (рис. 1.6).



Рисунок 1.6 – Схематичне зображення будови екзоскелету краба на основі хітину як типового джерела хітину і хітозану

Як показано на рис. 1.6, конструктивно він складається з повторюваних ланок N-ацетилглюкозоаміну, пов'язаних з β -(1-4) глікозидними ланками. Хітин нерозчинний у воді через внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні водневі зв'язки між сусідніми функціональними групами $-NH$ та $-OH$.

Для виділення хітину з панцирів крабів, омарів, криля (містять 20-25 % хітину і близько 70 % карбонату кальцію), проводять послідовні операції демінералізації і депротеїнізації, що включають обробку подрібнених панцирів розчинами соляної кислоти і їдкого натру з наступним промиванням водою, видаленням фарбувальних пігментів обробкою вибілюючими реагентами і ліпофільних речовин — промиванням спиртом і ефіром.

Хітозан є деацетильованою формою хітину (рис. 1.7). Ацетильовані аміногрупи хітину та первинні аліфатичні аміногрупи у хітозані роблять їх більш придатними для деяких реакцій, характерних для амінів.

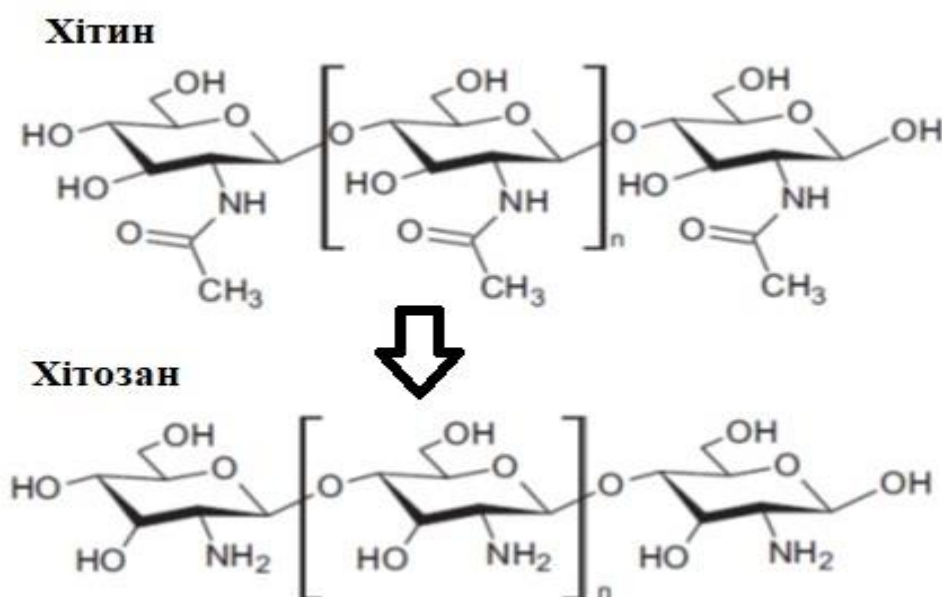
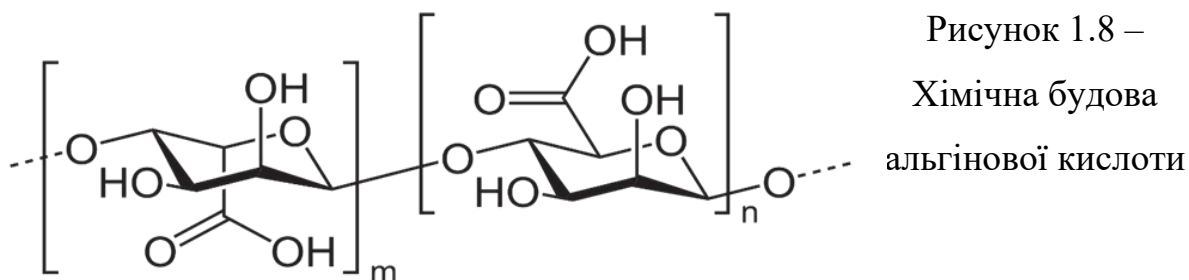


Рисунок 1.7 – Хімічна будова хітину і хітозану

Порівняно із хітином хітозан більш хімічно активний завдяки первинним та вторинним гідроксильним групам у кожній ланці. Ці групи забезпечують відмінну придатність до хімічної модифікації з метою забезпечення необхідних механічних чи фізичних характеристик хітозану. Поряд із біосумісністю хітин і хітозан демонструють біорозкладність, біоактивність та нетоксичність. Шляхом самоскладання хітинових нановолокон «знизу вгору» можна отримати гнучкі та прозорі плівки із рівною поверхнею, які мають великий потенціал для виробництва приладів та пристроїв мікро- та наноелектроніки.

1.1.4 Альгірати

Альгірати (лат. *alga* — морська трава, водорості) — група природних високомолекулярних речовин (полімерів), що містять **альгінову кислоту** (рис. 1.8) та її солі: калію, натрію, кальцію, магнію, амонію, алюмінію, вісмуту. Альгінова кислота побудована із залишків β -D-маннуранової та α -L-гулуранової кислот, які знаходяться в піранозній формі і зв'язані в лінійні ланцюги 1,4-глікозидними зв'язками.



Цю в'язку гумоподібну речовину отримують з водоростей родів *Ламінарія* (зокрема японської ламінарії) і *Macrocystis* класу *Бурі водорості* (Phaeophyceae). Вміст альгінової кислоти в ламінарії коливається від 15 до 30 %.

Найбільшим попитом на зарубіжних ринках користуються альгінат натрію, який легко розчиняється у воді з утворенням в'язких розчинів. Залежно від молекулярної маси та інших показників альгінат розрізняються розчинністю, терміном набрякання, в'язкістю. Альгінат є гідрофільним аніонним природним полісахаридом, він нетоксичний, має хорошу біосумісність і здатність до біологічного розкладання.

Як природний полісахарид, альгінат виявляє залежну від рН аніонну природу та може взаємодіяти з катіонними поліелектролітами і протеогліканами міжклітинної речовини сполучної тканини тварин. У вигляді біоматеріалу альгінат широко використовується як підтримуюча матриця для відновлення або регенерації тканин. З альгінату можна виготовляти гнучкі тонкоплівкові підкладки і пористі матриці (темплати). Важливою властивістю альгінату є його здатність реагувати з іонами кальцію, утворюючи альгінат кальцію, який виявляє так звану структуру яєчної шкаралупи із хорошою механічною міцністю. Схема зшитого катіонами кальцію аніону альгінату, що складається із блоків (1,4)- α -L-гулуроната (ланка G) і (1,4)- β -D-маннуроната (ланка M), зі структурою яєчної шкаралупи наведена на рис. 1.9.

У присутності іонів кальцію карбоксильні кислотні групи альгінату у ланках G сусідніх полімерних ланцюгів утворюють поперечні зв'язки за рахунок взаємодії з Ca^{2+} (рис. 1.9), утворюючи альгінат кальцію, зі структурою яєчної шкаралупи з відмінними механічними властивостями.

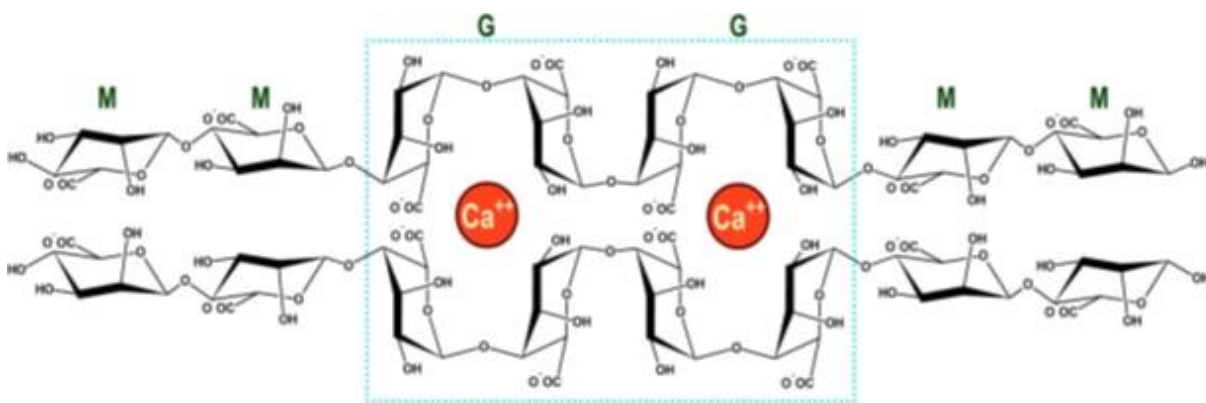


Рисунок 1.9 – Схема зшитого іонами кальцію гідрогелю альгінату кальцію зі структурою ячної шкаралупи

Альгінати практично нешкідливі, не всмоктуються у кров, добре переносяться організмом, тому ці сполуки рекомендовані ВООЗ і FDA як допоміжні речовини у виробництві пігулок та як харчові добавки.

На рис. 1.10 показано простий метод сублімаційного сушіння і обробки розчином хлориду кальцію, за допомогою якого із одержаного з бурих водоростей сировинного матеріалу альгінату натрію виготовлено механічно міцну плівку альгінату кальцію.

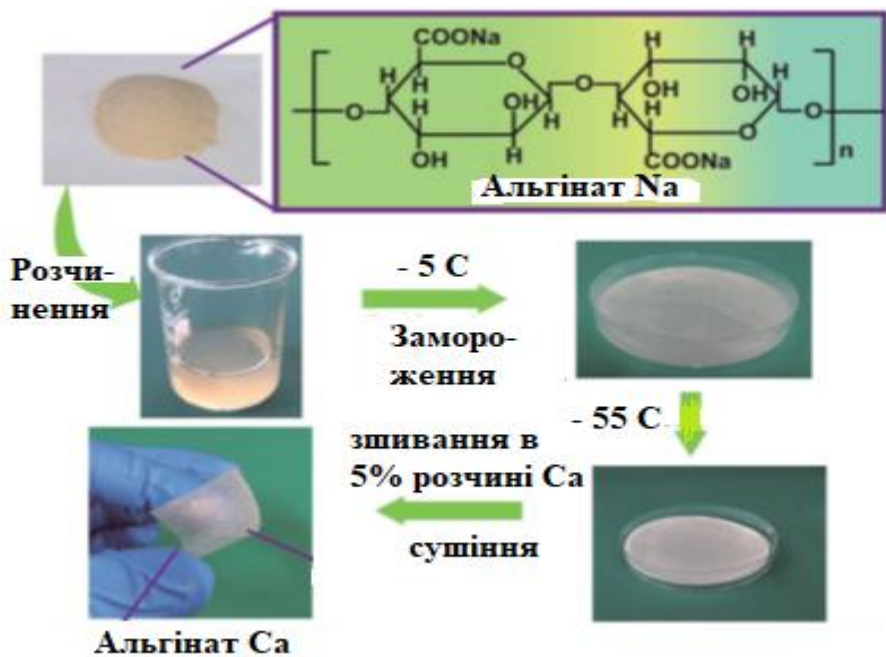


Рисунок 1.10 – Процес виготовлення механічно міцної плівки альгінату кальцію методом сублімаційного сушіння

За допомогою цього процесу із водних розчинів можуть бути одержані альгінатні гідрогелі, які мають широке застосування в тканинній інженерії та в процесах доставки ліків всередині організму людини. Вони широко використовуються: парфумерно-косметичній, текстильній, паперовій галузях виробництва та розглядаються як компонент виробництва приладів та пристроїв мікро- та нанoeлектроніки.

1.2. Білки

1.2.1 Шовковий фіброїн

Шовковий фіброїн – фібрилярний білок, що виділяється павукоподібними і деякими комахами і становить основу ниток павутини і коконів комах, зокрема, шовку шовкопряду. Шовкопряд *Bombyx mori* вважається основним виробником шовку під час процесу метаморфози (рис. 1.11). Шовкові коконні нитки складаються з двох склеєних між собою шовкових волокон. Кожне шовкове волокно має центральний білок, відомий як фіброїн, який покрито шаром іншого білка серицину. Фіброїн є основним компонентом шовкового волокна (понад 70% ваги), а серицин відповідає за склеювання волокон фіброїну в коконі.

Для виготовлення шовкових мікро- і наноструктур фіброїн видаляють із шовку-сирця шляхом рафінування, оскільки серицин може викликати у людей імунні реакції. З метою видалення серицину шовк-сирець розчиняють у розчині броміду літію з подальшим діалізом із застосуванням води або поліетиленгліколю для отримання регенерованого розчину фіброїну. Після видалення серицину отриманий фіброїн шовку можна розчиняти у воді і виготовляти із регенерованого розчину фіброїну різноманітні мікро- і наноструктури, які показано на рис. 1.11: губки, гідрогелі, плівки, нановолокнисті мати, мікрочастинки та мікроголки.

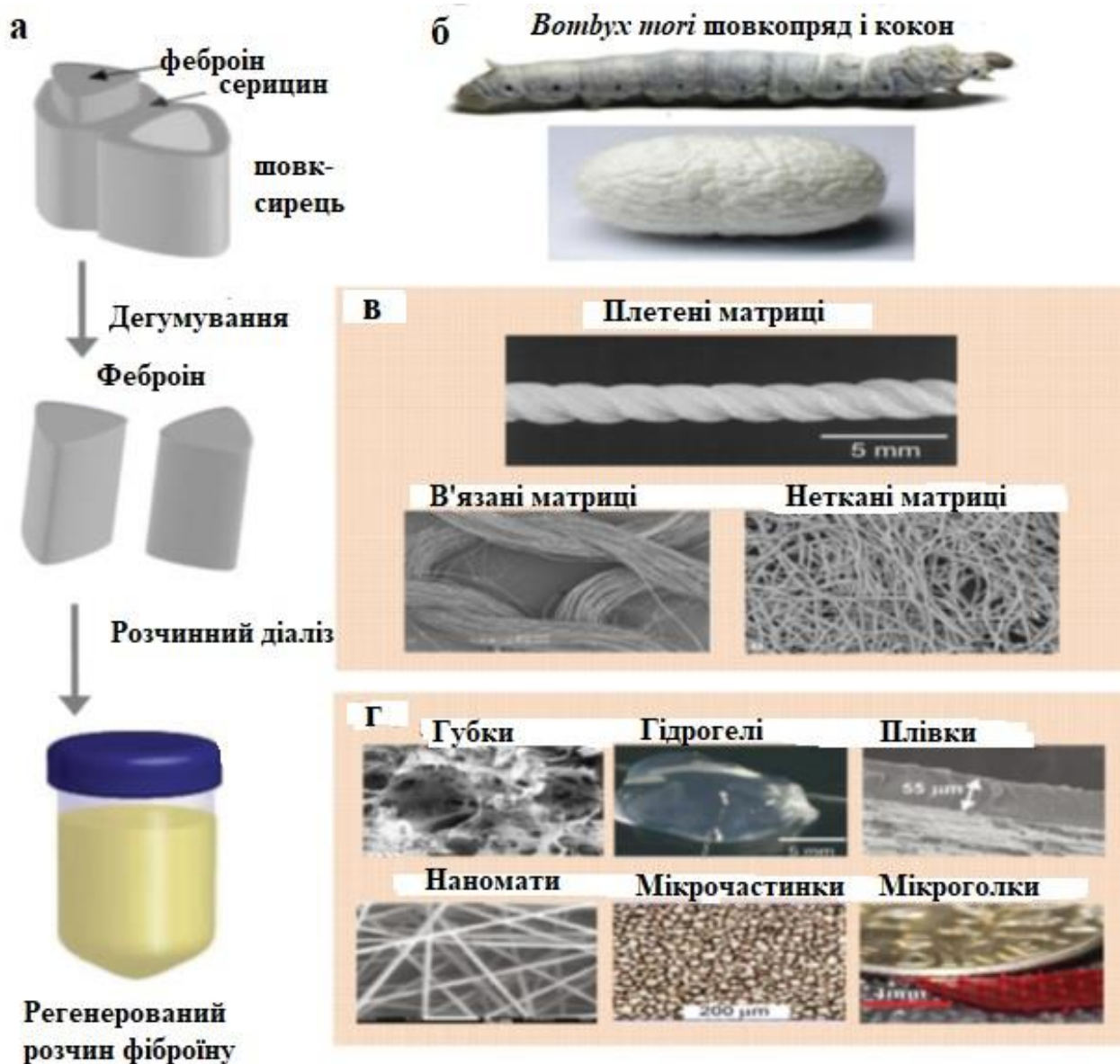


Рисунок 1.11 – Процес отримання регенованого розчину фіброїну (а); фото гусені шовкопряд та виробленого нею кокона (б); види матриць із шовку (в); різноманітні мікро- і наноструктури із регенованого розчину фіброїну (г)

Фіброїн є гетеродимером, утвореним двома білковими поліпептидними ланцюгами – важкою масою 200-500 кДа (Н-фіброїн) і легкою ~25 кДа (L-фіброїн). Його первинна структура однакова у Н- і L-субодиниць і складається з послідовності амінокислот (рис. 1.12), що повторюється $(Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala)_n$.

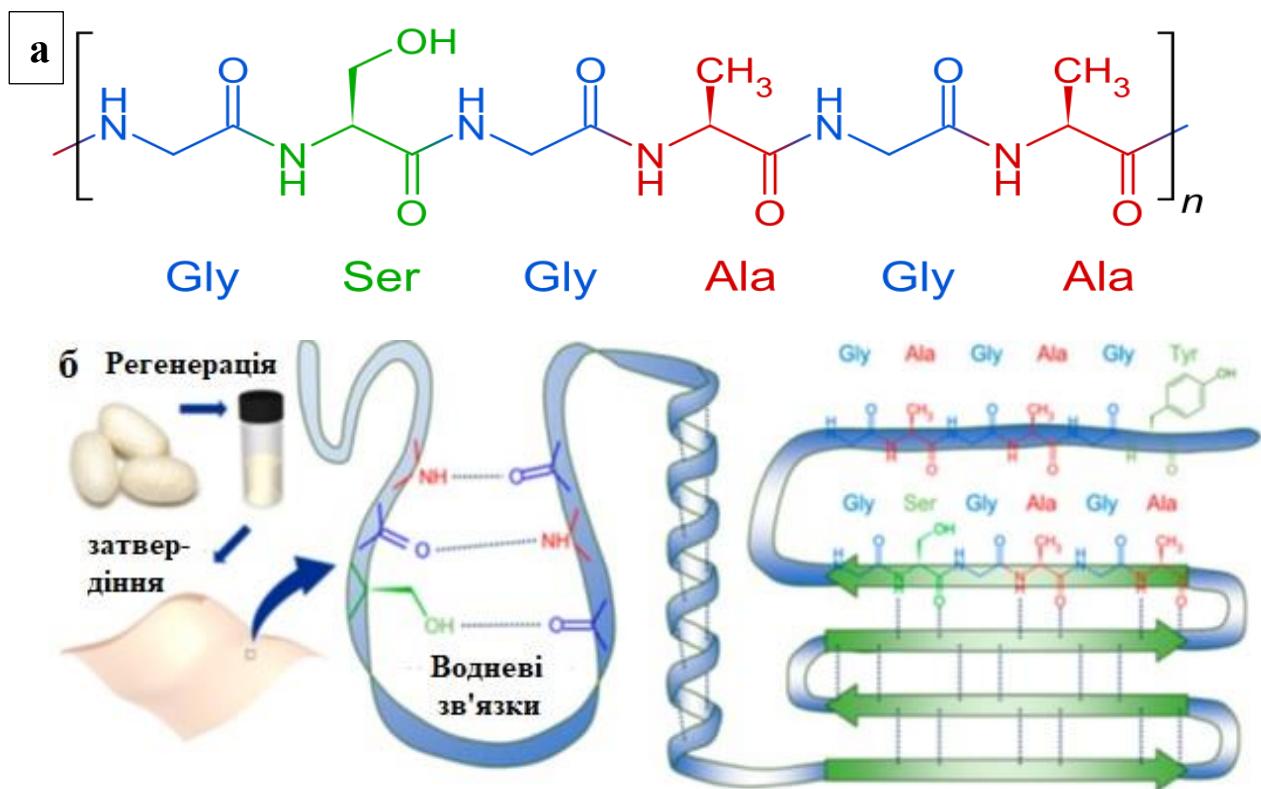


Рисунок 1.12 – Схема молекулярного ланцюга регенованого фіброїну шовку
(а) та (б) - водневі зв'язки і вторинні структури (довільне кільце, спіраль і
нанолист β -кристаліта)

Формування мікро- і наноструктур із волокон фіброїну шовку здійснюється завдяки водневим зв'язкам, які утворюють зображені на рис. 1.12б вторинні структури фіброїну. Зазвичай шовковий фіброїн розглядають як природний амфіфільний блок-сополімер. Він містить гідрофобні та гідрофільні білкові блоки, що забезпечують як гнучкість, так і міцність шовковому фіброїну. Волокна шовкового фіброїну діаметром близько 10-25 мкм складаються з поліпептиду легкого ланцюга (*L*-фіброїн) та поліпептиду важкого ланцюга (*H*-фіброїн) із співвідношенням 1:1. Два поліпептиди пов'язані один з одним через дисульфідний зв'язок. *H*-ланцюги можуть утворювати дискретні нанорозмірні β -кристаліти у формі пакетованих β -листів, пептидні ланцюги яких з'єднані водневими зв'язками, що схематично зображено на рис. 1.12. β -кристаліти є структурною складовою шовкового фіброїну, яка зумовлює його механічну

міцність, тоді як L ланцюги (аморфні спіралі) при набагато менших розмірах забезпечують гнучкість шовкового фіброїну.

У свою чергу, амінокислотні послідовності, що повторюються, утворюють антипаралельні складчасті β -шари, пов'язані водневими зв'язками. Ця структура обумовлює високу межу міцності ниток павутин та шовку. Більш міцний, ніж кевлар, фіброїн ще й високо еластичний. Відмінні механічні характеристики, біосумісність і здатність до біорозкладання роблять фіброїн матеріалом, який застосовується у різних галузях. Плетені і неплетені шовкові тканини і мати із шовку-сирця використовуються у якості підкладок і матриць для приладів і пристроїв мікро- та наноелектроніки.

1.2.2 Колаген

Колаген є нерозчинним волокнистим білком в організмі людини і тварин, який відповідає за сполучні тканини, включаючи сухожилля, шкіру та зуби. Його можна отримати від таких тварин як велика рогата худоба і свині, та з морських організмів – з риб'ячої луски та риб'ячої шкіри. Колаген має складну ієрархічну структуру із чотирма рівнями (рис. 1.13).

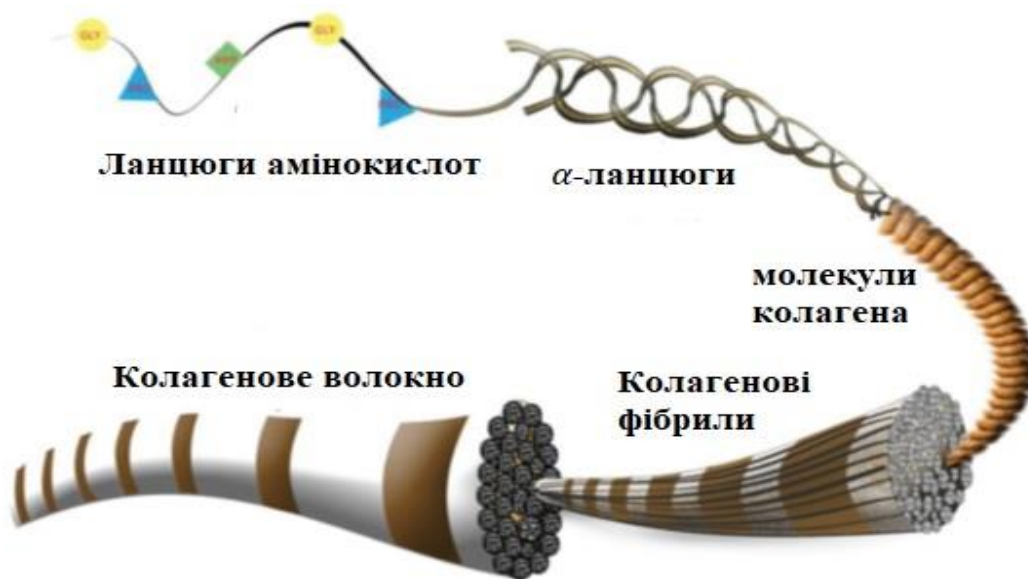


Рисунок 1.13 – Схематичне зображення чотирьохрівневої структури колагенового волокна

Первинна структура являє собою амінокислотну триплетну ланку. Ланки, що повторюються, утворюють вторинну структуру. Третинна структура є потрійною спіраллю, відомою як α -ланцюги, яка складається з більш ніж 1000 амінокислот. Потрійна спіраль може бути сформована за допомогою водневих зв'язків між ланцюгами. Унікальна структура потрійної спіралі робить молекулярну структуру колагену дуже стабільною. Четвертині структури колагену утворені шляхом самозбирання, вони називаються колагеновими фібрилами або колагеновими волокнами. Залежно від способу складання поліпептидних ланцюгів розрізняють спіральні структури із різною довжиною та з різними закінченнями спіралі, що визначає класифікацію колагену. Як правило, колаген не можна розчинити у воді або сольових розчинах, але він розчинний у кислому розчині із діапазоном водневого показника рН 2 – 4. Із такого розчину може утворитися прозора колагенова плівка, яка може бути субстратом (підкладкою) для виготовлення гнучких пристроїв мікро- та наноелектроніки. Крім того, завдяки високій механічній міцності та біорозкладаності колаген має також великі перспективи як біоматеріал для біомедичного застосування.

1.2.3 Желатин

Желатин (фр. *gelatine*, від лат. *gelātus* «заморожений») — білковий продукт тваринного походження, який являє собою суміш лінійних поліпептидів з різною молекулярною масою; продукт денатурації колагену (гідролізований колаген). Желатином (рис. 1.14) є білкова желейна речовина, похідна колагену, фібрилярний білок сполучної тканини тварин. Він складається з гліцину (Gly), проліну (Pro) і оксипроліну (oPro). Желатин отримують виварюванням (тривалим кип'ятінням з водою) кісток, хрящів та сухожилів тварин, сполучної тканини, в основному свинячі і яловичі. Отриманий розчин випарюють, з сировини одержують екстракт, який освітлюють і охолоджують до перетворення в желе, яке розрізають на шматки і висушують.

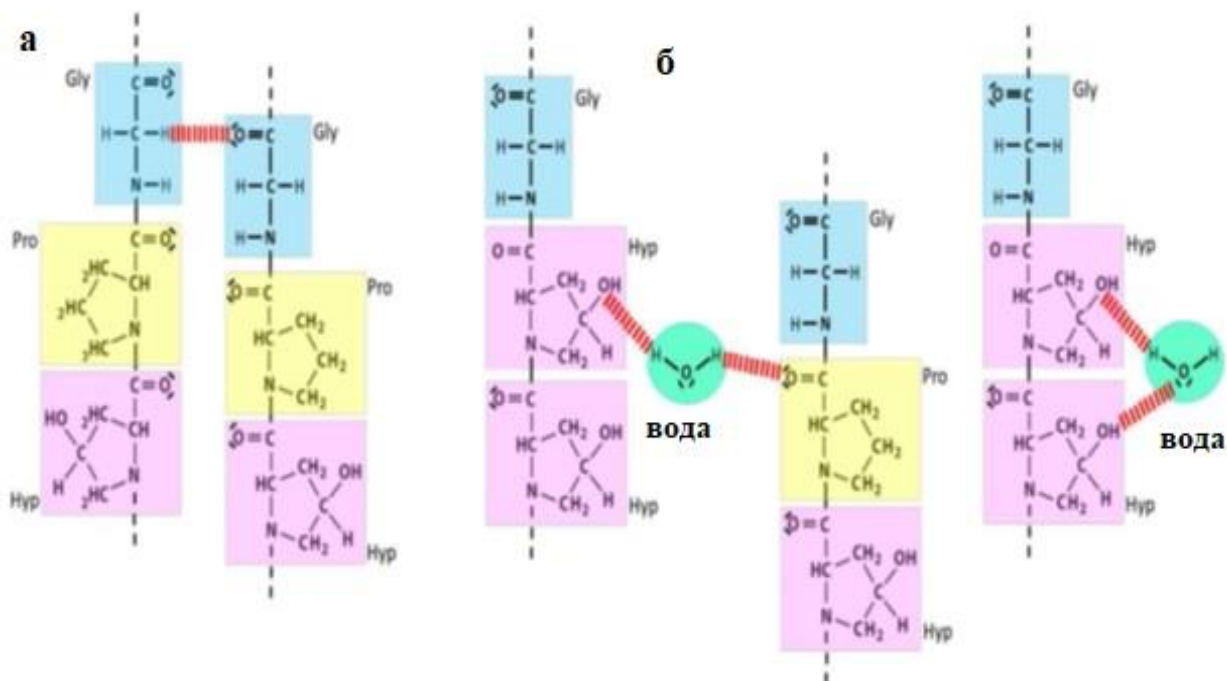


Рисунок 1.14 – Структура желатину з водневим зв'язком (пунктирна лінія) у ланцюгах желатину (а) та між ланцюгами желатину і молекулами води (б)

Виготовляють листовий желатин і подрібнений. Желатину не вистачає незамінної амінокислоти триптофану, тому він не вважається повним білком. У неочищеній формі желатин також відомий як «тваринний клей».

Як показано на рис. 1.14, первинна структура желатину однакова незалежно від джерела сировини і складається із груп амінокислот. Можлива лише невелика різниця у співвідношенні компонентів через різні джерела сировини, методи попередньої обробки та екстракції. Однак гідрогелі і плівки желатину мають різні вторинні структури залежно від температури і співвідношення в них кількості гідроксильних груп і амінокислот.

Схематичне зображення вторинної структури желатину за різних температурах і співвідношеннях кількості гідроксильних груп та амінокислот у желатинових плівках показано на рис. 1.15.

Зі зниженням температури при в'язкопружному (гумовому) стані гелю деякі желатинові ланцюги набувають конформацію згорнутої або потрійної спіралі. У склоподібних плівках або в м'яких (гумоподібних) плівках за високих

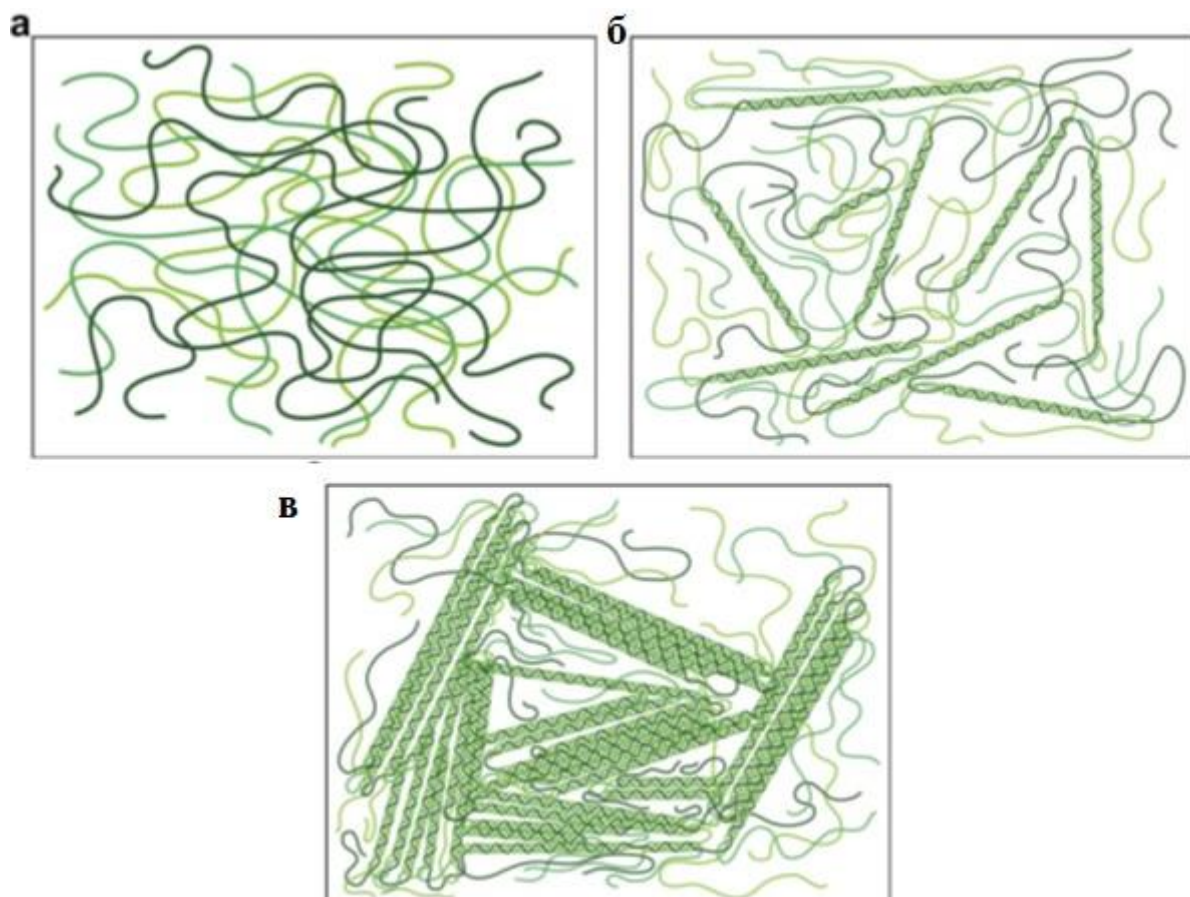


Рисунок 1.15 – Зображення вторинної структури желатину за різних температурах і співвідношеннях кількості гідроксильних груп та амінокислот у желатинових плівках: а) - аморфні витки в гарячому розплаві; б) - потрійні спіралі та витки при в'язкопружному (гумоподібному) стані гелю; в) - пучки потрійних спіралей і витків у склоподібних плівках або в м'яких (гумоподібних) плівках за високих концентраціях желатину

концентраціях желатину потрійні спіралі агреговані в пучки (рис. 1.15), термічна стабільність яких є значно більшою порівняно з ізольованими потрійними спіралями.

Желатин має великий потенціал для застосування в різних галузях через його доступність та біосумісність. Однак на відміну від нативного колагену, желатин розчинний у воді, тому що його потрійна спіральна структура пептидів здатна розкручуватися на окремі пептидні ланцюги. Гігроскопічна природа желатинових плівок ускладнює їх використання в умовах високої вологості. Тому вченими докладено значних зусиль для створення на основі желатину

гідрофобних плівок з покращеними механічними властивостями шляхом його поєднання з іншими біополімерами, що зробило желатин більш перспективним для створення гнучких та міцних пристроїв мікро- та наноелектроніки.

1.3. Інші натуральні матеріали біологічного походження

1.3.1 Лігнін

Лігнін є аморфним неоднорідним (гетерогенним) полідисперсним ароматичним полімером, який поряд із целюлозою і геміцелюлозою (сумішшю нецелюлозних полісахаридів) входить до складу шарів клітин лігноцелюлозних рослин (рис. 1.16). Макромолекули целюлози в оточенні лігніну і геміцелюлози утворюють елементарні фібрили (мікрофібрили), які об'єднуються у макрофібрили та є основним компонентом клітинних стінок рослин. В процесі обробки рослинної сировини відбувається зміна структури клітинної стінки волокон (рис. 1.17) з розривом зв'язків між хімічними компонентами рослинної сировини і їх виділенням.

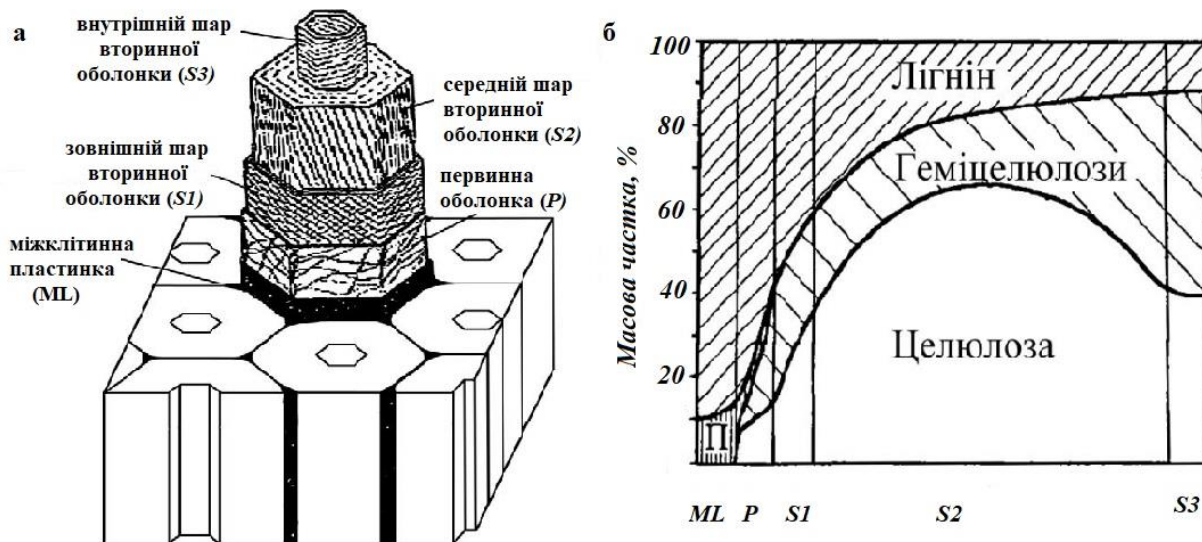


Рисунок 1.16 – Ультрамiкроструктура клітинної стінки волокна (а) і розподіл основних компонентів у клітинній стінці волокна рослини (б)

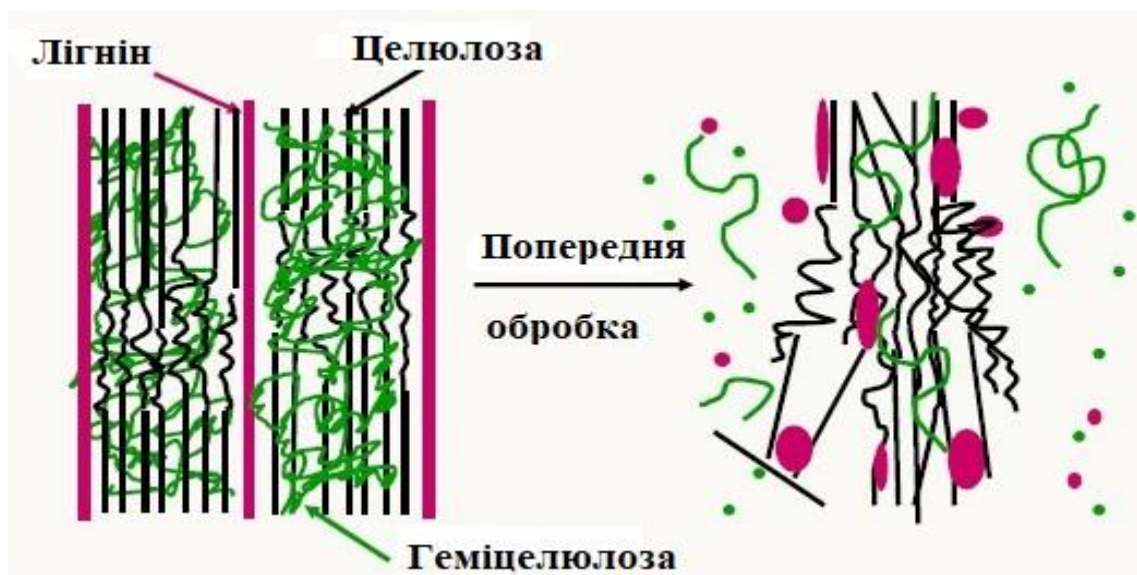


Рисунок 1.17 – Вплив попередньої обробки на зміну структури рослинної сировини

Вміст лігніну в хвойних породах деревини становить 25-29 %, у листяній деревині 19-24 %, у недеревній рослинній сировині 10-22 % від маси. Лігнін за структурою розрізняється на лігнін хвойних, листяних порід деревини та недеревних рослин, основними фрагментами яких є фенілпропанові структурні одиниці, що з'єднані між собою простим етерним зв'язком С-О-С та/або вуглець-вуглець С-С зв'язком (рис. 1.18).

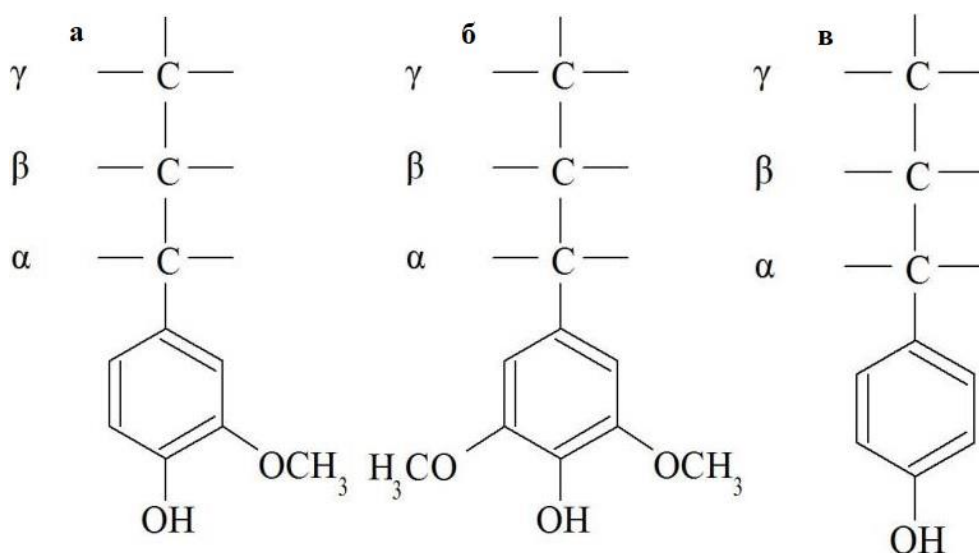


Рисунок 1.18 – Структурні одиниці лігніну хвойних порід деревини (а); листяних порід деревини (б); недеревної рослинної сировини (в)

Лігнін хвойних порід деревини переважно складається з гваяцилпропанових структурних одиниць (рис. 1.18 а), лігнін листяних порід – разом з гваяцилпропановими одиницями містяться сирингілпропанові структурні (рис. 1.18 б), а до складу однорічних рослин входять як гваяцилпропанові, так і сирингілпропанові структурні та оксипарафенілпропанові структурні одиниці (рис. 1.18 в).

Гідрофобність лігніну робить клітинну стінку непроникною для води, що дозволяє забезпечувати ефективне транспортування води та харчових розчинів до клітин. Унікальна структура лігніну надає йому багаточисельні переваги. Наприклад, функціональні фенольні групи та карбонільні групи кетонів можуть поглинати ультрафіолетове опромінення, що робить лігнін природним сонцезахисним засобом широкого спектру дії. Крім того, фенольні групи здатні поглинати вільні радикали, що надає лігніну чудових антиоксидантних властивостей. Важливо, що лігнін має більшу термічну стабільність ніж полісахариди (целюлоза і геміцелюлози), що використовується у електронних пристроях і приладах.

1.3.2 Шелак

Шелак – це натуральна біорозкладана смола, яка секретується самками лакових комах-червців сімейства *Kerriidae*, що паразитують на деяких тропічних і субтропічних деревах в Індії та країнах Південно-Східної Азії. Шелак є сумішшю полярних і неполярних складових, включаючи аліфатичні гідроксикислоти, шелакову і джаларинові аліциклічні гідроксикислоти, а також складні ефіри полігідрокси полі-карбонових кислот. Природний шелак в своєму складі додатково містить шовковий віск, воду і водорозчинний пігмент. Шелак можна отримати шляхом промивання та фільтрації шелаку-сирця, який безпосередньо виділяється самкою лакової комахи. Його хімічну структуру схематично показано на рис. 1.19.

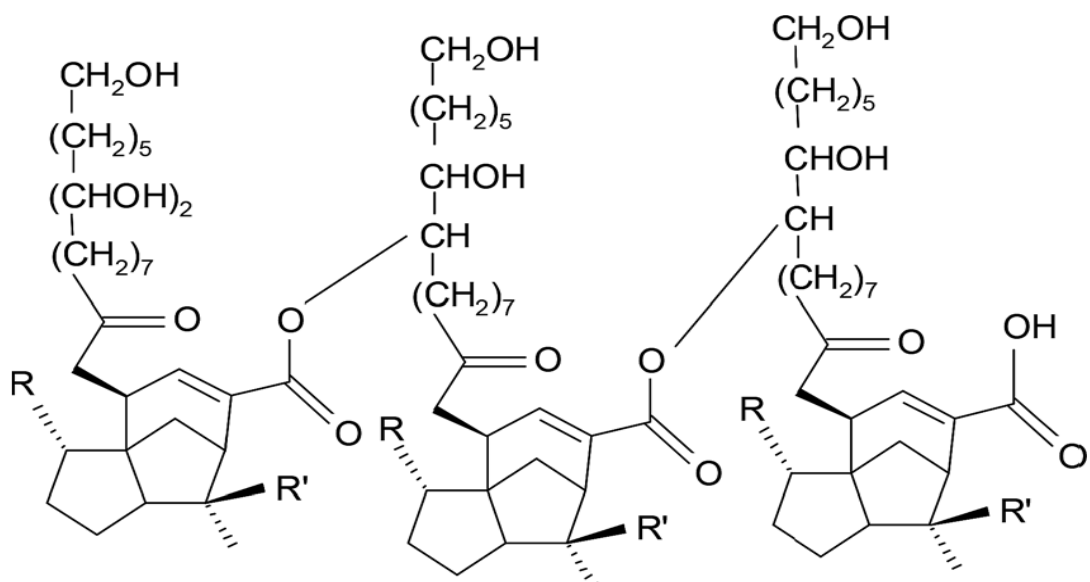


Рисунок 1.19 – Хімічна структура шелаку

Колір шелаку варіюється від світло-жовтого до темно-червоного залежно від виду сировини. Шелак використовується для виготовлення лаків та ізоляційних матеріалів. Він широко застосовується у харчовій промисловості для герметизації та надання їжі блиску через здатність шелаку формувати рівний поверхневий шар, який здатний захищати їжу від псування. У фармацевтичній промисловості шелак часто використовують як інкапсулянт для маскування смаку гірких пігулок як альтернатива синтетичним полімерам. Шелак не розчиняється у воді, але може бути розчинений у спирті або в лужному розчині.

Шляхом лиття етанольного або метанольного розчину шелаку на горизонтальну поверхню можна легко виготовити тонку рівну плівку шелаку, яка має діелектричну проникність в діапазоні від 3 до 5. Така плівка може бути відмінним діелектричним компонентом різноманітних приладів і пристроїв мікро- і наноелектроніки. Однак слід зазначити, що шелак є жорстким біополімером, тому для більш широкого застосування важливо отримати гнучкі варіанти матеріалів на основі шелаку, наприклад шляхом додавання до нього полімерів-пластифікаторів, таких як поліетиленгліколь.

Таким чином, кожний представник натуральних матеріалів біологічного походження має відмінні механічні властивості та індивідуальний хімічний склад. Крім структурних особливостей, для біоматеріалів характерними є

широка доступність, біорозкладаність, біосумісність і антимікробна активність. Унікальні структури і характеристики природних матеріалів біологічного походження роблять їх привабливими для виготовлення гнучких електронних пристроїв достатнього рівня якості, хоча їх застосування все ще має обмеження через відносно гірші електричні і електронні характеристики у порівнянні зі звичайними електронними матеріалами.

Щоб подолати вказане обмеження розробляються і створюються нові види *біокомполімерів*, в яких спостерігається синергетичний ефект поєднання функціональних властивостей біоматеріалів і наноструктурованих неорганічних електронних матеріалів. Зазвичай в цих біокомполімерах біоматеріали забезпечують екологічно чисту гнучку матрицю, яка додатково здійснює захист неорганічних компонентів-наповнювачів від руйнівного впливу довкілля. Біокомполімери є екологічно чистими і мають вищі електричні та електронні характеристики, що розширює їх застосування для виготовлення електронних пристроїв, а також забезпечення різноманітних варіантів електричного живлення приладів і пристроїв мікро- і наноелектроніки.

Крім того, біоматеріали які використовуються як підкладки або компоненти інкапсуляції для електронних пристроїв, здатні легко розчинятися у воді або біологічних рідинах завдяки здатності до біологічного розкладання. Іноді це є негативною характеристикою, оскільки може спричинити розрив електричних ланцюгів або призвести до збоїв функціональності пристроїв, включно в умовах клінічного застосування. У таких випадках для захисту гідрофільних біоматеріалів застосовують додаткові шари інкапсуляції електронних пристроїв на основі гідрофобних матеріалів біологічного походження. Додаткові захисні оболонки захищають функціональні біоматеріали від прямого контакту із навколишнім середовищем та підтримують їх механічну та електричну стабільність, що спрямовано на подовження терміну служби цих електронних пристроїв. З іншого боку, особливі шари інкапсуляції із адаптивністю до середовища можуть здійснювати регулювання дезактивації або деградації імплантованих електронних пристроїв, які повинні розчинятися в

організмі і виводитися із нього через визначений час. Для шарів інкапсуляції таких імплантованих пристроїв на додаток до біосумісності важливою є також адгезія до поверхні відповідних тканин. Таким чином, ознайомлення з технологіями використання біоматеріалів у процесах виготовлення електронних пристроїв та приладів для мікро- та наноелектроніки є актуальною і перспективною задачею для студентів, науковців і виробничників.

Контрольні запитання до розділу 1

- 1. Назвіть представників полісахаридів, які використовуються в процесах виготовлення електронних пристроїв та приладів для мікро- та наноелектроніки.*
- 2. Дайте характеристику основних властивостей целюлози, найпоширенішому відновлюваному біополімеру на Землі.*
- 3. Перерахуйте переваги і недоліки механічних, хімічних і біологічних методів одержання nanoцелюлози із рослинної сировини.*
- 4. Дайте класифікацію целюлозних наноматеріалів в залежності від розміру їх частинок та методу одержання.*
- 5. Охарактеризуйте структуру ланцюгів амілози та амілопектину крохмалю та їх властивості.*
- 6. Назвіть механічні та хімічні характеристик хітозану, які широко застосовуються в різних галузях промисловості.*
- 7. Опишіть процес отримання регенованого розчину шовкового фіброїну та його властивості.*
- 8. Поясніть чотирьохрівневу структуру колагенового волокна та охарактеризуйте його властивості.*
- 9. Назвіть особливості будови вторинної структури желатину за різних температурах і співвідношеннях кількості гідроксильних груп та амінокислот у желатинових плівках.*
- 10. Дайте характеристику лігніну, його вмісту в різних представниках рослинної сировини, будову структурних одиниць.*
- 11. Перерахуйте властивості шелаку, які використовуються в процесах одержання матеріалів.*
- 12. Назвіть переваги і недоліки біоматеріалів у порівнянні з продуктами, одержаними із вичерпних джерел енергії.*

РОЗДІЛ 2

ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ ПРИРОДНОГО БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРИСТРОЇВ

Гнучкі прилади і пристрої мікро- та наноелектроніки на основі природних матеріалів біологічного походження залежно від їх функцій можуть бути розподілені на чотири категорії:

- а) мініатюрні збирачі механічної і теплової енергії, а також енергії сонячного світла, які здатні перетворювати зазначені види енергії на електричну.
- б) накопичувачі енергії, які можуть живити портативні пристрої.
- в) сенсори, які можуть перетворювати різноманітні фізичні впливи на електричні сигнали.
- г) засоби передачі сигналів для бездротового зв'язку між різними пристроями.

2.1. Збирачі енергії на основі біоматеріалів

2.1.1 Трибоелектричні наногенератори (TENG)

Для задоволення швидкозростаючих потреб у створенні нових джерел електроенергії вчені приділяють увагу розробці технологій, які можуть збирати енергію довкілля та перетворювати її на електрику. Трибоелектричний наногенератор (TENG) розглядається як новий технологічний підхід до перетворення усюдисущої механічної енергії на електричну завдяки трибоелектричному ефекту.

Трибоелектричний ефект — це перенесення заряду, яке викликане фізичним контактом і розділенням поверхонь двох матеріалів з різною електронегативністю (різною спорідненістю до електронів). Такі матеріали називають фрикційними або трибоелектричними. Трибоелектричний ефект

можна спостерігати, якщо потерти шматком хутра тварини пластиковий стрижень. Як показано на рис. 2.1, через перенесення електронів із хутра на пластик хутро буде заряджене позитивно, тоді як пластик стане зарядженим негативно.



Рисунок 2.1 – Схематичне зображення процесу трибоелектризації

Інша назва трибоелектричного ефекту – контактна електрифікація або трибоелектризації – означає, що електричні заряди на поверхнях виникають через фізичний контакт, а механічне тертя не є необхідним, хоча воно і здатне сприяти кращому розділенню зарядів. В результаті утворення через контактну електрифікацію протилежних електростатичних зарядів на контактуючих поверхнях трибоелектричних наногенераторів, після розділення таких трибоелектричних (фрикційних) поверхонь завдяки електростатичному ефекту на відповідних електродах накопичуються компенсуючі заряди.

Функціонування TENG ґрунтується на зумовленому механічним подразником, таким як контакт/розділення трибоелектричних поверхонь або тертя поверхонь одна об одну, перетіканні зарядів через зовнішній ланцюг із навантаженням. Режим вертикального контакту/розділення є основним режимом TENG. На рис. 2.2 для більш детального опису роботи TENG показано цей режим. Коли два діелектричні матеріали із різною електронегативністю набувають фізичного контакту один з одним, на їх поверхнях утворюються протилежні заряди. Якщо потім під дією зовнішньої сили трибоелектричні поверхні розділено щілиною, створюється різниця електричних потенціалів між поверхнями і між металевими тонкоплівковими електродами, що приєднано до тильних сторін трибоелектричних матеріалів, яка змушує електрони

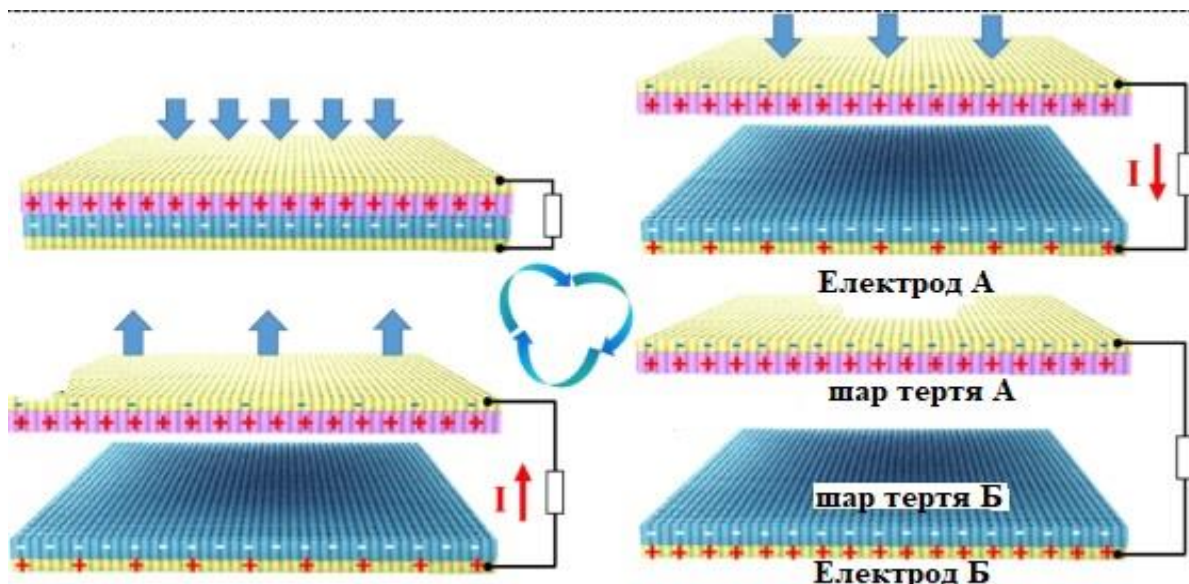


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення конструкції і принципу роботи TENG в режимі вертикального контакту/розділення

перетікати через зовнішнє коло для підтримки рівноваги електростатичного поля. Коли два трибоелектричні матеріали знову контактують, через створену різницю потенціалів трибоелектричні заряди зникають, таким чином для підтримки рівноваги електростатичного поля індуковані електрони з електродів течуть назад через зовнішнє коло.

На рис. 2.3 показано схему функціонування в режимі вертикального контакту/розділення TENG, одним із трибоелектричних шарів якого є звичайний папір. У початковому стані поверхня політетрафторетилену (PTFE) контактує з папером (рис. 2.3а), що забезпечує електричну рівновагу. Потім за допомогою механічного зусилля створюється невеликий зазор між поверхнею PTFE та папером (рис. 2.3б). Щоб компенсувати заряди на поверхнях трибоелектричних матеріалів, електрони переміщуються між мідними контактами зовнішнім колом. При цьому поверхня PTFE повністю відділена від паперу, електричні заряди скомпенсовані (рис. 2.3в). За рахунок зовнішньої механічної сили поверхню PTFE знову наближатися до паперу (рис. 2.3г). Щоб компенсувати заряди на поверхнях трибоелектричних матеріалів, електрони переміщуються між мідними контактами зовнішнім колом в зворотному напрямку.

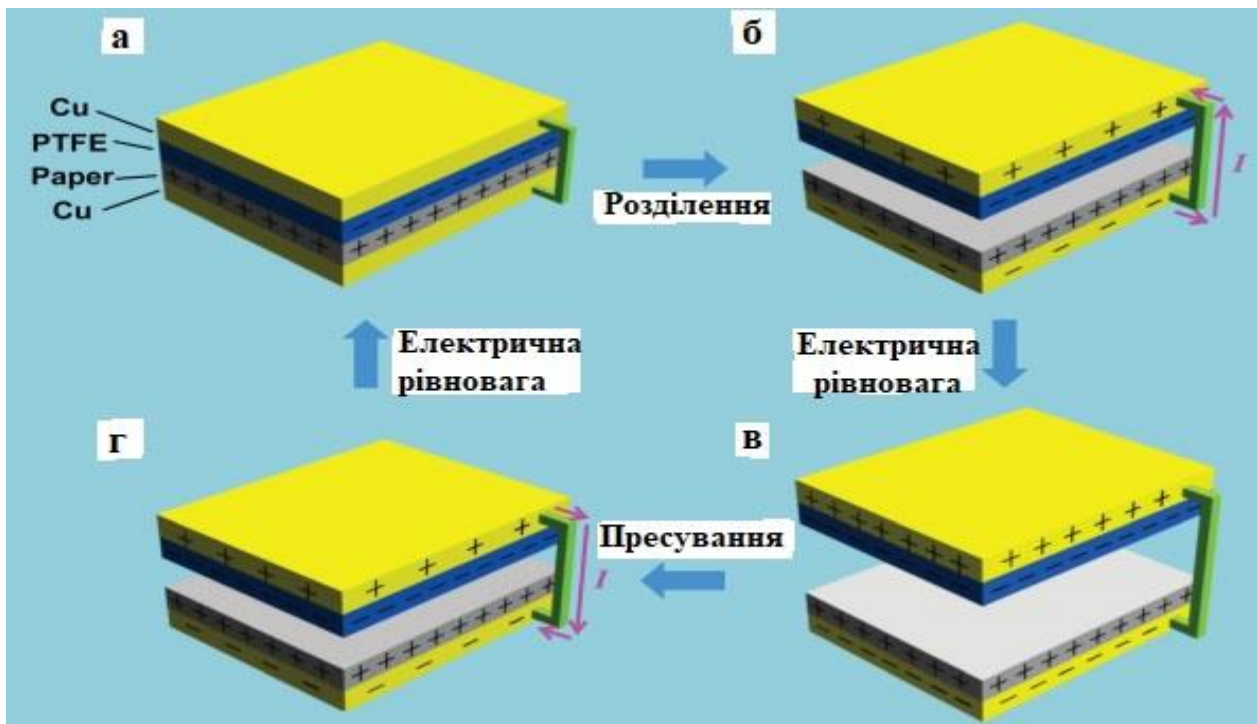


Рисунок 2.3 – Робочий цикл TENG в режим вертикального контакту/розділення: а) початковий стан; б) створення зазору між поверхнею PTFE та папером; в) поверхня PTFE повністю відділена від паперу; г) PTFE знову наближатися до паперу

Папір в основному складається з целюлозних волокон і тому в ряду трибоелектричних матеріалів є донором електронів (його поверхня заряджається позитивно). Електронегативний шар політетрафторетилену заряджається негативно завдяки сильній здатності притягувати електрони. Періодичний контакт і розділення протилежно заряджених поверхонь прощтовхують потік електронів у зовнішнє коло. Різниця електричних потенціалів, яка встановлюється між двома електродами є напругою розімкненого кола V_{oc} , вона може бути визначена за рівнянням:

$$V_{oc} = \frac{\sigma d}{\epsilon_0}, \quad (2.1)$$

де σ — щільність трибоелектричного заряду; ϵ_0 — електрична стала (діелектрична проникність вакууму); d – відстань між трибоелектричними поверхнями.

У разі підключення до зовнішнього кола навантаження, TENG під дією прикладеної до нього періодичної механічної сили генерує на навантаженні вихідну електричну потужність. Режим вертикального контакту/розділення реалізується в TENG із простою структурою, яку легко спроектувати та виготовити, і яка мало зношується. Разом з тим, існує вимога до створення спеціального об'єму, оскільки необхідним є проміжок між трибоелектричними поверхнями, що призводить до зменшення компактності TENG.

На рис. 2.4 показано TENG із паперовим трибоелектричним шаром, виготовлений за схемою, наведеною на рис. 2.3, який вставили в книгу. Цей трибоелектричний наногенератор розміром $10\text{ см} \times 15\text{ см}$ дозволяє ефективно перетворювати на електрику механічну енергію від перегортання сторінок книги. При перегортанні книжкової сторінки отримується напруга розімкненого кола V_{oc} близько 400 В і струм короткого замикання I_{sc} приблизно 0.17 мА. Як показано на рис. 2.4, за допомогою цього трибоелектричного генератора можна безпосередньо живити 80 комерційних білих світлодіодів (LED), які забезпечать підсвічування для читання друкованого тексту в темряві.

Для створення ефективних TENG важливий вибір трибоелектричних матеріалів з найбільшою різницею в електронегативності. Крім того, часто поверхню трибоелектричних матеріалів оброблюють, створюючи мікроструктури для підвищення трибоелектричної ефективності за рахунок збільшення ефективної площі накопичення заряду. Деякі типові трибоелектричні матеріали-кандидати включають поліетилентерефталат (PET), політетрафторетилен PTFE, фторований етилен-пропілен (FEP), полідиметилсилоксан (PDMS), різноманітні нітрили і силікони. В конструкціях TENG використовують метали (Cu, Al, Ni, Ag, Au тощо), а також графен, скло, тканини, шкіру, синтетичні полімери тощо. Нещодавні дослідження в галузі «зелених» трибоелектричних наногенераторів виготовлених із біоматеріалів спрямовані на розробку біосумісних джерел енергії без використання будь-яких шкідливих речовин, які можуть звести до мінімуму потенційні ризики для здоров'я, пов'язані з небезпечними відходами.

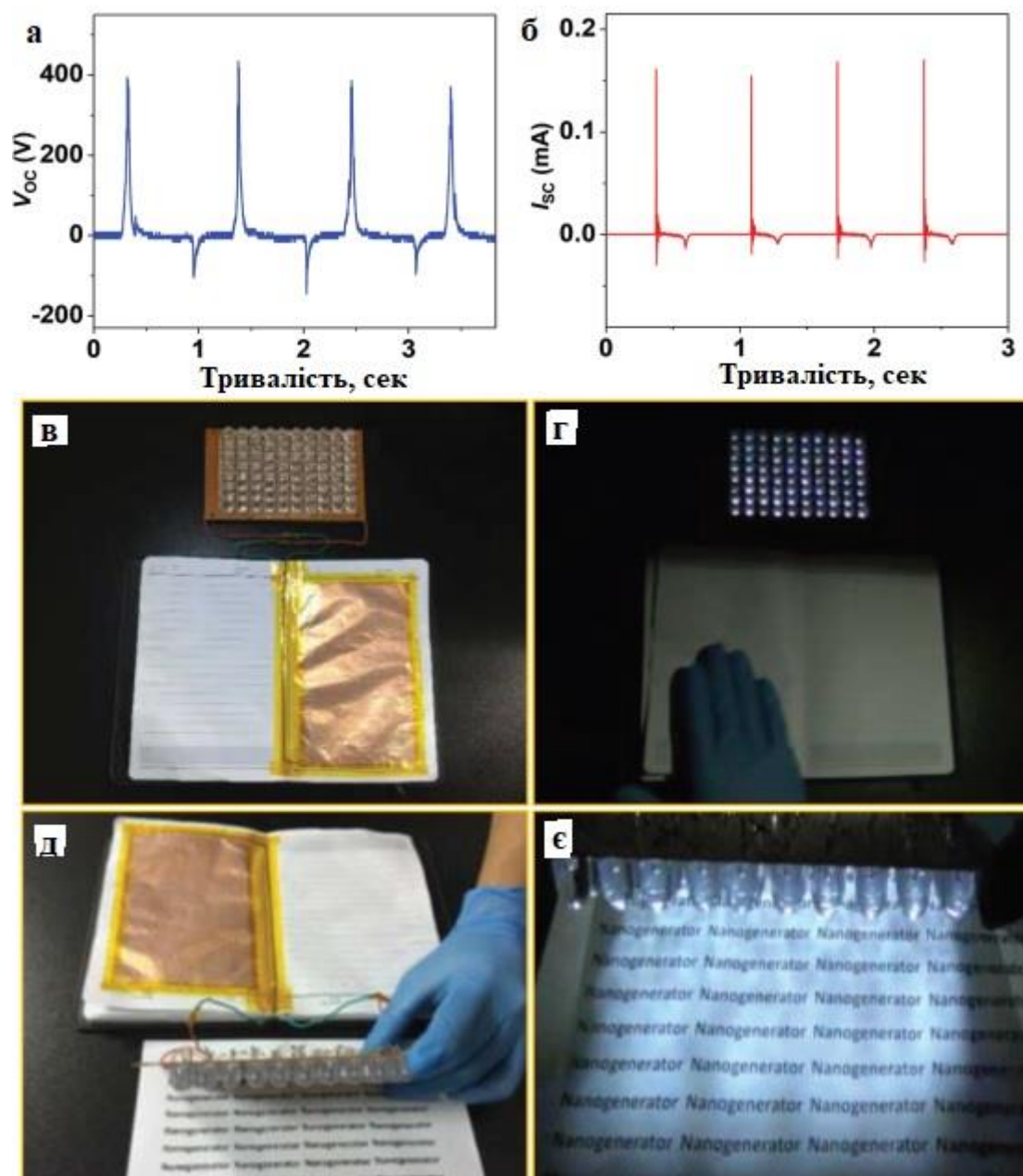


Рисунок 2.4 – Напруга розімкненого кола (а) і струм короткого замикання I_{sc} TENG (б); TENG підключено послідовно до 80 комерційних білих світлодіодів (в); теж під час гортання книжкових сторінок (г); використання світлодіодів, що живляться від TENG, для забезпечення освітлення при читанні друкованого тексту у темряві (д, є)

На рис. 2.5 наведено ряд біоматеріалів і синтетичних біорозкладних матеріалів зі зростанням зліва направо їхньої здатності отримувати електрони під час контакту, у порівнянні із класичним матеріалом трибоелектрики полідиметилсилоксаном.

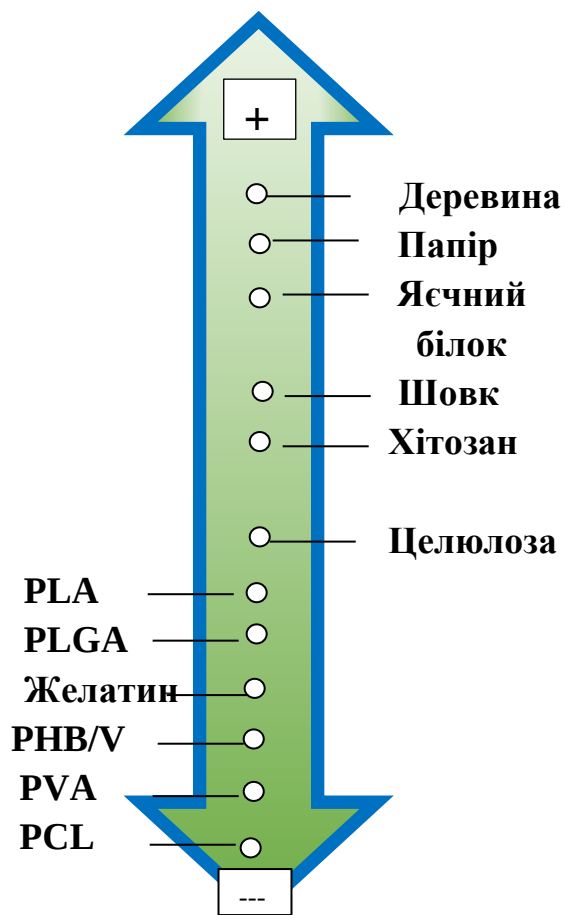


Рисунок 2.5 – Трибоелектричний ряд біоматеріалів і синтетичних біорозкладних матеріалів на основі їхньої здатності віддавати або отримувати електрони відносно матеріалу: полідиметилсилоксан PDMS; PLA – полімолочна кислота; PLGA – полімолочна-гліколева кислота; PHB/V – полі 3-гідроксибутират-3-гідроксивалерат; PVA – полівініловий спирт; PCL – полікапролактан

Наприклад, на рис. 2.6 показано трибоелектричний наногенератор, в якому використано плівку із мікро- і нанофібрильної целюлози у якості електропозитивного трибоелектричного шару і плівку фторованого етилену-пропілену (FEP) як електронегативного трибоелектричного шару. Даний TENG має два шари пористих діелектриків як трибоелектричних матеріалів і пористі срібні тонкоплівкові контакти на тильній стороні кожного трибоелектричного шару. Верхній трибоелектричний шар виготовлено із мікроцелюлозних волокон (CMF) і волокон нанофібрильної целюлози (CNF), тобто він має ієрархічну двовимірну структуру CMFs/CNFs. Нижній трибоелектричний шар виготовлено із плівки FEP, яка також має мікроотвори для проходження потоку повітря. Весь пристрій є механічно міцним і гнучким. Вставлений в медичну захисну маску TENG перетворює на електрику механічну енергію контакту/розділення трибоелектричних шарів від дихання людини. При спокійному диханні TENG здатний видавати напругу $V_{oc} \approx 2.22$ В, а під час фізичних вправ $V_{oc} \approx 3.37$ В. Такий TENG на основі мікрофібрильної і нанофібрильної целюлози здатний

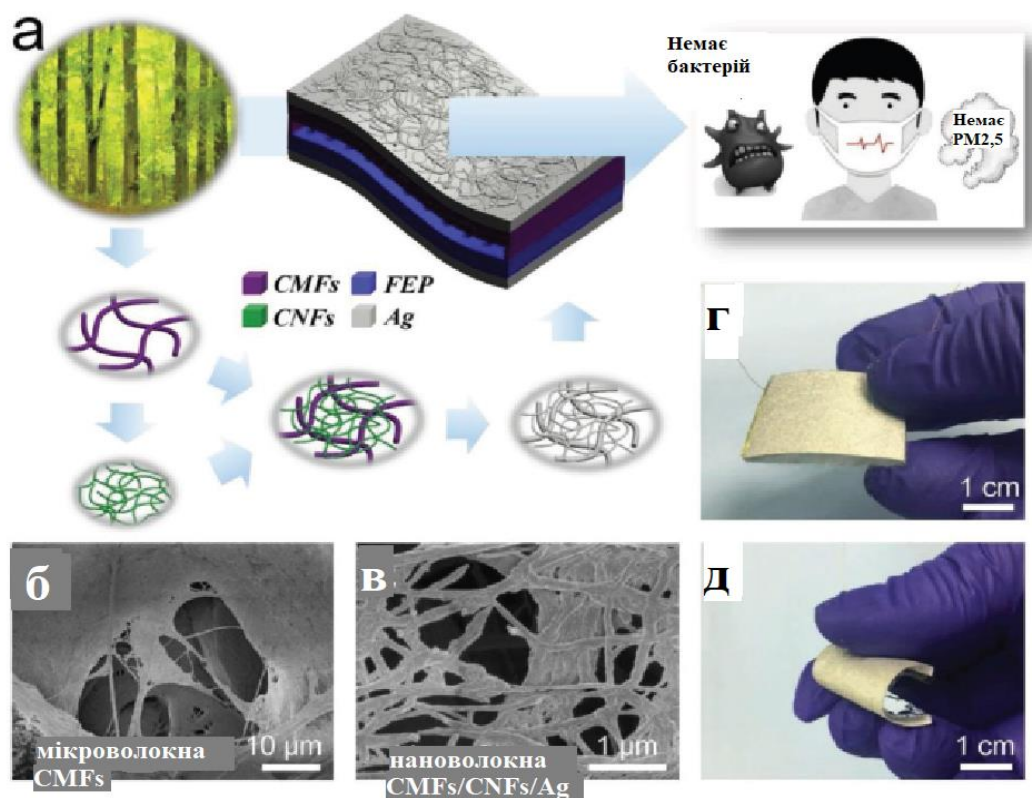


Рисунок 2.6 – Трибоелектричний генератор, який вставлено у захисну маску для видалення мікробів і забруднень із повітря:

- а) – зображення TENG та блок-схема виготовлення шару CMFs/CNFs і срібного контакту на його тильній поверхні зі створенням структури CMFs/CNFs/Ag; б) – СЕМ зображення CMFs; в) – СЕМ зображення CMF/CNF/Ag; фото TENG в нормальному стані (г) і в зігнутому стані (д)

одночасно видаляти частинки PM2.5, що знаходяться у повітрі, включаючи мікробів, пил, сажу, бруд, дим та краплі рідини, і мають діаметр 2,5 мкм або менше.

Однак плівка фторованого етилен-пропілену (FEP) не підлягає біологічному розкладанню, що може призводити до забруднення навколишнього середовища. Щоб вирішити цю проблему, було розроблено показаний на рис. 2.7 повністю біорозкладний TENG на основі плівки нанофібрильної целюлози (Т-паперу), як прозорої підкладки, і плівки полімолочної кислоти (PLA), як прозорого електронегативного трибоелектричного шару, PLA і електродів із

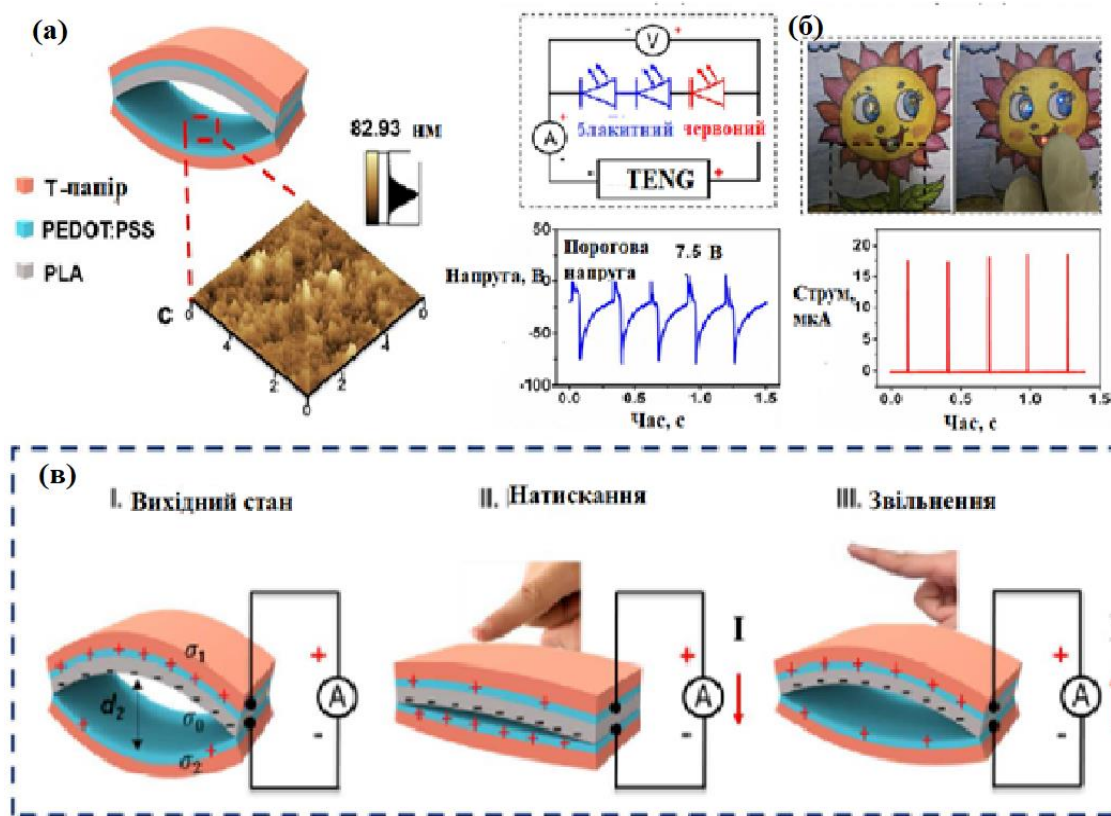


Рисунок 2.7 – (а) – Біорозкладний прозорий TENG із ааточною структурою на основі підкладок із нановібрильної целюлози (Т-паперу) і шару із полімолочної кислоти

електропровідних плівок PEDOT:PSS, який функціонує в режимі вертикального контакту/розділення і відноситься до класу трибоелектричних наногенераторів з одним електродом. В якості електродів використано шари електропровідного полімеру полі(3,4-етилendioкситіофен) полістиролсульфонату (PEDOT:PSS), якими просочено Т-папір. Шар PLA в TENG із ааточною структурою був попередньо зарядженим за допомогою процесу коронного заряду. Цей поверхневий потенціал міг зберігатися на рівні 0,97 кВ протягом 32 днів. Через наявність на поверхні PLA надлишкового заряду σ_0 , який генерує відповідні індуковані заряди зверху (σ_1) і знизу (σ_2), причому $\sigma_0 = -(\sigma_1 + \sigma_2)$. При цьому за будь-якого рівноважного стану наногенератора наведений заряд на нижньому електроді σ_2 дорівнював:

$$\sigma_2 = -\sigma_0 d_1 / (d_2 \varepsilon_{rp} + d_1), \quad (2.2)$$

де d_1 і ϵ_{rp} – товщина і відносна діелектрична проникність PLA, відповідно, які є константами; d_2 - товщина повітряного проміжку між PLA і нижнім електродом PEDOT:PSS.

При натисканні на TENG d_2 зменшується. Відповідно до рівняння (2.2), на нижньому електроді буде індукуватися більший заряд σ_2 , тому від верхнього до нижнього електрода потече електричний струм, якому відповідає позитивний пік струму на рис. 2.7. В процесі вивільнення TENG зміна відстані d_2 буде протилежною процесу натискання, тому спостерігатиметься негативний пік струму на рис. 2.7. Загалом, зміна d_2 порушує рівновагу електричного потенціалу між двома електродами, що змушує електрони перетікати зовнішнім колом. У результаті TENG генерує змінний електричний струм.

Зображений на рис. 2.7 біорозкладний прозорий TENG може застосовуватися в розумній упаковці, наприклад для живлення одного червоного світлодіода у роті та два синіх світлодіодів в очах паперової іграшки, які засвічуватимуться у разі натискання на TENG. Необхідна для світіння світлодіодів напруга становить приблизно 7,5 В, а піковий струм через світлодіоди сягає 18 мкА. Напруга розімкненого кола TENG дорівнює приблизно 75 В.

Целюлозні матеріали завдяки їх хімічній структурі зазвичай використовуються як електропозитивні шари трибоелектричних наногенераторів. Для виготовлення електронегативного трибоелектричного матеріалу на основі целюлози було використано хімічну модифікацію нанофібрильної целюлози шляхом приєднання до її молекул нітрогруп та метильних груп. У створеному TENG шар нанофібрильної нітроцелюлози (нітро-CNF) мав негативний заряд поверхні із щільністю $\sigma = 85.8$ мкКл м⁻², тоді як шар нанофібрильної метилцелюлози (метил-CNF) мав позитивну поверхню зі щільністю трибоелектричного заряду 62.5 мкКл м⁻². Ці заряди сягали 71% і 52% від значень σ для FER, відповідно. TENG виготовлений з нітро-CNF в парі з метил-CNF демонструє середню вихідну напругу 8 В і вихідний струм 9 мкА, що наближаються до рівня, отриманого в TENG із негативним трибоелектричним шаром FER. Таким чином, продемонстровано успішну стратегію використання

екологічно чистих і доступних целюлозних матеріалів для заміни в конструкціях TENG синтетичних полімерів на природні.

Для подальшого спрощення процесу виготовлення та покращення вихідної потужності створено паперовий TENG, наведений на рис. 2.8.

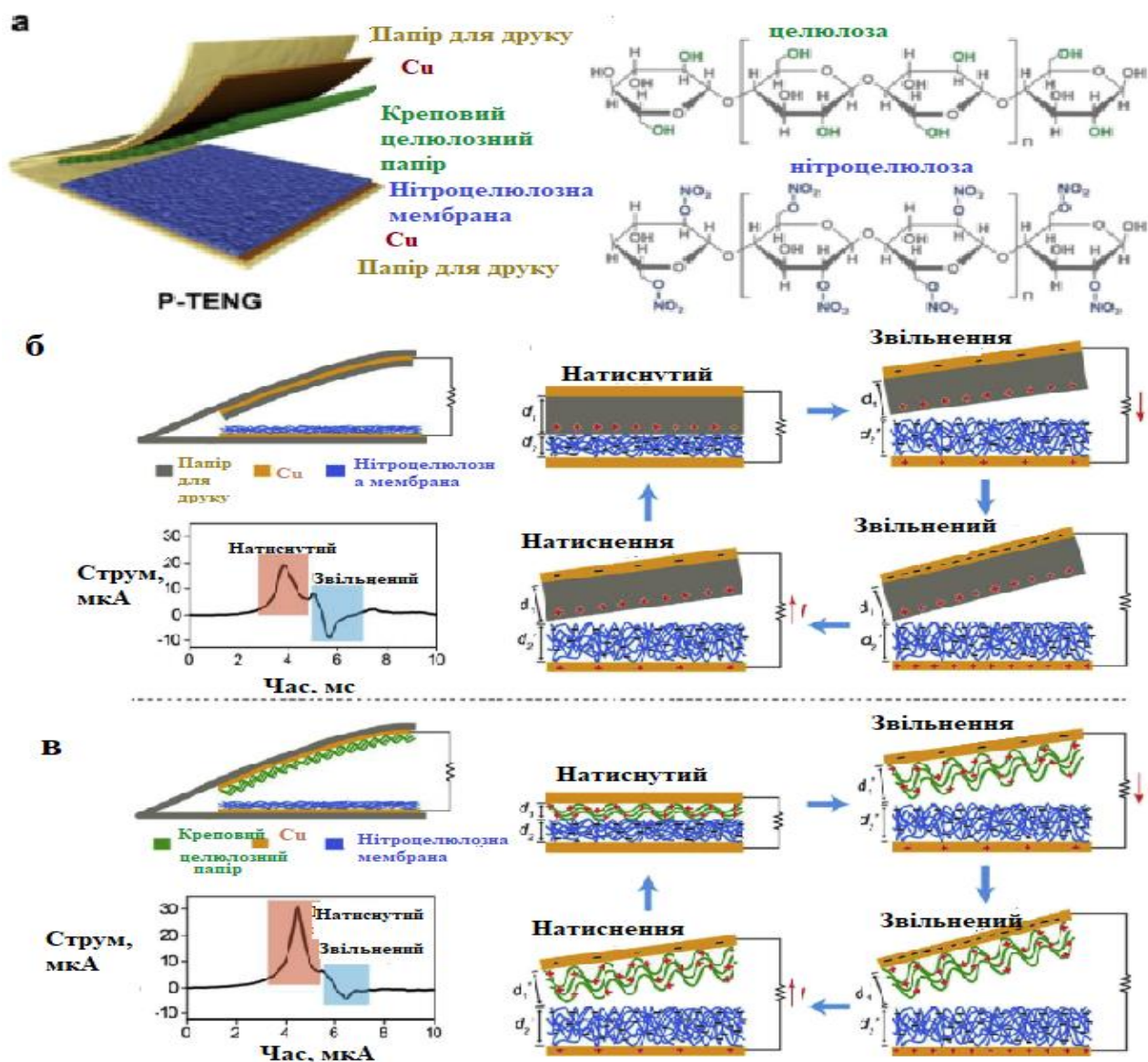


Рисунок 2.8 – Трибоелектричний наногенератор на основі крепованого целюлозного паперу і нітроцелюлозної мембрани: а) – схематичне зображення TENG і хімічні структури целюлози і нітроцелюлози; (б) – принцип роботи TENG і вихідний струм короткого замикання за один цикл натискання та відпускання; (в) – принцип роботи TENG із гофрованим електропозитивним трибоелектричним крепованим целюлозним шаром і вихідний струм короткого замикання за один цикл натискання та відпускання

В ньому використано креповий целюлозний папір як електропозитивний трибоелектричний матеріал і нітроцелюлозну мембрану як електронегативний трибоелектричний шар. Комерційний папір для друку використано для виготовлення зовнішніх обкладинок TENG, який мав форму книжки. Електроди паперового трибоелектричного наногенератора виготовлено із мідної фольги. Протилежні трибополярності, а також морфологія гофрованої поверхні крепового целюлозного паперу і нітроцелюлози із пористою мікроструктурою зумовили простий і економічно ефективний TENG з відмінними трибоелектричними характеристиками. Напруга розімкненого кола $V_{oc} = 196.8$ В і струм короткого замикання $I_{sc} = 31.5$ мкА забезпечували високу щільність вихідної електричної потужності 16.1 Вт/м² і надійну довговічність понад 10 000 циклів. Вихідна потужність трибоелектричного наногенератора P_{TENG} залежала від вихідної напруги U та опору зовнішнього навантаження R і визначалася за рівнянням:

$$P = U^2/R, \quad (2.3)$$

Максимальної пікової потужності TENG було досягнуто при опорі навантаження $R = 10^6$ Ом. Для демонстрації здатності наведеного на рис. 2.8 паперового трибоелектричного наногенератора здійснювати взаємодію і зв'язок між людиною та машиною, сім таких TENG зібрали в масив і створили паперове піаніно з автономним живленням, яке підключили до комп'ютера (рис. 2.9). Трибоелектричні наногенератори у клавіатурі паперового піаніно використовували для зарядки конденсаторів ємністю 0.22 мкФ через мостові випрямлячі. Зміни напруги цих конденсаторів були виміряні та записані мікроконтролером Arduino Mega 2560, який був підключений до комп'ютера за допомогою програми MATLAB (MathWorks, США).

На рис. 2.10 показаний розчинний трибоелектричний наногенератор на основі електронегативного трибоелектричного шару альгінату натрію та електропозитивного трибоелектричного шару полівінілового спирту (PVA).

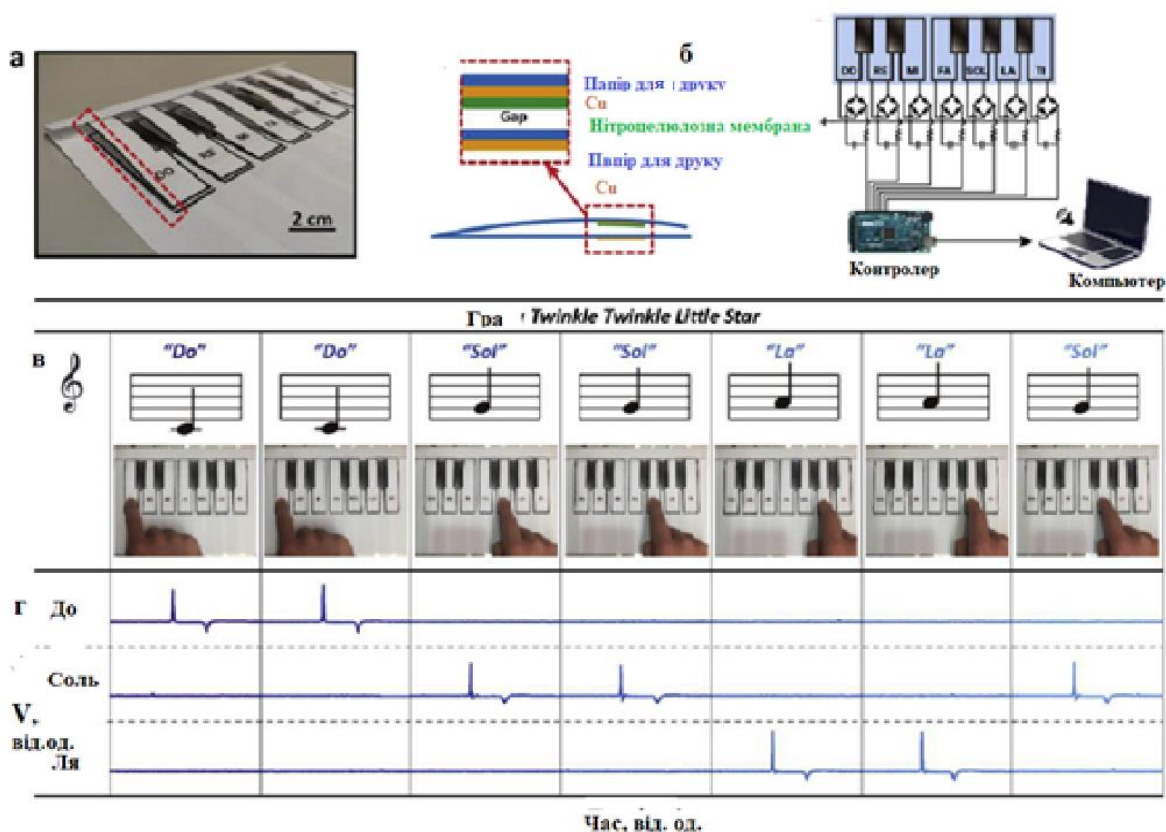
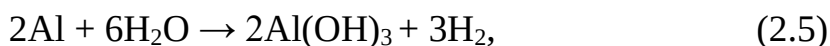
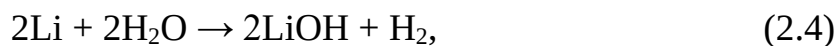


Рисунок 2.9 – Паперове піаніно на основі TENG: (а) – фото піаніно з автономним живленням, що складається з масиву із сімох TENG; (б) – зображення структури кожної клавіші TENG, що відповідає певній ноті октави; (в) – схема паперового піаніно, яке підключено до комп'ютера через мікроконтролер; (г) – демонстрація пісні на паперовому піаніно

В якості електродів цього TENG використано тонкі плівки літію і алюмінію. TENG може бути повністю розкладеним протягом 10 хвилин після занурення у воду через розчинення SA і PVA та завдяки хімічній взаємодії з водою Li і Al згідно наведеним на хімічним реакціям:



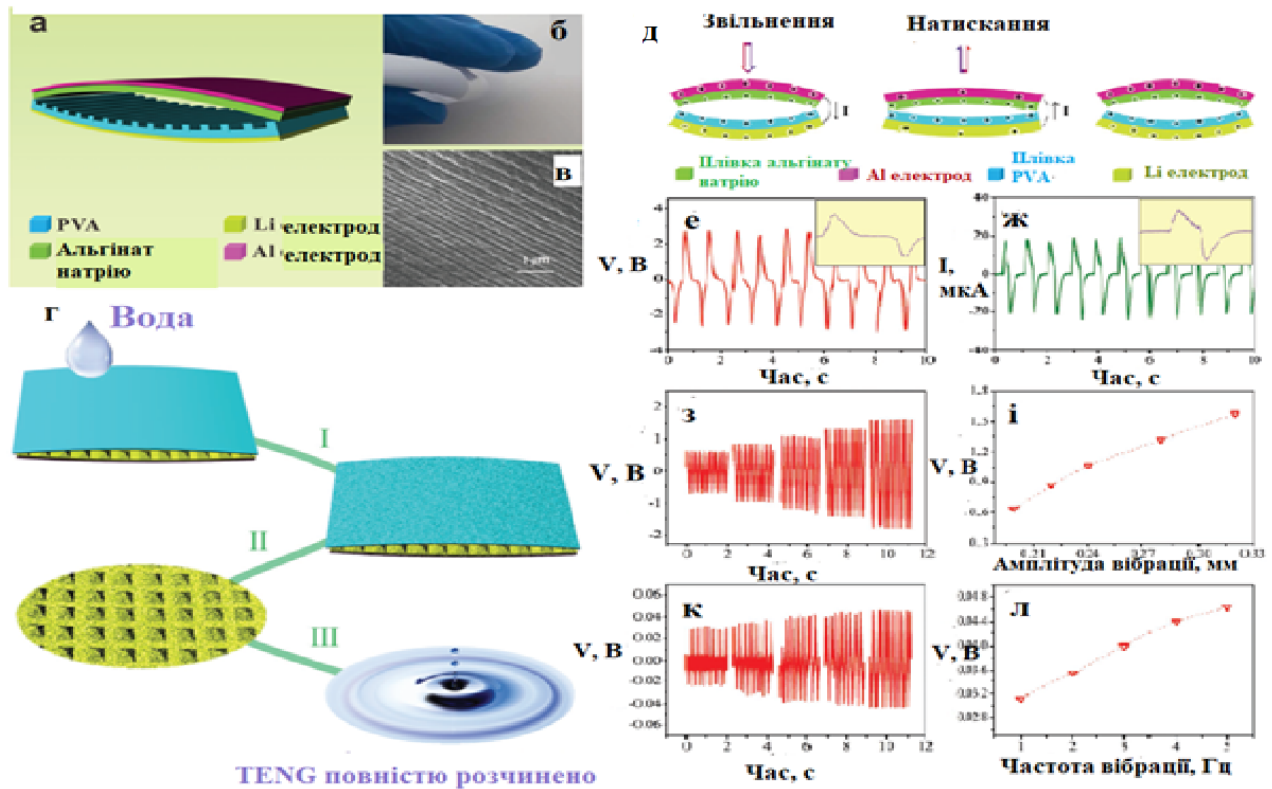


Рисунок 2.10 – Розчинний TENG на основі альгінату натрію та полівінілового спирту: (а) – схема TENG; (б) і (в) – фото і SEM плівки альгінату натрію; (г) – процес розчинення TENG у воді; д) – механізм роботи TENG; (е) і (ж) – імпульси вихідної напруги і вихідного струму залежно від періодичності механічних впливів; (з) – вихідна напруга як функція амплітуди вібрації; (и) – залежність вихідної напруги від амплітуди вібрації; (к) – вихідна напруга як функція частоти вібрації; (л) – залежність вихідної напруги від частоти вібрації

Рис. 2.11 демонструє дуже просту конструкцію TENG на основі крохмального паперу товщиною приблизно 1 мм, до якого приєднано заземлений металевий дріт. Завдяки розбризкуванню води на приєднану до металевого електрода поверхню крохмального паперу, через різницю електронегативностей крохмалю і металу поверхня крохмального паперу набуває негативного заряду, а поверхня металу – позитивного заряду.

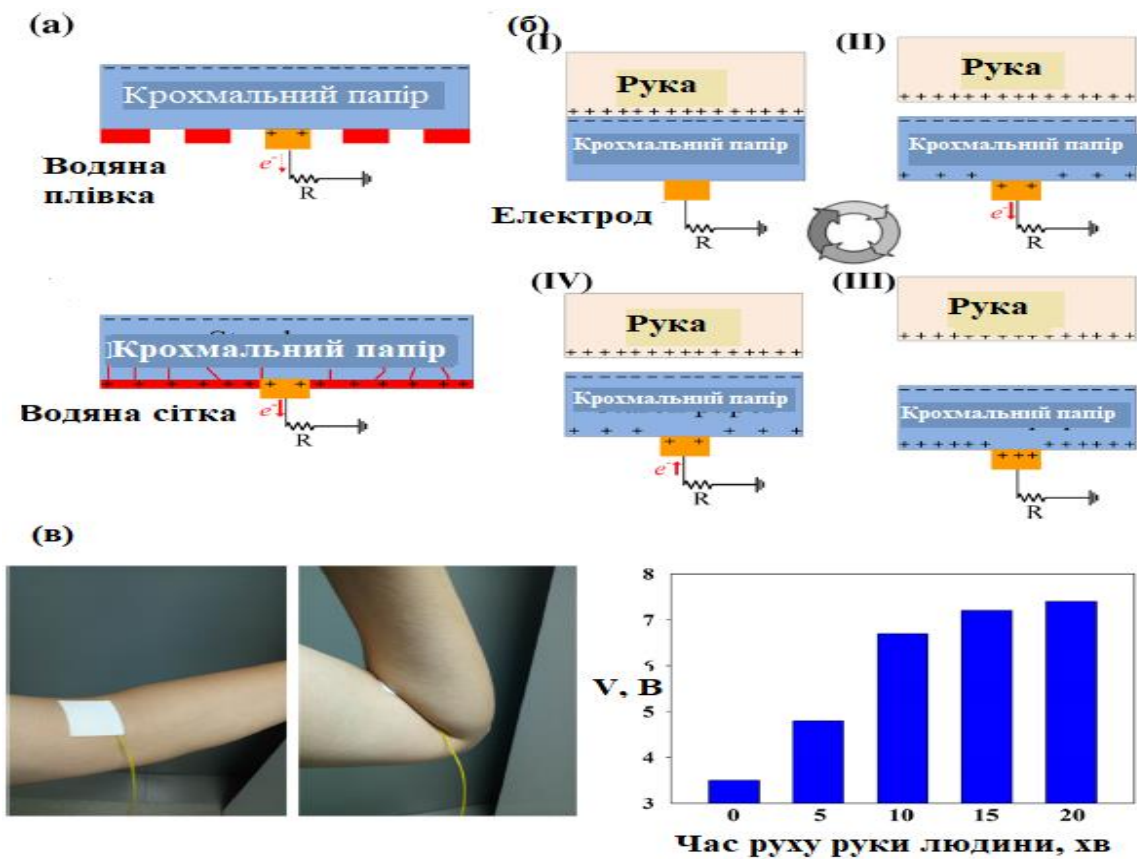


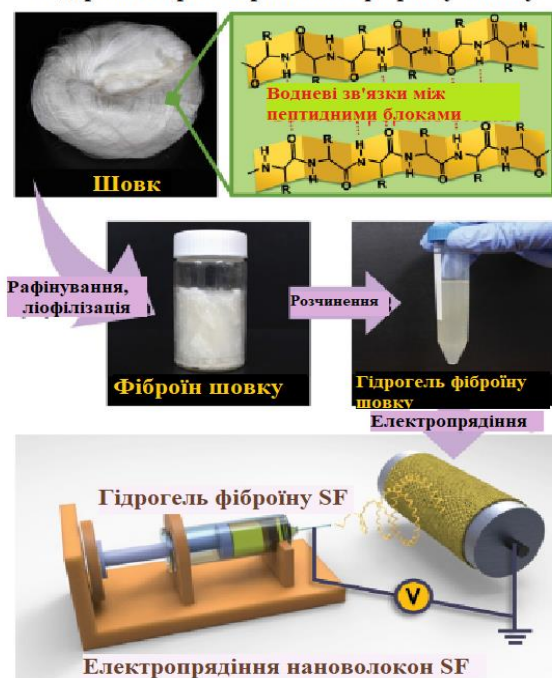
Рисунок 2.11 – TENG з приєднаним заземленим металевим дротом: (а) – після попадання води утворюється мережа заповнених водою каналів, що зменшує внутрішній електричний опір TENG; (б) – механізм роботи TENG; (в) – функціонування TENG (за умови опору зовнішнього навантаження 100 МОм) залежно від часу руху руки у лікті

У разі фізичного контакту між рукою людини і крохмальним папером поверхня останнього заряджається негативно, тоді як шкіра руки заряджається позитивно. Якщо відвести руку від крохмального паперу, заряд на його поверхні стає незбалансованим, зайві електрони перетікають через навантаження заземленого дроту на землю. При повторному натисканні рукою на поверхню крохмального паперу спостерігається перетікання електронів у протилежному напрямку. Такий TENG не є надто ефективним, його напруга розімкненого кола не перевищує 7.5 В. Однак він є розчинним, біорозкладним і здатним зменшувати свій внутрішній електричний опір при наявності вологи. Тому цей

TENG може використовуватися для спостереження за рухом людини, для визначення потовиділення, а також для живлення малопотужних приладів носимої електроніки.

Натуральні білкові біоматеріали також можуть застосовуватися для створення трибоелектричних наногенераторів. Як показано на рис. 2.12, виготовлена методом електропрядіння плівка шовкового фіброїну SF має структуру нетканого текстилю із фіброїнових нановолокон, яка сприяє збільшенню ефективності шовкового фіброїну у якості електропозитивного трибоелектричного матеріалу TENG.

а. Одержання регенованого фіброїну шовку



б. Процес генерації електричної енергії

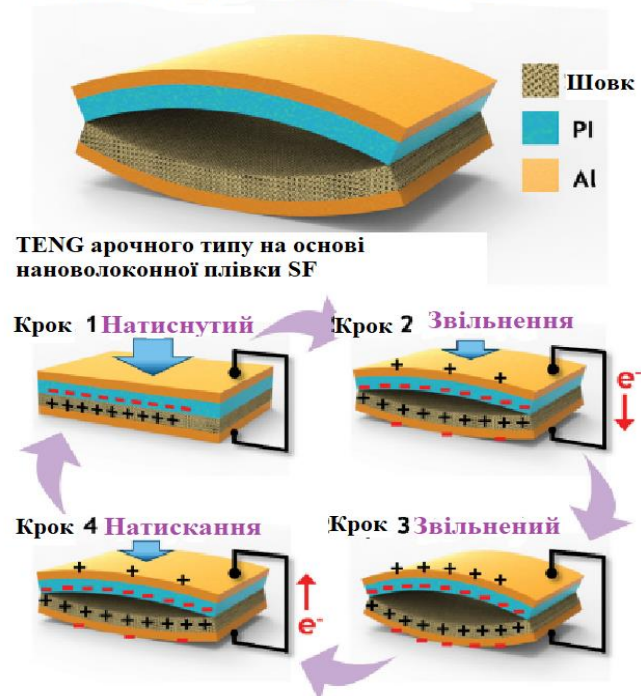


Рисунок 2.12 – (а) – етапи одержання фіброїну і виготовлення нановолокон методом електропрядіння для плівки SF; (б) - схема процесу генерації електроенергії в TENG арочного типу

Арочна конструкція TENG складається з такої нановолоконної плівки SF, із шару полііміду (PI) у якості електронегативного трибоелектричного матеріалу і з двох електродів із алюмінієвої фольги. TENG має високу питому вихідну потужність близько 4.3 мВт/м^2 , якщо опір навантаження зовнішнього кола

становить 5 МОм. Шляхом інтегрування у часі сигналу струму TENG, який наведено на рис. 2.12, отримано щільність поверхневого заряду трибоелектричного матеріалу шовкового фіброїну 1.86 мкКл м^{-2} . Після випрямлення змінного сигналу TENG за допомогою мостової схеми цей заряд міг використовуватися для зарядки акумулятора та здатний протягом 5 хвилин зарядити конденсатор до 2 В. Стабільність і довговічність TENG, яку зумовлено надміцними механічними властивостями шовкових нановолокон і стійкістю до розриву нетканого шовкового текстилю, підтверджено випробуваннями протягом 25000 циклів експлуатації TENG.

На рис. 2.13 показано повністю біорозкладний трибоелектричний наногенератор із використанням желатинової плівки у якості електронегативного трибоелектричного шару та створеної методом електропрядіння плівки полімолочної кислоти PLA як електропозитивного трибоелектричного шару і двох електродів із магнієвої фольги.

Желатинову плівку було виготовлено за технологією золь-гель із застосуванням шаблону наждачного паперу для створення грубої поверхні. При розмірі TENG $4 \text{ см} \times 4 \text{ см}$ були досягнуті вихідна напруга 500 В, щільність струму короткого замикання 10.6 мА/м^2 і максимальна щільність потужності понад 5 Вт/м^2 . TENG продемонстрував відмінну механічну стабільність і надійність при експлуатації протягом 15000 циклів. Експерименти з біодеградації показали, що всі матеріали TENG можуть бути повністю розкладені у воді приблизно за 40 днів. Такий TENG є «зеленим» джерелом мікроенергії для моніторингу навколишнього середовища шляхом збору енергії вітру, а також для живлення біомедичних імплантатів за рахунок серцевих рухів тощо, але при цьому він може розчинятися без негативного впливу на довкілля або організм людини. Розробка імплантованих медичних пристроїв (IMD), таких як сенсори і стимулятори роботи шлунку, серця, мозку, нервів або кісток, зумовлені постійно зростаючою кількістю неврологічних та серцево-судинних захворювань. Крім того, для доставки ліків, при створенні біорозсмоктуваних швів і судинних каркасів також повинні застосовуватися біологічні імпланти.

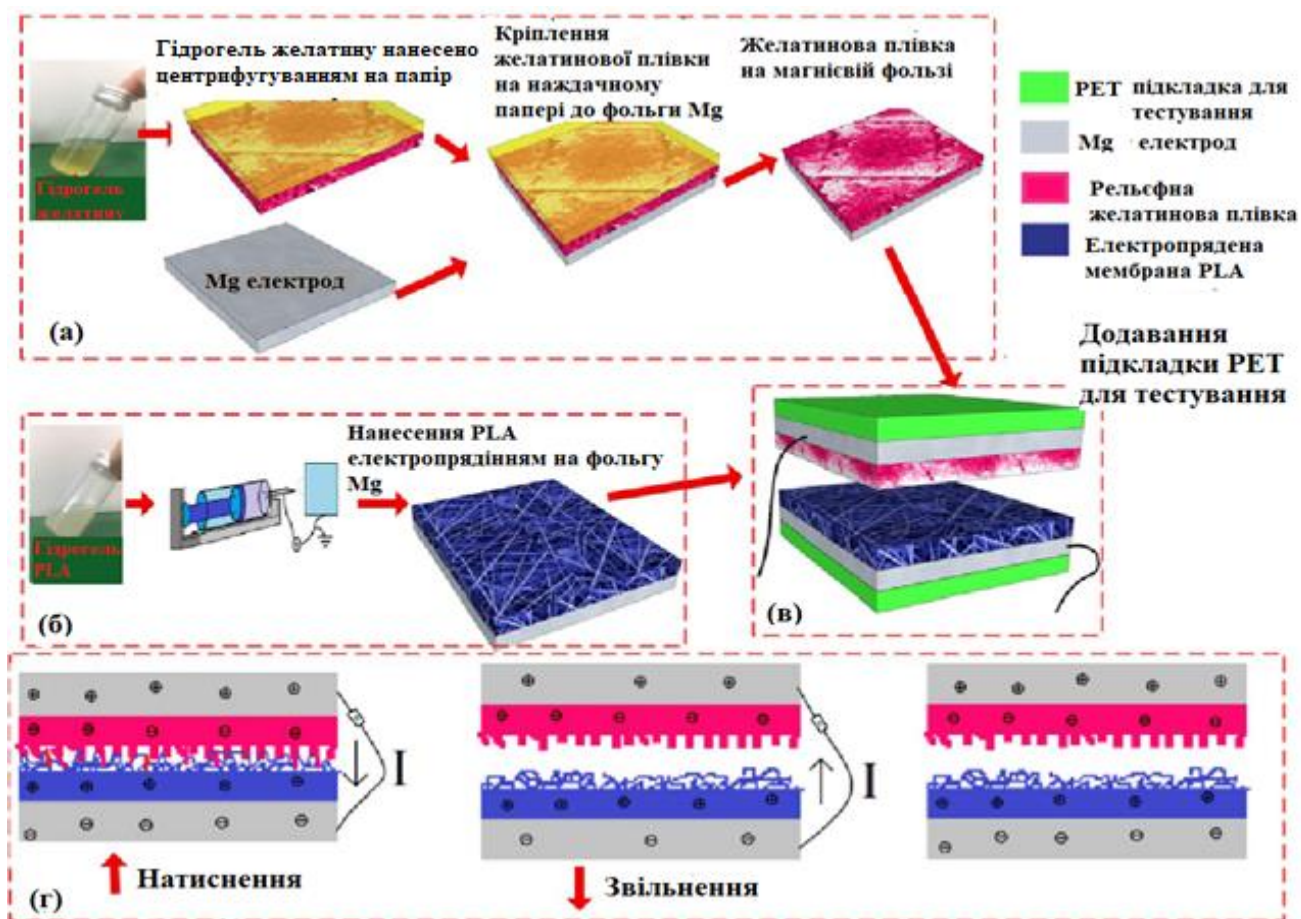


Рисунок 2.13 – Процес виготовлення желатинових плівок (а) і плівок із PLA (б) для TENG; конструкція (в) і робочий цикл TENG (г)

Для живлення цих імплантів доцільно використовувати трибоелектричні наногенератори на основі дешевих і біосумісних натуральних біорозсмоктуваних полімерів (NBP), які включають целюлозу, хітин, фіброїн шовку SF, рисовий папір (RP), яєчний білок (EW).

На рис. 2.14 показано повністю біорозкладаний TENG, заснований на п'яти різних природних біоматеріалах, які здатні розсмоктуватися *in vivo*.

Комбінуючи ці природні біорозсмоктувані полімери із синтетичним полімером поліімідом фірми Kapton створено «трибоелектричний ряд» залежно від їх електронегативності (рис. 2.15). Такий ряд дозволяє визначити найефективніші комбінації природних біорозсмоктуваних полімерних матеріалів, що підтверджується результатами експериментальних досліджень.

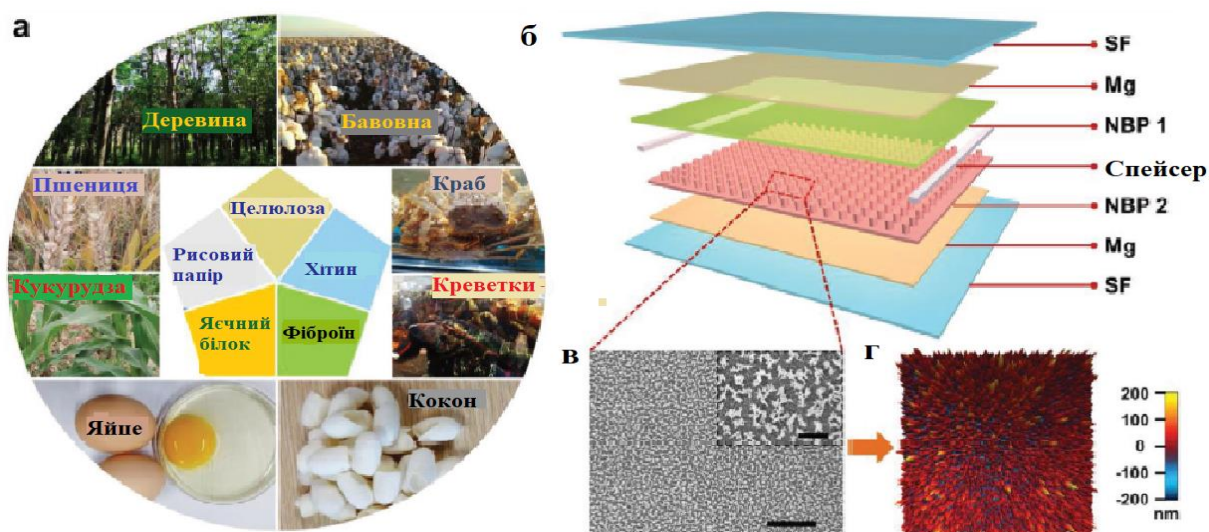


Рисунок 2.14 — Джерела біополімерів (а); структура TENG (б); (в, г) – СЕМ та AFM зображення наноструктур на поверхні плівки шару полімеру

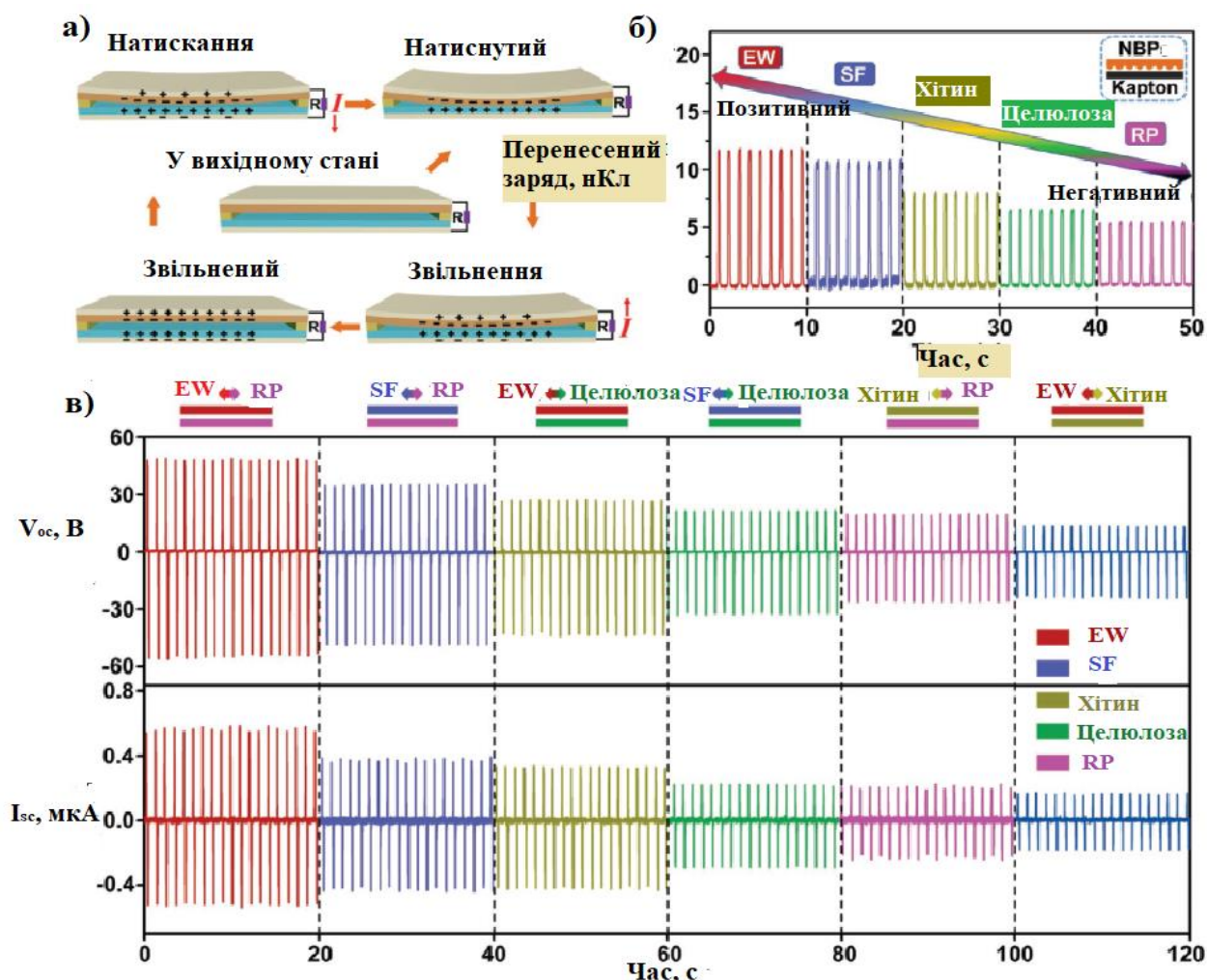


Рисунок 2.15 – Принцип роботи TENG в режимі вертикального контакту/розділення (а); ранжування здатності притягувати або віддавати електрони для 5 плівок NBP (б); характеристики TENG (в)

Для надання трибоелектричним матеріалам підвищеної механічної стійкості і довговічності застосовують композити біоматеріалів із неорганічними наповнювачами. Прикладом може бути показане на рис. 2.16 створення трибоелектричного нанокompозиту ZnO@paper із целюлозного паперу і наноструктур, а саме нанолусочок оксиду цинку (ZnO), який до того ж має видатні антибактеріальні властивості. Целюлозні волокна як сировину для ZnO@paper обробляли водним

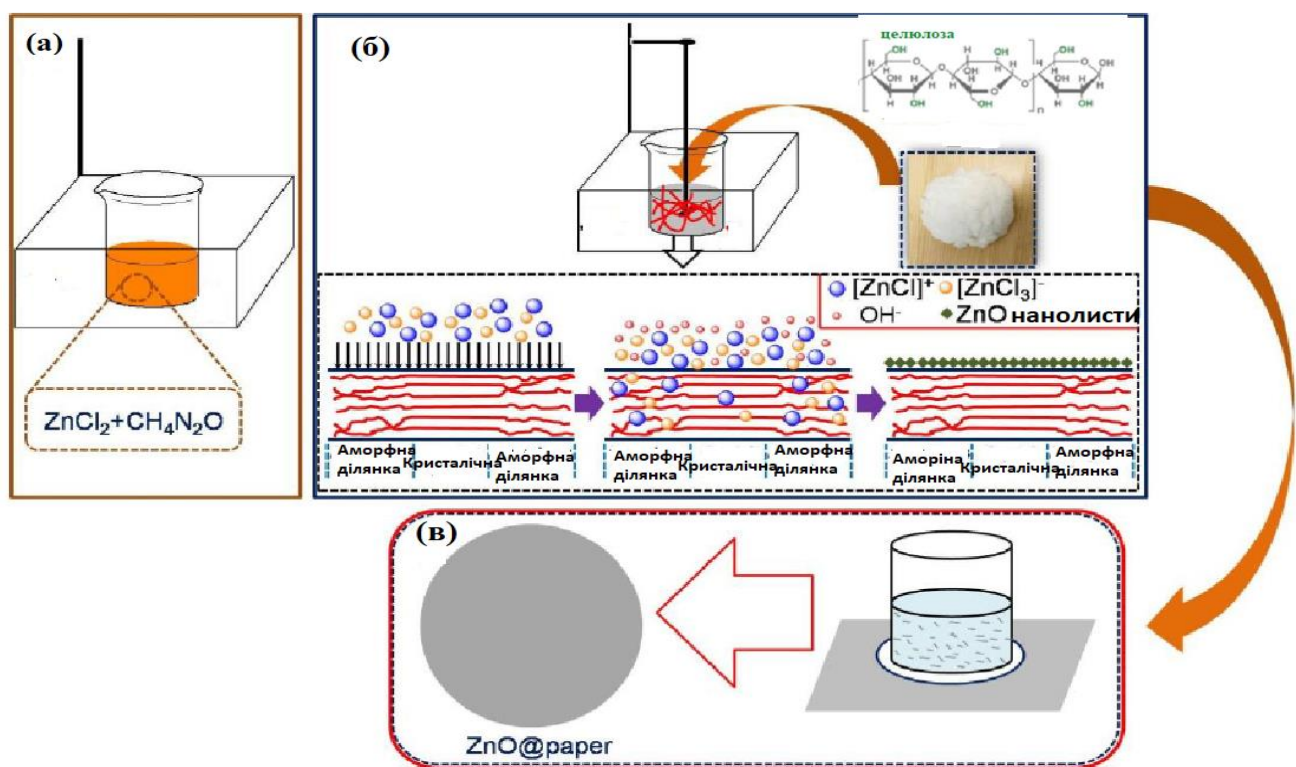


Рисунок 2.16 – Процес створення нанокompозиту ZnO@paper: (а) – виготовлення евтектичного розчину хлориду цинку і карбаміду; (б) – модифікація волокон целюлози оксидом цинку; (в) – заключна стадія створення нанокompозиту ZnO@paper

розчином евтектичної суміші хлориду цинку (ZnCl_2) і карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Внаслідок цього відбувалося руйнування кристалічних ділянок целюлози, катіони на основі $[\text{ZnCl}]^+$ адсорбувалися на поверхні негативно заряджених целюлозних волокон та із них утворювалися нанолусочки ZnO, які були добре

зчепленими з целюлозою завдяки утворенню водневих зв'язків з її гідроксильними групами.

На рис. 2.17 показано гнучкий трибоелектричний наногенератор, що виготовлено шляхом поєднання ZnO@paper , як електропозитивного трибоелектричного шару, з плівкою політетрафторетилену (PTFE), як електронегативного шару, та нанесення на його тильні поверхні тонкоплівкових золотих контактів. За умови частоти контакту/розділення 1 Гц вихідна напруга TENG дорівнювала 77 В, а струм сягав 0,17 μA .

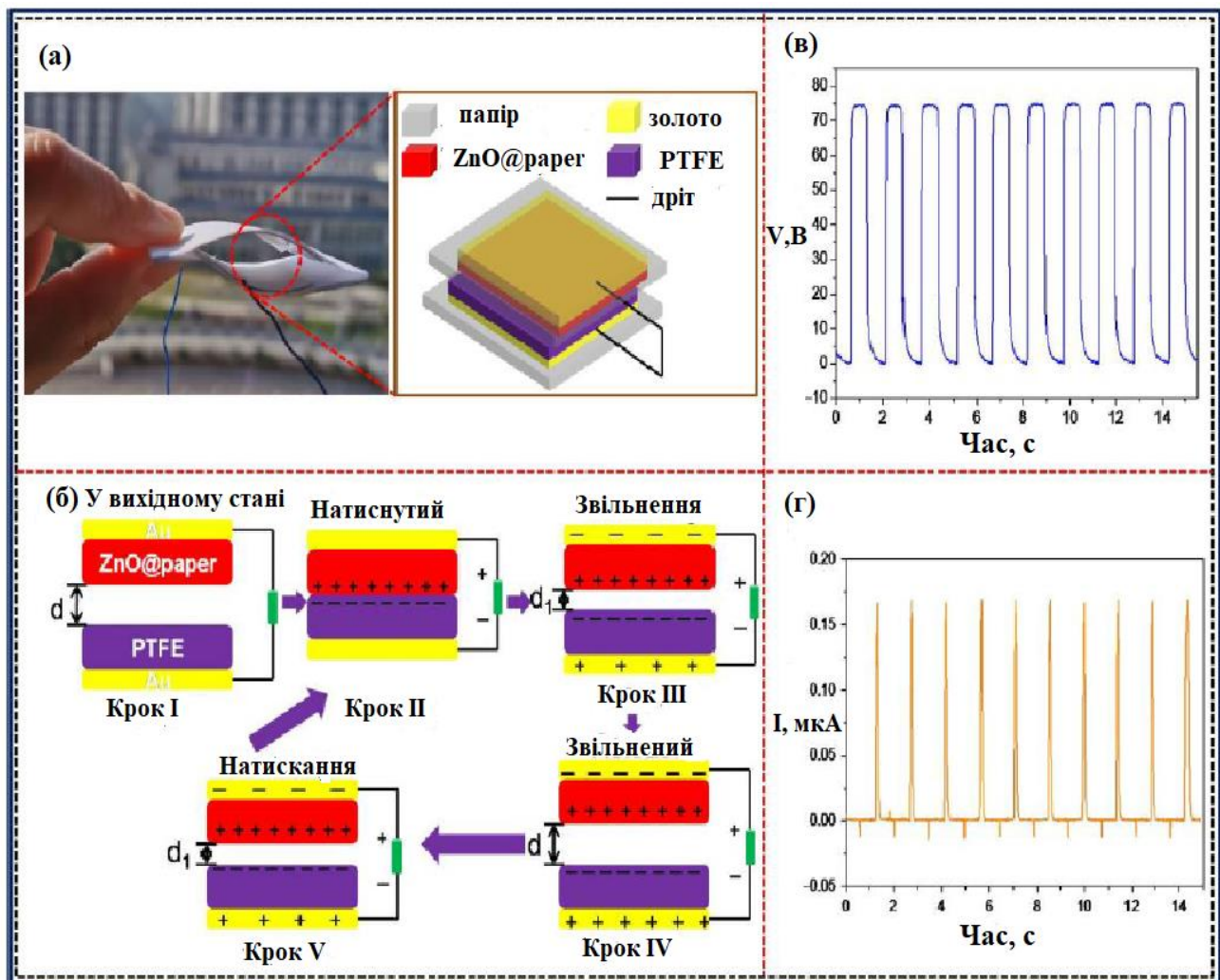


Рисунок 2.17 – Конструкція, механізм роботи та вихідні характеристики гнучкого TENG із нанокompозитом ZnO@paper : (а) – фото і структура TENG; (б) – принцип роботи TENG; (в) – напруга розімкненого кола V_{OC} TENG за умови частоти контакту/розділення 1 Гц; (г) – струм короткого замикання I_{SC} TENG за умови частоти контакту/розділення 1 Гц

Ідея забезпечення розумному текстилю автономного живлення основана на поєднанні біомеханічної функції збору енергії за допомогою м'якого контактної інтерфейсу між тілом людини і текстильним TENG із зручністю носіння текстилю, що має великі перспективи для розвитку наступного покоління орієнтованої на людину носимої електроніки. По-перше, м'які контакти між трибоелектричними шарами всередині текстильного TENG значно покращують передачу електричних зарядів за рахунок збільшення площі контакту, що сприяє більш ефективному збору енергії та вищій чутливості м'яких TENG до невеликих зовнішніх механічних подразнень. По-друге, вони легше приклеюються до вигнутих поверхонь і, що найважливіше, ці TENG можуть швидко адаптуватися до спричинених складними рухами тіла деформацій. І останнє, але не менш важливе, у порівнянні зі звичайними жорсткими TENG, м'яка текстура текстильного TENG має ширший спектр застосувань в імплантованих медичних системах моніторингу.

В текстильних TENG біоматеріали можуть використовуватися як підкладки або трибоелектричні шари. Наприклад, на рис. 2.18 показане застосування натуральної бавовняної тканини у призначеному для живлення переносних гаджетів TENG як основа, яку вкрито електропровідним шаром срібних нанодротів (AgNW) і ламіновано синтетичним електронегативним трибоелектричним шаром із термопластичної поліуретанової (TPU) плівки.

Для створення плівки TPU товщиною 70 або 90 мкм розчин поліуретану в диметилформаміді (DMF) наносили на скляні підкладки, витримували за 110 °C протягом 12 годин для видалення надлишку розчинника DMF, після чого плівки TPU відшаровували від скляних підкладок і потім ними ламінували модифіковану нанодротоми срібла електропровідну бавовняну тканину за допомогою простого та масштабованого методу гарячого пресування за 160 °C протягом 1 хв із прикладеним тиску 25 кПа. Для виготовлення електропозитивного трибоелектричного шару цього TENG використали поліімідну (PI) стрічку фірми «Kapton», яку прикріпили до алюмінієвої фольги і вкрили шаром полідиметилсилоксану (PDMS), шаром із поліефірних волокон

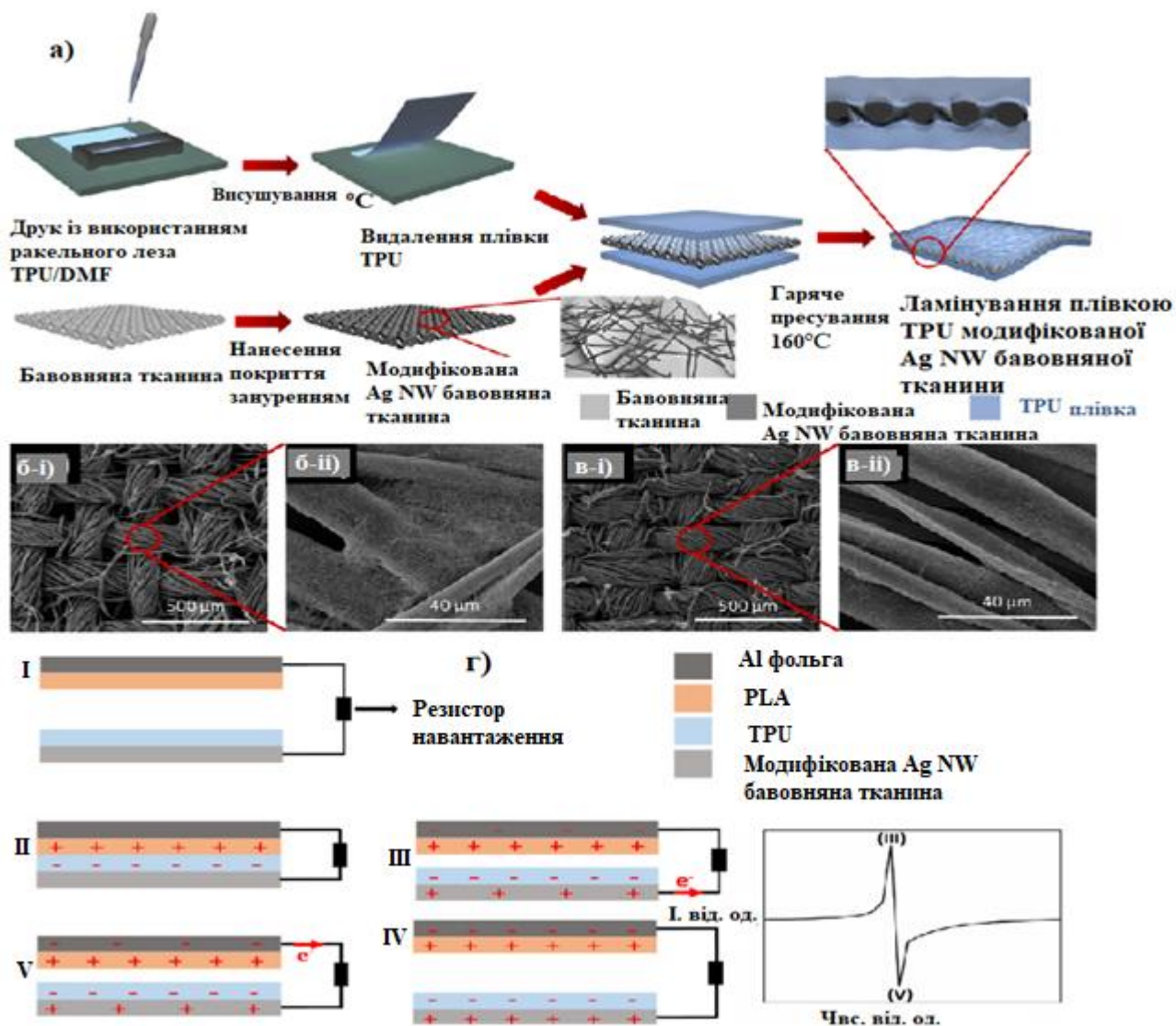


Рисунок 2.18 – Етапи виготовлення TENG, вкритої шаром срібних нанодротів AgNW і ламінованого шаром із поліуретанової плівки TPU (а); зображення СЕМ бавовняних тканин (б) і створеного на їх основі TENG (в); принцип роботи текстильного TENG «Ecoflex» (г)

і зверху електропозитивною трибоелектричною плівкою полімолочної кислоти PLA. Максимальна вихідна потужність текстильного TENG сягала 1.25 Вт/м^2 , напруга розімкненого кола була 162 В, струм короткого замикання дорівнював 42 мкА відповідно.

На рис. 2.19 зображено виготовлений на основі чотирьох текстильних TENG електронний браслет з автономним живленням, яким може забезпечувати людино-машинний інтерфейс. Кожна кнопка електронного браслета пов'язана із

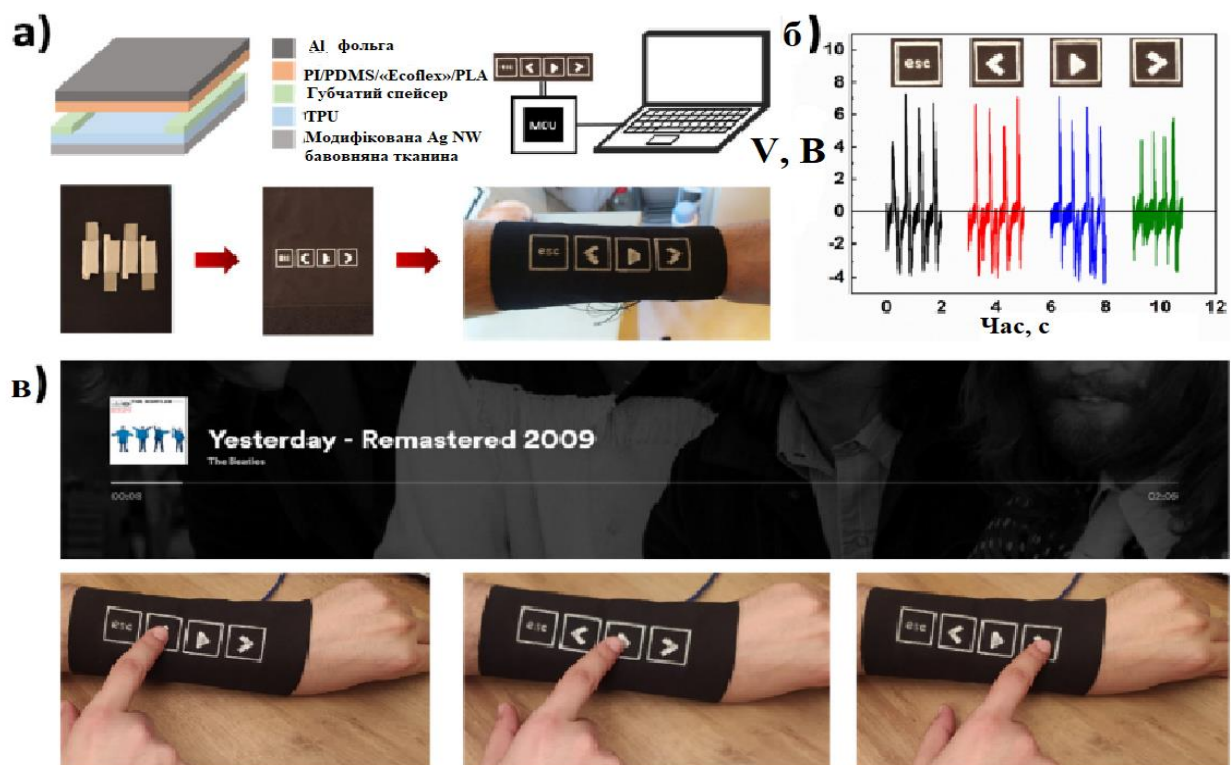


Рисунок 2.19 – Схематичний дизайн текстильного TENG, схема підключення та фото електронного браслета (а); вихідна напруга кожної кнопки електронного браслета (б); зображення виготовленого електронного браслета (в)

окремим текстильним TENG, верхній і нижній трибоелектричні шари якого були розділені за допомогою губчастої прокладки товщиною 5 мм (рис. 2.19). Збірку TENG закріплено на текстилі двосторонніми стрічками, до електродів TENG були припаяні дроти зовнішнього кола. Нарешті, ще один текстильний шар був закріплений і використовувався як покриття. Пов'язані із чотирма кнопками чотири TENG підключені через мікроконтролер (MCU) до комп'ютера. При натисканні кнопок створювалася вихідна напруга в діапазоні від 5 до 7 В. Для прикладу, електронний браслет використовувався для керування стрімінговим сервісом «Spotify», що дозволяє прослуховувати музичні композиції. Кнопка відтворення відповідала за відтворення і призупинення пісні. Кнопки зі стрілками використовувалися для зміни відтворюваної пісні. Електронний браслет також міг використовуватися для керування презентацією «Microsoft Power Point». Кнопка відтворення відповідала за початок показу слайдів. Стрілки

вліво і вправо використовувалися для переходу до попереднього або наступного слайду, відповідно. Кнопку «Esc» було встановлено для завершення слайд-шоу. Зрозуміло, що потенціал виготовленого електронного браслета не обмежується продемонстрованими застосуваннями. Нещодавній прогрес у «Індустрії 4.0» підвищує важливість людино-машинних інтерфейсів, і електронний браслет, можна легко адаптувати до виробничих ліній заводів з метою збільшення продуктивності та зменшення людських помилок.

На рис. 2.20 показано текстильний TENG, виготовлений на основі надміцних, біорозкладних і електропровідних нанокompозитних макроволокон, які було створено шляхом наповнення матриці із гідрогелю бактеріальної nanoцелюлози BC вуглецевими нанотрубками (CNT) і електропровідним полімером поліпіролом (PPy). Із волокон нанокompозиту BC/CNT/PPy і нейлонових волокон зіткали тканину із відмінними механічними властивостями, біосумісністю, біорозкладаністю, високою пористістю, хорошою електропровідністю ($\sim 5.32 \text{ См см}^{-1}$) і відмінною стабільністю навіть при пранні. Завдяки трибоелектричним властивостям nanoцелюлози і нейлону ця тканина виконувала в текстильному TENG роль електропозитивного трибоелектричного шару, а властивості електрода забезпечували їй електропровідні вуглецеві нанотрубки і поліпірол. У якості електронегативного трибоелектричного шару даного TENG використано мембрану із полідиметилсилоксану PDMS товщиною приблизно 0.1 мкм, яку вкрито тонкою срібною плівкою для створення тильного електроду. Текстильний TENG площею 10.5 см × 6 см продемонстрував максимальні напругу розімкненого кола 170 В, струм короткого замикання 0,8 мкА та вихідну потужність 352 мкВт. Розроблений текстильний TENG був здатний жити комерційну електроніку шляхом заряджання конденсаторів. Що ще важливіше цей TENG, як показано на рис. 2.20, може бути прикріпленим до тіла людини та виконувати роль датчика із автономним живленням для ефективного моніторингу її рухів.

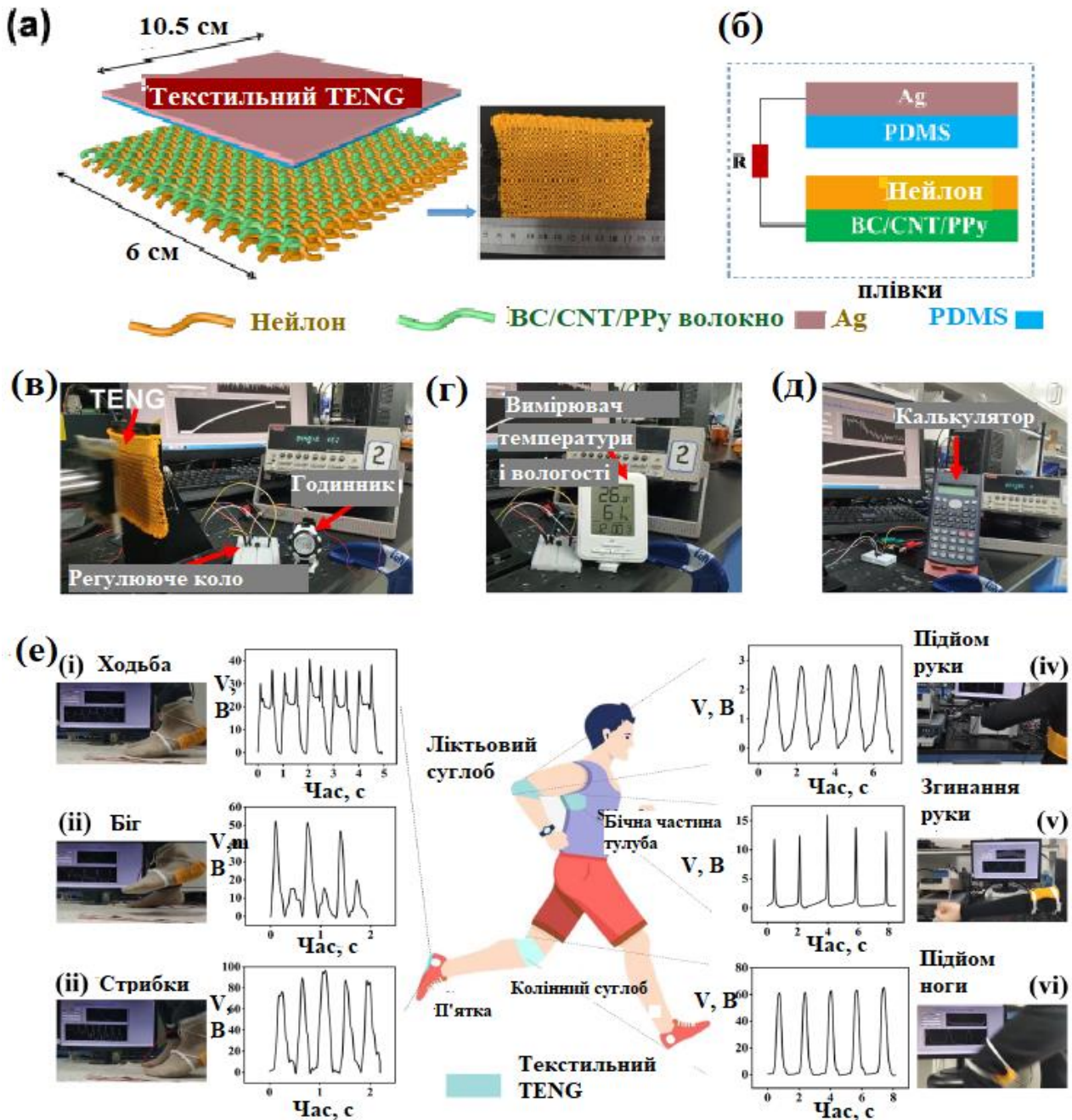


Рисунок 2.20 – Схематичне зображення і фото TENG (а); (б) – конструкція текстильного TENG; (в) – годинник, вимірювач температури й вологості повітря та калькулятор, які живляться шляхом натискань на текстильний TENG; (г) – фотографії тестувань та сигнали вихідної напруги текстильного TENG у якості датчика з автономним живленням, який закріплено на різних частинах тіла людини (п'яті, стороні тулуба, лікті та коліні), щоб стежити за механічним рухом, (i) ходьбою, (ii) бігом, (iii) стрибками, (iv) підніманням рук, (v) згинанням рук і (vi) підніманням ніг

2.1.2 П'єзоелектричні наногенератори (PENG)

Незважаючи на багаточисленні переваги трибоелектричних наногенераторів, а саме високу ефективність перетворення енергії та великі вихідні напруги, TENG мають такі недоліки як порівняно завеликі розміри і недостатня довговічність через постійне зношування трибоелектричних шарів. Тому значні зусилля дослідників зосереджуються на розробці механічно міцних, ефективних, надзвичайно чутливих, здатних до масштабування та стабільно функціонуючих *п'єзоелектричних наногенераторів (PENG)*. В гнучких мініатюрних PENG на основі природних матеріалів біологічного походження можливим є перетворення практично будь-якого руху в електричний струм. Наприклад, вважається, що в галузі носимої електроніки спеціальні п'єзостюми на основі PENG здатні збирати механічну енергію руху людини для електричного живлення різних носимих електронних приладів, що дозволить позбавитися акумуляторів. На додаток до використання функції п'єзоелектричних наногенераторів, як стабільного джерела живлення електронних пристроїв, створений PENG електричний сигнал також може використовуватися для безпосереднього визначення механічної дії в тактильних датчиках, що застосовується в інтелектуальних системах автономно, тобто без зовнішнього джерела живлення.

Прямий п'єзоелектричний електромеханічний ефект проявляється в діелектричних матеріалах та широкозонних напівпровідникових матеріалах із високим електричним опором, які мають нецентросиметричну структуру, зокрема асиметричну кристалічну решітку. Цей ефект спостерігається у вигляді явища накопичення на окремих ділянках матеріалу електричного заряду певного знаку (позитивного або негативного) у відповідь на прикладену механічну силу через генерацію електричних дипольних моментів. Причина п'єзоелектричного ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул. Прикладене ззовні механічне

напруження і викликана механічним напруженням пружна деформація x у нецентросиметричних діелектриках (п'єзоелектриках) спричиняє електричну поляризацію (поляризованість) P , тобто перерозподіл в них електричних зарядів. Отже, п'єзоефект – це лінійний електромеханічний ефект, величина поляризованості якого прямо пропорційна величині деформації:

$$P = e x, \quad (2.9)$$

де коефіцієнт e – п'єзомодуль деформації (п'єзоелектричний модуль), який є індикатором ефективності п'єзоелектричного матеріалу.

Одиниця вимірювання поляризованості Кл/м² відповідає іншому визначенню P як густини механічно індукованих електричних зарядів на поверхні діелектрика або на приєднаних до поляризованого діелектрика металевих електродах в конструкції PENG. Поляризованість P кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від інтенсивності механічного впливу, так і від хімічного складу і структурних особливостей самого діелектрика.

Поляризованим п'єзоелектрик стає в результаті його «позитивної» деформації розтягування ($x > 0$) або «негативної» деформації стиснення ($x < 0$). Зміна знаку механічного впливу, наприклад, коли стиснення змінюється розтягуванням, зумовлює зміну знаку електричної поляризованості P .

Еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт (d_{33}) функціонального матеріалу PENG розраховують за допомогою одного з основних п'єзоелектричних рівнянь:

$$d_{33} = \frac{C \times V_o}{F}, \quad (2.10)$$

де: C і V_o — ємність і середня вихідна напруга PENG, відповідно, а F – застосована сила.

Типові п'єзоелектрики належать до певних класів матеріалів, серед яких кераміка, кристали та деякі полімери і полімерні композити. Серед останніх найбільш відомими є полівініліденфторид (PVDF, $-(CH_2-CF_2)_n$, фторопласт),

цирконат-титанат свинцю ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$, PZT), оксид цинку ZnO , нітрид алюмінію AlN і титанат барію BaTiO_3 .

Для багатьох керамічних і композитних п'єзоелектричних та сегнетоелектричних матеріалів необхідним є процес попередньої поляризації шляхом прикладання постійного електричного поля з метою однакової орієнтації випадково орієнтованих доменів. Значні переваги мають наноструктуровані матеріали, оскільки встановлено, що наночастинки п'єзоелектричного матеріалу розміром близько 20 нм сприяють виробленню у кілька разів більшого електричного струму, ніж монолітний п'єзоелектрик.

До діелектриків із притаманними наноструктурованістю і п'єзоелектричними властивостями належить велика кількість природних біоматеріалів і біологічних тканин рослин, тварин і мікроорганізмів. За останні роки проведено багато досліджень щодо PENG на основі біоматеріалів. Популярним підходом є використання як п'єзоелектричні біоматеріали PENG відходів різних галузей аграрної і переробної промисловості. Прикладом може бути лушпиння цибулі, яке складається з α -целюлози, карбонільних, карбоксильних і аміногруп, а також із нітрогеновмісних біолігандів та флавоноїду кверцетину. Лушпиння цибулі побудоване із багатьох шарів однаково орієнтованих целюлозних волокон (мікрофібрил) і має напівкристалічну структуру із ступенем кристалічності близько 39%, насамперед завдяки будові целюлози, в мікрофібрилах якої по чергово поєднано кристалічні і аморфні ділянки. Наявність в хімічному складі лушпиння цибулі гідроксильних і карбонільних груп, а також аміногруп забезпечує утворення міцних водневих зв'язків між сусідніми мікрофібрилами целюлози, між целюлозою та кверцетином та між целюлозою і нітрогеновмісними біолігандами. Водневі зв'язки зумовлюють вирівнювання диполів всередині кристалічних осередків, завдяки чому відбувається спонтанна поляризація матеріалу, з якою пов'язані п'єзоелектричні властивості лушпиння цибулі. П'єзоелектричний ефект в лушпинні цибулі створюється внаслідок зміщення або переорієнтації диполів у кристалічних осередках під дією зовнішньої сили, наприклад при натисканні.

Дослідження дозволили визначити еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт лушпиння цибулі, який становить $d_{33} \approx 2.8$ пКл/Н.

На рис. 2.21 показано процес виготовлення п'єзоелектричного наногенератора на основі біоматеріалу лушпиння цибулі, якому виробники дали назву OSBPNG.

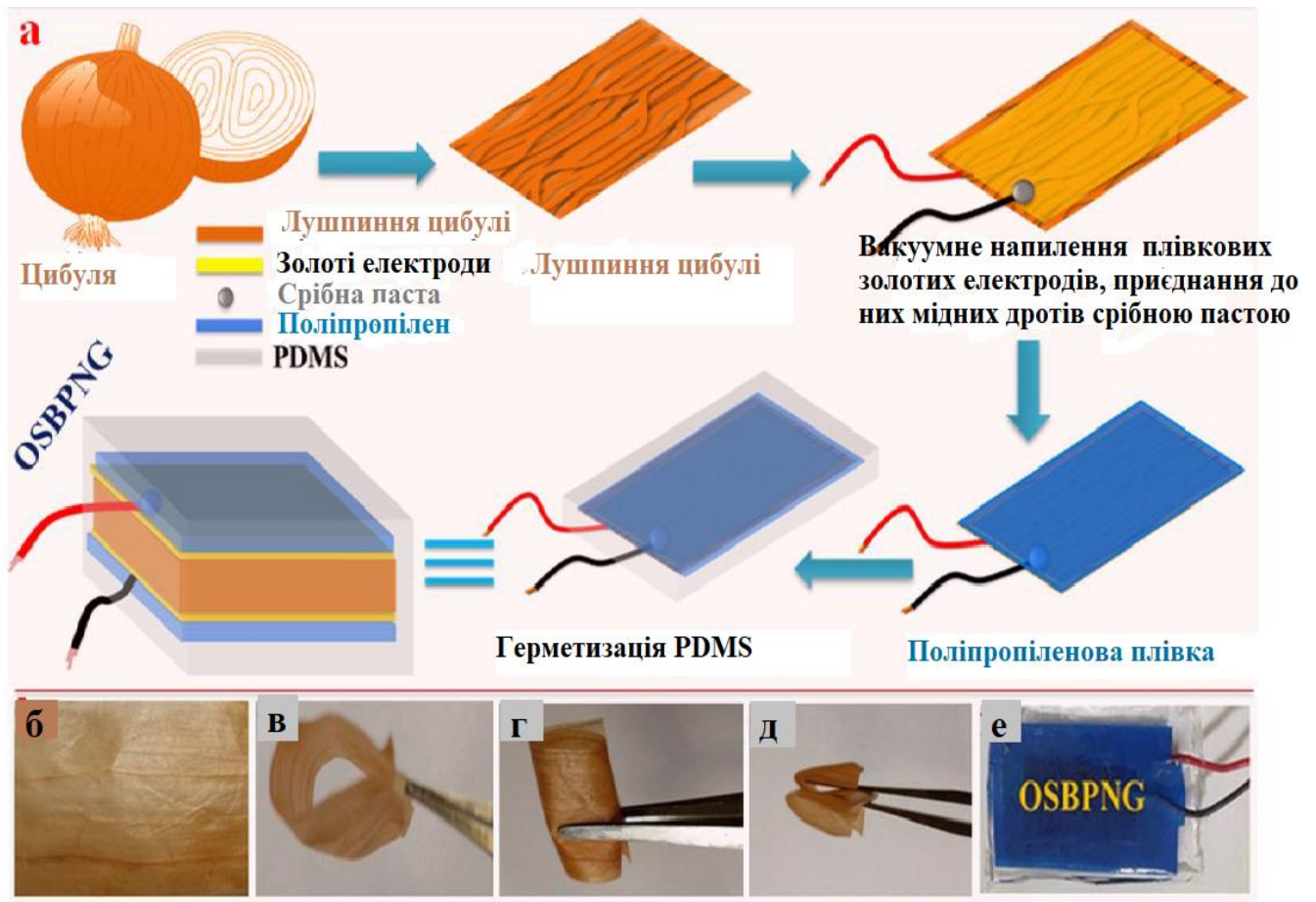


Рисунок 2.21– Схема процесу виготовлення п'єзоелектричного наногенератора (а); фото лушпиння цибулі (б); властивості лушпиння цибулі під час згинання (в), кочення (г) та скручування (д); фото п'єзоелектричного наногенератора OSBPNG (е)

Цей процес включає вакуумне наповнення золотих тонкоплівкових електродів на протилежні сторони лушпиння і кріплення до них мідних дрітів за допомогою срібної пасту. Виготовлений таким способом PENG OSBPNG покрито з обох боків поліпропіленовими плівками і герметизовано силіконом (полідиметилсилоксаном PDMS). При вертикальному стисненні OSBPNG

генеруються позитивні і негативні п'єзоелектричні потенціали на верхньому та нижньому його електродах, відповідно, що забезпечує різницю потенціалів між двома електродами. Завдяки цій різниці потенціалів електрони перетікають через навантаження зовнішнього кола з нижнього електроду до верхнього, тобто у зовнішньому колі створюється електричний струм. П'єзоелектричний потенціал зникає після вивільнення OSBPNG від впливу механічної сили, і тому електрони течуть через зовнішнє коло у зворотному напрямку (з верхнього електроду до нижнього), що забезпечує сплеск струму протилежного знаку.

П'єзоелектричний наногенератор на основі лушпиння цибулі OSBPNG при вертикальному натисканні на нього із силою 17 Н генерував вихідну напругу на рівні 18 В та струм 166 нА. Максимальна миттєва питома електрична потужність цього PENG дорівнювала 1.7 мкВт/см^2 , ефективність перетворення енергії була 61.7 %. Це дозволяло живити за допомогою OSBPNG до 30 зелених світлодіодів. Крім того, при послідовному та паралельному електричному з'єднанні шести OSBPNG вдалося одержати вихідну напругу 106 В і струм 900 нА, завдяки чому було увімкнено 73 комбінованих світлодіодів (30 зелених, 25 синіх і 18 червоних). Таким чином, показано можливість широкомасштабної комерціалізації п'єзоелектричних наногенераторів на основі лушпиння цибулі в носимій електроніці для живлення гаджетів при ходьбі або під час бігу, та підтверджено їх придатність для автономного моніторингу руху людини. З іншого боку, OSBPNG продемонстрував чутливість до дуже слабкого натискання, яке походить від серцевих скорочень та артеріального пульсу, і тому його можна використовувати в кардіостимуляторах та для безперервного контролю здоров'я людей із серцево-судинними захворюваннями. Нарешті, прикріплений до горла OSBPNG успішно диференціював сигнали кашлю, проковтування та пиття, а також мовні/голосові сигнали, вказуючи на потенціал цього PENG для розпізнавання мовлення.

Для підтвердження високої чутливості OSBPNG до невеликого тиску проведено дослід із безперервним опаданням на його поверхню листя. При падінні на пристрій одного листа манго вагою 2.5 г з висоти 30 см вихідна

напруга OSBPNG дорівнювала 2 В, а при падінні листа баньяна вагою 6.8 г з тієї ж висоти вихідна напруга становила 2.5 В, що вказує на відмінну чутливість цього п'єзоелектричного наногенератора.

Іншим перспективним п'єзоелектричним матеріалом біологічного походження виявився **колаген**, одержаним із шкіри риби. Оскільки риба споживається у великих кількостях по всьому світі, утилізація шкіри риби є проблемою для навколишнього середовища. Тому переробка шкіри риби для створення п'єзоелектричного наногенератора на основі колагенових плівок, який розробники назвали FSKNG, має одночасно науковий, економічний і екологічний ефекти. Колаген є діелектриком із високою діелектричною проникністю на рівні 50 одиниць. Його п'єзоелектричні властивості зумовлені скрученими в унікальну потрійну спіральну структуру трьома поліпептидними ланцюгами, які формують фібрили, що збираються в колагенове волокно, як показано на рис. 1.13. Зняті за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) зображення поверхні лушпиння цибулі на рис. 2.22 (а) і колагену шкіри риби на рис. 2.22 (б) є досить схожими.

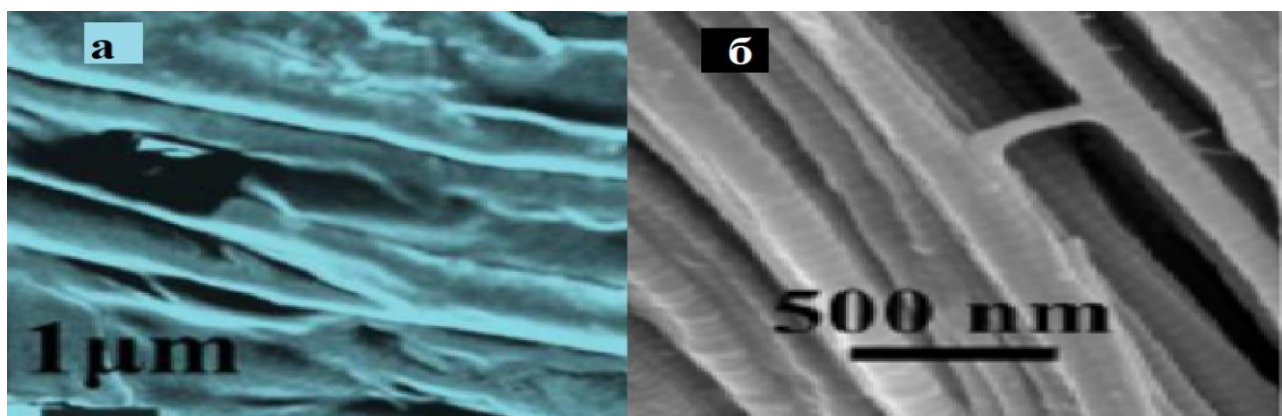


Рисунок 2.22 – Зображення СЕМ поверхні лушпиння цибулі (а) і колагену шкіри риби (б)

Подібно до целюлозних волокон лушпиння цибулі, в колагені спостерігається одноосьова орієнтація фібрил і волокон. Така орієнтація виникає як самозбирання «знизу догори» завдяки притаманним колагену водневим зв'язкам між поліпептидними ланцюгами із полярними амідними групами

–CONH– та стабілізується чергуючимися в напівкристалічній структурі колагену нанокристалічними осередками і аморфними ділянками. Зазначене зумовлює спонтанне формування в колагені молекулярних диполів і поляризацію колагенових плівок, із якою пов'язані їх п'єзoeлектричні властивості.

На рис. 2.23 показано процес виготовлення PENG на основі колагену із риб'ячої шкіри, який названо FSKNG. Розробники FSKNG зібрали відходи шкіри Коропа індійського (*Catla catla*) на рибопереробному ринку, ретельно промили водою і видалили луску.

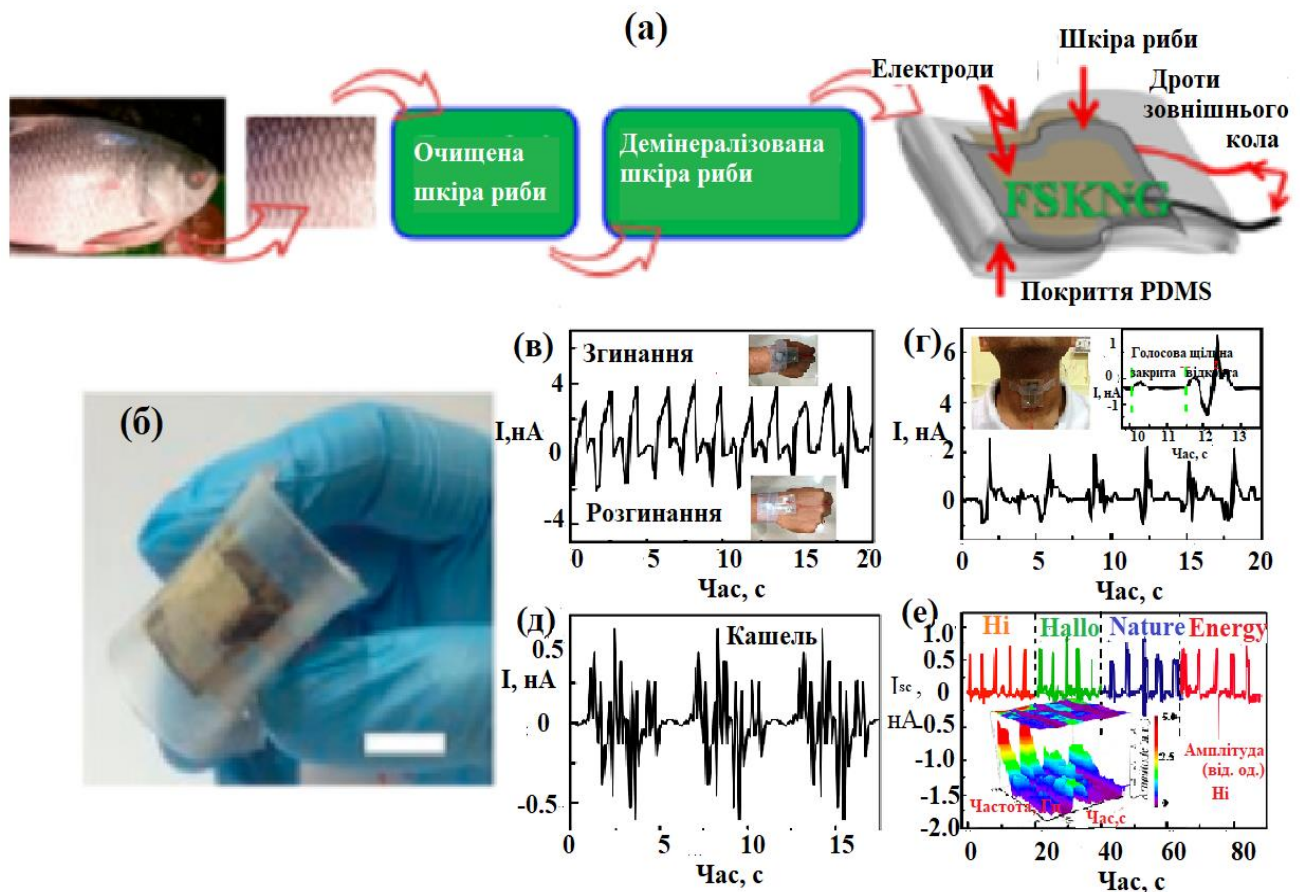


Рисунок 2.23 – Ілюстрація процесу виготовлення PENG на основі колагену із риб'ячої шкіри (а); фото FSKNG, що демонструє його гнучкість (б); залежні струму від часу реакції під час повторюваних циклів згинання-розгинання зап'ястя (в), ковтальних рухів (г, у вставці проказаний один збільшений сигнал), повторюваному кашлі (д), при промовлянні таких слів, як: «Hi», «Hallo», «Nature» та «Energy» (е), у вставці внизу (е) показано тривимірну спектрограму відгуку PENG

Для наступного етапу демінералізації шкіри риби використали її хімічну обробку в водних розчинах, які містили гідроксид натрію, хлорид натрію, трометан гідрохлорид і етилендіамінтетраоцтову кислоту. Очищена і демінералізована шкіра риби в основному складалася із колагену і мала вигляд напівпрозорої гнучкої плівки товщиною близько 250 мкм. Для виготовлення п'єзоелектричного наногенератора із неї вирізали невеликий шматок розміром 20 мм × 18 мм, на обидві поверхні плівки нанесли за допомогою срібної пасти тонкоплівкові електроди, до яких прикріпили дроти зовнішнього кола. Для герметизації і забезпечення приладу високої структурної стабільності, включаючи механічну міцність і довговічність, його ламінували з обох сторін шарами силіконового еластомеру полідиметилсилоксану PDMS.

Процес ламінування FSKNG включав витримку у печі за температури 60 °C протягом 30 хв. Дослідження показали, що еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт колагену шкіри риби d_{33} дорівнював 3 пКл·Н⁻¹. Завдяки п'єзоелектричному ефекту FSKNG здатний генерувати напругу розімкненого кола $V_{oc} \approx 2$ В і струм короткого замикання $I_{sc} \approx 20$ нА у відповідь на невеликий зовнішній тиск ($\sim 1,8$ МПа). Згенерована їм потужність $\sim 0,75$ мВт·м⁻² може бути використана для живлення малопотужної електроніки, наприклад, синіх світлодіодів. До того ж, створений на основі риб'ячої шкіри п'єзоелектричний наногенератор FSKNG може використовуватися як надчутливий довговічний носимий автономний датчик тиску для створення людино-машинного інтерфейсу. Його механочутливість S_m , тобто відношення генерованої напруги розімкненого кола до контактної сили F , ($S_m = V_{oc}/F$) є сталою і за частоти механічних натискань/звільнень 5 Гц дорівнює 27 мВ/Н. Як показано на рис. 2.23, цей ультрочутливий і надзвичайно міцний датчик тиску швидко реагує і успішно відстежує фізіологічні сигнали людини в реальному часі, що робить його цінним для ряду застосувань у моніторингу здоров'я та в клінічній медицині.

Іншим масовим легкодоступним біовідходом з чудовими механічними і п'єзоелектричними властивостями, специфічною мікрОВОлокнистою структурою

та великим відношенням площі поверхні до ваги, є *куряче пір'я*, яке на 90 % складається з натурального білку кератину. Куряче пір'я, яке являє собою механічно міцне рогове утворення шкіри птиці, містить за вагою приблизно 50 % твердого ороговілого матеріалу (стрижні, борідки) та 50 % волокнин (пух, борідочки, гачки). Електронно-мікроскопічне зображення волокнин курячого пір'я наведено на рис. 2.24 (а).

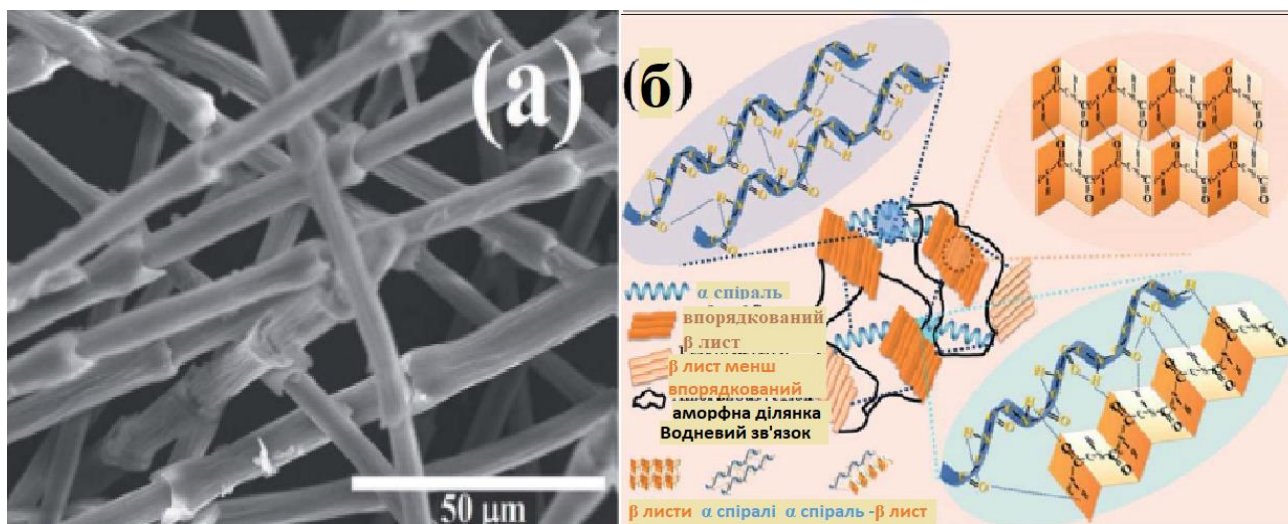


Рисунок 2.24 — Фото СЕМ мікроволокнин курячого пір'я (а);
схематичне зображення будови кератину курячого пір'я (б)

Як можна бачити на рис. 2.24 (б), кератин курячого пір'я складається з повторюваних амінокислотних блоків із пружною α -спіральною і твердою β -лирковою структурою і з певною кількістю аморфних ділянок. Структура твердого ороговілого матеріалу пір'я містить більше β -листів, ніж α -спіралей, тоді як волокнини переважно складаються з пружних α -спіралей. Ці α -спіральні та β -листові структури сильно пов'язані між собою та одна із одною за допомогою внутрішньо-молекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, що зумовлює утворення електричних диполів всередині впорядкованої кристалічної структури кератину. Крім того, кератин пір'я завдяки наявності в структурі дисульфідних зв'язків демонструє чудову механічну міцність і одночасно є біорозкладним і біосумісним, що сприяє численним біомедичним застосуванням цього матеріалу в синтезі біополімерів і як субстрату для клітинних культур і

каркасів в тканинній інженерії. Показані на рис. 2.24 (а) рівні волокнини курячого пір'я із середнім діаметром 2.5 мкм здатні генерувати електроенергію шляхом п'єзоелектричної індукції у відповідь на будь-який вид механічного впливу. Куряче пір'я може використовуватися в PENG без хімічної обробки, його еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт d_{33} знаходиться в інтервалі від 1.6 пКл/Н до 2.1 пКл/Н. Виявлено, що матеріал волокнин курячого пір'я є напівкристалічним. Кристалічність пов'язана зі структурною впорядкованістю, вона робить кератин курячого пір'я міцним, але зменшує його гнучкість. З іншої сторони, наявність аморфних ділянок надає кератину здатність згинатися без руйнування. Отже, напівкристалічна природа кератину курячого пір'я робить його міцні волокнини придатними для виготовлення гнучкого п'єзоелектричного наногенератора.

На рис. 2.25 показано конструкцію і послідовність процесу виготовлення PENG на основі курячого пір'я. Цей гнучкий п'єзоелектричний наногенератор вагою 1 г має типовий дизайн у вигляді стека електрод/п'єзоелектрик/електрод. Два шари пір'я курки як п'єзоелектричного матеріалу із нанесеними на них вугільними електродами герметизовано за допомогою силіконової оболонки із полідиметилсилоксану PDMS. Для уникнення трибоелектричного ефекту між шарами волокнин пір'я як запобіжний захід вставлено целюлозну стрічку. Товщина стека електрод/п'єзоелектрик/електрод становить 50 мкм, а загальна товщина показаного на рис. 2.25 PENG дорівнює 100 мкм.

Ефективність збирання енергії за допомогою PENG на основі курячого пір'я досліджували під дією періодичної вертикальної стискаючої сили пальця людини. На верхню поверхню PENG площею 2.0 см × 6.0 см здійснювали біомеханічний тиск 0.31 МПа із середньою частотою 4 Гц. Як показано на рис. 2.25 (б), в результаті виникала напруга розімкненого кола 10 В (при внутрішньому опорі PENG 1.5 МΩ). На рис. 2.25 (в) показано позитивний та негативний п'єзоелектричні відгуки вихідної напруги за один повний цикл натискання і звільнення. Велика різниця між величинами позитивного і

негативного піків виникає через відмінність у швидкості деформації під час процесу стиснення та звільнення.

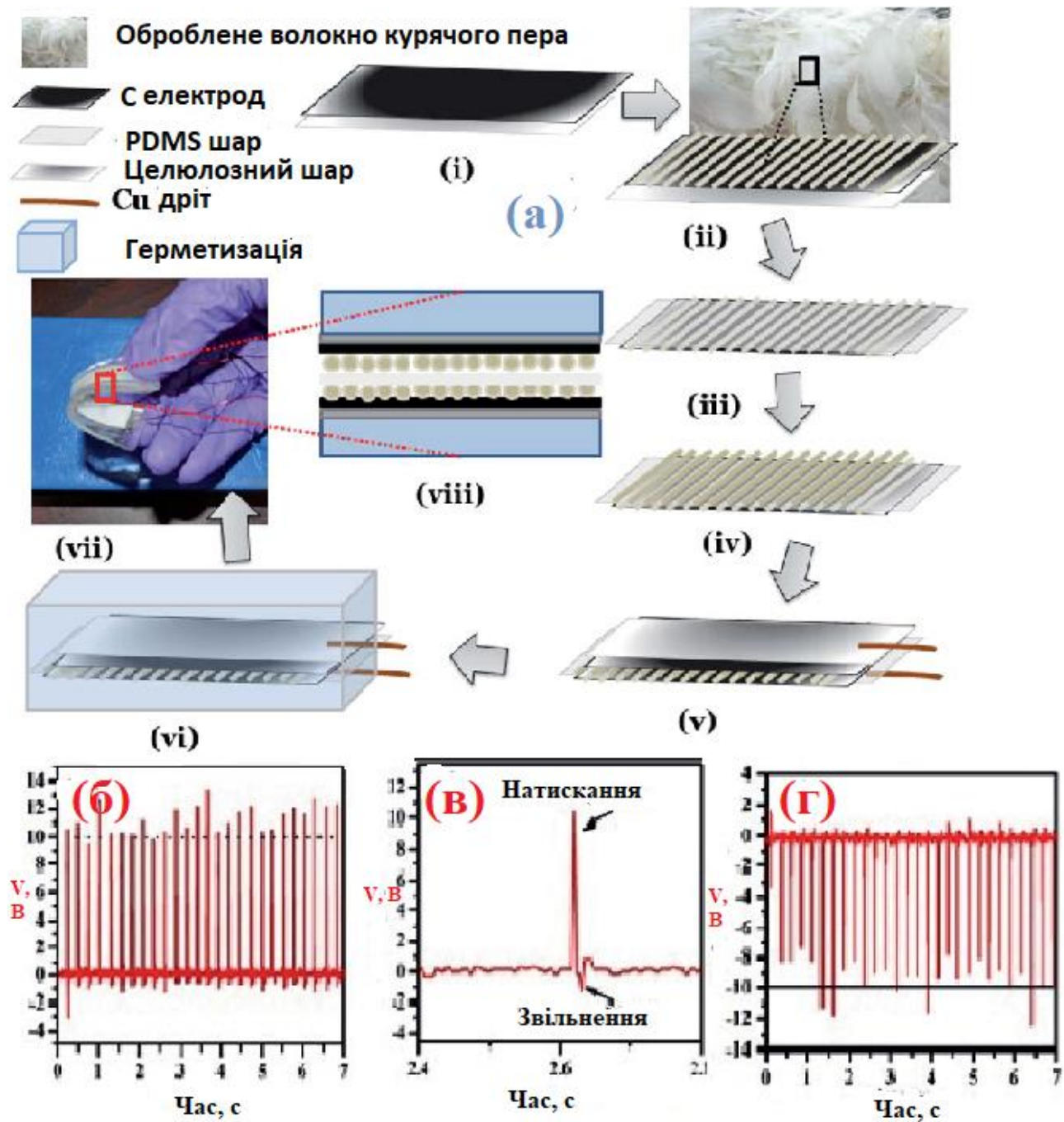


Рисунок 2.25 – Схематичне зображення процесу виготовлення PENG на основі курячого пір'я (а), його фотографія (vii) і дизайн (viii); вихідна напруга розімкненого кола PENG при прямому підключенні (б); генерація вихідної напруги за один повний цикл натискання і звільнення(в); вихідна напруга розімкненого кола PENG при зворотному підключенні (г)

П'єзоелектричну природу ефекту було підтверджено шляхом зворотного приєднання електродів до зовнішнього кола. Як показано на рис. 2.25 (г), при застосуванні однакової періодичної вертикальної стискаючої сили отримана вихідна напруга такої ж амплітуди, що і на рис. 2.25 (б), але із протилежним знаком. Причиною п'єзоелектричного ефекту в PENG на основі курячого пір'я є електричні диполі, які спонтанно виникають в структурі високовпорядкованих кератинових волокнин за рахунок утворення внутрішньо-молекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, які з'єднують між собою та одна з одною α -спіралі та β -листки, як це показано на рис. 2.24 (б).

Застосування зовнішньої механічної сили викликає стиснення кератину, що забезпечує деформацію цих спонтанних диполів, тим самим створюючи п'єзопотенціал. Отже, механічна сила внаслідок поляризації кератину в волокнинах курячого пір'я сприяє накопиченню позитивних і негативних зарядів на прикріплених до них вуглецевих електродах. Різниця потенціалів між електродами приводить до позитивного піку напруги, напруга змушує електрони текти мідними дротами через опір навантаження, як показано на рис. 2.25 (в). В умовах звільнення від механічного тиску генерується негативний пік напруги на рис. 2.25 (в), накопичені електрони намагаються текти у протилежному напрямку. Отже, виготовлений PENG може виробляти в середньому 10 В під біомеханічним тиском 0,13–31 МПа, тим самим демонструючи потенціал для застосування пристрою в реальному житті. Вироблена за допомогою PENG на основі курячого пір'я потужність виявилася достатньою для того щоб одночасно засвітити 26 світлодіодів. Цей PENG також використовувався для заряджання до 2 В конденсатора із ємністю 2.2 мкФ за дві хвилини шляхом періодичного натискання на PENG пальцем. Дослідження показали, що п'єзоелектричний наногенератор на основі курячого пір'я є біосумісним, нецитотоксичним пристроєм, що розкриває потенціал його використання в автономному живленні біомедичних та біоімплантованих пристроїв, таких як кардіостимулятори, прилади для глибокої стимуляції мозку та датчики серцевого ритму. Приєднаний до зап'ястя людини PENG на основі курячого пір'я може поглинати вібрації від

пульсу і здатний розрізняти будь-які зміни в частоті пульсу людини. Тобто, PENG на основі курячого пір'я може бути легко використаним як екологічне джерело енергії в носимій електроніці і в біоімплантованих пристроях з автономним живленням для моніторингу та охорони здоров'я людини.

Найбільш оригінальним підходом до перетворення за допомогою матеріалів біологічного походження механічної енергії в електричну є створення п'єзоелектричних наногенераторів на основі самозібраних шарів із генетично та хімічно модифікованих вірусів. Завдяки точно визначеній формі вірусів та їх здатності відтворювати певні пептиди, є можливість виготовлення на основі вірусів функціональних п'єзоелектричних матеріалів у вигляді самозібраних шарів. Показаний на рис. 2.26 генетично модифікований вірус бактеріофаг (фаг) M13 після модифікації чотирма амінокислотами глутамату, можна виробляти просто та економічно шляхом інфікування ним бактерій, в яких завдяки метаболізму безперервно синтезуватимуться і виділятимуться нові копії M13, до кількох мільйонів вірусних частинок у разі їх культивування протягом ночі.

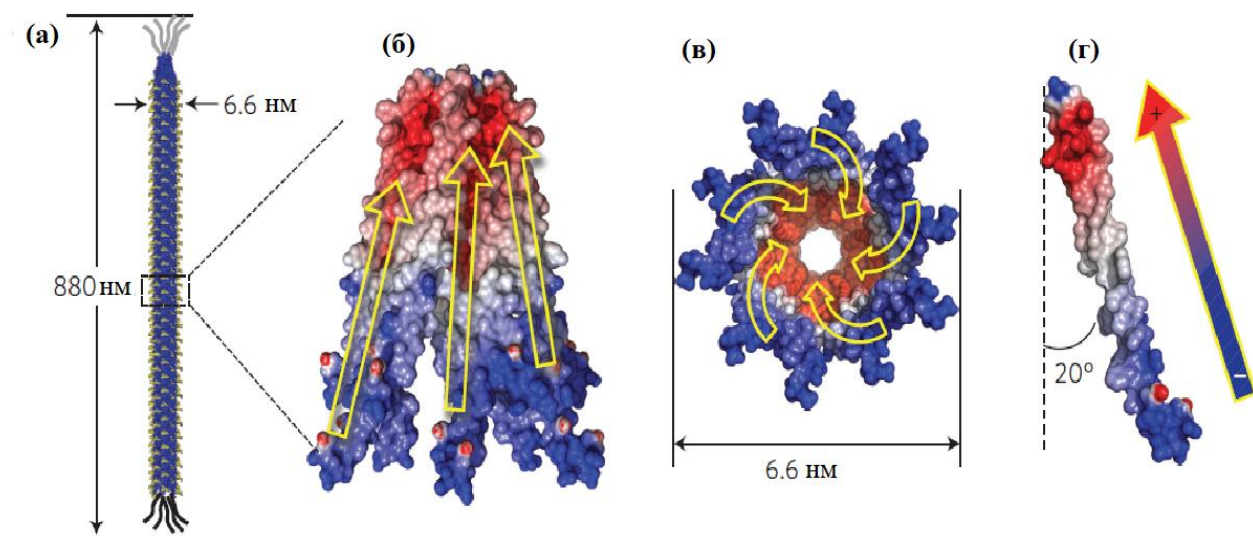


Рисунок 2.26 – Вид збоку п'єзоелектричної структури вірусу фага M13, видовжене тіло якого вкрите 2700-ма молекулами білка *pVIII*, верхні сірі відростки – це п'ять білків *pIII*, нижні чорні відростки – це п'ять білків *pIX* (а); вид зверху та вид збоку фага M13, відповідно, і його електростатичний потенціал (б і в); вид збоку і електростатичний потенціал одного білка оболонки фага *pVIII* (г)

На рис. 2.26 білки оболонки *pVIII* збираються з п'ятикратною обертальною та подвійною гвинтовою симетрією. Дипольні моменти, які створені десятьма α -спіральними білками основної оболонки, спрямовані від аміногруп (синій кінець) до карбоксильних груп (червоний кінець). Жовті стрілки вказують напрям диполя. Білок оболонки *pVIII* має кут нахилу 20° відносно довгої осі фага M13. Кольори поверхні молекул вказують на позитивний (червоний), нейтральний (білий) або негативний (синій) електростатичні потенціали. Жовті стрілки, які заповнені двома кольорами (червоним і синім) представляють диполь, спрямований від негативної (синій) до позитивної (червоний) областей. За структурою фаг M13 має видовжену паличкоподібну форму, приблизно 880 нм у довжину і 6.6 нм в діаметрі. Кожний фаг M13 покритий приблизно 2700 копіями основного білка оболонки (*pVIII*) і п'ятьма копіями мінорних білків (*pIII* і *pIX*), які розташовано на двох кінцях вірусу. Білки *pVIII* мають α -спіральну структуру з дипольним моментом, який спрямовано в напрямку від аміногруп до карбоксильних груп, вони покривають тіло фага M13 із п'ятикратною обертальною і двократною гвинтовою симетрією. Через відсутність інверсійної симетрії фагу M13 притаманні п'єзоелектричні властивості.

Шляхом самозбирання на золотій підкладці створено впорядковану рідинно-кристалічну багатошарову плівку фага M13 товщиною приблизно 100 нм (рис. 2.27 а), яка продемонструвала п'єзоелектричні властивості. П'єзоелектричний генератор на основі фагів, що виробляє до 6 нА струму та 400 мВ напруги і може у разі періодичного прикладання до нього механічного навантаження використовуватися для управління рідкокристалічним дисплеєм.

Самовпорядковану рідкокристалічну багатошарову плівку модифікованих фагів M13 площею 1 см^2 створювали на гнучкій золотій підкладці методом крапельного лиття. В PENG плівка фагів затиснена між двома золотими електродами, а весь прилад герметизовано полідиметилсилоксаном. Періодичні механічні навантаження застосовували до п'єзоелектричних генераторів на основі фагів за допомогою динамічного механічного випробування, результуючий електричний вихідний сигнал був охарактеризований шляхом

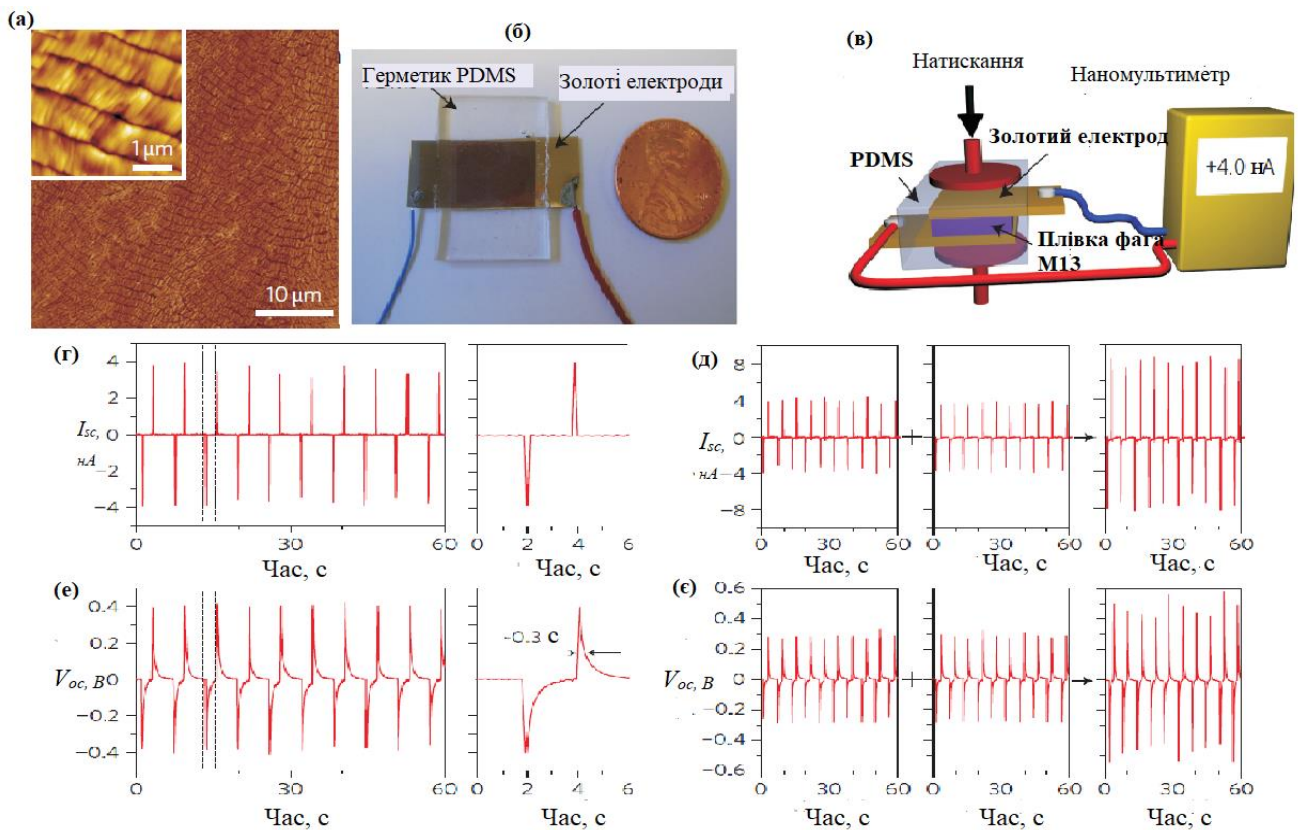


Рисунок 2.27 — Фото атомної силової мікроскопії (AFM) плівки фага M13 на золотій підкладці (а); фото PENG (б) на основі плівки фага M13; зображення PENG під час генерації і вимірювання п'єзоелектричних сигналів (в); сигнали струму короткого замикання (г) і напруги розімкненого кола (е) PENG при періодичному натисканні і звільненні; характеристики двох паралельно (д) і послідовно (е) з'єднаних PENG

вимірювання струму короткого замикання і напруги розімкненого кола.

Еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт d_{33} дорівнював 1.5 пКл/Н. Інтеграл від одного піку дав значення заряду $Q \approx 380$ пКл, що створюється при прикладеному піковому навантаженні із силою $F = 34$ Н. Дослідження показали, що характеристики подвоюватимуться у разі електричного з'єднання двох однакових PENG. Останнє засвідчило можливість збільшення генерації електроенергії PENG на основі фагів M13 у разі використання певної кількості PENG одночасно. Виявлено, що при застосуванні до кількох PENG на основі

вірусів механічного тиску можна включити рідкокристалічний дисплей, за допомогою якого відобразити та візуалізувати їх вихідну потужність.

Відомі гнучкі PENG композитного типу із збільшеною ефективністю, в яких для створення п'єзоелектричних композитних плівок використано біополімерні матриці і наповнювачі з нанодротів і наночастинок типових неорганічних п'єзоелектриків, наприклад, таких як оксид цинку, і сегнетоелектриків таких як станат цинку (ZnSnO_3), титанат барію (BaTiO_3) і споріднені їм сегнетоелектричні сполуки $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ (KNN:Mn).

Біокомпозитні п'єзоелектричні наногенератори є перспективними для широкомасштабного використання через підвищені вихідні електричні струми, напруги і потужності, простоту виготовлення, економічну ефективність і механічну міцність. Наприклад, розроблено біосумісні і біорозкладні п'єзоелектричні наногенератори на основі гнучкого композиту із *фіброїну шовку* і нетоксичних сегнетоелектричних наночастинок. Фіброїн шовку одержано із коконів шовкопряду за методикою, яку описано в підрозділі 1.2.1 і показано на рис. 2.28. Серед досліджених сегнетоелектричних наночастинок BaTiO_3 , ZnSnO_3 , BNKT і KNN:Mn наночастинки KNN:Mn у якості наповнювачів композиту із шовковою матрицею продемонстрували відносно малу діелектричну константу близько 730 і найбільший еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт $d_{33} = 270$ пКл/Н. Взагалі, за п'єзоелектричною ефективністю біокомпозити приблизно у сто разів перевищують такі біоматеріали як целюлоза, колаген і кератин. Тому, на відміну від біокомпозитів, біоматеріали із вірусів, поліпептидів і нанофібрил целюлози саме через слабку п'єзоелектрику більше підходять для короткочасних, одноразових та біорозкладних застосувань.

Для створення показаного на рис. 2.28 (а) гнучкого біокомпозитного PENG наночастинки сегнетоелектрика KNN:Mn попередньо змішували із диспергаторами полівінілпіролідом (PVP) (1 мас.%) і срібними нанодротоми (12 мас.%), після чого KNN:Mn додавали в кількості 30 мас.% до розчину фіброїну шовку. Добре змішаний водний колоїдний розчин фіброїну шовку,

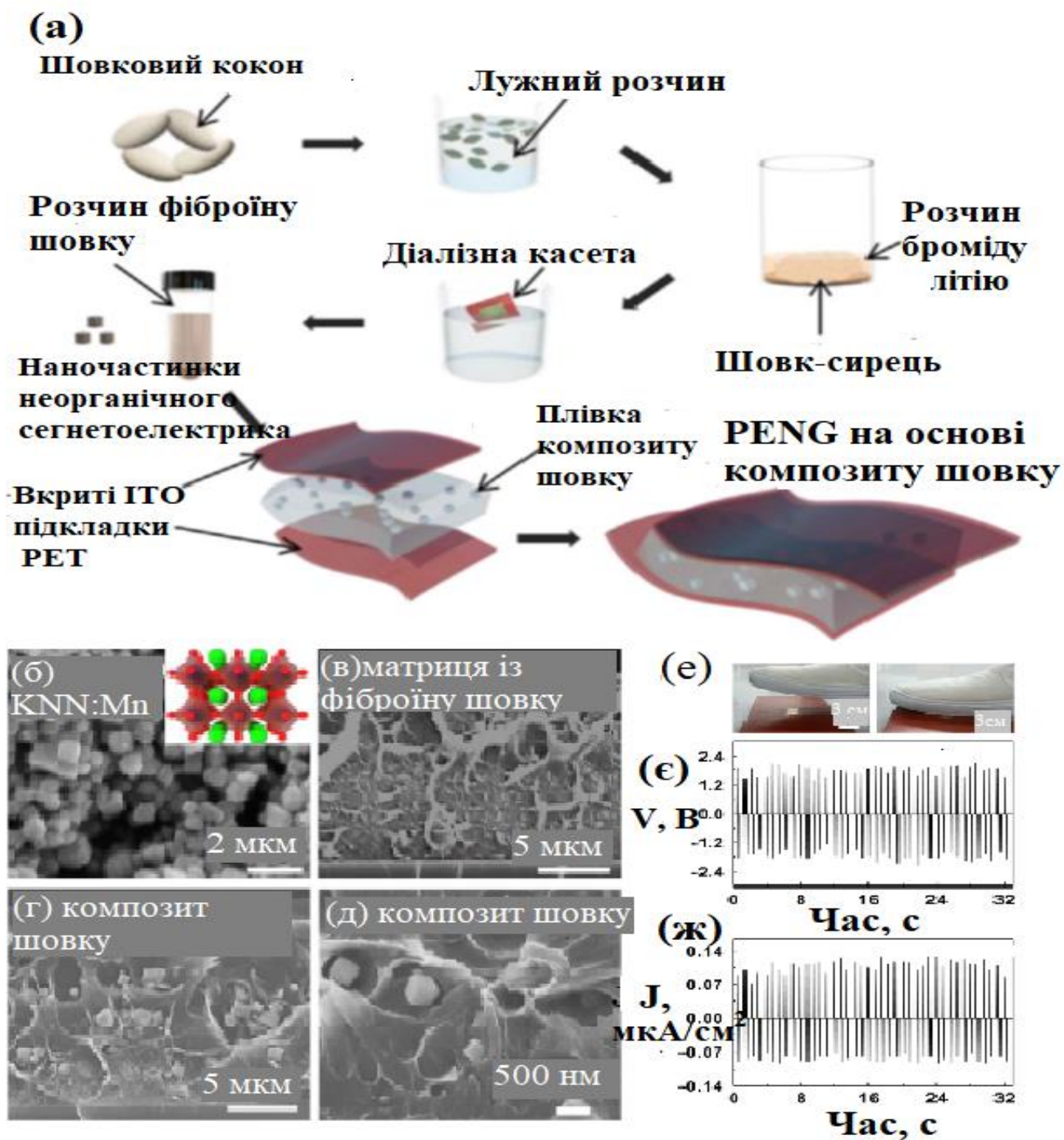


Рисунок 2.28 — Процес виготовлення PENG на основі фіброїну шовку із сегнетоелектричними наночастинками (а); СЕМ фото наночастинок KNN:Mn (б); СЕМ фото фіброїну шовку (в); СЕМ фото отриманих плівок композиту шовкового фіброїну і наночастинок KNN:Mn із малим (г) і високим (д) збільшенням; генерація PENG електроенергії під час ходьби людини (е); вихідна напруга PENG (є) і густина вихідного струму PENG під час експерименту (ж)

KNN : Mn, PVP і срібних нанодротів нанесено центрифугуванням на гнучку підкладку із поліетилентерефталату, вкритого електропровідним шаром легованого оловом оксиду індію (ITO/PET), і витримано за кімнатної температури протягом одного дня. Зображення SEM на рис. 2.28 (г, д) підтверджують рівномірний розподіл наночастинок KNN:Mn в композиті із шовковою матрицею. Верхнім електродам біокомпозитного PENG слугувала інша плівка ITO/PET. Як видно на зображеннях SEM (рис. 2.28 б), наночастинок KNN:Mn мають середній розмір приблизно 400–500 нм (У вставці на рис. 2.28 б показано орторомбічну кристалічну структуру KNN:Mn).

Для реєстрації вихідних характеристик біокомпозитного PENG, а саме вихідної напруги V та густини струму J , до шарів ITO за допомогою електропровідної пасти було приєднано дроти зовнішнього електричного кола. Як показано на фотографіях на рис. 2.28 (е), для прикладання вертикальної стискаючої сили використовували стопу людини. Сигнали від ходьби на місці людини записано на рисю 2.28 (є, ж). Вихідна напруга та густина струму біокомпозитного PENG становили 2.2 В (рис. 2.28 є) та 0.12 мА/см² (рис. 2.28 ж).

Сформовані із фіброїну шовку (SF) та сегнетоелектричних наночастинок композитні плівки PENG є розчинними у воді завдяки структурі довільних спіралей SF, що дозволяє руйнувати п'єзоелектричний наногенератор на основі біокомпозиту KNN:Mn/SF у водному середовищі протягом 10 хв. Це може бути доцільним, коли потужність PENG має зникати разом із імплантованим електронним пристроєм, який призначений для тимчасового застосування. У разі необхідності керування часом функціонування біокомпозитного PENG до складу композиту KNN:Mn/SF додається гліцерин, який здатний контролювати біорозкладані властивості фіброїну шовку.

Доведено, що гліцерин у складі колоїдного розчину із наночастинами KNN:Mn і фіброїном шовку прискорює гелеутворення і сприяє формуванню нерозчинної у воді плівки через високий вміст наночастин β-кристалітів SF. Якщо концентрація гліцерину в біокомпозитних плівках KNN:Mn/SF збільшується до 5 мас.%, вони повністю розчиняються після занурення у воду лише протягом 30

хв. Подальше збільшення концентрації гліцерину зменшує час розчинення біокомпозитних плівок до 48 годин. Експериментально виявлено, що 20 мас.% гліцерину є критичною концентрацією, яка забезпечує повну нерозчинність біокомпозитних плівок KNN:Mn/SF у водному середовищі через структурний перехід в SF від довільних спіралей до нанолістів β -кристалітів. Ці результати вказують на можливість створення біокомпозитних PENG, які розкладатимуться програмованим способом. Наприклад, для живлення медичних імплантатів, які потрібні лише на кілька тижнів, а потім мають розсмоктуватися в організмі, знадобляться наногенератори на такі самі періоди, без необхідності додаткової операції для видалення їх з організму.

Біокомпозитний PENG на основі композиту із матрицею фіброїну шовку і наповнювачем 30 мас.% KNN:Mn було також створено у формі коаксіального дроту (рис. 2.29 а, б).

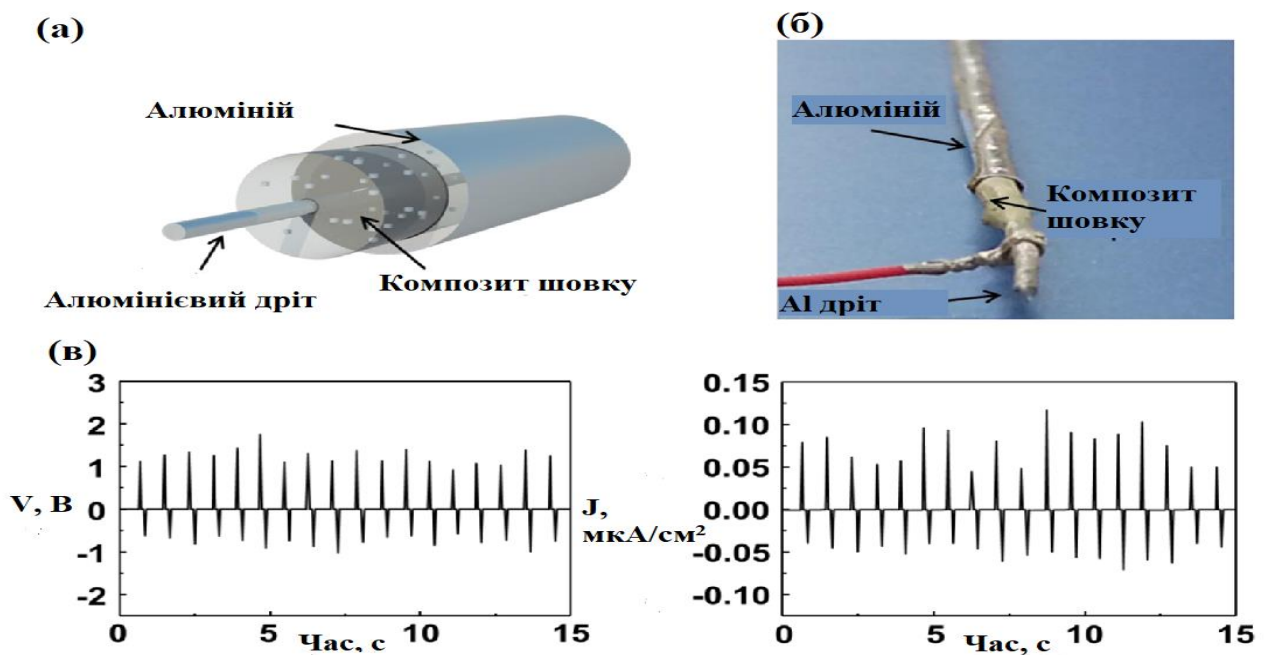


Рисунок 2.29 – Схема (а) та фото (б) коаксіального PENG на основі біокомпозиту KNN:Mn/SF; вихідна електрична напруга PENG (в)

Для цього алюмінієвий дріт діаметром 1 мм було занурено в колоїдний розчин фіброїну шовку, KNN:Mn, PVP і срібних нанодротів і витримано при 50°C. Потім на шар напівзатверділого біокомпозиту товщиною 20 мкм

напилювали плівку алюмінію товщиною 20 мкм. Коаксіальний біокомпозитний PENG продемонстрував вихідну напругу 1.8 В і густину вихідного струму 0.1 мкА/см² (рис. 2.29 в). Така конструкція біокомпозитного PENG є перспективною для створення надійного текстильного п'єзоелектричного наногенератора, що може використовуватися в індустрії розумного одягу.

У 2006 р. запропонована концепція п'єзоелектричного наногенератора на основі вертикально розташованих між верхнім і нижнім електродами нанодротів *оксиду цинку*. Робочий механізм такого PENG заснований на п'єзоефекті одновимірних наноструктур ZnO зі структурою вюрциту, який пов'язаний із генерацією в них електричних дипольних моментів. У разі відсутності механічних напружень центри позитивних іонів цинку та негативних іонів кисню в ZnO узгоджені, тому в цілому матеріал є електронейтральним. Однак при накладанні механічного тиску центри зарядів в ZnO зміщуються, через що виникає п'єзоелектричний потенціал. Загальним недоліком PENG на основі неорганічних наноструктур є їх недовговічність через швидке руйнування нанострижнів оксиду цинку. Запобігати такому руйнуванню дозволяє створення композитів із гнучкою біополімерною матрицею і наноструктурами ZnO як наповнювачів. Наприклад, на рис. 2.30 (а, б) показано розроблений гнучкий п'єзоелектричний наногенератор, в якому використано біокомпозит з матрицею із фіброїну шовку і наповнювачем із нанодротів оксиду цинку ZnO/SF. Для виготовлення біокомпозитного PENG площею 1.5 см × 3 см як підкладу і нижній плівковий електрод використовували гнучку плівку поліетилентерефталату із електропровідним покриттям ІТО (ІТО/PET) загальною товщиною 127 мкм. На частину поверхні ІТО/PET методом центрифугування наносили колоїдний розчин регенованого фіброїну шовку із співвідношенням 12.5:1 вмісту SF до ZnO і перетворювали його за температури 60°C на п'єзоелектричну біокомпозитну плівку ZnO/SF. Відкритий шар ІТО використовувався як нижній електрод. Для створення верхнього електрода до ZnO/SF приєднано за допомогою срібної пасти тонкий мідний дріт.

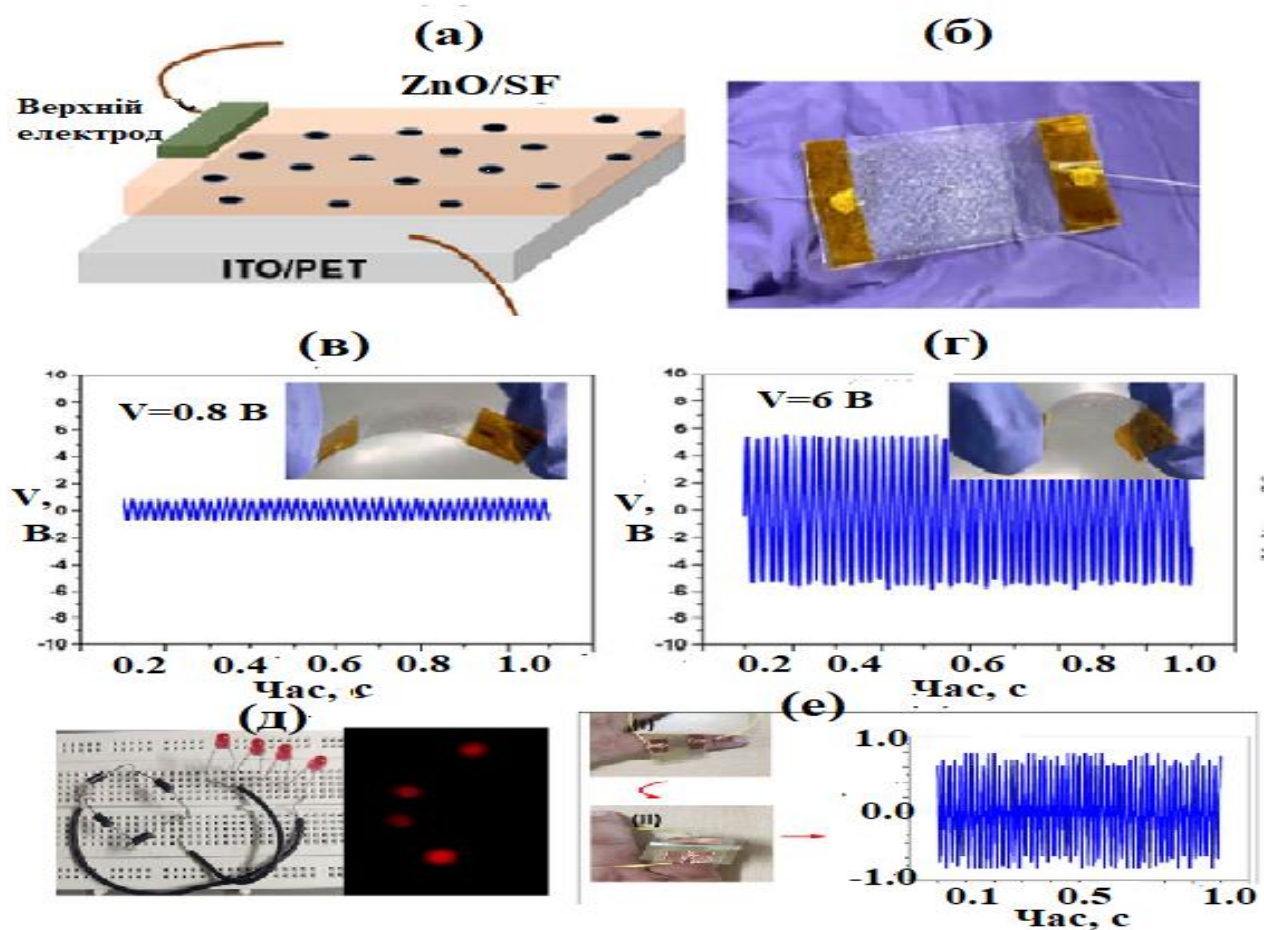


Рисунок 2.30 – Зображення PENG на основі біокompозиту ZnO/SF (a) та його фотографія (б); (в), вихідна напруга PENG залежно від ступеню його згинання і фото зігнутого PENG у вставках (г); фото 4-х червоних LED, які ввімкнено за допомогою PENG на основі ZnO/SF (д); вихідна напруга під час згинання пальця із закріпленим на ньому PENG (е)

Як показано на рис. 2.30 (в, г), під час згинання біокompозитного PENG на основі ZnO/SF відбувалася генерація електричної напруги, величина якої збільшувалася із кутом згинання, що можна пояснити з точки зору комбінованого п'єзoeлектричного ефекту в шовковій матриці і в наночастинках ZnO. Синергетичне генерування зарядів в ZnO/SF створювало підвищену вихідну напругу між верхнім і нижнім електродами, оскільки біокompозитна плівка спонтанно поляризувалася завдяки подвійному п'єзoeлектричному ефекту нанолістів β -кристалітів SF та наночастинок ZnO. Еквівалентний п'єзoeлектричний коефіцієнт d_{33} біокompозиту ZnO/SF дорівнював 28.38 пКл/Н.

Біокомпозитний PENG на основі ZnO/SF здатний генерувати при періодичному згинанні напругу розімкненого кола 12.5 В і щільність вихідної потужності 6.67 мВт см⁻³. Як показано на рис. 2.30 (д),(е), виготовлений біокомпозитний PENG на основі ZnO/SF виявився ефективним для живлення від руху пальців людини чотирьох комерційних червоних світлодіодів.

На рис. 2.31 (а) показано процес синтезу *in situ* біокомпозитного **п'єзоелектричного паперу** із рівномірно розподіленими мікроквітками легованого ванадієм оксиду цинку (V-ZnO) в матриці бактеріальної наноцелюлози (BC). Оскільки бактеріальній наноцелюлозі притаманна структура із мережею поєднаних між собою пустот, плівка BC являє собою пористу мембрану. Для щільного і рівномірного розподілу мікроквіток V-ZnO мембрану BC занурювали у водний розчин ацетату цинку та оксиду ванадію V₂O₅, який містив катіони цинку Zn²⁺ і аніони ванадію VO₃⁻. Далі оброблену мембрану BC занурювали у розчин прекурсора, що містив ацетат цинку, V₂O₅ і діетиленгліколь для гідротермального вирощування всередині структури BC мікроквіток V-ZnO. Процес проводили в автоклаві з тефлоновим покриттям за 170 °C та інтенсивному перемішуванні впродовж 1 години, після чого мембрани V-ZnO/BC ретельно промивали деіонізованою водою протягом 24 годин для видалення абсорбованих залишкових іонів і молекул діетиленгліколю. Надалі мокрі мембрани V-ZnO/BC були спресовані та висушені для отримання п'єзоелектричної паперової плівки V-ZnO/BC. На рис. 2.31 (б, в) показано зображення SEM і фотографії виготовленого біокомпозитного паперу V-ZnO/BC. Для забезпечення рівної поверхні папір V-ZnO/BC покривався методом центрифугування з обох сторін тонким шаром полідиметилсилоксану PDMS, після чого на обидві його сторони наносили золоті тонкоплівкові електроди, які зверху вкривали захисними плівками із титану і прикріплено за допомогою струмопровідних стрічок до дротів зовнішнього електричного кола.

На рис. 2.31 (г) наведено порівняння властивостей біокомпозитів з матрицею із бактеріальної наноцелюлози у разі використання як наповнювача нелегованих нанострижнів ZnO і легованих ванадієм мікроквіток V-ZnO.

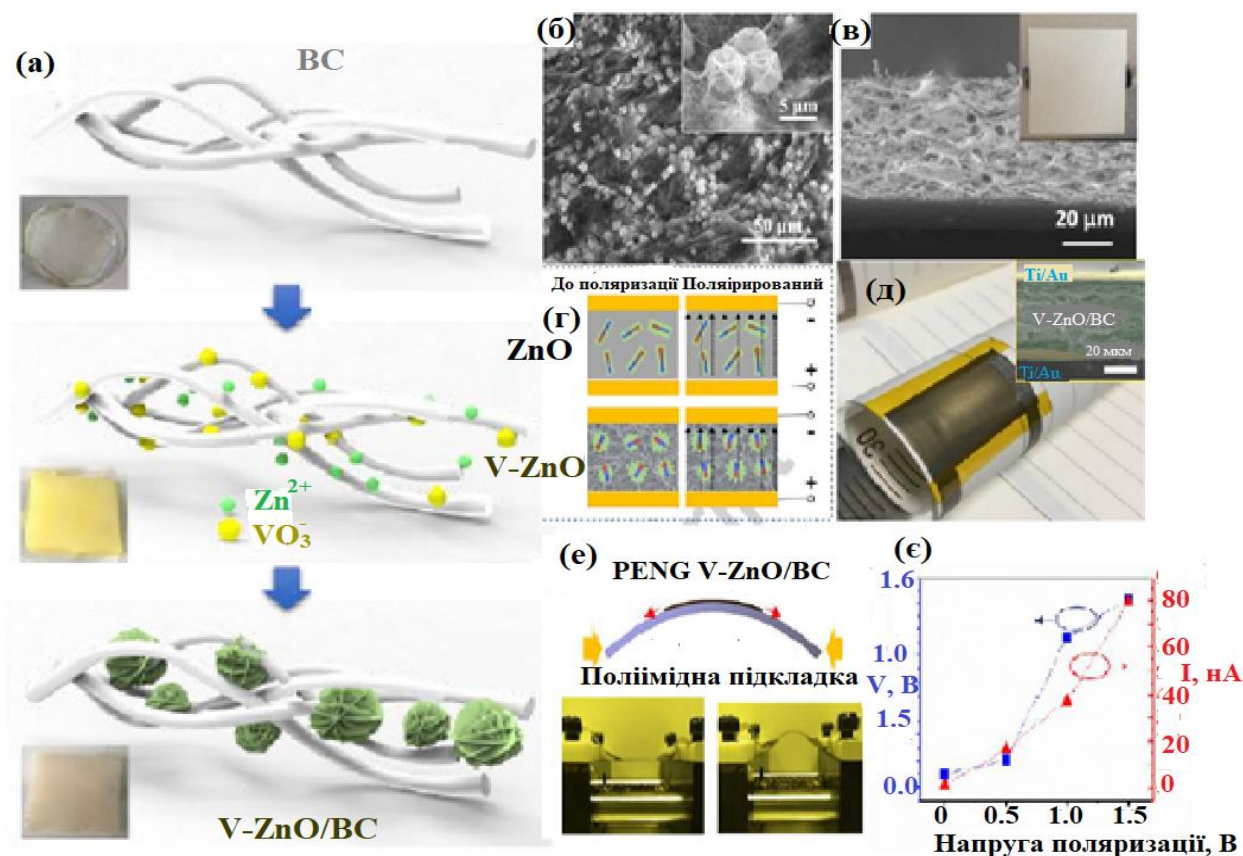


Рисунок 2.31 — Процес синтезу *in situ* біокомпозитного п'єзоелектричного паперу V-ZnO/BC (а); SEM фото виду зверху біокомпозитного паперу V-ZnO/BC (б); SEM фото його поперечного перерізу (в); структура PENG на основі V-ZnO/BC та ефект поляризації V-ZnO/BC у порівнянні із PENG на основі біокомпозитного паперу із нанострижнями ZnO/BC (г); фото і SEM зображення поперечного перерізу PENG на основі V-ZnO/BC (д); PENG на основі V-ZnO/BC, який наклеєно на поліімідну плівку для демонстрації п'єзоелектричної генерації внаслідок деформації згинання (е); вплив напруги поляризації PENG на основі V-ZnO/BC на його вихідні напругу та струм (є)

Нелегований ZnO – це п'єзоелектричний матеріал із диполями вздовж осі *c* у напрямку [0001], а V-ZnO є сегнетоелектриком, який поляризується зовнішнім електричним полем, як показано на рис. 2.31 (г). Експериментально доведено, що значення п'єзоелектричного коефіцієнта V-ZnO d_{33} дорівнювало 65.5 пКл/Н, що більш ніж у 6 разів вище, ніж у ZnO (~10 пКл/Н). Сегнетоелектричні властивості V-ZnO походили від різниці радіусів Zn²⁺ (0.74

Å) і V^{5+} (0.6 Å), що спричиняло нецентральне положення V^{5+} при заміні ним Zn^{2+} у кристалічній структурі оксиду цинку. Щоб довести сегнетоелектричні властивості V-ZnO було досліджено вплив поляризації із використанням високої зовнішньої напруги на вихідні характеристики PENG на основі V-ZnO/BC. Як видно на рис. 2.31 (є), вихідна напруга та струм PENG на основі V-ZnO/BC були підвищені від 0.2 В до 1.5 В і від 20 нА до 80 нА, відповідно, шляхом збільшення напруги поляризації PENG на основі V-ZnO/BC з 500 В до 1000 В. Важливою перевагою біокомпозиту V-ZnO/BC порівняно із ZnO/BC є те, що V-ZnO без втрати п'єзоелектричної ефективності біокомпозиту може зростати в матриці BC випадковим чином, без контролю осі *c* під час гідротермального процесу. Як показано на рис. 2.31 (д), PENG на основі V-ZnO/BC товщиною близько 40 мкм демонструє відмінну гнучкість. Для підвищення його вихідних характеристик було застосовано поляризацію електричним полем 100 кВ/см за кімнатної температури впродовж 12 годин.

На рис. 2.31 (е) показано PENG на основі V-ZnO/BC, який наклеєно на поліімідну плівку Kapton і закріплено з двох кінців на рухомих опорах для генерування електрики внаслідок деформації згинання. В процесі згинання біокомпозитної плівки V-ZnO/BC створюється осьова деформація розтягу/стиснення в горизонтальному напрямку. Завдяки ефекту Пуассона, у вертикальному напрямку виникає поперечна деформація стиснення/розтягу плівки V-ZnO/BC. В ламінованому сухому п'єзоелектричному матеріалі V-ZnO/BC мікроквітки V-ZnO міцно скріплені всередині матриці BC.

Оскільки розмір мікроквіток ZnO (~2 мкм) значно більший за діаметр волокон BC (~20 нм), матрицю BC можна вважати квазінеперервною, тому зовнішня деформація може бути ефективно перенесеною на V-ZnO. Отже, деформація стиснення може генерувати в V-ZnO п'єзоелектричні потенціали у верхній і нижній частинах плівки V-ZnO/BC, які передаватимуться відповідним електродам. У відповідь на різницю п'єзоелектричних потенціалів, яка створює імпульс напруги, електрони змушені текти зовнішнім колом, що генерує імпульс струму. Коли PENG на основі V-ZnO/BC звільняється, деформація

вертикального стиснення зникає, накопичені електрони повертаються назад, і можна спостерігати імпульси напруги і струму протилежного знаку.

З графіка на рис. 2.32 (а) і схеми на рис. 2.32 (б) очевидно, що зі збільшенням кута згинання θ густина вихідного струму PENG на основі V-ZnO/BC зростає лінійно аж до $J = 70 \text{ нА/см}^2$ за $\theta = 95^\circ$.

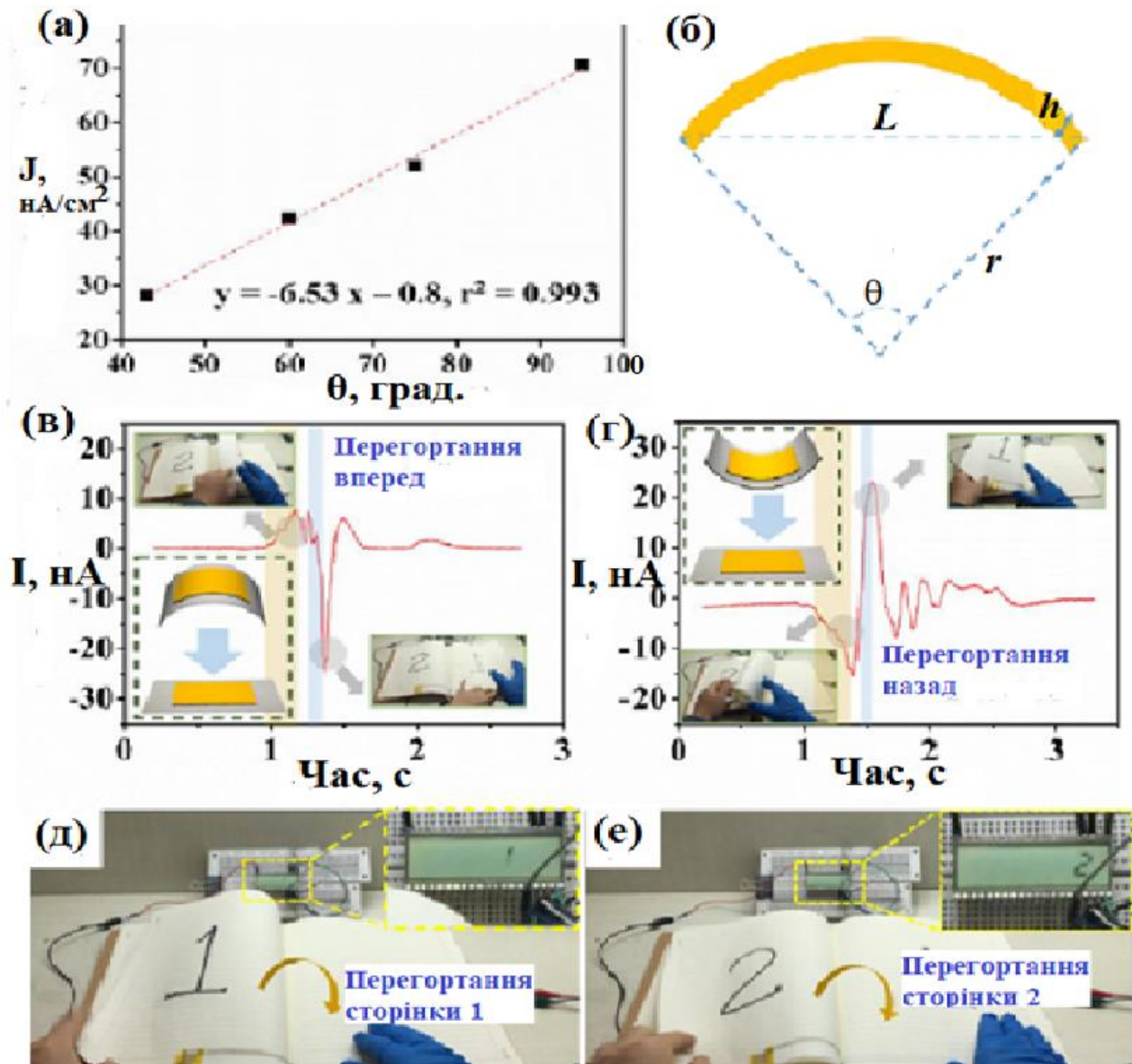


Рисунок 2.32 — Залежність густини вихідного струму PENG на основі V-ZnO/BC від кута його вигину θ (а); схеми згинального пристрою для розрахунку коефіцієнту d_{33} біокомпозиту V-ZnO/BC (б); вихідний струм PENG у разі перегортання сторінки вперед (в) і назад (г); підключений до PENG рідкокристалічний екран, що контролює яку сторінку перегортають (д) та (е)

Зв'язок ступеня вигину PENG і поперечної деформації ε в п'єзоелектричному біокомпозиті V-ZnO/BC можна розрахувати як $\varepsilon = h/2r$, якщо підкладка PET має товщину h і радіус вигину r . Оскільки довжина підкладки $L = \theta r$, поперечна деформація $\varepsilon = h \theta / (2L)$.

Вихідна напруга PENG визначається наступним рівнянням:

$$V = E \varepsilon A d_{33} / C, \quad (2.11)$$

де E – модуль Юнга біокомпозиту; A – площа п'єзоелектричного матеріалу; C – його електрична ємність; d_{33} – еквівалентний п'єзоелектричний коефіцієнт п'єзоелектричного матеріалу.

Експерименти показали, що максимальна вихідна питома потужність біокомпозитного PENG на основі V-ZnO/BC дорівнює близько 60 нВт/см². Для демонстрації придатності для моніторингу руху кілька PENG на основі біокомпозиту V-ZnO/BC було прикріплено до сторінок книги та використано як датчики руху з автономним живленням. Ці п'єзоелектричні наногенератори зафіксовані на нижній частині сторінці (рис. 2.32). Коли сторінку перегортали зліва направо (вперед), як показано на рис. 2.32 (в), сигнал струму складався з позитивного піку, за яким спостерігався негативний пік.

Позитивний і негативний піки відповідали вигинанню та звільненню PENG під час перегортання сторінки вперед, відповідно. Навпаки, якщо сторінку перегортали назад (справа наліво), спочатку спостерігався негативний пік струму, за яким слідував позитивний пік. Це тому, що коли сторінку було перегорнуто назад, спочатку відбулося згинання PENG вниз, а потім його звільнення, що забезпечувало протилежний сигнал. Крім того, пік сигналу, який походив від руху звільнення був вищим, ніж від руху згинання, оскільки за рахунок пружності матеріалу звільнення відбувалося набагато швидше (приблизно за 0.1 с), ніж згинання. П'єзоелектричні наногенератори на основі V-ZnO/BC підключено до комерційних рідкокристалічних екранів для здійснення прямого моніторингу перегортання сторінок. Як показано на рис. 2.32 (д) та (е), два PENG на основі біокомпозиту V-ZnO/BC були встановлені на двох сторінках

книги та підключені до різних рідкокристалічних екранів. Після перегортання сторінки 1 на екрані з'являлася цифра «1» (аналогічно для сторінки 2). Показано, що інтегруючи PENG з приладами для передачі інформації або із пам'яттю можна моніторити секретні документи або файли, що є корисним для конфіденційних або військових застосувань. Важливо, що PENG активно генерують електричні сигнали без застосування будь-якого стороннього джерела живлення. Експериментально доведено також, що PENG на основі біокомпозиту V-ZnO/BC має високу механічну міцність і стабільність протягом як мінімум 10000 циклів згинань/звільнень.

2.1.3 Термоелектричні генератори (TEG)

У порівнянні з іншими збирачами енергії, прилади для термоелектричного перетворення на електрику невеликих обсягів теплової енергії або теплових відходів, гнучкі ***термоелектричні генератори (TEG)***, мають такі переваги як автономність, відсутність рухомих частин або робочих рідин, безшумність, відсутність газових забруднень і обмежень робочого положення, довгий термін служби та перспектива широкого застосування в переносних пристроях і в когенерації енергії разом із сонячними елементами. Вважається, що генератор буде економічно ефективним, якщо градієнт температур є не нижчим за 50 градусів. Але для важкодоступних місць цей критерій є далеко не визначальним. Зовсім недавно практичне застосування отримали пристрої, які утилізують енергію теплових потоків при перепаді температур менше 10°C.

Термоелектричний генератор функціонує на основі ***ефекту Зеєбека***, тобто здійснює перетворення теплової енергії на електричну за рахунок градієнта температур ΔT . Температурний градієнт стимулює перенос носіїв заряду (електронів і дірок в напівпровідниках) із теплої ділянки напівпровідника на холодну ділянку завдяки збільшенню їх кінетичної енергії та температурній генерації нерівноважних носіїв заряду. Типові гнучкі, у тому числі носимі тонкоплівкові TEG складаються із з'єднаних послідовно електрично і

паралельно термічно термоелектричних (ТЕ) елементів у вигляді смужок напівпровідників p - і n -типу, які утворюють термопару. На рис. 2.33 (а) показано, що позитивно заряджені основні носії заряду (дірки) переміщуються із нагрітого краю термоелектричного елемента p -типу до холодного краю.

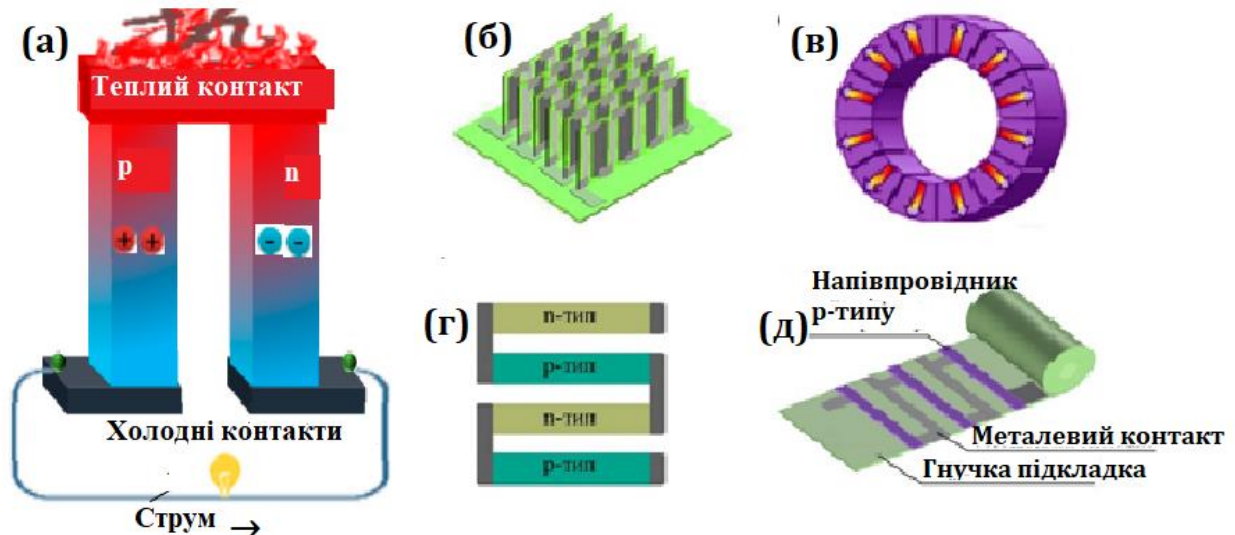


Рисунок 2.33 – Принцип перетворення градієнту температур на електрику в термопарі TEG (а); приклади розташування ТЕ елементів у носимих TEG: вертикальне (б); радіальне (в); горизонтальне (планарне) із використанням двох типів ТЕ елементів (г); горизонтальне (планарне) із використанням ТЕ елементів одного типу (д)

Відповідно, із нагрітого краю до холодного в термоелектричному елементі n -типу переміщуються негативно заряджені основні носії заряду (електрони). В результаті, між холодними і теплими кінцях напівпровідників p - і n -типу створюється напруга, а у разі з'єднання їх із зовнішнім електричним колом із навантаженням (наприклад, лампочкою) протікатиме електричний струм.

Як показано на рис. 2.33 (б), прямокутні смужки із з'єднаних електричними металевими контактами термоелектричних матеріалів можуть бути розташовані вертикально відносно нагрітої поверхні, наприклад, поверхні тіла людини. Зображена на рис. 2.33 (в) конфігурація трубчастого TEG з радіальним розташуванням термоелектричних елементів передбачає використання TEG у вигляді браслету для створення температурного градієнта між контактами на

кінцях смужкових термоелектричних елементів. Найбільш універсальними для перетворення на електрику тепла від нерівних поверхонь, включно від поверхні людського тіла є дві модифікації TEG із паралельним розташуванням смужкових ТЕ елементів (рис. 2.33 (г) і (д)). В зображеній на рис. 2.33 (г) модифікації носимого тонкоплівкового TEG використано плівки напівпровідників *n*- і *p*-типів. В модифікації TEG на рис. 2.33 (д) смужки з напівпровідниковими плівками одного типу поєднані між собою металевими контактами. Коефіцієнт Зеебека (*S*) термоелектричного матеріалу визначається рівнянням:

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (2.12)$$

де ΔV – електрична напруга; ΔT – градієнт температури.

Фактор (коефіцієнт) термоелектричної потужності матеріалу *PF* визначають за формулою:

$$PF = S^2 / \rho = S^2 \sigma, \quad (2.13)$$

де ρ – питомий електричний опір ТЕ матеріалу; σ – питома електропровідність ТЕ матеріалу.

Добротність *Z* термоелектричного матеріалу розраховують за формулою:

$$Z = S^2 / (\rho \cdot k) = S^2 \sigma / k, \quad (2.14)$$

де k – коефіцієнт теплопровідності матеріалу.

Оскільки *Z* має розмірність K^{-1} , часто використовують безрозмірну добротність $ZT = Z \cdot T$. Добротність *ZT* є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. *ZT* безпосередньо пов'язана із коефіцієнтом корисної дії TEG: вищі значення *ZT* забезпечують більш ефективне перетворення енергії. Таким чином, кращі термоелектричні матеріали мають високий коефіцієнтом термоелектричної потужності ($PF = S^2 \sigma = S^2 / \rho$) та низьку теплопровідність.

За близьких до кімнатної температурах найвищі значення *Z* мають матеріали на основі телуриду вісмуту, а сполуки на основі кремнію і германію найкращу термоелектричну добротність мають за 1300 К. Для проміжного інтервалу температур (400–800 К) найкращими термоелетриками вважаються матеріали на основі телуриду свинцю. Однак, якщо виразити ефективність

матеріалу через безрозмірну добротність ZT , то максимальні значення для цих сполук будуть приблизно однаковими $ZT \approx 1.6 - 1.7$. Останні досягнення в галузі нанотехнологій виявили переваги наноструктурованих термоелектричних напівпровідників. Показано, що зменшення розмірів системи до нанометрового масштабу викликає різкі відмінності в густині електронних станів, що створює нові можливості для квазінезалежної варіації S , σ і k . Структурні складові нанометрового розміру спричиняють квантово-розмірний ефект, який підвищує коефіцієнт потужності $S^2\sigma$, а внутрішні межі в наноструктурі дозволяють зменшувати теплопровідність в порівнянні з електропровідністю, що базується на відмінностях між фононою і електронною довжинами розсіювання. Наноструктуровані неорганічні напівпровідники, такі як селенід олова SnSe , телурид вісмуту Bi_2Te_3 , сплав германію і кремнію SiGe , сульфід олова SnS і скуттерудит CoSb_3 , продемонстрували відмінні термоелектричні характеристики. Однак їх застосування в носимих TEG як плівок на гнучких підкладках є обмеженим через такі недоліки як висока вартість, механічна крихкість і сильна токсичність. Навпаки, термоелектричні матеріали на основі полімерних органічних напівпровідників мають такі переваги як мала вага, механічна гнучкість, біосумісність, легкість обробки та низька теплопровідність, але їх добротність ZT не перевищує десятих або навіть сотих часток відносних одиниць.

Особливе місце серед нанотермоелектричних матеріалів займають композити. Даний підхід полягає у використанні просторово-неоднорідних структур із включеннями, розміри яких є однакового порядку із характерними довжинами хвиль електронів і фононів, тобто знаходяться у нанометровій області. Введення багатьох поверхонь у полімерний матеріал-матрицю дозволяє значно зменшити теплопровідність і збільшити S через фільтрацію носіїв та квантово-розмірний ефект, що зумовлює зростання ZT . Полімерним матеріалам біологічного походження притаманна ієрархічна мікро- і нанорозмірна морфологія, гнучкість і низька теплопровідність, але вони є діелектриками і тому раціональним виявилось застосовувати їх в гнучких і носимих тонкоплівкових

TEG як матриць термоелектричних нанокompозитів або у ролі підкладок для наноструктурованих неорганічних ТЕ матеріалів і композитів на їх основі.

На рис. 2.34 показано схема процесу виготовлення напівпрозорого гнучкого паперового TEG на основі сполук телуриду вісмуту $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ і $n\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.70}$ з використанням звичайного паперу для друку товщиною 200 мкм як підкладки і для створення нанокompозитних термоелектричних елементів TEG вертикального типу шляхом просочування паперу суспензіями (пастами) із сполук телуриду вісмуту. При цьому спочатку на поверхню плівки політетрафторетилену PTFE почергово наносять краплі ТЕ паст із сполук телуриду вісмуту p - і n -типу (рис. 2.34 а), потім під зовнішнім тиском відбувається просочування ТЕ паст всередину паперу із утворенням термоелектричних нанокompозитів з матрицею із целюлозних волокон і наночастинками сполук телуриду вісмуту як наповнювача, що підтверджується тривимірним зображенням внутрішньої будови нанокompозита методом рентгенівської нанокomp'ютерної томографії (рис. 2.34 б, в). За допомогою срібної пасту і просочування TEG епоксидною смолою проводять послідовне з'єднання термоелектричних елементів p -типу та n -типів, що робить його напівпрозорим (рис. 2.34 г).

Характеристики TEG, що показані на рис. 2.34, свідчать про те, що, наприклад, коефіцієнт Зеєбека паперового ТЕ елемента на основі композита $n\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ і целюлози зростає від -30.8 мкВ/К за температури від 300 К до -36.9 мкВ/К за 400 К, а S ТЕ елемента на основі композита $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ і целюлози збільшувався, відповідно, від 60.4 мкВ/К до 85.9 мкВ/К. Як видно на рис. 2.34 (е), електропровідність термоелектричних композитів зменшено на 1-2 порядки порівняно з чистими масивними матеріалами $n\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ і $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, насамперед через діелектричні властивості целюлози і органічних компонентів паст. Однак теплопровідність створених композитів p - і n -типу є низькою, $k \approx 0,12$ Вт/(м·К), що дещо покращує термоелектричні властивості паперових ТЕ матеріалів, і при температурі близько 300 К їх термоелектрична добротність ZT дорівнює 0.07 від. од.

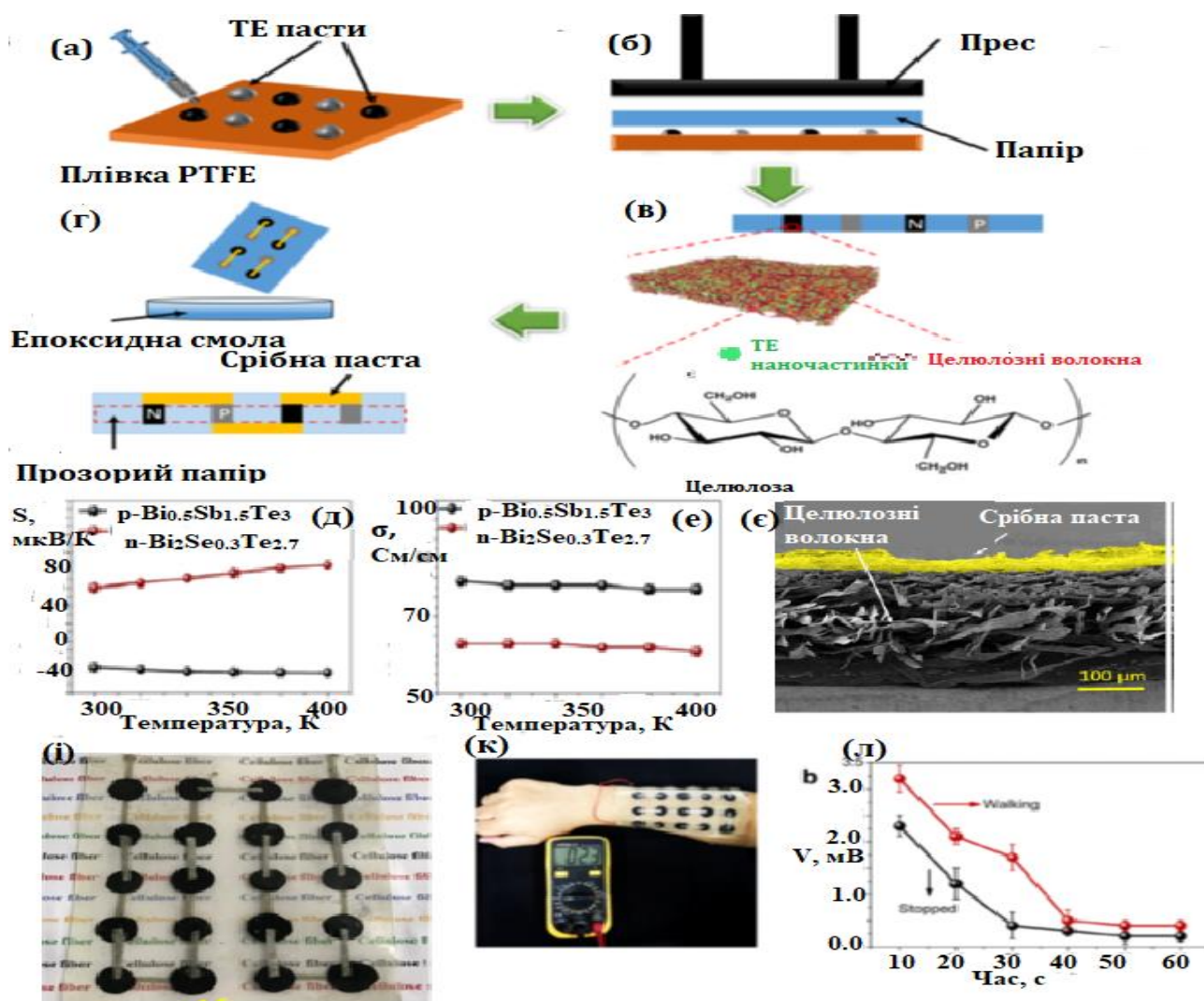


Рисунок 2.34 – Процес виготовлення паперового TEG на основі сполук телуриду вісмуту та його характеристики

Показаний на рис. 2.34 паперовий TEG із десятима термопарами є гнучким, він легко адаптується до різноманітних джерел тепла зі складною криволінійною поверхнею. За градієнту температур 35 К після 1000 циклів згинання цей TEG видав максимальну напругу ~8.3 мВ та вихідну потужність ~10 нВт, що підтвердило його ефективність при перетворенні на електрику тепла людського тіла або теплових відходів природного середовища.

Для подальшого просування гнучкої термоелектрики на основі біоматеріалів розроблено носимий TEG із використанням комерційної шовкової тканини для вироблення електроенергії шляхом збору тепла людського тіла.

На рис. 2.35 показано морфологію вихідних матеріалів, а саме натуральної шовкової тканини (а), і напівпровідникових нанопорошків із нанотрубок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (б) і нанопластин $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (в).

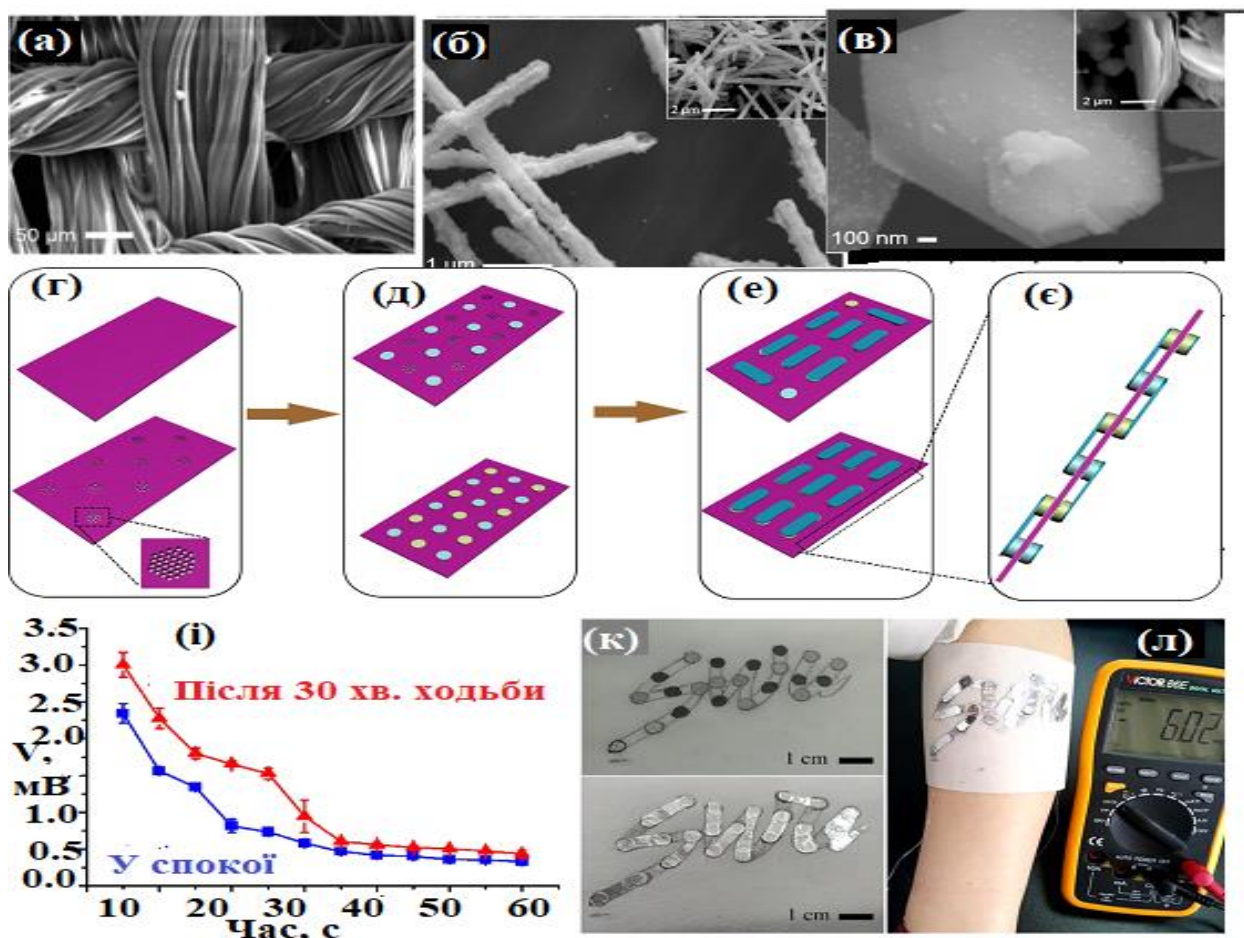


Рисунок 2.35 – Зображення SEM чистої шовкової тканини (а), нанотрубок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (б) і нанопластин $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (в); схема процесу виготовлення гнучкого шовкового TEG: попередня обробка шовкової тканини (г); друк ТЕ елементів (д); електричне з'єднання термопар із стовпчиків p - і n -типу за допомогою срібної фольги (е); вид збоку TEG (є); вихідна напруга TEG із 12-ма термопарами, прикріплених до тіла людини у стані спокою (синя лінія) та після 30 хвилин ходіння (червона лінія) (і); фото масиву ТЕ елементів (к) і термопар (л) TEG та його вихідна напруга на руці людини за температури 20°C

Тканину вкривали шаром полівінілового спирту і у визначених місцях наколювали голкою, щоб утворити отвори (рис. 2.35 г) для забезпечення гарного

контакту термоелектричних матеріалів з обох сторін шовкової підкладки. TE матеріали виготовляли у вигляді паст, які містили нанопорошок із нанотрубок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ або нанопластин $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, адгезивну сполуку і деіонізовану воду. Для створення термоелектричних елементів у формі стовпчиків висотою ~ 300 мкм шари із TE паст методом багаторазового друку наносили на обидві сторони шовкової тканини і сушили у вакуумі при 120°C протягом 10 хв. (рис. 2.35 д). Для виготовлення контактів і послідовного з'єднання TE елементів p - та n -типу між собою на обидва кінці стовпчиків за допомогою срібної пасти наклеювали срібну фольгу (рис. 2.35 е). На рис. 2.35 (є) показано вид збоку ділянки шовкового TEG. Виготовлений шовковий TEG об'єднував масив із 12 термопар. Він виявився здатним ефективно перетворювати теплову енергію на електричну при різниці температур ΔT в діапазоні 5–35 К. Максимальна вихідна напруга та потужність TEG становили 10 мВ та 15 нВт, відповідно, без істотних змін протягом 100 циклів згинання та скручування TEG. На рис. 2.35 (і) показано різні профілі вихідної напруги прикріпленого до руки людини генератора, які одержано до та після 30 хвилин ходіння. Видно, що TEG здатен доволі ефективно перетворювати теплову енергію на електричну. Важливо також, що шовковий TEG може бути виготовленим у вигляді декоративних малюнків на одязі за допомогою традиційної технології друку (рис. 2.35 к, л).

На рис. 2.36 показано конструкцію гнучкого TEG, в якому поєднано унікальні термоелектричні властивості неорганічного матеріалу телуриду вісмуту Bi_2Te_3 із притаманними пористим матрицям із целюлозних волокон (CF) гнучкістю, міцністю і низькою теплопровідністю. При цьому звичайний целюлозний папір для друку використано як гнучка підкладка з доволі розподіленими та орієнтованими мікро- та нанорозмірними ієрархічними порами. За допомогою техніки незбалансованого магнетронного розпилення забезпечено високу швидкість осадження та хорошу адгезію товстої (кілька десятків мікрометрів) плівки Bi_2Te_3 із ієрархічною пористою матрицею CF і створено композитний термоелектричний матеріал $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$, який схематично

показано на рис. 2.36 (а), а на рис. 2.36 (б) наведено зображення SEM ділянки цього матеріалу.

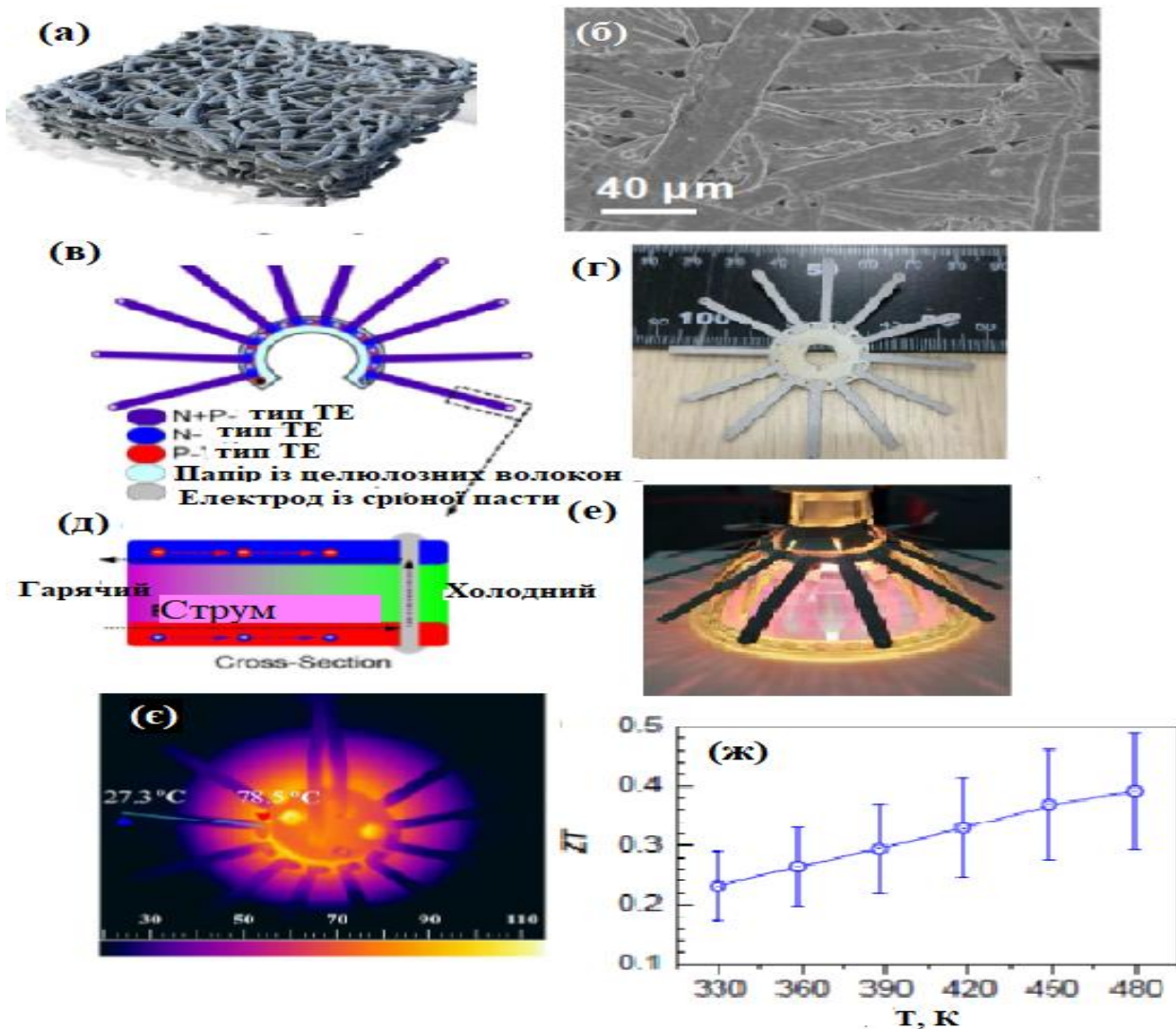


Рисунок 2.36 – Фотографія гнучкого TEG $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ (а) і його зображення SEM (б); зображення (в) і фотографія (г) гнучкого радіального TEG із дванадцятьма парами TE елементів n - та p -типу із композитів $\text{Bi}_2\text{Te}_{3+x}/\text{CF}$ і $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3/\text{CF}$, відповідно; зображення будови ділянки термопари TEG (д); фотографія (е) і термограма (ж) гнучкого радіального TEG, закріпленого на напівсферичному плафоні лампочки; залежність термоелектричної добротності TEG від температури (з)

Завдяки спонтанному утворенню тонких оксидних шарів Te-O на межі телуриду вісмуту і целюлозних волокон паперу спостерігається утворення

енергетичного бар'єру, який зумовлює ефект розсіювання носіїв і тому зменшує питому електропровідність $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ до 200 См/см, але забезпечує підвищення коефіцієнта Зеебека до -135 мкВ/К. Дослідження показали, що мінімальний радіус деформації вигину $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ становить лише ~4 мм, тобто ТЕ матеріал $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ є надзвичайно гнучким. При цьому теплопровідність композиту $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ завдяки сильному ефекту фононного розсіювання значно знижено порівняно із Bi_2Te_3 , що забезпечує високі значення фактору термоелектричної потужності PF від ~250 мкВт/(м·К²) за кімнатної температури до 375 мкВт/(м·К²) за 473 К. У результаті максимальна добротність $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ ZT становить ~0,38 за 473 К, тобто є конкурентною порівняно із найкращими гнучкими термоелектричними матеріалами.

Термоелектричний композит n -типу містить надлишок телуру (телуриду вісмуту), тому коректніше його склад позначати як $\text{Bi}_2\text{Te}_{3+x}/\text{CF}$, а ТЕ матеріал p -типу збагачений сурмою, його точніше було б позначати як $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3/\text{CF}$.

Щоб підкреслити універсальність даної технології для ефективного використання тепла із різних джерел, наприклад, з метою утилізації тепла лампочок, які використовуються повсякденно, виготовлено гнучкий радіальний TEG із 12 парами ТЕ елементів n - та p -типів (рис. 2.36), які послідовно з'єднані в термопари за допомогою електродів із срібної пасти, як і термопари між собою. Для цього на одній стороні аркуша паперу було виготовлено композит $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$ n -типу (тобто $\text{Bi}_2\text{Te}_{3+x}/\text{CF}$), а на протилежній стороні аркуша паперу – композит p -типу $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3/\text{CF}$. Потім за допомогою лазерного мікрорізання створено геометричну фігуру, яку показано на рис. 2.36 (в,г), і нанесено срібні контакти. Для створення градієнту температур між гарячими і холодними кінцями термопар TEG закріплено на напівсферичному плафоні лампочки за допомогою термопасти (рис. 2.36 е). Термограма на рис. 2.36 (є) демонструє градієнт температур $\Delta T = 78.5 - 27.3 = 51.2$ К, за яким вихідна напруга TEG сягала ~0,144 В і була досить стабільною без будь-яких спадів під час тесту впродовж кількох годин, що забезпечувало високу ефективність перетворення теплової енергії на електричну. Отримані результати переконливо демонструють універсальність

гнучкого TEG, який можна легко адаптувати до джерел тепла будь-якої форми та розміру з метою ефективної утилізації відпрацьованого тепла в нашому повсякденному житті.

Як видно з рис. 2.36 (ж), із підвищенням температури композитного TE матеріалу з пористою структурою $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CF}$, яку сформовано товстими плівками телуриду вісмуту на поверхні целюлозних волокон паперу, його термоелектрична добротність зростає.

На рис. 2.37 показано тонкоплівковий композитний матеріал із наночастинками Bi_2Te_3 як наповнювач та матрицею із бактеріальної целюлози ВС. Для його виготовлення плівку бактеріальної целюлози піддавали типовому процесу окислення TEMPO і, таким чином, перетворювали її на гідрогель нановолокон ВС із концентрацією 1%. До гідрогелю ВС додавали нанопорошок телуриду вісмуту, все ретельно перемішували та отримували чорнила $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ із ваговим співвідношенням компонентів 1:2. Зображення із використанням багатомасштабної рентгенівської нанокomp'ютерної томографії (нано-СТ) підтверджує досить рівномірний розподіл Bi_2Te_3 в матриці ВС (рис. 2.37 а). На рис. 2.37 (б) схематично показано, як нановолокна ВС утворюють тривимірну мережу вздовж поверхонь наночастинок неорганічного термоелектрика, чому сприяє зображена на рис. 2.37 (в) за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) структура ВС у вигляді сітки із целюлозних нановолокон. В процесі висушування і термообробки чорнила $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ на поверхні паперу у вакуумній печі за температури 105 °C впродовж 10 хв. його тривимірна мережа стає більш щільною, і утворюється гнучка плівка термоелектричного композиту $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$. Композит із збагаченим селеном телуридом вісмуту $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{BC}$ виконував роль термоелектричного матеріалу *n*-типу, а композит із збагаченим сурмою телуридом вісмуту $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{BC}$ – *p*-типу. За кімнатної температури коефіцієнти Зеебека матеріалів *p*- і *n*-типів становили 135 мкВ/К і 104 мкВ/К, відповідно. Для виготовлення планарного гнучкого паперового TEG на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ TE чорнила $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ *p*- та *n*-типу розміщували по черзі на поверхні фільтрувального паперу площею 150 мм × 450 мм за допомогою ракеля із

використанням маски із політетрафторетилену, як показано на рис. 2.37 (г – є). Створені таким чином тонкоплівкові ТЕ елементи $n\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{BC}$ і $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{BC}$ поєднано послідовно за допомогою срібної пасти (рис. 2.37 ж),

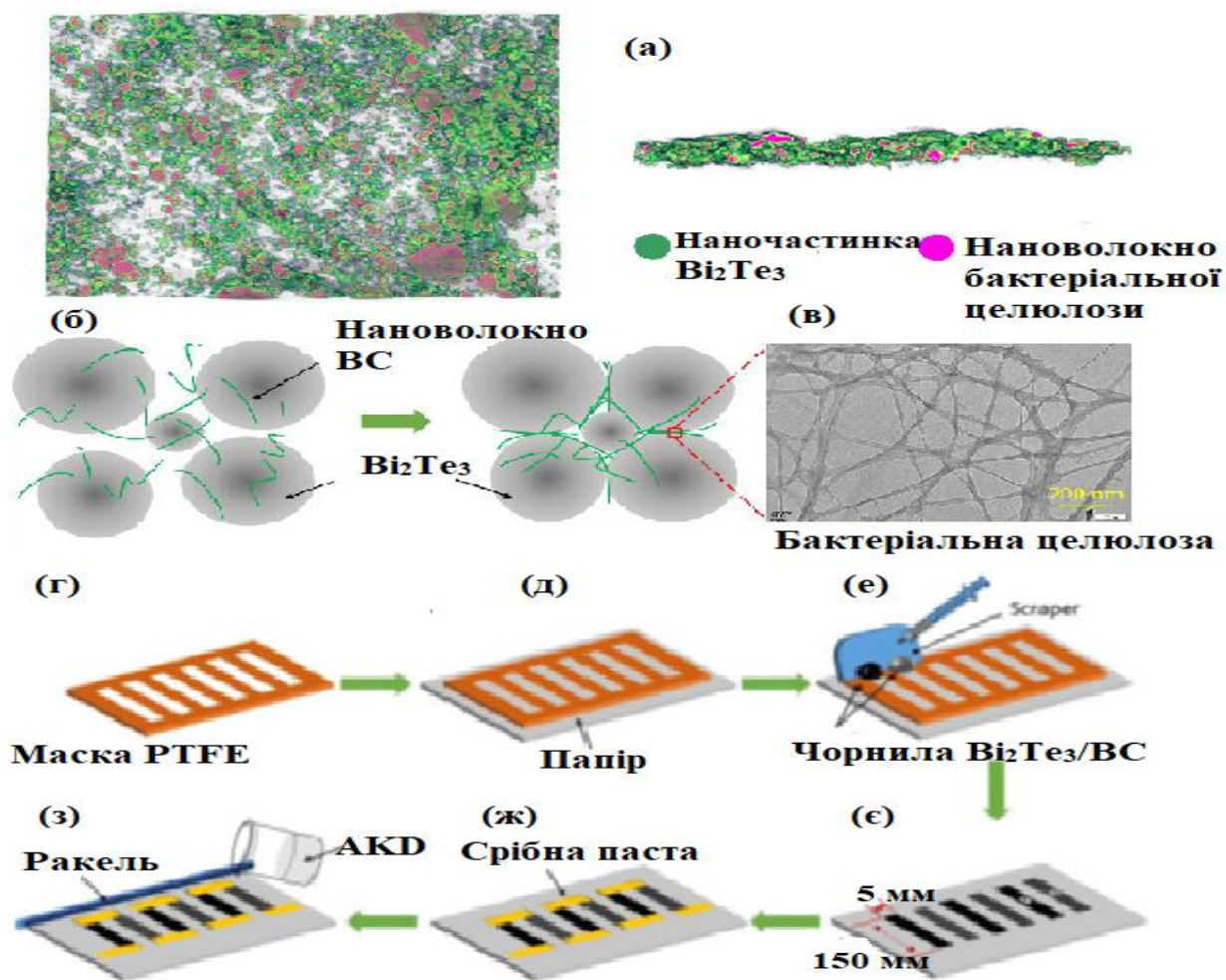


Рисунок 2.37 – Зображення композиту $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ методом нано-СТ (а); тривимірна мережа нановолокон BC вздовж поверхонь наночастинок Bi_2Te_3 до і після висушування і термообробки чорнил $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ на поверхні паперу з утворенням гнучкої плівки композиту $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ (б); ПЕМ фото BC (в); процес виготовлення паперового TEG із використанням маски із політетрафторетилену за допомогою ракельного друку (г-є); тонкоплівкові ТЕ елементи $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ з'єднуються послідовно за допомогою срібної пасти (ж); поверхню паперу та ТЕ елементів покривають емульсією AKD (з)

поверхню паперу та ТЕ елементів покрито 10%-ною емульсією катіонного алкілкетенового димера AKD (рис. 2.37 з), який використовується в паперовій промисловості для проклейки паперу, що робить його більш водостійким, а потім висушено у печі. За збільшення градієнта температур ΔT від 5 К до 55 К вихідну напругу планарного гнучкого паперового TEG на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ із шістьма p - n термопарами поступово збільшено від ~ 16.3 мВ до ~ 48.1 мВ, а його максимальна вихідна потужність зросла від ~ 33.4 нВт до ~ 288.7 нВт. За різниці температур 55 К вихідна питома потужність планарного гнучкого паперового TEG на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ дорівнювала $4.58 \text{ нВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Внутрішній електричний опір цього планарного TEG збільшувався менше ніж на 10% впродовж 1000 циклів згинання, що свідчить про досить непогану гнучкість.

З метою покращення ефективності термоелектричного перетворення енергії і стійкості до зносу цього паперового TEG на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ використано ідею техніки орігамі та кірігамі, а саме створення тривимірного термоелектричного генератора у формі бджолиних сот. Для виготовлення TEG у формі бджолиних сот папір з нанесеними на нього планарними термоелектричними елементами $p\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{BC}$ і $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{BC}$ нарізали на смужки розміром $5 \text{ мм} \times 130 \text{ мм}$ (рис. 2.38 а). Потім ТЕ елементи p - і n -типів з'єднували по черзі в рядах, використовуючи срібну пасту як електродний матеріал (рис. 2.38 б). Смужки складали як показано на рис. 2.38 (в). Дві ідентичні паперові смужки скріплювали за допомогою двостороннього скотчу, щоб виготовити шість сотових модулів. Аналогічно шляхом багаторазового згортання та склеювання кількох паперових смужок отримано паперовий TEG у формі бджолиних сот із 96-ма p - n -термопарами (рис. 2.38 г). Відмінна гнучкість і розтяжність такого TEG демонструється на рис. 2.38 (д – ж). Створений паперовий TEG продемонстрував максимальну вихідну напругу ~ 70.5 мВ і вихідну потужність $P_{\text{TEG}} \approx 596$ нВт за градієнта температури 55 К (рис. 2.38 з). Причому структура у формі бджолиних сот змогла витримати велику кількість циклів згинання та розтягування зі збереженням первозданної структури і внутрішнього електричного опору. Властивості паперового TEG у формі

бджолиних сот із 96-ма p - n -термопарами було перевірено шляхом його прикріплення до зовнішньої стінки склянки як джерела тепла. Після додавання гарячої води у склянку TEG генерував електричну напругу. Як показано на рис. 2.38 (і), за градієнта температури 70 К вихідна напруга TEG із 96-ма p - n -термопарами досягла 79.8 мВ.

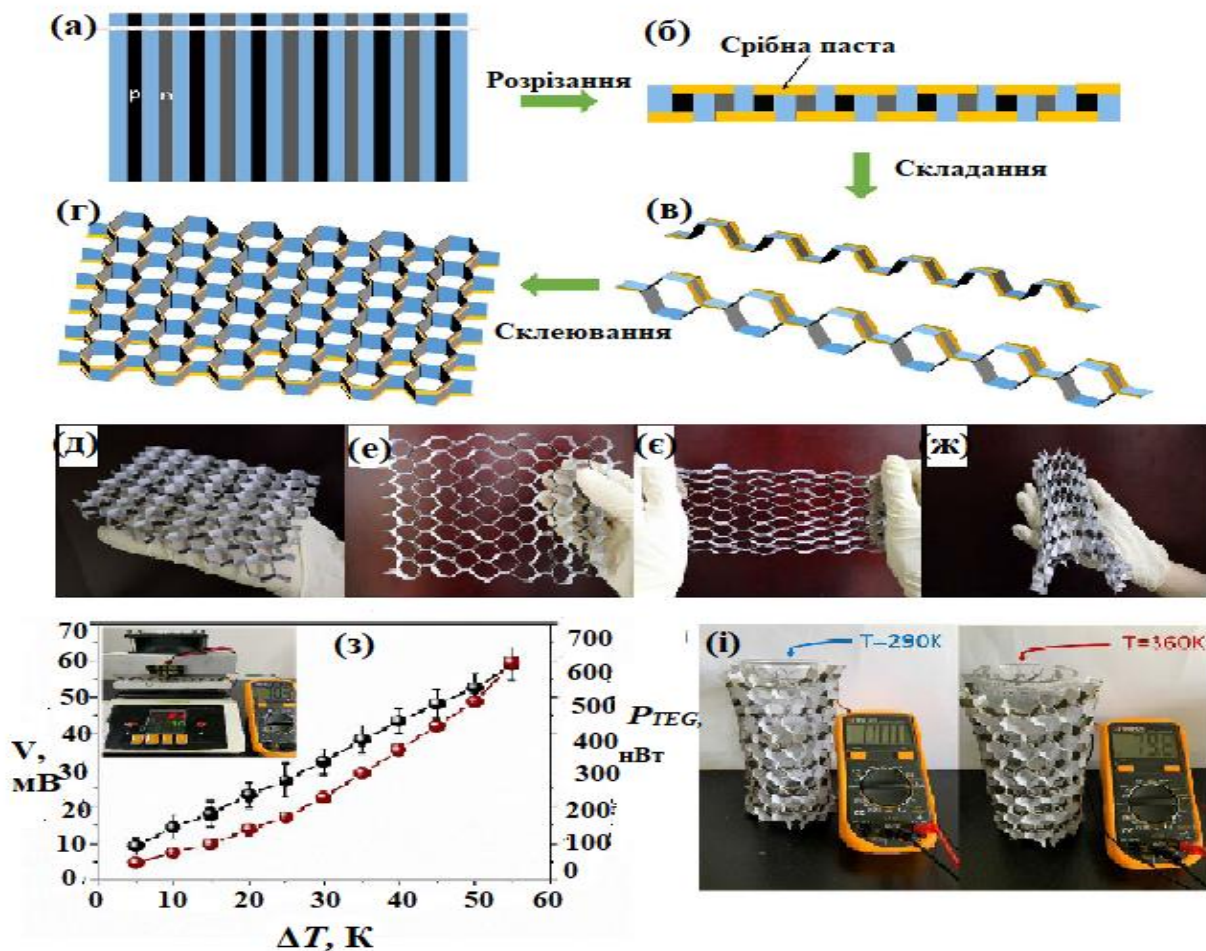


Рисунок 2.38 – Процес виготовлення паперового TEG основі термоелектричного композиту $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BC}$ у формі бджолиних сот на основі термоелектричного композиту із телуриду вісмуту і BC: тонкоплівкові термоелектричні композити $n\text{-Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{BC}$ і $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{BC}$ (а);– папір із термоелектричними плівками розрізано на смужки і нанесено електроди із срібної пасти (б); виготовлений набір сотових блоків довжиною 5 мм (в); готовий паперовий TEG (г); фото паперового TEG у ненапруженому (д, е), розтягнутому (є) та зігнутому (ж) станах; вихідна напруга та потужність TEG (з) із 96-ма p - n -термопарами на планарному джерелі тепла (у вставці – пристрій для вимірювання характеристик TEG); демонстрація функціонування TEG, закріпленого на вигнутій поверхні джерела тепла (і)

Ця демонстрація підтверджує здійсненність концепції застосування паперових гнучких TEG на основі композита із телуриду вісмуту і бактеріальної nanoцелюлози у формі бджолиних сот на промислових трубах, електростанціях, в хімічній і нафтовій промисловості, а також на підприємствах із виробництва металу або скла, для відновлення відпрацьованого тепла та перетворення його на електроенергію з метою підвищення енергоефективності виробництв. Отже, унікальна сотова структура забезпечила нову стратегію для майбутнього розвитку TEG на паперовій основі.

Оскільки телурид вісмуту та його сполуки, які входять до складу описаних вище біокомпозитних термоелектричних матеріалів, є досить вартісними і до того ж токсичними сполуками, замість них доцільно використовувати доступний і біосумісний напівпровідник *p*-типу йодид міді (CuI). Для виготовлення гнучкої підкладки TEG із плівки nanoцелюлози (NC), яка є біорозкладною альтернативою синтетичним полімерним підкладкам, використано як сировину багаторічну трав'янисту рослину міскантус і застосовано екологічно чистий метод органосольвентної делігніфікації і гідролізу, який здійснюється за низької температури і за відносно короткий час. Потім за допомогою сорока циклів низькотемпературного дешевого і масштабованого методу послідовної адсорбції та реакція іонних шарів (SILAR) нанесено плівку йодиду міді субмікронної товщини на обидві сторони підкладки NC товщиною 12 мкм, і таким чином отримано легкий та гнучкий біорозкладний нетоксичний термоелектричний матеріал CuI/NC (рис. 2.39). При цьому коефіцієнт Зеєбека CuI/NC в інтервалі температур 290–335 К становив 228 мкВ/К, а його коефіцієнт термоелектричної потужності PF зростає з підвищенням температури до значення $140 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, яке є рекордним для біорозкладних гнучких термоелектричних матеріалів. За $\Delta T = 40 \text{ К}$ термоелектричний елемент на основі CuI/NC у вигляді стрічки довжиною 3 см і шириною 0.5 см генерує напругу холостого ходу 3.5 мВ, струм короткого замикання 4 мкА та потужність 3.8 нВт (рис. 2.39 д). Дослідження показали, що вихідні електричні параметри (напруга, струм і потужність) термоелектричного матеріалу CuI/NC покращуються у разі

потовщення плівки CuI шляхом збільшення кількості циклів SILAR понад сорок, однак існують обмеження через втрату механічної міцності nanoцелюлозної підкладки.

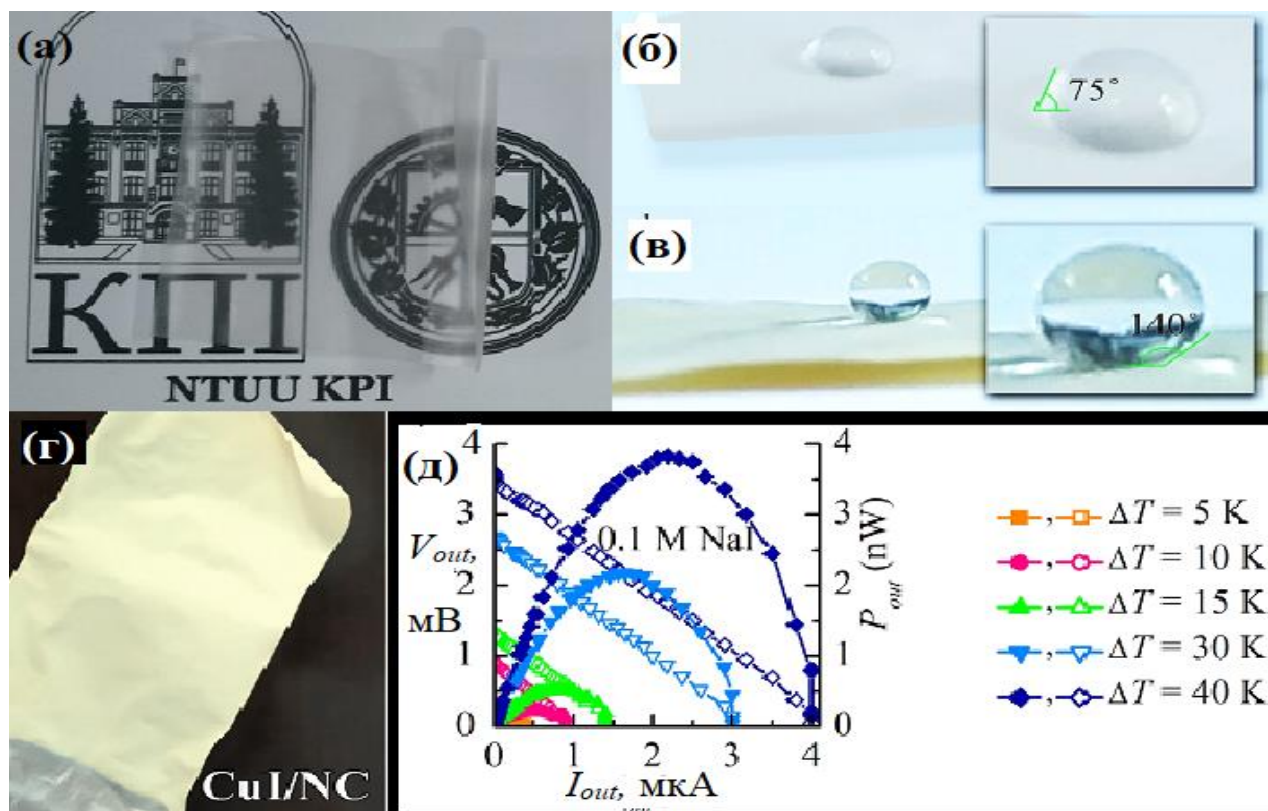


Рисунок 2.39 – Фотографія чистої підкладки із nanoцелюлози на фоні логотипу КПІ ім. Ігоря Сікорського (а); гідрофільність nanoцелюлозної підкладки (б); водовідштовхувальні властивості CuI/NC з контактним кутом 140° (в); напівпровідникова плівка CuI р-типу на CuI/NC (г); залежність напруги холостого ходу та потужність від струму короткого замикання (д)

Тому іншим перспективним гнучким, біосумісним і біорозкладним ТЕ матеріалом виявився термоелектричний текстиль із наноструктурованими плівками йодиду міді на поверхні *целюлозних волокон бавовняних тканин*. На рис. 2.40 (а) показано зображення волокон бавовняної тканини, а на рис. 2.40 (б, в) наведено зображення СЕМ наноструктурованих плівок йодиду міді, які були нанесені на ці волокна із використанням сорока циклів SILAR. Для виготовлення ТЕ текстилю використовували товсту бавовняну тканину (tkC) або тонку бавовняну тканину (tnC) і, відповідно, одержували зразки tkC/CuI або tnC/CuI.

Експерименти довели, що коефіцієнт Зеебека для всіх зразків ТЕ текстилю є постійним в інтервалі температур 290–365 К і знаходиться в діапазоні 130-180 мкВ/К.

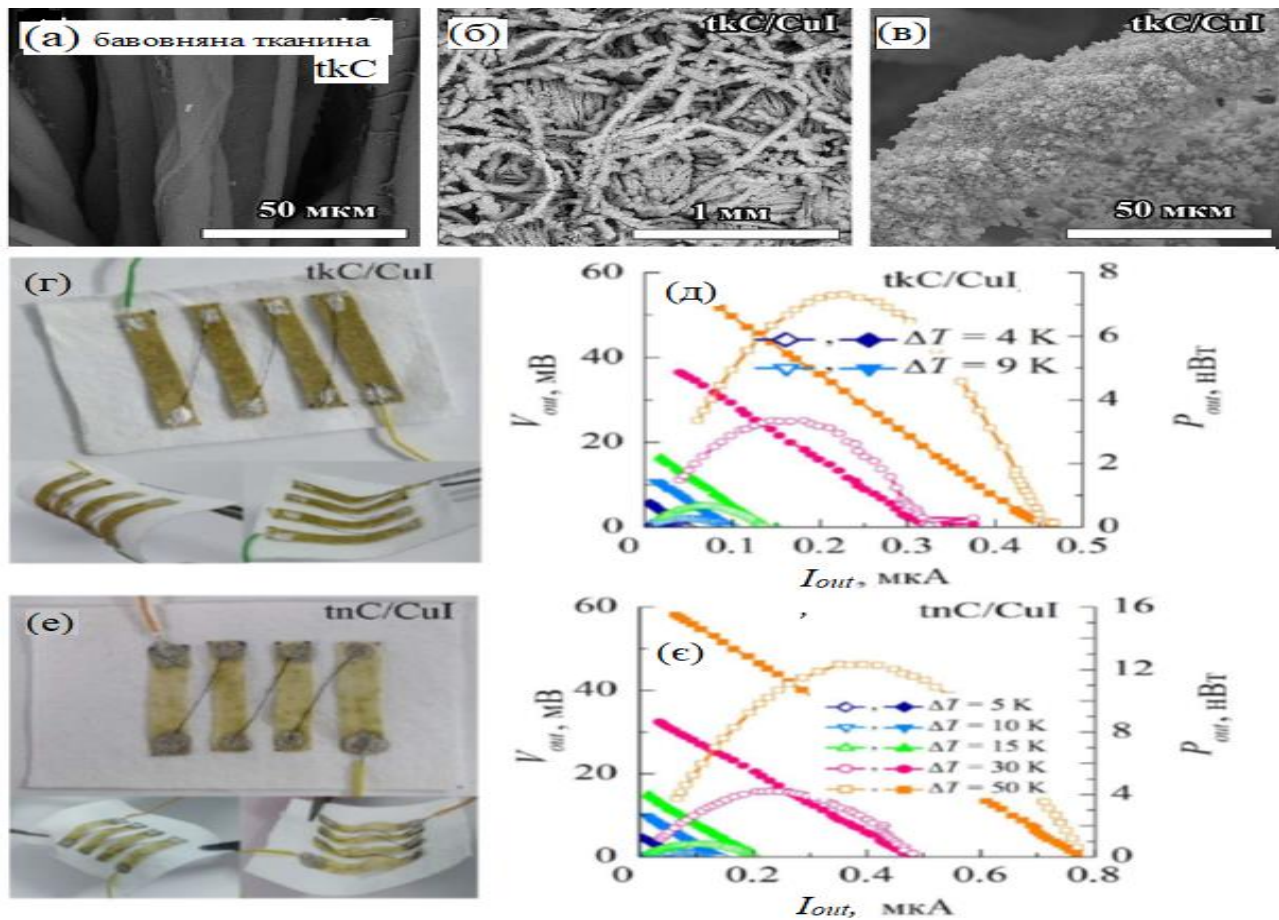


Рисунок 2.40 – СЕМ фото волокон бавовняної тканини (а) і наноструктурованих плівок CuI, що нанесені на волокна методом SILAR (б, в); фотографії (г, е) і залежності вихідної напруги V_{out} (порожні символи) і вихідної потужності P_{out} (суцільні символи) залежно від вихідного струму I_{out} за різних градієнтах температур ΔT для модулів з чотирма ТЕ елементами із ТЕ текстилю tkC/CuI (д) та tnC/CuI (е) на поверхні товстої бавовняної тканини, зєднаних між собою електрично за допомогою клеєних срібних контактів

На рис. 2.40 (г, е) показано конструкції гнучких планарних модулів носимого TEG з наноструктурованими плівками p-CuI на поверхні бавовняних тканин і з тонкими дротами із алюмелі, яка є термоелектричним матеріалом *n*-типу з коефіцієнтом Зеебека –17 мкВ/К. В кожному ТЕ модулі чотири термопари

з'єднані між собою та із зовнішнім колом електрично за допомогою срібних контактів, які створено із використанням електропровідного клею із срібним наповнювачем «Контактол». На рис. 2.40 (д, є) показано навантажувальні вольт-амперні характеристики і розраховані на їх основі криві залежності вихідної потужності P_{out} від вихідного струму I_{out} для текстильних ТЕ модулів. Кращі термоелектричні вихідні характеристики зразка ТЕ текстилю tnC/CuI пов'язані із меншою щільністю тонкої бавовняної тканини, що забезпечує їй меншу теплопровідність.

Аналіз вихідних характеристик текстильних ТЕ модулів виявив, що їх внутрішній електричний опір перевищує 100 кОм, тобто є надто великим через субмікронну товщину напівпровідникових плівок і наявність паразитних електричних опорів на контактах. Для збільшення ефективності текстильних термоелектричних перетворювачів необхідно зменшити внутрішній опір модулів, а для цього, по-перше, збільшити товщину наноструктурованих плівок $p\text{-CuI}$ і, по-друге, створити низькоомні омичні контакти. Як показали дослідження, вихідна потужність ТЕ текстилю покращується в три-чотири рази за рахунок збільшення товщини плівки CuI на поверхні бавовняної тканини до усередненого значення 10 мкм. Проте зростаючі товщини шарів CuI негативно впливають на адгезію йодиду міді до волокон тканини, що знижує довговічність та зносостійкість термоелектричного текстилю. Проблемним було також створення тонкопліткових омичних хромових контактів на поверхні волокон тканини. Для вирішення вказаних проблем бавовняну тканину модифікували за допомогою покриття її волокон тонким шаром біополімеру наноцелюлози, яку одержано методом ТЕМРО- окислення целюлози із очерету звичайного. Тканину занурювали у водну суспензію наноцелюлози, після чого висувували на повітрі (рис. 2.41 а), етап 1. Таким чином було виготовлено біополімерний нанокompозит tkC/NC , на поверхню якого за 120-150 циклів SILAR наносили добре зчепленні з tkC/NC наноструктуровані плівки CuI товщиною $\sim 5\text{-}10$ мкм (рис. 2.41 а), (етап 2) та отримували термоелектричний текстиль tkC/NC/CuI , що не втрачав повітропроникності бавовняної тканини завдяки своїй морфології, яку

представлено на картах енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) на рис. 2.41 (б, в).



Рисунок 2.41 – Процес виготовлення текстильного елемента tkC/NC/CuI (а): 1 – створення нанокompозиту tkC/NC; 2 – виготовлення термоелектричного текстилю tkC/NC/CuI; 3 – формування tkC/NC/CuI шляхом оснащення ТЕ матеріалу тонкоплівковими омичними хромовими контактами; карти EDS термоелектричного текстилю tkC/NC/CuI (б, в)

Експериментально доведено, що біополімерний нанокompозит одночасно сприяє створенню омичного контакту між нанесеною методом вакуумного випаровування крізь маску, як показано на (рис. 2.41 а, етап 3), тонкою металевою хромовою плівкою і шаром CuI термоелектричного текстилю tkC/NC/CuI. Дослідження показали, що внутрішній опір такого текстильного ТЕ елемента із хромовими тонкоплівковими контактами tkC/NC/CuI складає приблизно 550 Ом, тобто його зменшено приблизно у двісті разів порівняно із ТЕ модулем tkC/CuI (рис. 2.40) за рахунок потовщення термоелектричного шару і створення омичних контактів.

На рис. 2.42 (а) наведено характеристики текстильного ТЕ елемента із хромовими тонкоплівковими контактами tkC/NC/CuI, які підтверджують його високу ефективність.

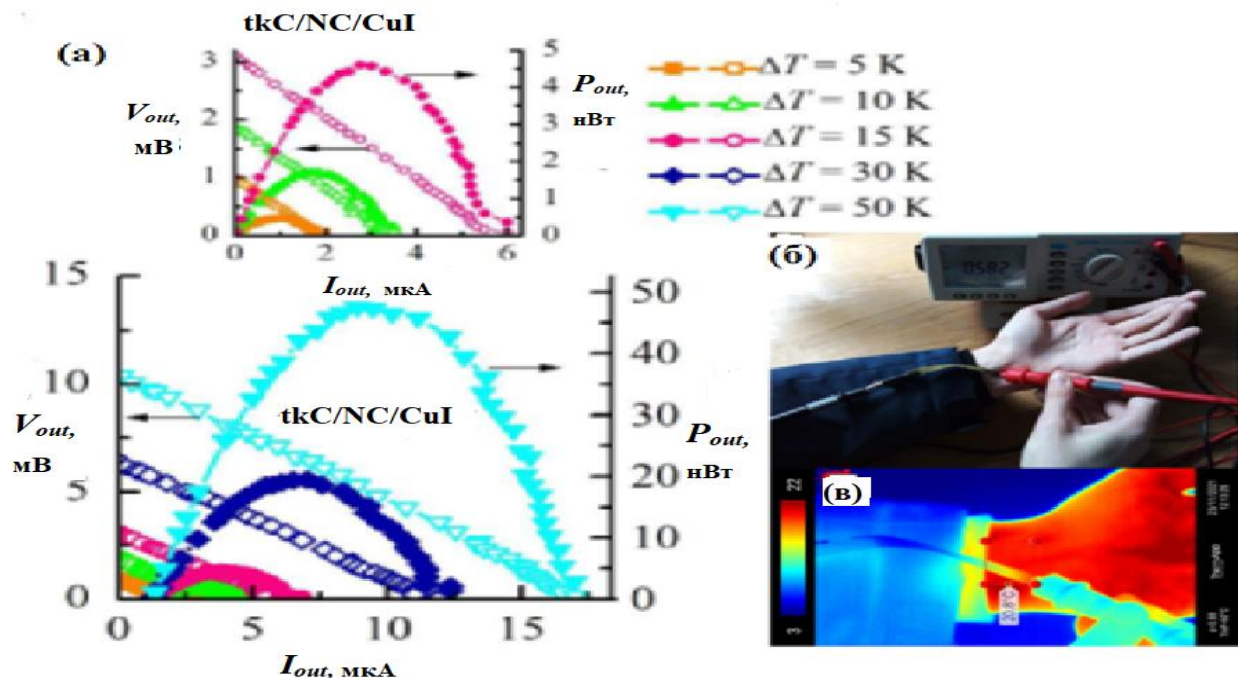


Рисунок 2.42 – Залежності вихідної напруги V_{out} (порожні символи) і вихідної потужності P_{out} (суцільні символи) від вихідного струму I_{out} для різних градієнтів температур ΔT для текстильного ТЕ елемента tkC/NC/CuI (а); фото (б) і термограма (в) ТЕ елемента, один із кінців якої притиснутий до зап'ястя, а інший знаходиться на поверхні куртки

Зокрема, його вихідна потужність за різниці температур між електродами 50 К становить 48 нВт, а питома вихідна потужність 96 мкВт/см². На рис. 2.42 (б, в) показано результати випробування ТЕ текстилю tkC/NC/CuI стосовно його придатності для перетворення тепла тіла людини на електрику. Дані інфрачервоної камери ThermApp®Hz (рис. 2.42 в) фіксують різницю температур між контактами текстильного ТЕ елемента tkC/NC/CuI на рівні $\Delta T \approx 15$ К, а показання мультиметра (рис. 2.42 б) підтверджують появу термоелектричної напруги V_{out} , яка, однак, є невеликою через використання у досліді притискних контактів.

На рис. 2.43 (а) зображено результати випробувань планарного гнучкого TEG з 10-ма термопарами, що складаються з текстильних ТЕ елементів p -типу tkC/NC/CuI.

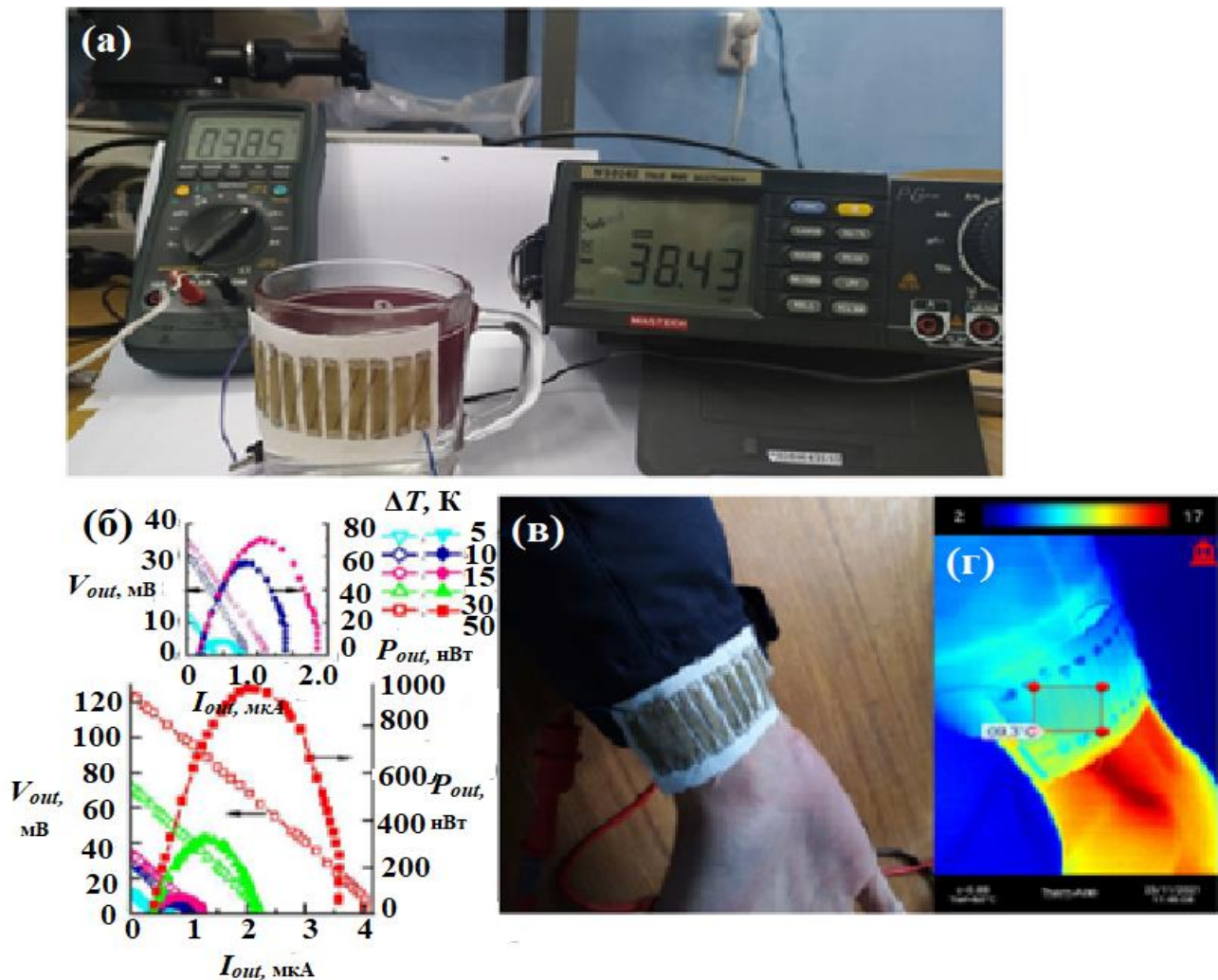


Рисунок 2.43 – Фото випробування планарного гнучкого TEG з 10-ма термопарами із текстильних ТЕ елементів p -типу tkC/NC/CuI на поверхні чашки з гарячою водою (а); характеристики TEG (б); фото (в) і термограма (г) гнучкого TEG

Планарний гнучкий TEG з 10-ма термопарами з тонкоплівковими хромовими контактами із шириною стрічок 0.5 см і товщиною плівки йодиду міді 5 мкм та приклеєних до плівкових хромових контактів «Контактолом» алюмелевих дрітків як ТЕ елементів n -типу розташовано на підкладці із бавовняної тканини і закріплено на поверхні чашки, яку на третину заповнено

гарячою водою. Холодні контакти ТЕ модуля розташовано зверху, температуру нижніх гарячих контактів $38.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ показує мультиметр ліворуч, до якого підключено термопару. Мультиметр праворуч показує напругу розімкненого кола цього TEG $V_{oc} = 38.43\text{ мВ}$. На рис. 2.43 (б) наведено вихідні термоелектричні характеристики цього текстильного ТЕ модуля.

За різниці температур між електродами 50 К його максимальна вихідна потужність P_{out} дорівнює 950 нВт , напруга розімкненого кола $V_{oc} = 122\text{ мВ}$, струм короткого замикання $I_{sc} = 4.2\text{ мкА}$. Фотографія і термограма на рис. 2.43 (в) і (г), відповідно, демонструють придатність текстильного TEG для перетворення на електрику різниці температур між тілом людини і навколишнім середовищем. Під час проведення досліду у приміщенні лабораторії ΔT дорівнювала 9.3 К (рис. 2.43 г), тому максимальна вихідна потужність P_{out} дорівнювала 55 нВт , напруга розімкненого кола $V_{oc} = 30\text{ мВ}$, струм короткого замикання $I_{sc} = 1.4\text{ мкА}$. Таким чином, експериментально доведено доцільність використання даної конструкції біорозкладного і біосумісного гнучкого текстильного термоелектричного генератора на основі наноструктурованих шарів йодиду міді та нанокомпозиту наноцелюлози і бавовняної тканини для живлення малопотужних носимих гаджетів і біосенсорів.

2.1.4 Сонячні елементи (CE)

Натуральні матеріали біологічного походження, такі як *целюлоза і шовковий фіброїн* (SF), успішно використовуються як гнучкі підкладки для сонячних елементів (CE). Зокрема, прозорі підкладки з нанофібрильної целюлози CNF широко застосовуються завдяки їх здатності посилювати ефект розсіювання світла. На рис. 2.44 (а) і (б) схематично надано порівняння морфології целюлозного паперу і плівки наноцелюлози, відповідно. Для одержання наноцелюлози використано деревину південної жовтої сосни як сировину і метод ТЕМРО-окислення, завдяки якому послаблено водневі зв'язки між целюлозними фібрилами, що забезпечило високу щільність їх упаковки, і як

наслідок, надвисоку оптичну прозорість ($\sim 96\%$) та одночасно високий коефіцієнт розсіювання світла (haze factor, Hf) ($\sim 60\%$) наноцелюлозної плівки, фотографію якої наведено на рис. 2.44 (в).

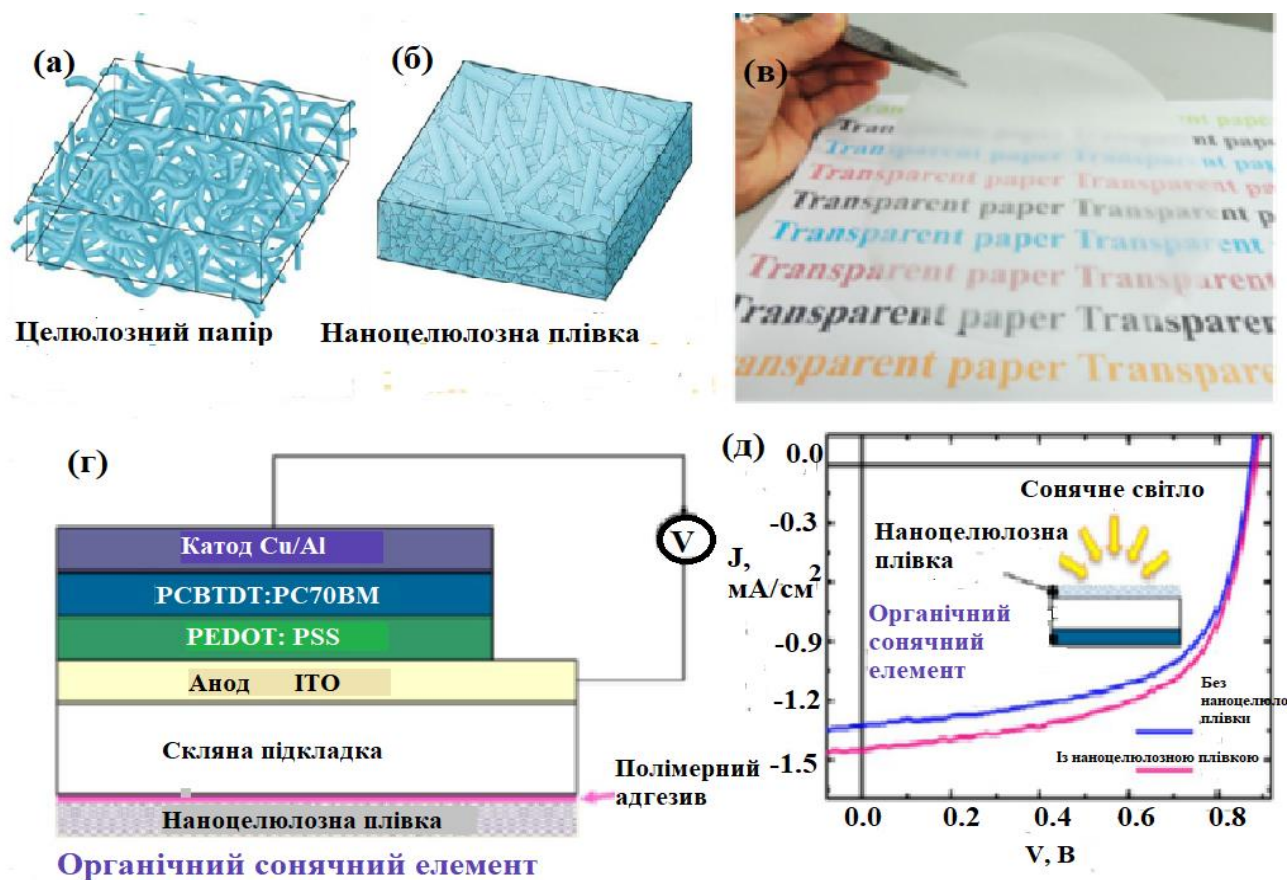


Рисунок 2.44 – Морфологія целюлозного паперу (а) і НЦ плівки (б); фотографія НЦ плівки, яка демонструє її прозорість та дифузне розсіювання світла (в); структура органічного сонячного елемента (г) і вольт-амперні характеристики органічного СЕ (д)

Коефіцієнт розсіювання світла кількісно визначає відсоток дифузного розсіювання пропущеного світла, що є важливим для кращого поглинання світла в тонкоплівкових сонячних елементах завдяки збільшенню шляху проходження світла в їх активних напівпровідникових шарах. Краще поглинання світла забезпечує утворення в активному напівпровідниковому шарі сонячного елемента додаткових нерівноважних носіїв заряду (електронів і дірок), які направляються до протилежних електродів і створюють у зовнішньому колі електричний струм. Вплив НЦ плівки на ефективність перетворення енергії

сонячного світла на електрику продемонстровано на прикладі органічного СЕ, конструкцію якого схематично представлено на рис. 2.44 (г). Ефективність (коефіцієнт корисної дії) сонячного елемента η визначають як:

$$\eta = (V_{OC} \times J_{SC} \times FF / P_{in}) \times 100\% \quad (2.15)$$

де J_{SC} – густина струму короткого замикання, яка пов’язана з ефективністю збирання падаючого світла, здатністю СЕ до створення нерівноважних носіїв заряду і збору їх на протилежних електродах; V_{OC} – напруга холостого ходу; FF – фактор заповнення вольт-амперної характеристики, тобто відношення фактичної максимальної отриманої потужності до продукту J_{SC} і V_{OC} ; P_{in} – потужність падаючого на СЕ світла.

Ефективність сонячного елемента η підвищують шляхом збільшення кожного із трьох параметрів J_{SC} , V_{OC} і FF . На світловій вольт-амперній характеристиці залежності густини струму J від напруги V (J - V) органічного СЕ (рис. 2.44 д) видно, як за рахунок ламінування скла наноцелюлозною плівкою вдалося збільшити питомий струм короткого замикання J_{SC} і завдяки цьому підвищити коефіцієнт корисної дії органічного сонячного елемента η від 5.34% до 5.88%, тобто на 10%.

Натуральні матеріали біологічного походження можуть бути інтегровані із провідними матеріалами для створення гнучких та провідних підкладок. На рис. 2.45 наведено гнучкий органічний сонячний елемент, в якому використано оптично прозору підкладку із нанокристалічної целюлози CNC, що мала шорсткість нанометрового рівня і тому не потребувала процесу планаризації (вирівнювання). Завдяки нанострижневій формі целюлозних нанокристалів у кілька сотень нанометрів завдовжки, із яких складається плівка CNC (рис. 2.45 а), відбувається розсіювання падаючого світла, оскільки довжина нанострижнів CNC має однаковий порядок величини із довжинами хвиль видимого світла. Високий коефіцієнт розсіювання світла сприяє збільшенню поглинення світла активним напівпровідниковим шаром СЕ і тому робить додатковий внесок у струм, що генерується сонячним елементом. В сонячному елементі для збирання

генерованих світлом в активному органічному матеріалі електронів створено нижній тонкоплівковий срібний електрод на підкладці CNC, для чого методом термічного вакуумного напылення нанесено напівпрозору срібну плівку товщиною 20 нм (рис. 2.45 б).

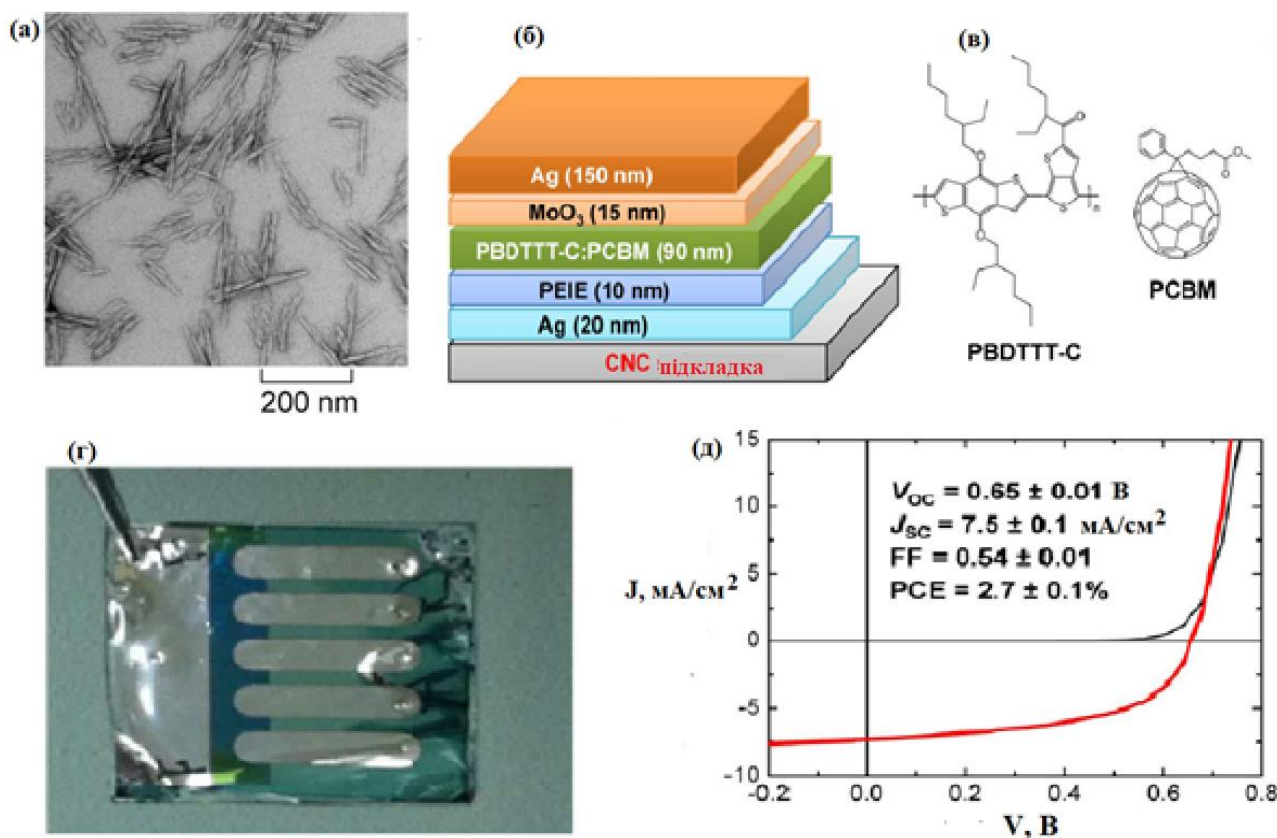


Рисунок 2.45 – ТЕМ зображення нанокристалів CNC (а); конструкція гнучкого органічного СЕ із НЦ підкладкою (б); формули органічних полімерів фотоактивного шару СЕ (в); фотографія СЕ із НЦ підкладкою (г); вольт-амперні графіки СЕ на підкладці із CNC у темряві (чорна лінія) і під впливом освітлення (червона лінія) та значення характеристик СЕ (д)

За технологією золь-гель шляхом центрифугування нанесено міжфазний шар етоксильованого поліетиленіміна (PEIE) і фотоактивний напівпровідниковий шар у вигляді суміші органічних полімерних молекул PBDTTT-C і PCBM, чий структурні хімічні формули наведено на рис. 2.45 (в).

Для збирання генерованих світлом дірок верхній тонкоплівковий електрод із композиції оксиду молібдену і срібла MoO₃/Ag виготовляли методом

термічного вакуумного напилення тонких плівок на поверхню фотоактивного шару. Виготовлений СЕ на підкладці із CNC (рис. 2.45 г) продемонстрував ефективність перетворення сонячної енергії на рівні 2.7 % (рис. 2.45 д). Крім того, доведено, що завдяки гідрофільності наноцелюлози цей СЕ повністю розкладається після занурення у воду впродовж 30 хв, і його основні компоненти можуть бути легко розділеними та переробленими із використанням мінімальної кількості розчинників та енергії, що є привабливим для масштабованої екологічно чистої сонячної енергетики.

Для виготовлення прозорих електропровідних підкладок використано також біополімер шовковий фіброїн SF, який одержано переробкою натуральних шовкових волокон із коконів шовкопряда *Bombyx mori*. Шовковий фіброїн є перспективним гнучким полімерним матеріалом завдяки хорошій біосумісності, здатності до біологічного розкладання, нетоксичності, відсутності алергічних проявів та визначним механічним властивостям, а також оптичній прозорості плівок SF товщиною ~20 мкм на рівні 90-95%. Для забезпечення електропровідності створено нанокомпозит шовкового фіброїну і нанодротів срібла SF/AgNW за технологією, яку наведено на рис. 2.46 (а). У верхньому ряду показано процес одержання гідрогелю SF із шовкових коконів. У нижньому ряду показано, що нанодроти срібла AgNW нанесено на поліровану кремнієву підкладку методом центрифугування та висушування, після чого на поверхню плівки AgNW на кремнієвій підкладці методом центрифугування наносено гідрогель SF. Після висушування виготовлену тверду електропровідну плівку нанокомпозиту SF/AgNW відокремлювали від кремнієвої пластини і використовували як одночасно гнучкої підкладки і тонкоплівкового нижнього електрода органічного СЕ.

На рис. 2.46 (б) можна бачити, що нанокомпозитна плівка SF/AgNW є рівною і прозорою (її оптичне пропускання у діапазоні видимого світла становить ~80%). За допомогою зображень скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) виявлено, що нанодроти AgNWs в матриці SF рівномірно розподілені і перехрещені, їх діаметр становить від 30 до 40 нм. Досліди показали, що

підкладка AgNWs/SF має поверхневий електричний опір $\sim 11.0 \text{ Ом}/\square$. Ця підкладка зберігала свої електричні та оптичні властивості навіть після 200-кратного згинання та розгинання.

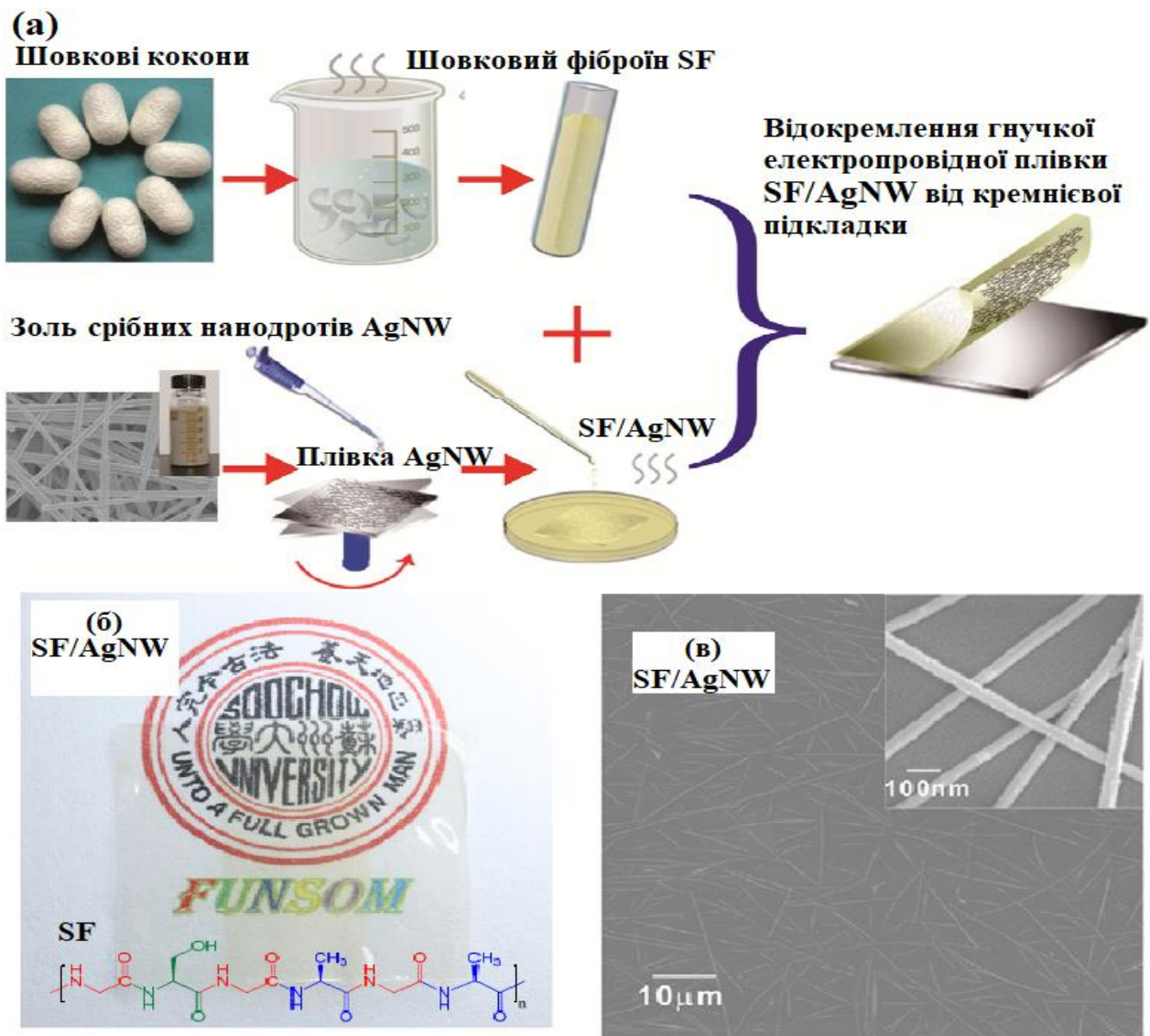


Рисунок 2.46 – Схема процесу виготовлення електропровідної гнучкої композитної плівки SF/AgNW (а); фотографія плівки SF/AgNW і структурна хімічна формула шовкового фіброїну (б); зображення СЕМ плівки SF/AgNW (в); у вставці – зображення СЕМ SF/AgNW із високою роздільною здатністю

При вимірюванні електропровідності плівки AgNW/SF в зігнутому стані її згинали до тих пір, поки одна частина підкладки не накладалася на іншу, щоб покрити її (кут згину $\sim 180^\circ$). Поверхневий опір підкладки AgNWs/SF трохи

збільшується після п'ятисот циклів згинання/розгинання, але підтримувався на рівні нижче 20 Ом/□. Крім того, електропровідність підкладки AgNW/SF відновлювалася після 30 хв спокою, повертаючись до початкового значення, що пов'язано із поступовим поверненням в композиті AgNW/SF срібних нанодротів на початкові позиції в матриці із шовкового фіброїну.

Для створення гнучкого органічного сонячного елемента, на підкладку SF/AgNW методом центрифугування наносили тонкий шар полі[(9,9-біс(3'-(N,N-диметиламіно)пропіл)-2,7-флуорен)-альт-2,7-(9,9-діоктилфлуорен)] (PFN), який використовувався для налаштування електричних властивостей AgNW, покращуючи здатність срібних нанодротів накопичувати електрони. Потім методом центрифугування шар PFN покривали сумішшю фотоактивних органічних напівпровідників, а саме тієно[3,4-*b*]тіофен/бензодитіофену (PTB7) як донора електронів і метилового ефіру [6,6]-феніл-C71-масляної кислоти (PC71BM) як акцептора електронів, після чого висушували на повітрі. Нарешті, на фотоактивний шар термічним вакуумним напиленням нанесено шар MoO₃ товщиною 6 нм і шар AgNW товщиною 100 нм як верхнього електрода. Показаний на рис 2.47 (а) виготовлений таким способом органічний сонячний елемент має композицію SF/AgNW/PFN/(PTB7:PC71BM)/MoO₃/AgNW. Тильна сторона плівки SF не піддавалася жодному впливу органічних розчинників, зберігаючи властивості біосумісності, нетоксичності і відсутності алергічних впливів, що є важливим для використання СЕ як носимого збирача енергії. Органічний сонячний елемент на підкладці із композиту шовкового фіброїну і нанодротів срібла є не тільки гнучким, але також має невелику вагу, відношення його вихідної потужності до маси дорівнює 1.71 Вт/г.

На рис. 2.47 (б) показано характеристики залежності щільності струму від напруги J - V за питомої потужності освітлення 100 мВт/см² та атмосферної маси (AM) 1.5G для органічного сонячного елемента на підкладці SF/AgNW у разі його згинання під кутом 120°. Аналіз цієї світлової вольт-амперної характеристики СЕ показав, що напруга розімкненого кола $V_{oc} \approx 0.70$ В, густина струму короткого замикання $J_{sc} \approx 14.56$ мА/см² і коефіцієнт заповнення $FF \approx$

65% забезпечують для СЕ на підкладці AgNW/SF коефіцієнт корисної дії $\eta = 6.62$ %. Експерименти виявили, що плівка SF повністю розкладається та розчиняється в концентрованому розчині солі броміду літію за 60 °C впродовж однієї години,

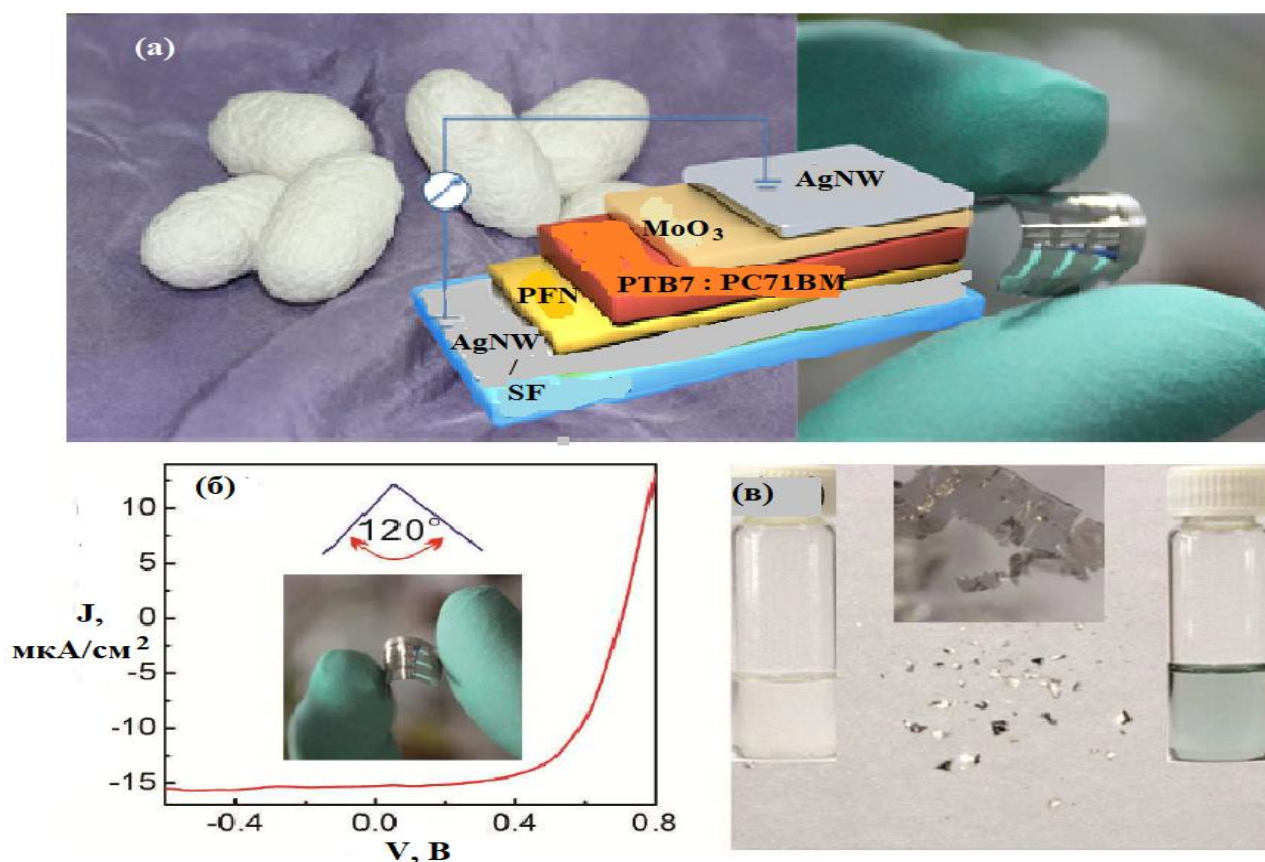


Рисунок 2.47 – Зображення конструкції гнучкого органічного СЕ SF/AgNW/PFN/(PTB7:PC71BM)/MoO₃/AgNW на підкладці із композиту шовкового фіброїну і нанодротів срібла на фоні шовкових коконів, шовкової тканини і фотографії цього СЕ (а); Фото СЕ та його вольт-амперна характеристика у зігнутому стані за питомої потужності освітлення 100 мВт/см² і атмосферній масі (AM) 1,5G (б); зображення процесу деградації органічного СЕ на підкладці AgNWs/SF (в); фото ліворуч – розчин SF, отриманий шляхом занурення пристрою в розчин LiBr на 1 годину за 60 °C і фільтрації для видалення синтетичних полімерів та електродних матеріалів; фото посередині зверху – синтетичні полімери і електродні матеріали після розчинення SF; фото праворуч – розчин PFN, PTB7 і PC71BM в хлорбензолі; фото посередині знизу – твердий відфільтрований залишок із AgNW і MoO₃

органічні полімери PFN, PTB7 і PC71BM розчиняються у хлорбензолі, тверді залишки електродних матеріалів AgNW і MoO_3 легко відфільтровуються із розчину (рис. 2.47 в). Тобто, всі компоненти CE (SF, полімерні матеріали та срібний електрод) легко відділити один від одного. Водний розчин шовкового фіброїну може бути переробленим для повторного виготовлення плівки SF. З іншого боку, шовковий фіброїн можна легко розщепити за допомогою ферментів. Легко контрольована деградація, біосумісність і переробка плівок із шовкового фіброїну за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє використовувати органічні пристрої на основі фіброїну шовку без забруднення навколишнього середовища, що відкриває двері для розробки нових перспективних носимих електронних пристроїв.

Електропровідний композит із *целюлозної плівки* товщиною 30 мкм і *графенових нанопластинок* (GnP), кожна із яких мала товщину 9-ти графенових шарів і лінійні розміри у діапазоні сотень нанометрів, використовувався для створення верхнього електрода гнучкого органічного сонячного елемента та його ламінування. Електропровідні чорнила із наночастинками GnP в рідкому хлороформі наносилися методом пульверизацій на обидві поверхні целюлозної плівки, а потім за допомогою гарячого пресування їми було просочено мережу целюлозних волокон, і таким чином, отримано нанокомпозит із однорідною електропровідністю. В нанокомпозиті поєднано гучкість целюлози із притаманною графену електропровідністю.

На рис. 2.48 (а) показано послідовність нанесення функціональних шарів органічного CE шляхом використання дешевого і придатного для масштабування метода пульверизації розчинів. На поверхню підкладки із поліетилентерефталату PET наносили методом пульверизації тонкоплівковий прозорий електрод із прошарком срібла ITO/Ag/ITO, поверхневий опір якого дорівнював $8\text{ Ом}/\square$, на нього осаджували шар оксиду цинку ZnO (20 нм) для кращого перенесення електронів і поліетиленімінетоксильований міжфазний шар (PEIE) (10 нм) для блокування перенесення дірок до нижнього електрода. Після цього нанесено фотоактивні шари із колоїдних розчинів

напівпровідникових полімерів PffBT4T-2OD (~350 нм) і PC70BM (~100 нм), хімічні формули яких наведено на рис. 2.48 (б), а на його поверхню – шари оксиду ванадію V₂O_x (20 нм) і PEDOT:PSS (20 нм) для покращення транспорту до верхнього електрода дірок і для блокування електронів.

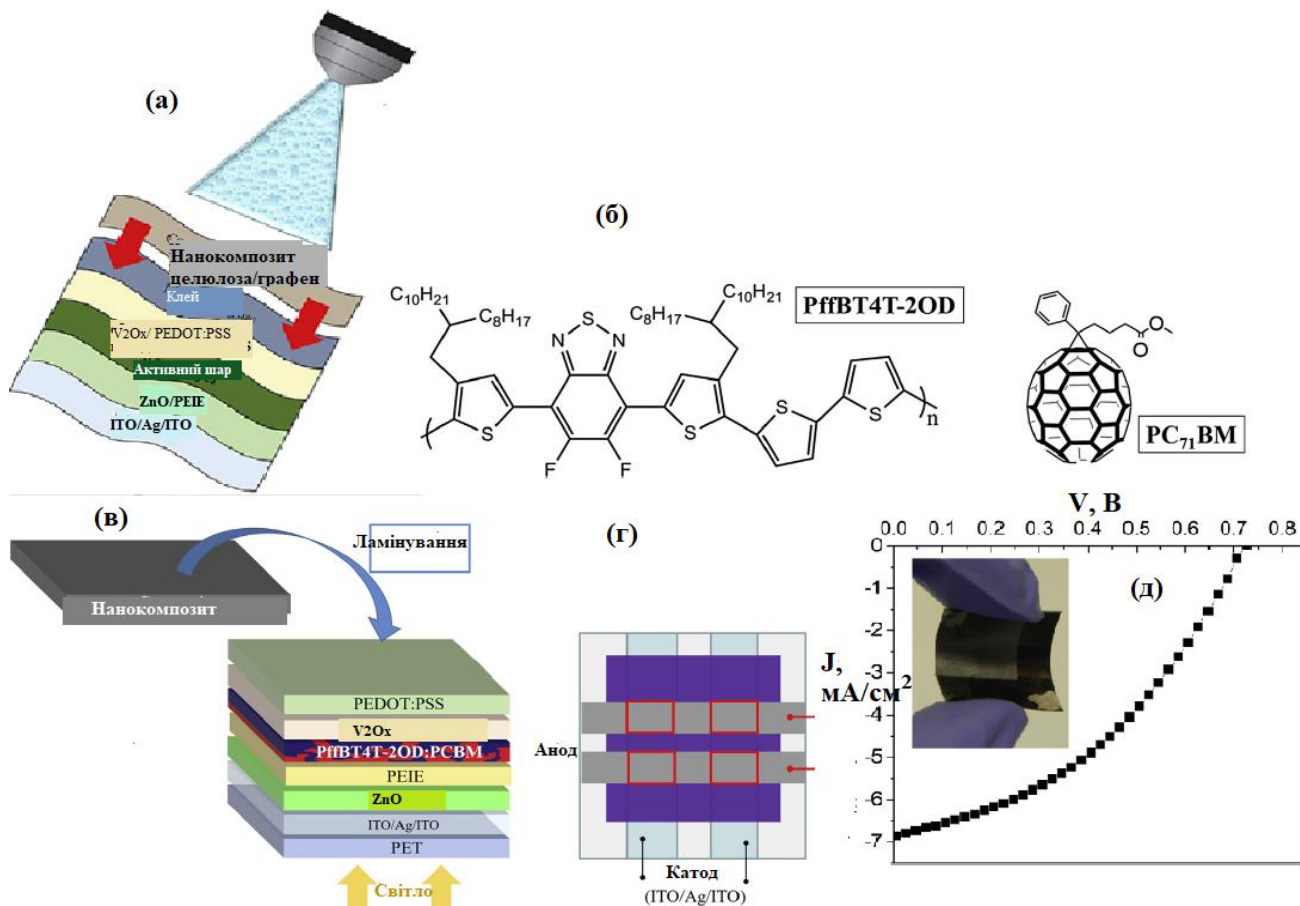


Рисунок 2.48 – Чергування функціональних шарів органічного СЕ, виготовлених методом пульверизації (а); хімічні формули полімерів (б); структура СЕ (в); розташування верхнього і нижнього електродів СЕ (г); фото СЕ і світлова вольт-амперна характеристика одного органічного СЕ (д)

Верхній електрод із нанокompозиту графену і целюлози закріплювався на цій багатошаровій конструкції методом гарячого пресування за температури 110 °С, завершуючи таким чином виготовлення органічного сонячного елемента (рис. 2.48 в) і одночасно здійснюючи його ламінування нанокompозитом целюлози і графену для усунення впливу навколишнього середовища на внутрішні шари СЕ.

На рис. 2.48 (г) показано розташування верхнього і нижнього електродів, які в СЕ були анодом і катодом, відповідно, відносно внутрішніх шарів органічних сонячних елементів в складі сонячного модуля із чотирьох таких СЕ. На рис. 2.48 (д) показано фотографію виготовленого сонячного модуля і світлову вольт-амперну характеристику одного органічного СЕ із активною площею 0.75 см^2 , для якого напруга розімкненого кола $V_{oc} \approx 0.73 \text{ В}$, густина струму короткого замикання $J_{sc} \approx 6.79 \text{ мА/см}^2$, фактор заповнення вольт-амперної характеристики $FF \approx 40.8 \%$. Ефективність η перетворення сонячної енергії в СЕ перевищувала 3% навіть після 100 циклів його вигинання. Таким чином підтверджено ефективність ламінованої конструкції органічного СЕ та відповідність застосування виготовленого методом пульверизації целюлозно-графенового нанокompозиту як електродного функціонального шару сонячного елемента для живлення гнучкої та носимої електроніки.

В органічних сонячних елементах на додаток до активних матеріалів і підкладок дуже важливою проблемою є проміжні шари, які впливають на продуктивність, термін служби та стабільність функціонування. Зокрема, проміжний шар, який призначений забезпечити ефективний транспорт електронів із органічного полімерного фотоактивного шару до катода, яким є плівка неорганічного оксиду ІТО, виготовлено на основі біополімеру *хітозану* та його похідних в органічному сонячному елементі (рис. 2.49).

Хітозан, який отримують шляхом деацетилювання хітину з панцирів ракоподібних і комах, є єдиним полісахаридом у природі, що містить аміногрупи, та другим за поширеністю полімером біологічного походження на землі після целюлози. Реакційна здатність гідроксильних і аміногруп уздовж головного ланцюга молекули хітозану дозволяє його функціоналізацію. На рис. 2.49 (а) наведено фотографії гідрогелів катіонного поліелектроліта кватернізованого хітозана (QCS) і аніонного поліелектроліта N,O-карбоксиметилхітозана (NOCC).

Конструкцію органічного сонячного елемента показано на рис. 2.49 (б), а хімічні формули його фотоактивних шарів наведено на рис. 2.49 (в). Під час

виготовлення експериментальних зразків сонячних елементів фотоактивний шар товщиною 100 нм або 210 нм наносили методом центрифугування розчину суміші органічних полімерів PTB7-Th і PC71BM в змішаному розчиннику хлорбензолу/1,8-дйодоктану на чисту підкладку ІТО або на поверхню ІТО

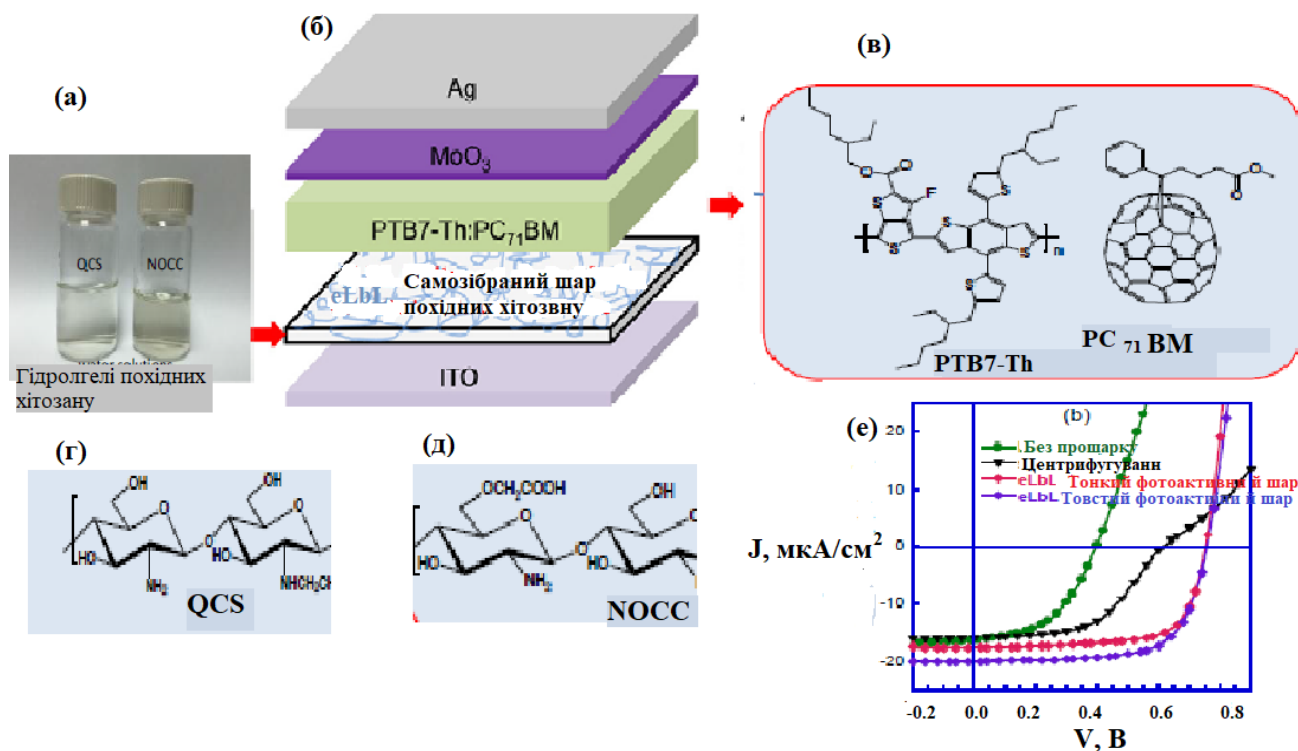


Рисунок 2.49 – Фотографії гідрогелів катіонного поліелектроліта кватернізованого хітозана та аніонного поліелектроліта N,O-карбоксиметилхітозана NOCC (а); конструкція СЕ (б); хімічні формули фотоактивних органічних полімерних шарів СЕ (в); хімічна формула QCS (г) і NOCC (д); світлові вольт-амперні характеристики 4-х зразків органічних СЕ (е)

вкриту прошарком із хітозану чи його похідних QCS і NOCC. На поверхню фотоактивного шару методом термічного вакуумного напилення осаджували плівки 10 нм MoO₃ для створення прошарку для поліпшення транспорту дірок і 100 нм Al у якості анода. На рис. 2.49 (г) наведено хімічну формулу QCS, а на рис. 2.49 (д) – хімічну формулу NOCC.

Залежна від кислотності розчинність хітозана дозволила утворити стійку плівку на ІТО шляхом нанесення його гідрогелю методом центрифугування.

Наведені на рис. 2.49 (е) світлові вольт-амперні характеристики J - V , які одержано в умовах освітлення АМ 1.5 G за інтенсивності світла 100 мВт/см^2 доводять, що використання прошарку позитивно впливає на напругу розімкненого кола СЕ. Плівка хітозану, яку нанесено на поверхню катода ІТО методом центрифугування із розчину, збільшила V_{oc} до 0.65 В (рис. 2.49 е), а ефективність перетворення сонячної енергії на електричну в органічному СЕ збільшилася до $\eta = 5.33\%$, тобто приблизно вдвічі. Поліпшення вихідних характеристик сонячного елемента, ймовірно, стало результатом впливу полярних груп хітозану, які утворили диполі на межі органічного фотоактивного шару і неорганічного електрода ІТО. Однак виготовлена методом центрифугування плівка хітозану не була суцільною, що призводило до безпосереднього контакту між фотоактивним шаром і електродом, через що і електрони, і дірки були зібрані і рекомбіновані біля поверхні ІТО. Щоб уникнути цієї проблеми, хітозан функціоналізували та одержали іонні поліелектроліти QCS і NOCC, із яких методом електростатичного пошарового самоскладання отримано суцільні плівки, процедуру якого проводили наступним чином. Очищену підкладку ІТО заряджали негативно шляхом обробки її кисневою плазмою під низьким вакуумом. Потім підкладку занурювали в розчин катіонного поліелектроліту QCS для здійснення електростатичної адсорбції першого моношару товщиною $\sim 1.1 \text{ нм}$. Після промивання деіонізованою водою підкладку занурювали в розчин аніонного поліелектроліту NOCC для утворення першого бішару товщиною $\sim 2.2 \text{ нм}$. Чергування кроків занурення між QCS, деіонізованою водою та NOCC дозволило утворити впорядковану плівку похідних хітозану із контрольованою товщиною $\sim 10 \text{ нм}$, яка повністю покривала ІТО. Завдяки високовпорядкованій структурі прошарку, який утворювався шляхом самозбирання шар за шаром, були утворені міжфазні диполі та молекулярні диполі, які за рахунок зменшення роботи виходу катода підвищували ефективність СЕ.

Як показують світлові вольт-амперні характеристики на рис. 2.49 (е), використання таких прошарків суттєво збільшувало V_{oc} . У разі використання

більш товстого фотоактивного шару одночасно зростав струм короткого замикання. Ефективність перетворення сонячної енергії в органічному СЕ, в якому використано утворену методом самоскладання плівку похідних хітозану, збільшилася до 9.34 %, у разі використання фотоактивного шару товщиною 100 нм, що становило $\sim 200\%$ покращення ефективності СЕ порівняно з пристроєм без катодного прошарку та $\sim 100\%$ покращення порівняно з пристроєм зі створеним центрифугуванням проміжним шаром хітозану. У разі використання в органічному СЕ більш товстого активного шару (210 нм) вдалося досягти ефективності перетворення $\eta = 10.18\%$. Одержані результати продемонстрували, що хітозан та його похідні можуть бути використані як ефективні проміжні матеріали для майбутніх високопродуктивних і недорогих екологічних органічних сонячних елементів.

На рис. 4.50 (а) наведено схему виготовлення прозорої композитної плівки на основі *целюлози і полівінілпіролідону* (PVP) з високим розсіюванням світла із значною прозорістю у видимому діапазоні ($T \approx 90\%$) і високим оптичним розсіюванням світла ($Hf \approx 80\%$), якою було вкрито тонкоплівковий сонячний елемент на основі арсеніду галію (GaAs) і таким чином поліпшено поглинання сонячного світла в його фотоактивному шарі. Вказана високопрозора плівка являла собою композит мезопористої деревина і полімеру PVP. Для її виготовлення пластини деревини липи товщиною 0.1-1 мм (рис. 4.50 б, д), занурювали у водний розчин для видалення лігніну (2.5 М гідроксиду натрію і 0.4 М сульфіту натрію) і кип'ятили протягом 12 годин з наступним промиванням у гарячій воді. Потім скибки поміщали у вибілюючий розчин перекису водню (2.5 М H_2O_2) і підтримували кип'ятіння без перемішування, поки не зникало жовте забарвлення зразка, що свідчило про повне видалення лігніну. Отримана таким чином пластинка з характерною для мікроструктури деревини системою відкритих вертикальних каналів між целюлозними волокнами набувала яскраво-білого кольору і мала низьку прозорість, що зумовлено великою різницею показників заломлення целюлози та повітря, $n \approx 1.48$ і $n \approx 1$, відповідно. Фотографію і зображення СЕМ делігніфікованої деревини показано на рис. 4.50

(в) і (є), відповідно. На рис. 2.50 (є) показано, що після надмірної обробки в розчинах для видалення лігніну нановолокна целюлози хоча і зберігають свою початкову фібрилярну структуру, але їх вирівнювання втрачається.

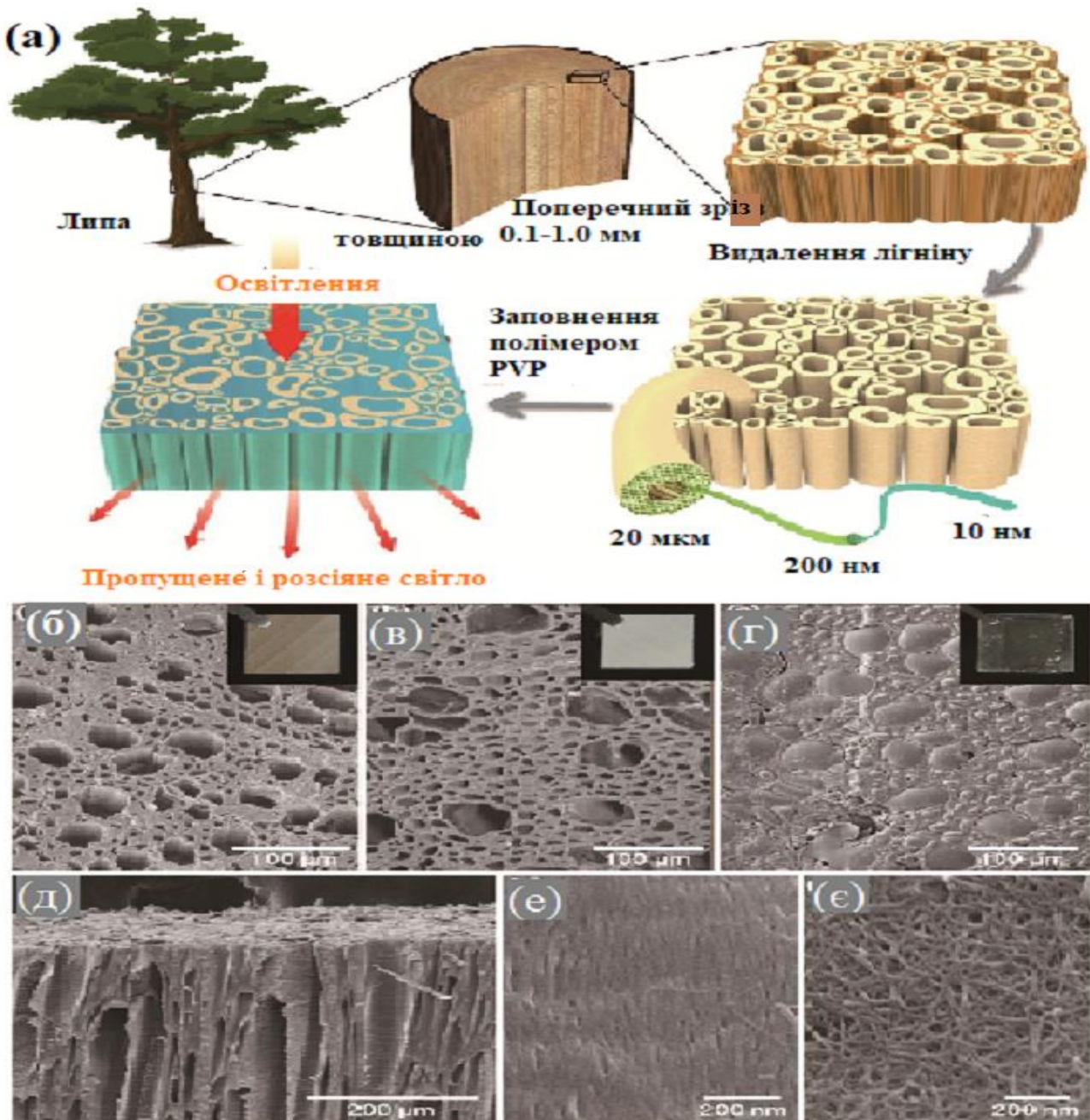


Рисунок 2.50 – Схема виготовлення прозорого композиту з високим розсіюванням світла на основі целюлози і полівінілпіролідону (а); зображення СЕМ поперечного перерізу деревини до видалення лігніну (б), після видалення лігніну (в) і після заповнення PVP (г); (у вставках – фото відповідних зразків б-г); зображення СЕМ повздовжнього перерізу деревини (д) і целюлози (е) та після надмірної обробки в розчинах для видалення лігніну (є)

Наявність в пластинах деревини після видалення лігніну за оптимізованою методикою відкритих вертикальних каналів сприяла не тільки ефективному розсіюванню падаючого світла, але також і швидкому проникненню у канали етанольного 15 %-ного розчину полівінілпіролідону, в який пластину занурювали на десять хвилин, після чого розчин нагрівали до температури 60°C для випаровування розчинника. Просочена PVP пластина деревини відшаровувалася від дна хімічного посуду після повного випаровування розчинника, вона була прозорою і завдяки збереженню мікроструктури деревини добре розсіювала світло, як показано на фотографіях на рис. 2.50 (г) і рис. 2.51 (а). Перевагами полівінілпіролідону є його оптична прозорість, відносно низька в'язкість і хороша змочуваність целюлози етанольним розчином PVP. Ці властивості полівінілпіролідону дозволили йому повністю проникнути крізь мікророзмірні отвори в деревині і утворити екологічно чисті та біорозкладані, схожі на деревні нановолокна PVP. На рис. 2.50 (г) показано зображення СЕМ, де всі отвори в деревині повністю заповнені PVP, що забезпечило механічне склеювання волокон деревної целюлози, при цьому текстуру деревини збережено. Завдяки показнику заломлення PVP (на довжині хвилі світла 550 нм $n \approx 1.53$), яке є близьким до показника заломлення целюлози $n \approx 1.48$, відбивання світла по нормалі до межі розділу целюлози та PVP становить лише 0.04 % (порівняно з 4.4 % для межі повітря та целюлози), завдяки чому в композиті спостерігається висока прозорість поряд із сильним розсіюванням світла. Виготовлену композитну плівку притискали до змоченої етанолом поверхні тонкоплівкового сонячного елемента на основі арсеніду галію і висушували за кімнатної температури, поки вона не ставала міцно прикріпленою до поверхні GaAs і здатна пропускати і сильно розсіювати сонячне світло (рис. 2.51 б). Оптичні характеристики самої композитної плівки із високим коефіцієнтом пропускання сонячного світла T і великим фактором світлорозсіювання Hf продемонстровано на рис. 2.51 (в). На рис. 2.51 (г) показано експериментальні дані щодо впливу композитної плівки на основі целюлози і PVP на вихідні характеристики сонячного елемента.

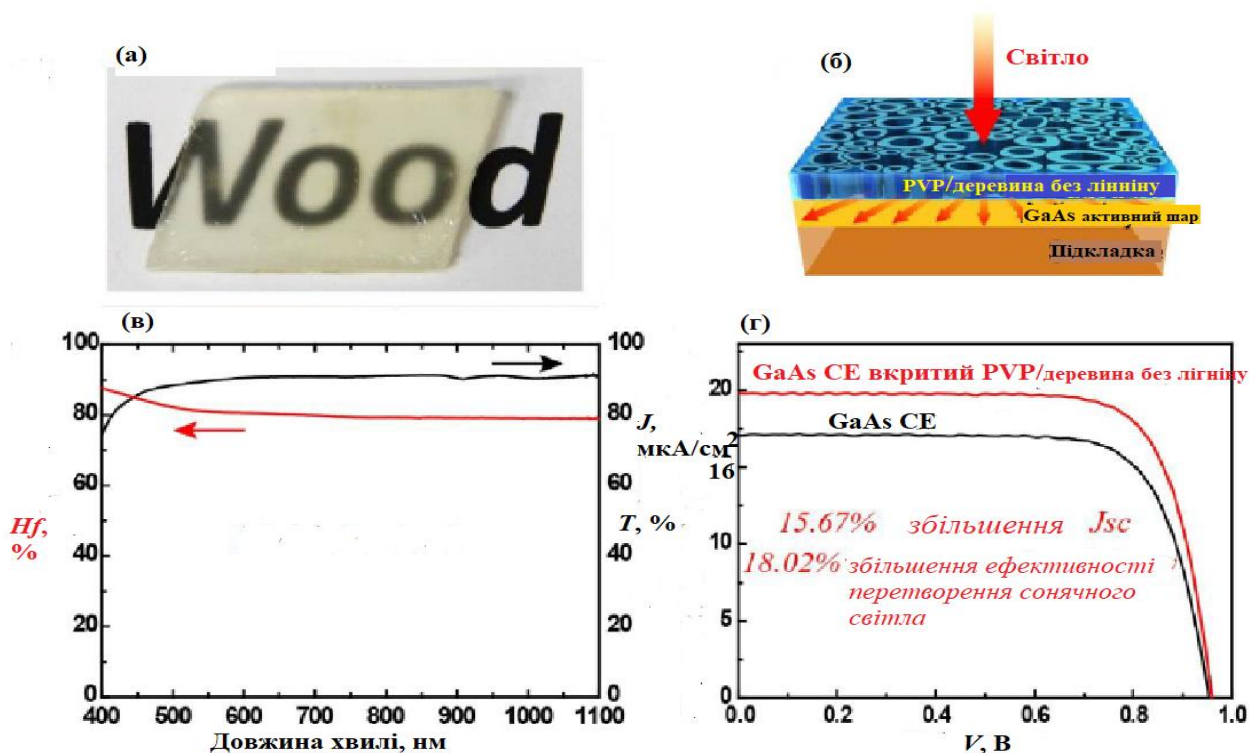


Рисунок 2.51 – Фотографія прозорого і з високим розсіюванням світла композиту товщиною 1 мм на основі целюлози і полівінілпіролідону (а); структура тонкоплівкового СЕ на основі арсеніду галію із композитним покриттям на основі целюлози і PVP (б); спектри коефіцієнту оптичного пропускання T та фактору світлорозсіювання Hf прозорого і з високим розсіюванням світла композитної плівки (в); світлові вольт-амперні характеристики J - V для СЕ на основі GaAs без покриття (чорного кольору) і того ж СЕ з покриттям на основі композиту целюлози і PVP (червоного кольору), які одержано в умовах освітлення AM 1.5 G при інтенсивності світла 100 мВт/см^2

У разі використання сонячного світла AM 1.5 G із питомою потужністю 100 мВт/см^2 , спостерігалось збільшення на $\sim 15.7\%$ щільності струму короткого замикання СЕ та відповідне підвищення на $\sim 18\%$ загальної ефективності перетворення сонячної енергії η .

Окрім описаних вище конструкцій СЕ діодного типу, натуральні матеріали біологічного походження широко використовуються в складі електродів,

електролітів і пористих мембран, сенсibilізованих барвниками *сонячних елементів DSSC*, які також називають *фотоелектрохімічними комірками*. Ці комірки вперше було розроблено в 1991 році М. Гретцелем, на ім'я якого вони отримали назву комірок Гретцеля. Серед усіх сонячних елементів DSSC має ряд переваг, таких як менша вартість виробництва, в тому числі із застосуванням рулонних технологій, менша вага та краща продуктивність при значній хмарності, у дощову погоду або у сутінках. Як показано на рис. 2.52 (а), типовий DSSC включає в себе п'ять компонентів. Це: прозорий електрод із електропровідного оксиду типу ІТО (і), широкозонний напівпровідник, наприклад із діоксиду титану (TiO_2) (ii), який вкрито надтонким шаром фоточутливого барвника-сенсibilізатора (iii), електроліт із спряженою парою відновленої та окисненої форм, наприклад, літію йодид/трийодид $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ (iv) і протиелектрод (катод) у вигляді металізованого або графітованого шару на поверхні електропровідного оксиду (v). Роботу фотоелектрохімічної комірки часто порівнюють із фотосинтезом, оскільки обидва процеси використовують окислювально-відновну реакцію, що протікає в електроліті. Електроліт може бути рідким або полімерним гелевим. Як показано на рис. 2.52 (б), сонячне світло надходить крізь верхню прозору електропровідну плівку на скляній або на гнучкій полімерній підкладці в мікро- або наноструктурований шар із широкозонного напівпровідника, який вкрито надтонким шаром фоточутливого барвника, де поглинається. Коли молекули барвника поглинають світло, вони переходять від основного стану до збудженого і генерують нерівноважні екситони (електронно-діркові пари). Збуджений барвник потім окислюється, і викинуті (інжектвані) електрони дифундують від барвника до зони провідності широкозонного напівпровідника, наприклад TiO_2 , залишаючи отвори в окисленому барвнику. Перехід відбувається дуже швидко; він займає лише 10-15 секунд. Далі електрон дифундує крізь TiO_2 у бік прозорого електрода і потім до зовнішнього електричного кола. Відновлення молекули барвника в початковий стан відбувається шляхом отримання електрона від іона електроліта, наприклад I^- , окислюючи його до I_3^- , який у свою чергу дифундує до

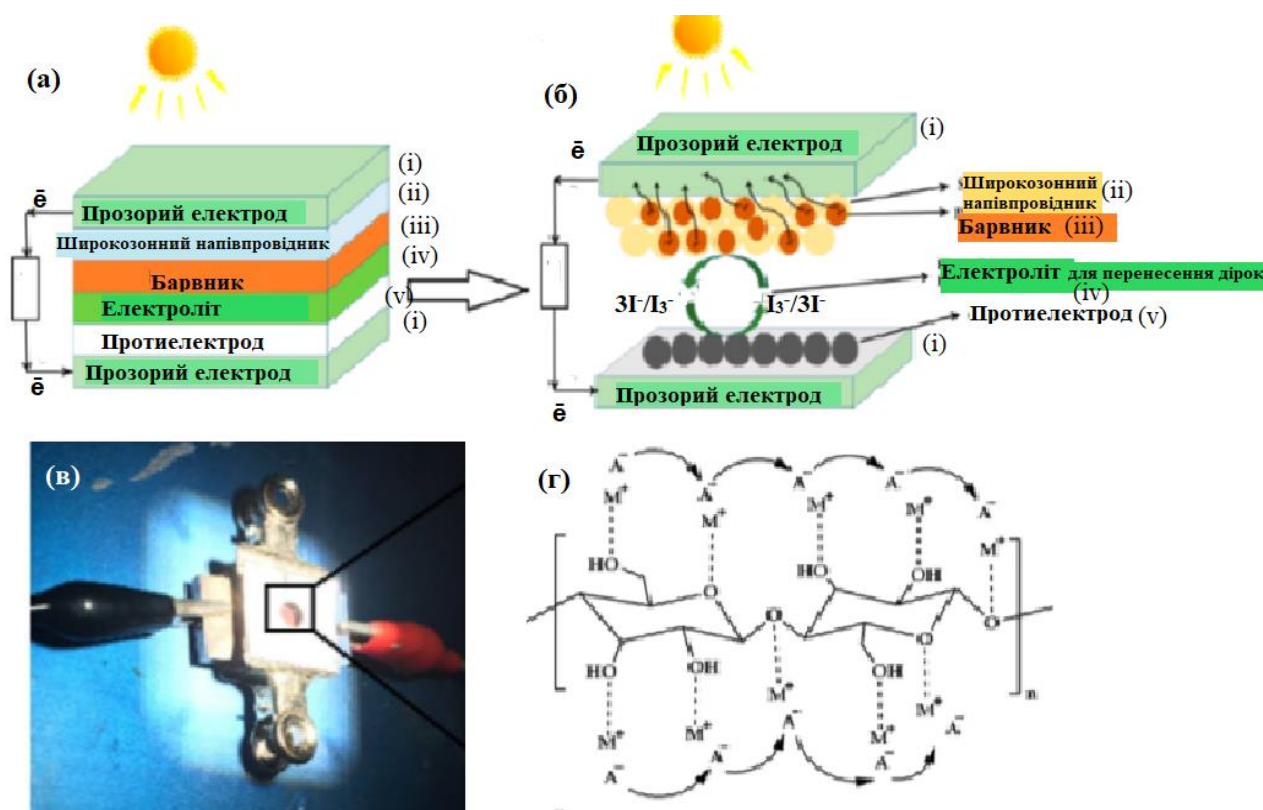


Рисунок 2.52 – Схематичні зображення будови DSSC (а) і принципу його роботи (б); фотографія експериментального зразка DSSC, в якому між притиснутими один до одного верхнім анодом і нижнім катодом є прошарок електроліта із гідрогелем наноцелюлози і відновленою та окисненою формами літію йодиду/трийодиду ($3\text{I}^-/\text{I}_3^-$) (в); стрибковий механізм транспортування аніонів A^- (наприклад, I_3^-) між електродами (від аноду до катоду) в гелевому електроліті DSSC, де катіони M^+ (наприклад, Li^+) закріплюються завдяки електростатичній взаємодії на полімерному ланцюзі целюлози (г)

протиелектрода-катода, отримує від нього електрон і знову відновлюється до йодид-іону. За таким принципом DSSC перетворює сонячну енергію на електричний струм, що протікає по зовнішньому електричному колу із навантаженням. Сенсibilізовані барвниками сонячні елементи з гелевими електролітами на основі біополімерів відрізняються можливістю виготовлення гнучких приладів, більшою стабільністю їх параметрів, великою кількістю доступної сировини, низькою вартістю і простотою виробництва на додаток до

відсутністю випаровування і витоку електролітів порівняно з рідкими аналогами. Електроліти відповідають за транспортування нерівноважних носіїв заряду (дірок) між fotocутливим анодом і протиелектродом-катодом і безперервно регенерують барвник і себе під час функціонування DSSC. Вони мають великий вплив на ефективність перетворення світлової енергії на електричну та на довгострокову стабільність DSSC. Важливими якостями електролітів є висока електропровідність і хороше змочування поверхонь електродів. Серед багатьох біополімерів для приготування електролітів DSSC найчастіше використовуються гелі полісахаридів, таких як nanoцелюлоза, хітозан, агароза, карагенан і крохмаль, а також похідні цих біополімерів. Для створення гелевих електролітів для DSSC на основі целюлози використовують мікрокристалічну, мікрофібрильовану, нанокристалічну і нанофібрильовану целюлозу, які виготовляють із екстрагованих целюлозних волокон за допомогою різних хімічних, механічних або ферментативних обробок. Для таких електролітів характерними є помірна електропровідність, термічна стабільність і біорозкладність.

На рис. 2.52 (в) наведено фотографію експериментального зразка DSSC, в якому між притиснутими один до одного верхнім анодом і нижнім катодом є прошарок електроліта із гідрогелем nanoцелюлози і відновленою та окисненою формами літію йодиду/трийодиду ($3I^-/I_3^-$), який завдяки гелевій консистенції не витікає із зразка. На рис. 2.52 (г) показано стрибковий механізм транспортування аніонів A^- (наприклад, I_3^-) між електродами (від аноду до катоду) в гелевому електроліті DSSC, де катіони M^+ (наприклад, Li^+) закріплюються завдяки електростатичній взаємодії на полімерному ланцюзі целюлози. Завдяки ефективному транспорту іонів вздовж полімерної матриці гелеві електроліти мають питому електропровідність в інтервалі від 10^{-6} См/см до 10^{-3} См/см. Ефективність DSSC, тобто коефіцієнт його корисної дії η визначається за рівнянням (2.15). Щільність струму короткого замикання J_{SC} в DSSC є пов'язаною із ефективністю збирання падаючого світла, із інжекцією екситонів із барвника в широкозонний напівпровідник і далі в прозорий електропровідний

шар анода та зі здатністю DSSC до розділення електронів і дірок, до транспорту і збору зарядів на електродах (позитивного заряду на катоді і негативного заряду на аноді). Фактор заповнення вольт-амперної характеристики FF залежить від електричних і електрохімічних втрат, які виникають під час роботи DSSC.

На рис. 2.53 наведено сенсibilізований барвником сонячний елемент, у якому використано паперовий фотоанод і мембрану із нанofібрильованої целюлози CNF у складі квазітвердого полімерного електроліта.

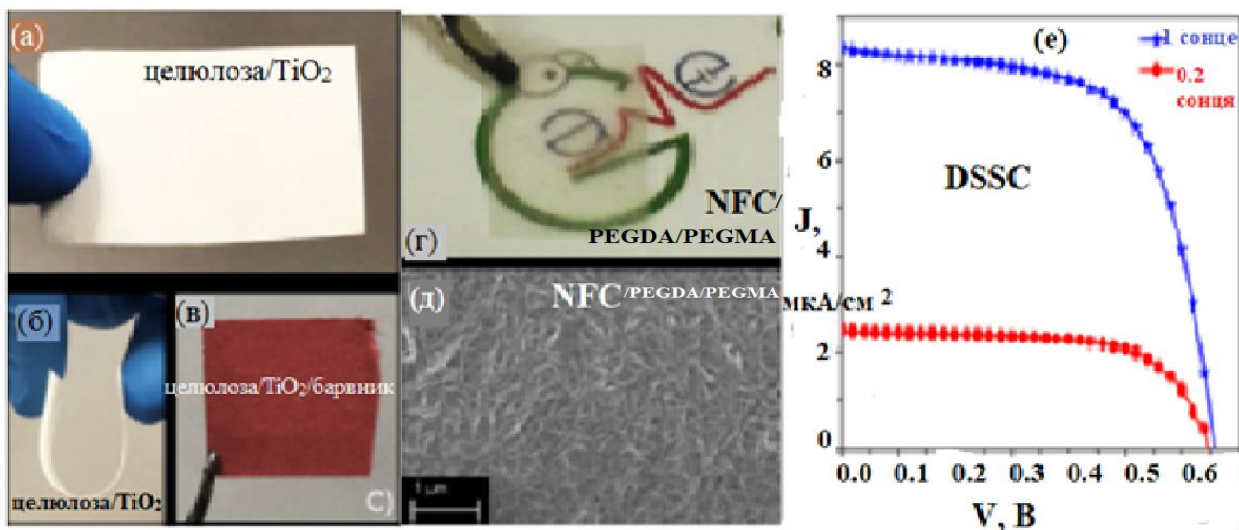


Рисунок 2.53 – Паперовий фотоанод DSSC із композиту целюлоза/TiO₂ у планарній (а), зігнутій (б) та сенсibilізованій барвником (в) версіях; фотографія (г) та зображення СЕМ (д) композитної мембрани із CNF (20%) і олігомерів PEGDA і PEGMA товщиною 95 мкм; (е) – світлові вольт-амперні характеристики J - V для СЕ за різних інтенсивностях опромінення: імітованій інтенсивності світла одного сонця (питома потужність 100 мВт/см²) (синя лінія) і 0.2 сонця (червона лінія)

Гнучкий паперовий фотоанод DSSC виготовлено із целюлозного паперу, волокна якого насичено наночастинками широкозонного напівпровідника TiO₂ із розміром <25 нм для створення композиту целюлоза/TiO₂ (рис. 2.53 а і б), який просочено розчином фоточутливого барвника органічного комплексу рутенію N719, молекули якого прикріплювалися до поверхні наночастинок TiO₂ завдяки хемосорбції (рис. 2.53 в). Після висушування плівку композиту целюлоза/TiO₂

приклеєно із використанням адгезиву на основі золю TiO_2 до скляної або гнучкої полімерної підкладки із прозорим електропровідним шаром легованого фтором оксиду олова (FTO). Як протиелектрод-катод використовували шар FTO із каталітичною плівкою платини Pt товщиною 5 нм, яку осаджували методом вакуумного термічного випаровування. Для створення квазітвердого полімерного електроліта виготовлялася нанорозмірна мікрофібрильована целюлоза із використанням як сировини вибіленої целюлози із ялини, яку піддавали рафінуванню і ферментативній обробці і таким чином отримували водну суспензію CNF із целюлозними нановолокнами довжиною 300 – 400 мкм. Для створення композитної мембрани у вигляді тривимірної зшитої мережі нановолокон суспензію CNF змішували із олігомерами полі(етиленгліколь)діакрилатом (PEGDA) і полі(етиленгліколь)метиловим етером метакрилатом (PEGMA). Однорідна рідку суміш наносили на поліпропіленову плівку, висушували і обробляли ультрафіолетовим опроміненням. Отриману композитну мембрану NFC/PEGDA/PEGMA товщиною 95 мкм, яка містила 20 мас.% CNF, відділяли від поліпропіленової плівки. Її фотографію і зображення поверхні за допомогою СЕМ наведено на рис. 2.53 (г) і (д), відповідно. Для створення квазітвердого електроліту DSSC композитну мембрану NFC/PEGDA/PEGMA активували швидким 5-хвилинним замочуванням у розчині йодиду натрію, йоду і 4-трет-бутилпіридину (0,55 М) у 3-метоксипропіонітрилі. Так було утворено електролітну мембрану із відновленою та окисненою формами натрію йодиду/трийодиду $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$. Для створення DSSC електролітну мембрану затискали між паперовим фотоанодом і катодом і скріплювали кліпсами на декілька секунд, в якості герметика використовували ціаноакрилатний клей.

На рис. 2.53 (е) показано світлові вольт-амперні характеристики для виготовленого сенсibilізованого барвником сонячного елемента, які одержано в умовах освітлення AM 1.5 G за імітованих інтенсивностях світла одного сонця (питома потужність 100 мВт/см^2) і 0.2 сонця (20 мВт/см^2). Коефіцієнти корисної дії DSSC на паперовій основі дорівнювали 3.55 % і 5.20% за опроміненнями із

питомою потужністю 100 мВт/см^2 і 20 мВт/см^2 , відповідно. Ефективність DSSC після 1000 годин прискореного старіння дорівнювала 96 % від первинної, що підтверджує стабільність роботи СЕ. Експериментально доказано збільшення поглинання фотонів світла на барвнику N719 завдяки встановленню водневих зв'язків між целюлозними волокнами CNF та частинками TiO_2 . Крім того, завдячуючи наявності CNF в електролітній мембрані збільшувався на 380 % коефіцієнт внутрішнього відбиття світла, що додатково збільшувало ефективність поглинання світла фотоанодом. Зазначений вплив целюлозних матеріалів у сукупності позитивно вплинув на ефективність DSSC.

Пористі аерогелі (кріогелі) матеріалів біологічного походження, таких як: бактеріальна наноцелюлоза, нанофібрильована целюлоза, нанокристалічна целюлоза і хітинові нановолокна використано як абсорбенти електролітів для запобігання їх витоку із DSSC. На рис. 2.54 (а) показано гнучку **біомембрану із кріогелю наноцелюлози**. Для її виготовлення на протиелектрод-катод DSSC у вигляді прозорої підкладки із шаром електропровідного оксиду FTO або ITO наносили гідрогель наноцелюлози і піддавали сублімаційному сушінню, під час якого гідрогель заморожувався, і кристали льоду зумовлювали утворення тонколистової структури наноцелюлозних волокон із формуванням біомембрани із наноцелюлозного кріогелю, зображення СЕМ якої наведено на рис. 2.54 (б). Завдяки високій пористості біомембрани із кріогелю із заповненими повітрям пустотами діаметром приблизно 20 мкм така мембрана є поглинаючою губкою для рідкого електроліту. Коли сенсibilізовану барвником нанопористу плівку TiO_2 фотоелектрода-анода притискали до насиченого розчину електроліту аерогелю, вона також наповнюється електролітом. Важливо, що електроліт тече всередину сенсibilізованої барвником плівки TiO_2 на відстань близько десяти мікрометрів (тобто лише по товщині плівки TiO_2), тоді як у звичайному способі наповнення DSSC електроліт прокачується через усю фотоелектрохімічну комірку, тобто розчин електроліту долає приблизно у 1000 разів довші відстані, що, як відомо, спричиняє нерівномірний розподіл компонентів електроліту через ефект молекулярної фільтрації (рис. 2.54 в).

Крім того, у разі використання біомембрани із кріогелю (рис. 2.54 г) немає потреби у отворах для заповнення DSSC електролітом, що суттєво спрощує



Рисунок 2.54 – Фотографія гнучкої біомембрани із кріогелем наноцелюлози (а); зображення СЕМ біомембрани (б); структура DSSC без біомембрани із кріогелю і процесу заповнення його електролітом (в); структура DSSC і процесу заповнення його електролітом у разі використання біомембрани із кріогелю (г)

герметизацію та усуває основний шлях витоку і випаровування електроліту, тим самим забезпечуючи стабільність роботи фотоелектрохімічної комірки.

Аналіз світлових вольт-амперних характеристик DSSC показав, що додавання біомембрани із аерогелю збільшувало ефективність DSSC, оскільки не спостерігалось уповільнення іонного транспорту в електроліті або

перенесення заряду на протиелектроді-катоді. У разі використання кріогелевих біомембран зростала щільність струму короткого замикання, але дещо зменшувалася напруга розімкненого кола. Наприклад, у разі використання наноцелюлозного аерогелю коефіцієнт корисної дії DSSC зростав із 3.4% до 3.6% або до 4.9%, залежно від типу наноцелюлози, відповідно, CNF або BC. У разі використання кріогелю із нановолокон хітозана спостерігалось підвищення ефективності DSSC із 3.4% до 4.3%. Крім того, тест на прискорене старіння DSSC за умов інтенсивності освітлення одного сонця протягом 1000 годин показав, що фотоелектрохімічні комірки із біомембранами із кріогелів за стабільністю не поступаються звичайним DSSC.

2.2 Пристрої накопичення енергії на основі біоматеріалів

2.2.1 Суперконденсатори

Серед пристроїв для накопичення енергії, в яких використано природні матеріали біологічного походження, слід зазначити суперконденсатори, які ще називають іоністорами, ультраконденсаторами або електрохімічними конденсаторами на основі подвійного електричного шару (EDLC). Принцип роботи суперконденсаторів полягає у накопиченні електричного заряду на межах між високопористими електродами та електролітами. Суперконденсатори широко використовуються в портативній електроніці та для стаціонарного накопичення енергії. EDLC зазвичай виготовляється із використанням як матеріалу активних електродів нанопористих вуглецевих матеріалів, наприклад, активованого вугілля, вуглецевих нанотрубок, графену, фулеренів, або із застосуванням наноструктурованих провідних органічних полімерів і оксидів металів. Конструктивно комірка суперконденсатора складається з двох електродів із просоченим електролітом сепаратором між ними (рис. 2. 55). Сепаратор має бути проникним для іонів, які переносять заряди, одночасно він

запобігає електричному контакту між електродами. Електроліти, що забезпечують іонну провідність, бувають різних типів, включаючи рідкі електроліти та полімерні тверді і гелеві електроліти.

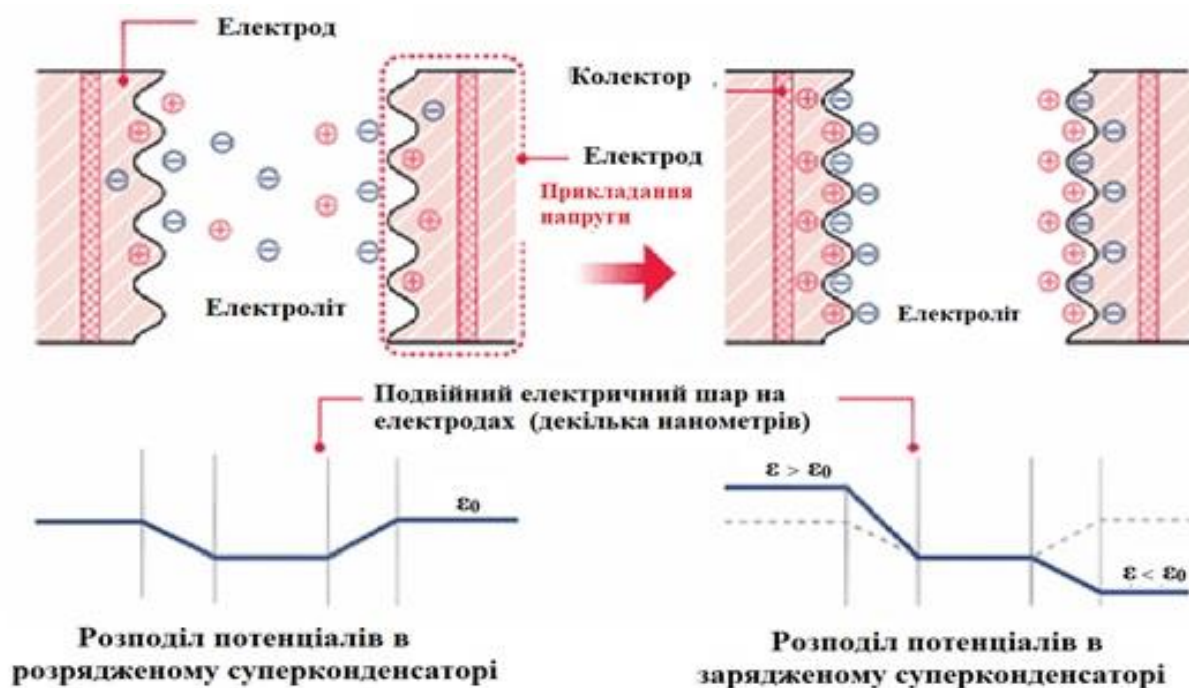


Рисунок 2.55 – Структура та принцип дії суперконденсатора

Як правило, суперконденсатор має бути міцним протягом тривалого часу використання. У деяких конкретних випадках, наприклад в біомедичних імплантатах, суперконденсатор по закінченню терміну експлуатації має бути біорозкладним і тому для потреб живлення імплантатів суперконденсатор виготовляється із нетоксичних матеріалів.

Останнім часом целюлоза привертає велику увагу як функціональний матеріал гнучких суперконденсаторів завдяки своїй здатності інтегруватися із провідними матеріалами. Наприклад, на рис. 2.56 показано паперовий суперконденсатор, електроди якого виготовлено шляхом нанесення графітового малюнка на целюлозний папір. Процес нанесення електропровідного шару графіту на звичайний папір для ксероксу аналогічний малюванню олівцем. Висока шорсткість і пористість паперу, для якого методом скануючої електронної мікроскопії створено представлене на рис. 2.56 (а) зображення,

забезпечує швидкий доступ водному сірчанокиислому електроліту ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$) до поверхонь електродів суперконденсатора.

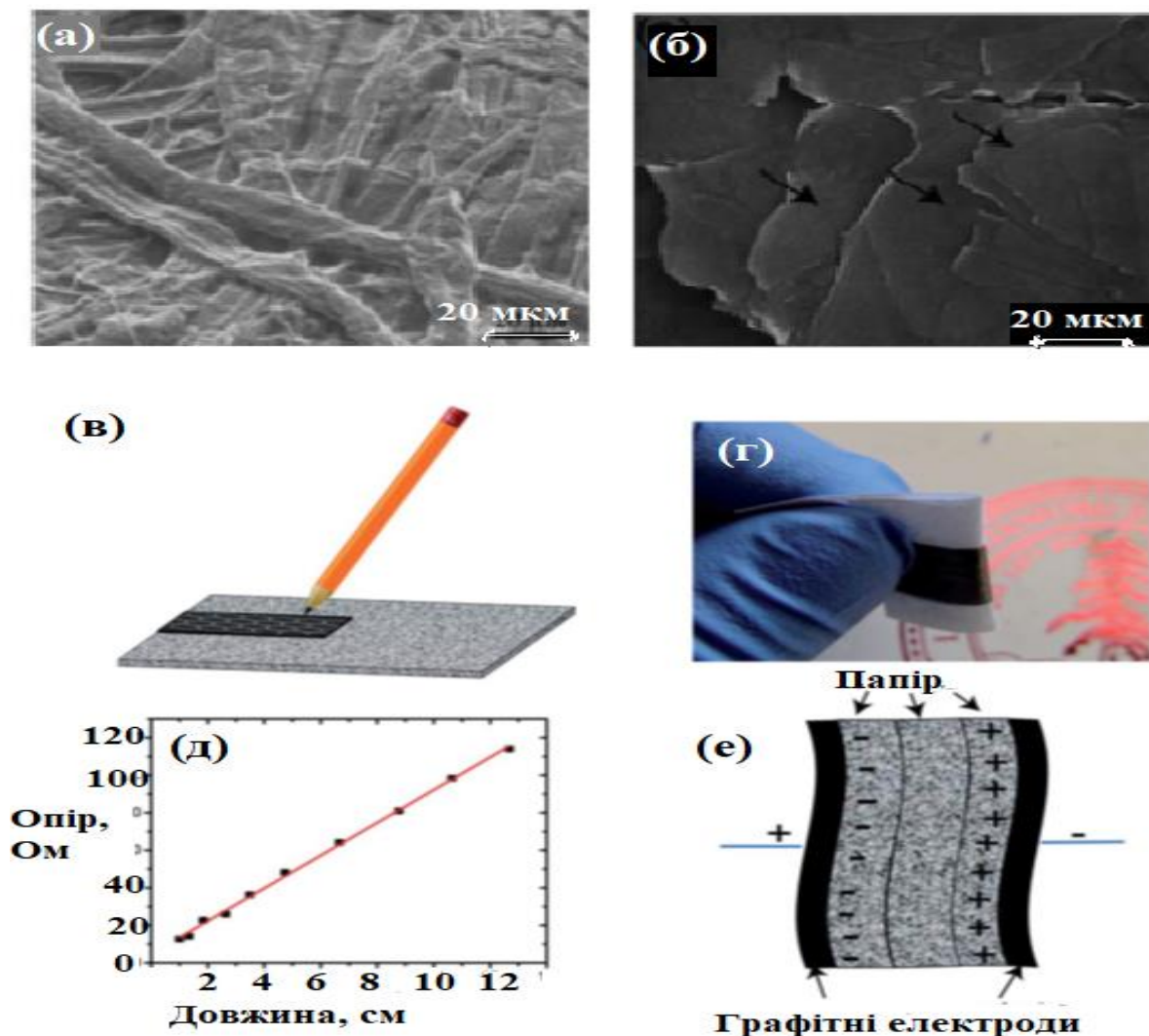


Рисунок 2.56 – Зображення SEM поверхні паперу для ксероксу (а) та графітового електрода на його поверхні (б); схема процесу виготовлення графітового електрода суперконденсатора (в); фото суперконденсатора при його згинанні із радіусом 2 мм (г); електричний опір графітного електрода (д); паперовий суперконденсатор, інтегрований в аркуш саморобного паперу (е)

Крім того, наявність гідроксильних груп в молекулах целюлози підвищує гідрофільність поверхні вкритого графітом паперу, а отже, забезпечує змочуваність електродів. На рис. 2.56 (б) показане зображення SEM вкритого графітом паперу зі створенням паперових електродів із товщиною електропровідного шару 3 мм, які мали поверхневий електричний опір близько

223 Ом/□. На рис. 2.56 (в) подано схематичне зображення процесу виготовлення графітового електрода для паперового суперконденсатора, фотографію якого у зігнутому вигляді показано на рис. 2.56 (г). В ньому між двома графітовими паперовими електродами був затиснутий сепаратор у вигляді аркуша паперу для ксерокса. Графітові електроди виявилися стабільними навіть при згинанні із радіусом 2 мм. До кожного графітового електрода було прикріплено невеликий шматочок платини з активною площею електродів 1 см². Суперконденсатор замочували у водному електроліті 1 М Н₂SO₄ протягом 10 хвилин, після чого його запечатували у полімерний пакет. Суперконденсатор мав питому вагу лише 0.1 мг/см² на одну сторону паперу і високі питомі ємності приблизно 1,13 мФ/см² і 12 Ф/г. Готовий паперовий суперконденсатор піддавався циклічним заряду/розряду при питомому струмі 500 мА/г в герметичному полімерному пакеті з електролітом 1 Н₂SO₄. Зареєстровано майже 100 % збереження ємності до 3000 циклів. Після 15 000 циклів випробувань ємність підтримувалася на рівні близько 90 %, що, ймовірно, пов'язано з деградацією вкритих графітом целюлозних поверхонь внаслідок впливу сульфатної кислоти.

Для покращення характеристик суперконденсатора виготовлено саморобний папір за допомогою стандартної методики фільтрації целюлози. Текстура поверхні саморобного паперу була більш рівною і однорідною, ніж у паперу для ксерокса, що запобігало відлущуванню від неї плівки графіту товщиною 2.0 мм. Паперовий суперконденсатор на саморобному папері продемонстрував поліпшення загальної ємності. При струмі заряду/розряду 200 мА/г його питома ємність дорівнювала 2.3 мФ/см² порівняно з 1.13 мФ/см² при використанні паперу для ксероксу. Гравіметрична питома ємність паперового суперконденсатора на саморобному папері була підвищена приблизно до 23 Ф/г. Більш того, саморобний папір використовувався в суперконденсаторі не тільки як підкладка для малювання графітом з метою створення електродів, але служив також сепаратором, тобто весь суперконденсатор був інтегрований у єдиний аркуш саморобного паперу (рис. 2.56 е).

У суперконденсаторі (рис. 2.57) застосовано твердотільний електроліт на основі гелю іонної рідини і триметилпропан-етоксилаттриакрилату ([BMIM][BF₄]/ETPTA), який теж було надруковано на поверхню електродів із використанням технології струменевого друку за допомогою комерційного настільного струменевого принтера (рис. 2.57 в) і зшито за допомогою ультрафіолетового опромінення. Нарешті, дві виготовлені за допомогою струменевого друку складові суперконденсатора електрод/електроліт були поєднані в один EDLC товщиною ~ 100 мкм і ущільнені за допомогою пакувальної клейкої плівки на основі поліпропілену. Виготовлений суперконденсатор показав хорошу механічну гнучкість і надійні електрохімічні характеристики при використанні понад 2000 циклів заряду/розряду. Кількість накопиченого в ньому заряду регулюється площею електродів, яка залежить від площі паперу і від мотиву рисунку електродів, що розробляється за допомогою спеціальної комп'ютерної програми. Завдяки простоті і масштабованості процесу виготовлення, надрукований на струменовому принтері суперконденсатор з ґрунтувальним шаром із нанофібрильованої целюлози є перспективним гнучким накопичувачем енергії і джерелом живлення для майбутнього інтернету речей (IoT) та гнучкої/носивої електроніки.

Для досягнення високої роздільної здатності друку електродів EDLC на звичайному папері формату А4, на ньому попередньо надруковували мотив із ґрунтувального шару нанофібрильованої целюлози CNF (рис. 2.57 а). Наноцелюлозний шар наносився на поверхню паперу, відображаючи нанопористу структуру та ідентичну поверхні паперу шорсткість, тим самим покращуючи електропровідність електродів. Застосування струменевого друку для водної суспензії CNF із концентрацією 0.3 мг/мл на папері забезпечило отримання мотиву із вологого шару CNF. Для утворення щільного шару CNF із розвиненою нанопористою структурою, на його поверхню надруковували суміш розчинників етанол/ацетон у співвідношенні 1:1. Завдяки частковому розчиненню нанофібрильованої целюлози отримували пористий шар у формі наномату CNF.

Електроди із поліпшеною електропровідністю виготовлено шляхом струменевого друку чорнил із суміші одностінних вуглецевих нанотрубок (CNT) і акрилового порошку із подальшим струменевим друком чорнил із срібних

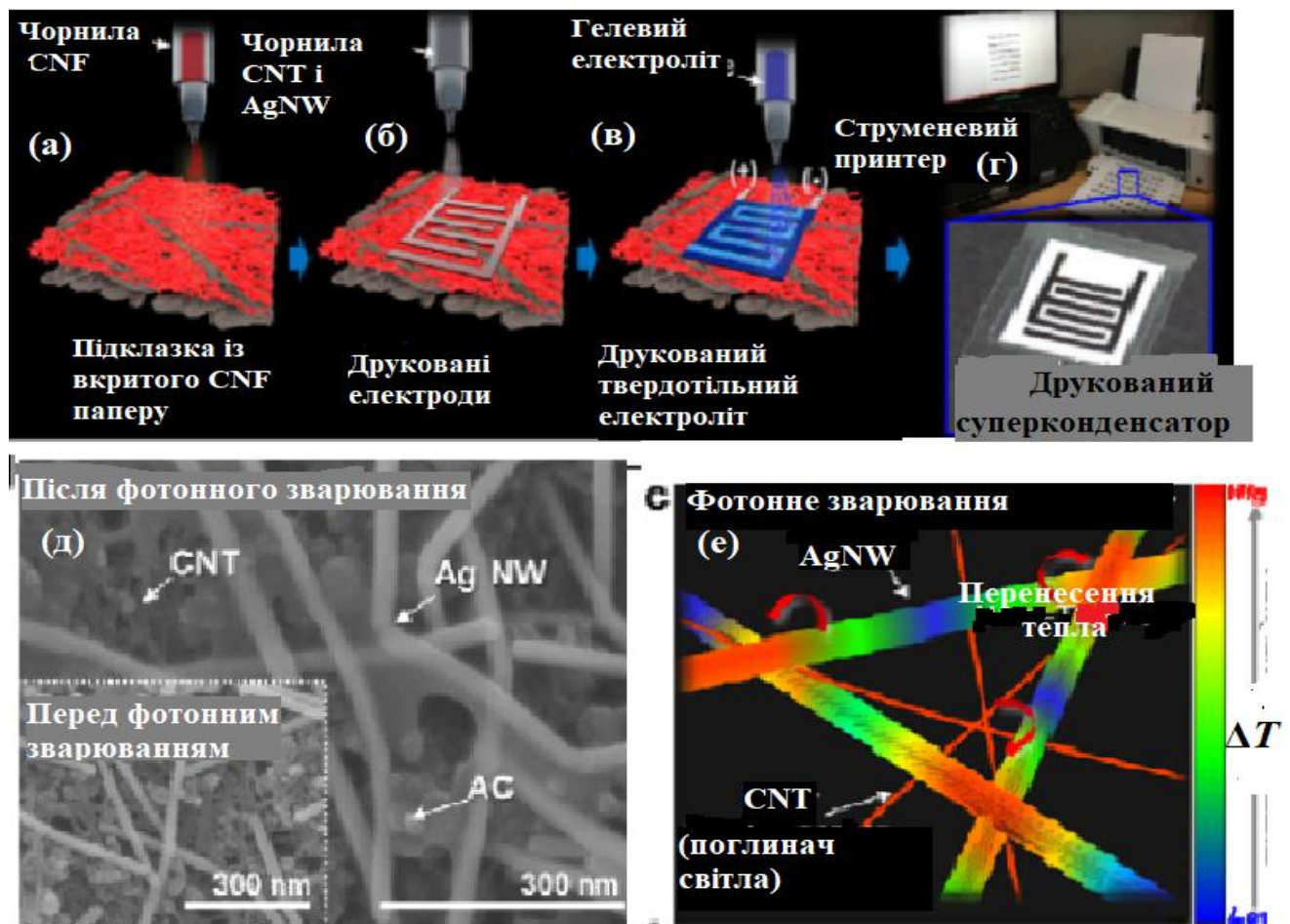


Рисунок 2.57 – Процес виготовлення твердотілого гнучкого суперконденсатора (а); друк на ґрунтувального шарі нанofібрильованої целюлози CNF чорнил із суміші вуглецевих нанотрубок CNT і срібних нанодротів AgNW (б); друкування твердотілого гнучкого суперконденсатора на папері (в), фотографію якого наведено на вставці (г); зображення СЕМ надрукованих електродів до і після фотонного зварювання (д); схематичне зображення фотонного зварювання AgNW за допомогою CNT (е)

нанодротів AgNW (рис. 2.57 б, д), після чого здійснювали опромінення композиції ультрафіолетом для фотонного зварювання електропровідних наноструктур (рис. 2.57 е).

Для електродів суперконденсаторів для живлення гнучкої і носимої електроніки також можна використовувати інший тип nanoцелюлози - бактеріальну целюлозу BC, яка складається з стрічкоподібних ультратонких нановолокон, завдяки її пористості, міцності на розрив і відмінній здатності утримувати водні розчини. Наприклад, на рис. 2.58 показано процес виготовлення матеріалу для гнучких електродів суперконденсатора шляхом нанесення на нановолокна BC, що отримано шляхом культивування бактеріями *Gluconacetobacter xylinus*, тонких шарів вуглецевих нанотрубок CNT за допомогою процесу вакуумної фільтрації.

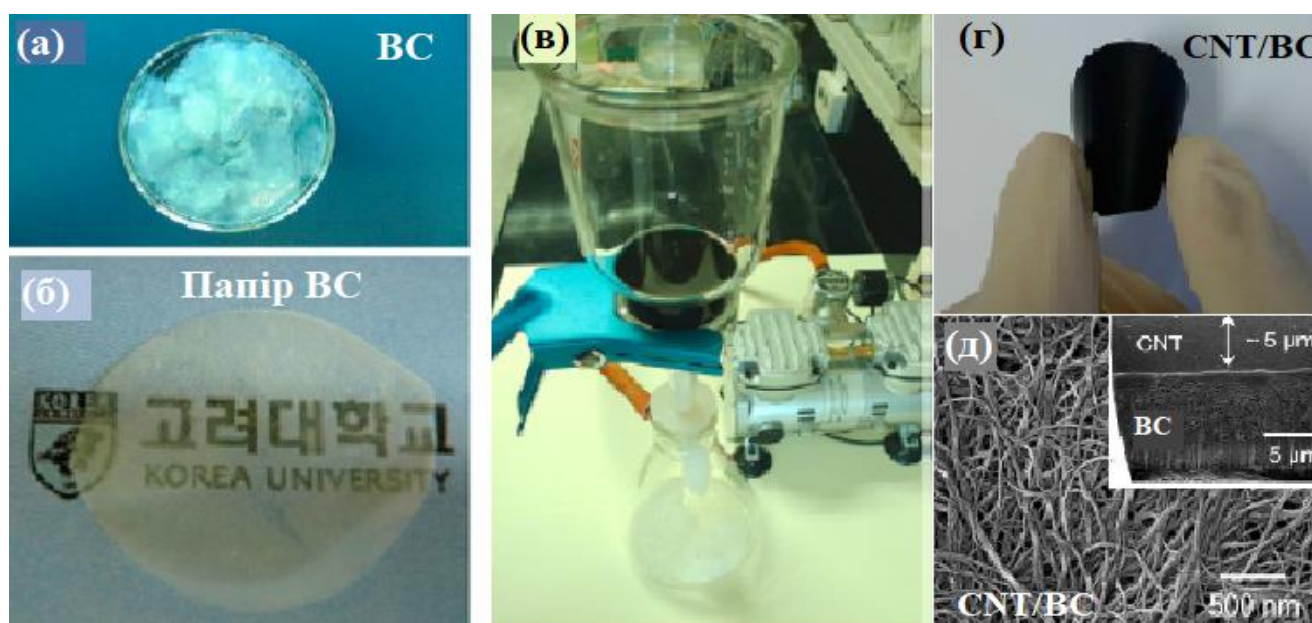


Рисунок 2.58 – Бактеріальна nanoцелюлоза BC (а); напівпрозорий папір BC товщиною до 10 мкм (б); обладнання для процесу вакуумної фільтрації для утворення електродного матеріалу CNT/BC для паперового суперконденсатора (в); фотографія матеріалу CNT/BC (г); зображення SEM матеріалу CNT/BC (д); у вставці – SEM поперечного перерізу CNT/BC

Поверхневий опір паперу CNT/BC становив $\sim 7 \text{ Ом}/\square$. Як показано на рис. 2.58 (д), діаметр нановолокон BC становив $38.0 \pm 11.7 \text{ нм}$, діаметр CNT дорівнював $6.5 \pm 1.5 \text{ нм}$. Показаний у вставці на рис. 2.58 (д) якісний «безшовний» інтерфейс CNT та BC є наслідком подібної одновимірної геометрії CNT і нановолокон BC, які можуть легко інтегруватися також завдяки сильним

зв'язкам між двома шарами, таким як взаємодія Ван-дер-Ваальса та водневий зв'язок. Нарешті, виготовлення суперконденсатора було завершено шляхом заключення між двома електродами CNT/BC гелевого полімерного електроліту із триблок-сополімеру іонної рідини, полістиролу і полі-етиленоксиду. Гідрофобний полістирольний блок забезпечує хорошу адгезію до гідрофобного електродного матеріалу CNT через сили Ван-дер-Ваальса. З іншого боку, блок полі(етиленоксид)у може ефективно утримувати гідрофільну іонну рідину в своїй полімерній матриці. Завдяки адгезивним хімічним властивостям іонних гелів продуктивність суперконденсатора в цілому зберігалася більше 200 циклів згинання до радіуса 3 мм. Отриманий гнучкий суперконденсатор мав питому ємність 50.5 Ф/г, питому енергію 15.5 мВт·год/г і питому потужність 1.5 Вт/г, які виміряно за питомого струму заряду/розряду 1 А/г. Крім того, суперконденсатор показав відмінну циклічність з несуттєвим зниженням питомої ємності електродів лише на <0.5 % після 5000 циклів заряду/розряду за щільності струму 10 А/г.

На рис. 2.59 (а) і (б) показано суперконденсатор із гнучкими паперовими електродами, які виготовлено методом вакуумної фільтрації бактеріальної наноцелюлози BC (рис. 2.59 г), а потім на нановолокна BC також за допомогою вакуумної фільтрації було нанесено електропровідні багат шарові вуглецеві нанотрубки (MWCNT) (рис. 2.59 д) і за допомогою електрохімічної полімеризації аніліну *in situ* створено тонкий шар електропровідного органічного полімеру поліаніліну (PANI). Так було створено повністю відновлюваний біорозкладний та електропровідний композитний матеріал PANI/MWCNT/BC (рис. 2.59 ж) із ідеальною гнучкістю. Гідрофільність паперу BC виявилася корисною для змочування електродів суперконденсатора водним електролітом 1М H₂SO₄, забезпечуючи канали дифузії для іонів електроліту і таким чином підвищуючи ефективність суперконденсаторів. Багат шарові вуглецеві нанотрубки MWCNT мають високу електропровідність, велику площу поверхні та механічну міцність. Ці переваги забезпечили шарам MWCNT на підкладках BC в композиті PANI/MWCNT/BC не тільки високу гнучкість і механічну

стабільність, але також довгі безперервні провідні шляхи уздовж вуглецевих нанотрубок. Як видно на зображенні СЕМ на рис. 2.59 (д), нанотрубки MWCNT на поверхні ВС міцно з'єднані між собою і утворюють рівномірні тривимірні електропровідні нанопористу мережу на папері ВС.

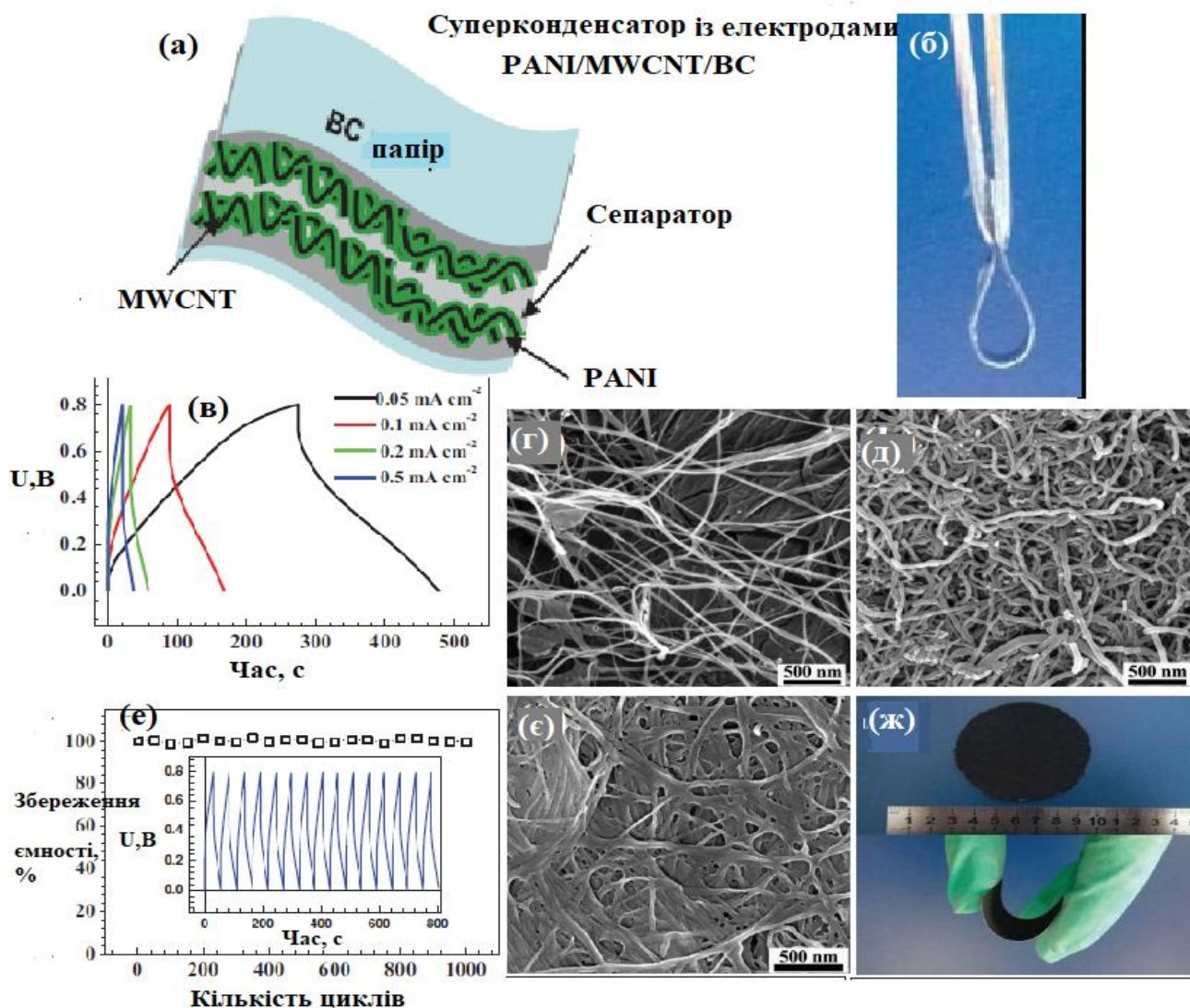


Рисунок 2.59 – Структура твердотілого суперконденсатора із гнучкими паперовими електродами PANI/MWCNT/BC (а); фотографія зігнутого суперконденсатора; криві заряду/розряду суперконденсатора за різних швидкостях заряду (в); зображення СЕМ паперу ВС (г) і MWCNT/BC (д); циклічна стабільність електрода PANI/MWCNT/BC в гелевому електроліті із полівінілового спирту, насиченого водним розчином 1 М H_2SO_4 за густині струму заряду 10 А/г в умовах кімнатної температури (е); Вставка показує перші 15 циклів гальваностатичного заряду/розряду; зображення SEM електрода PANI/MWCNT/BC (е); фотографії електрода PANI/MWCNT/BC (ж)

Пориста структура шару MWCNT сприяє легкій інфільтрації в нього молекул аніліну, що необхідно для ефективного осадження плівки PANI товщиною у декілька нанометрів на поверхню MWCNT/BC зі створенням композиту PANI/MWCNT/BC. Утворені в цьому композиті канали здатні забезпечити ефективний транспорт електроліту та його доступ до активних центрів електродів. Тобто, електропровідний мережевий папір PANI/MWCNT/BC може безпосередньо діяти як не тільки електрод, але і як струмоприймач без використання додаткових металевих струмоприймачів, що значною мірою зменшує вагу суперконденсатора і забезпечує високу гнучкість протягом сотень повторних згинань електродів і суперконденсатора в цілому до радіусу 1 мм і менше без розшаровування. Навіть після 1000 циклів згинання електричний опір паперового електрода із композиту PANI/MWCNT/BC дорівнював лише 19.5 Ом.

Для виготовлення суперконденсатора два електроди PANI/MWCNT/BC були об'єднані і при цьому розділені сепаратором у вигляді мембрани із PVA, яку було просочено водним розчином сульфатної кислоти 1M H₂SO₄. Отриманий суперконденсатор із гелевим електролітом має довготривалу циклічну стабільність, яку продемонстровано на рис. 2.59 (в) і (е) та хорошу довговічність. Даний суперконденсатор демонструє значну питому ємність 656 Ф/г за густини струму заряду/розряду 1 А/г і дуже незначне зниження ємності менше ніж на 0.5 % після 1000 циклів заряду/розряду за щільності струму 10 А/г. Легкість і низька вартість цього гнучкого суперконденсатора дає додаткову перспективу розробці такого нового ефективного накопичувача енергії із використанням під час створення електродів матеріалу біологічного походження.

На рис. 2.60 показано результат впровадження нової стратегії широкомасштабного виготовлення гнучких електродів на основі BC, яка передбачає *in situ* включення лусочок оксиду графену (GO) і полі(3,4-етилendioкситіофен)полістирфієнсульфо-нату (PEDOT:PSS) у матрицю бактеріальної наноцелюлози під час її вирощування. Лусочки GO товщиною

порядку 1 нм, що відповідає подвійному шару GO, було дисперговано у розчині з PEDOT:PSS і бактеріями *Gluconacetobacter hansenii*.

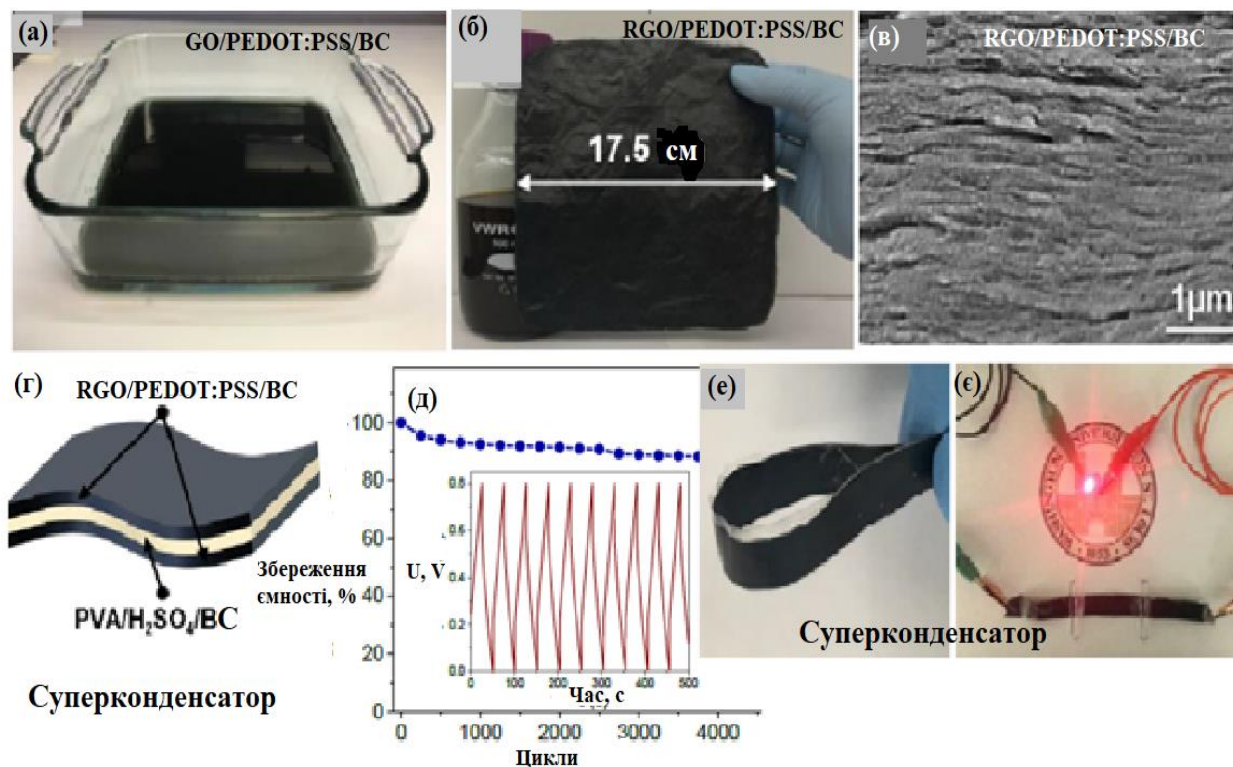


Рисунок 2.60 – Фотографія нанокompозитного матеріалу GO/PEDOT:PSS/BC (а); матеріал електродів суперконденсатора RGO/PEDOT:PSS/BC (б); зображення СЕМ поперечного перерізу плівки RGO/PEDOT:PSS/BC (в); дизайн твердотілого гнучкого суперконденсатора із двома електродами RGO/PEDOT:PSS/BC і сепаратором із паперу BC (г); циклічна стабільність електрода RGO/PEDOT:PSS/BC у гелевому електроліті із H₂SO₄/PVA (д); вставка показує перші 1000 циклів заряду/розряду; фотографія суперконденсатора у зігнутому виді (е); три суперконденсатори із електродами RGO/PEDOT:PSS/BC послідовно підключені для живлення червоного світлодіода (є)

В процесі вирощування плівки бактеріальної nanoцелюлози до товщини приблизно 8 мкм відбувалося механічне блокування лусочок GO та молекул PEDOT:PSS всередині мережі нановолокон BC зі створенням міцного нанокompозитного матеріалу GO/PEDOT:PSS/BC (рис. 2.60а).

Напівсуху плівку цього матеріалу промивали шляхом кип'ятіння в розчині лугу (0.1 M NaOH), ретельно відмивали водою для видалення бактерій і залишків бульйону, а потім обробляли розчином гіпофосфітної кислоти (6 % H_3PO_2), в результаті чого відбувалося часткове відновлення поверхні GO із утворенням відновленого оксиду графену (RGO) в плівці RGO/PEDOT:PSS/BC. Експериментально доведено, що хімічне відновлення поверхні лусочок оксиду графену забезпечує підвищену електропровідність створеному таким способом електродному матеріалу суперконденсатора RGO/PEDOT:PSS/BC. На рис. 2.60 (б) показано ретельно промиту водою і висушену на повітрі гнучку легку плівку RGO/PEDOT:PSS/BC товщиною ~ 8 мкм із вмістом активних речовин 0.54 мг/см^2 і загальною щільністю 0.64 мг/см^2 , а на рис. 2.60 (в) наведено зображення СЕМ поперечного перерізу плівки RGO/PEDOT:PSS/BC, в якій PEDOT:PSS заповнює проміжки у шаруватій структурі RGO/BC. На рис. 2.60 (г) схематично показано конструкцію твердотілого гнучкого суперконденсатора із двома електродами RGO/PEDOT:PSS/BC і сепаратором із паперу BC, який просочено гелевим електролітом із полівінілового спирту, насиченого водним розчином сульфатної кислоти ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$). Цей гнучкий суперконденсатор продемонстрував високу ефективність зберігання енергії та надійність. Його питома ємність дорівнює 373 Ф/г при струмі 1 А/г і при цьому демонструє $\sim 85 \%$ збереження ємності протягом 1000 циклів заряду/розряду. Як показано на рис. 2.60 (д), ємність електродів суперконденсатора стабілізувалася після перших 1000 циклів і залишалася практично постійною протягом наступних 3500 циклів. Виготовлений суперконденсатор має відмінну механічну гнучкість і може бути зігнутий майже до 180° кілька разів без ознак руйнування або відлущування шарів (рис. 2.60 е). На рис. 2.60 (є) підтверджено потенційне застосування гнучких повністю твердотілих суперконденсаторів із електродами RGO/PEDOT:PSS/BC: три такі пристрої послідовно підключені до червоного світлодіода і живили його протягом трьох хвилин.

Для подальшого поліпшення характеристик суперконденсаторів наноцелюлоза може бути виготовленою у вигляді пористих тривимірних

аерогелів. Наприклад, на рис. 2.61 продемонстровано створення гнучкого суперконденсатора, для виготовлення електродів якого аерогель нанофібрильованої целюлози CNF отримано шляхом сублімаційної сушки водної суспензії 1.5 ваг. % CNF. Щільність і питома поверхня аерогелю CNF дорівнювали 1.2 г/см^3 і $30 \text{ м}^2/\text{г}$, відповідно.

На рис. 2.61 (а) аерогель CNF показано схематично, а на рис. 2.61 (г) наведено його зображення СЕМ, яке демонструє пористу мережу із нановолокон CNF. Потім аерогель CNF нарізали на маленькі стрічки шириною 1 мм. Для надання аерогелю електропровідності на його поверхню наносили наночастинки срібла для створення аерогелевого композиту Ag/CNF (рис. 2.61 б). Синтез наночастинок Ag на поверхні волокон CNF відбувався *in situ*. Для цього використовували хімічну реакцію відновлення срібла із водного розчину нітрату срібла за допомогою боргідриду натрію. Після п'ятикратного повторення процесу синтезу утворювався композит Ag/CNF із поверхневим опором $1 \text{ Ом/}\square$, в якому, як свідчить зображення СЕМ на рис. 2.61 (д), наночастинки Ag були випадковим чином розподілені в аерогелевому композиті Ag/CNF із формою виноградного грона, їх розміри коливаються від десятків до сотень нанометрів. Далі аерогель Ag/CNF піддавався електрохімічному осадженню електропровідних наночастинок поліаніліну (PANI) із розчину 0.1 М аніліну та 1 М H_2SO_4 за щільності струму 5 мА/см^2 . Оскільки наночастинки Ag є електропровідними, а CNF є ізолятором, електроосадження PANI відбувалося лише на поверхні Ag (рис. 2.61 в), що суттєво поліпшувало функціональність електродного матеріалу, зокрема питому ємність, яку здатний запасати суперконденсатор. Після виготовлення аерогелевих електродів PANI/Ag/CNF на їх основі створено твердотільний гнучкий аерогелевий суперконденсатор (рис. 2.61 е, є). Два аерогелеві електроди PANI/Ag/CNF і сепаратор у вигляді фільтрувального листа із скляного волокна занурювали на 10 хв. у гелевий електроліт на основі полівінілового спирту і водного розчину ортофосфорної кислоти (H_3PO_4), після чого збирали у вигляді сандвіча і висушували за кімнатної температури впродовж ночі перед тестуванням суперконденсатора. Питома

ємність виготовленого цього суперконденсатора PANI/Ag/CNF становила 176 мФ/см² та 212 Ф/г і майже не змінювалася після згинань.

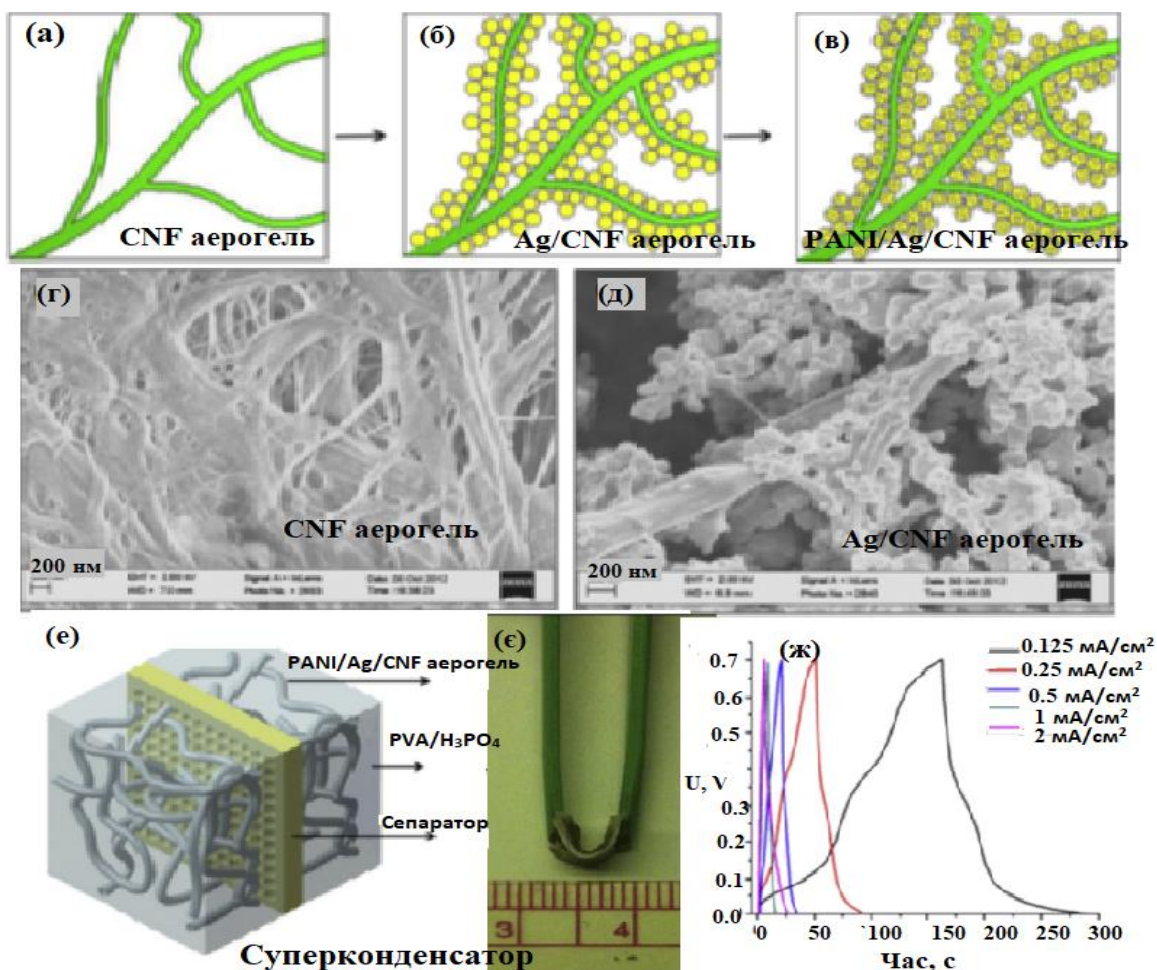


Рисунок 2.61 – Схематичне зображення аерогелю CNF (а), аерогелевого композиту із срібними наночастинками (б) і аерогелевого композиту із срібними наночастинками, які вкрито електропровідним полімером PANI (в); зображення СЕМ аерогелю CNF (г) і аерогелевого композиту із срібними наночастинками (д). Схематичне зображення (е) і фотографія (є) аерогелевого суперконденсатора; криві заряду/розряду аерогелевого суперконденсатора за різних швидкостях заряду (ж)

Крім того, целюлоза може бути перетвореною на леговані гетероатомами електропровідні вуглецеві матеріали шляхом карбонізації (обвуглювання), що забезпечує високу електропровідність електродів суперконденсаторів. На рис. 2.62 показано розроблений масштабований метод синтезу *in situ* високопористих

нанокомпозитних аерогелів із отриманих у водному розчині метилімідазолу і нітрату цинку композитів цеолітових імідазолатів (ZIF8) і бактеріальної целюлози BC@ZIF8. Синтез передбачає самоскладання композиту BC@ZIF8 завдяки електростатичній взаємодії OH--груп наноцелюлози із іонами цинку і N-вмісними лігандами ZIF8, сублімаційну сушку і подальшу карбонізацію за температури $\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері азоту. На рис. 2.62 показано зображення СЕМ бактеріальної целюлози (а) і аерогелевого композиту BC@ZIF8 (б). Під час карбонізації композитних аерогелів BC@ZIF8 створюється велика кількість придатних для зберігання енергії схожих на шовкові кокони мікро- та мезопористих легованих азотом електропровідних вуглецевих вузлів C-ZIF8 із ідеальною формою та структурою нанокристалів ZIF8, а бактеріальна целюлоза перетворюється на електропровідні вуглецеві нановолокна C-BC, що утворюють із цими вузлами тривимірну пористу структуру C-BC@C-ZIF8 із наднизькою щільністю 0.057 г/см^3 (рис. 2.62 в). Варто зазначити, що нановолокна BC не тільки ефективно запобігають агрегації нанокристалів ZIF8, але також завдяки сильній взаємодії між поверхнями BC і ZIF8 перешкоджають розпаду мікропористої легової азотом вуглецевої структури C-BC@C-ZIF8. Унікальна дефектна структура вуглецю, ієрархічна морфологія і вміст азоту питомих в композитному аерогелі C-BC@C-ZIF8 забезпечує одночасно велику питому площу поверхні і ефективний транспорт електронів, що ідеально підходить для електродних матеріалів суперконденсаторів. В електроліті унікальна морфологія пористого вуглецевого аерогелю C-BC@C-ZIF8 з великою площею поверхні та схожими на шовкові кокони вузлами для накопичення електричної енергії за рахунок подвійного електричного шару сприяє зменшенню довжини дифузії іонів електроліту до поверхні електрода, що пришвидшує процес заряду/розряду суперконденсатора. Повністю твердотільний симетричний суперконденсатор зібраний із двох ідентичних аерогелевих електродів C-BC@C-ZIF8, гелевого електроліта із полівінілового спирту і гідроксиду калію (PVA/KOH) і сепаратора із целюлозного паперу. Гель KOH/PVA виготовлено шляхом змішування PVA і KOH у воді та витримування за $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в процесі перемішування впродовж 6 годин.

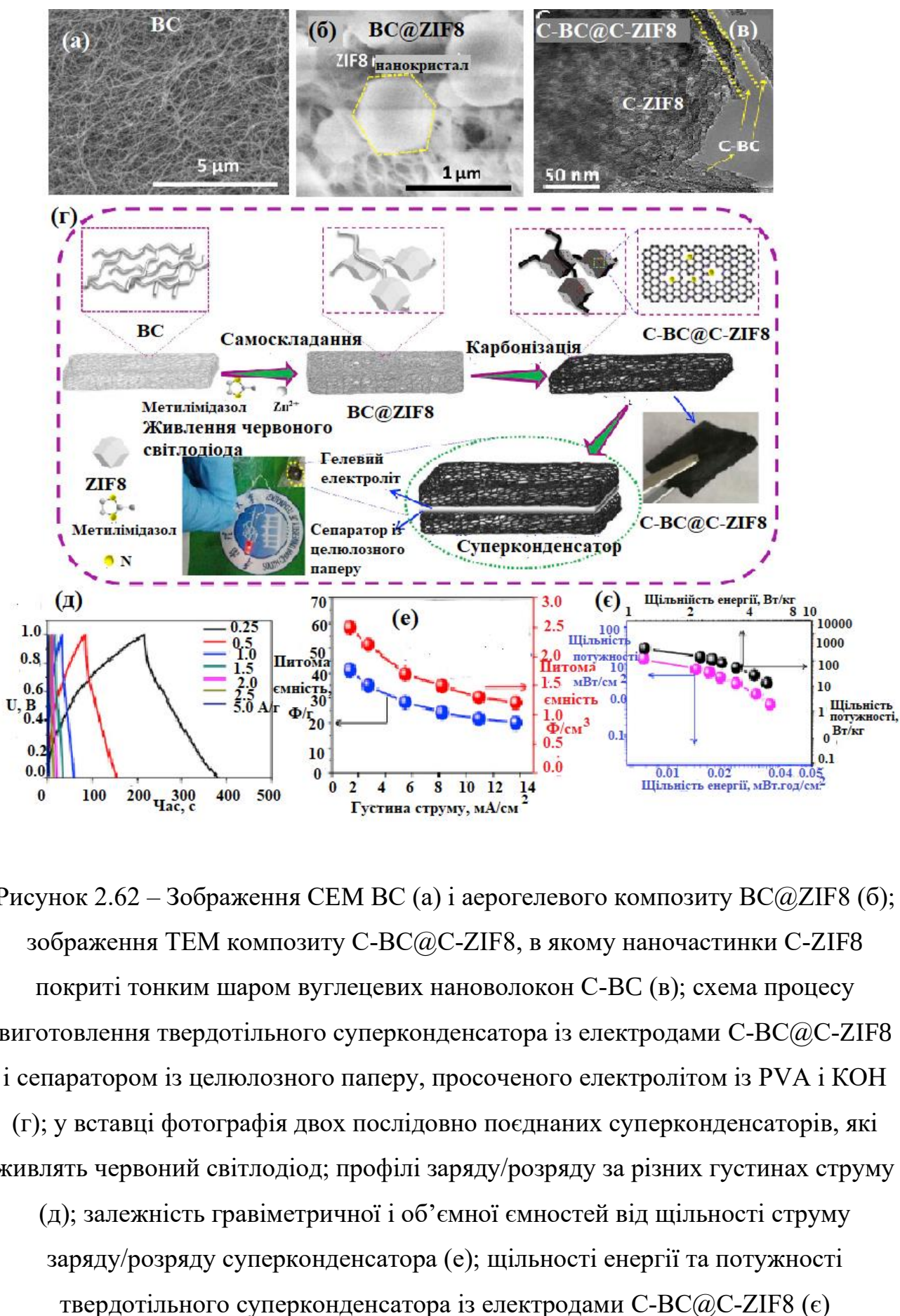


Рисунок 2.62 – Зображення СЕМ ВС (а) і аерогелевого композиту BC@ZIF8 (б); зображення ТЕМ композиту C-BC@C-ZIF8, в якому наночастинки C-ZIF8 покриті тонким шаром вуглецевих нановолокон C-BC (в); схема процесу виготовлення твердотілого суперконденсатора із електродами C-BC@C-ZIF8 і сепаратором із целюлозного паперу, просоченого електролітом із PVA і КОН (г); у вставці фотографія двох послідовно поєднаних суперконденсаторів, які живлять червоний світлодіод; профілі заряду/розряду за різних густинах струму (д); залежність гравіметричної і об'ємної ємностей від щільності струму заряду/розряду суперконденсатора (е); щільності енергії та потужності твердотілого суперконденсатора із електродами C-BC@C-ZIF8 (є)

Електроди і сепаратор занурювали в гелевий електроліт на 5 хв, а потім витримували за кімнатної температури впродовж 12 год. Виготовлений гнучкий суперконденсатор із електродами C-BC@C-ZIF8 накопичував ємність 224 Ф/г за щільності струму заряду 0.5 А/г, мав великі значення гравіметричної та об'ємної питомих ємностей (рис. 2.62 е) і щільностей енергії та потужності (рис. 2.62 є), а також показав довготривалу довговічність, зберігаючи 91 % своєї ємності через понад 5000 циклів заряду/розряду.

Матеріали біологічного походження, окрім застосування як електродів, також можуть використовуватися для виготовлення гелевих електролітів суперконденсаторів. Так на рис. 2.63 (а) показано процес створення гнучкого планарного мікросуперконденсатора, в якому як підкладка, сепаратор і матриця гелевого електроліта використано міцну, гнучку та прозору мезопористу целюлозну мембрану (mCel), фотографію і електронно-мікроскопічне зображення СЕМ якої наведено на рис. 2.63 (б) і (в), відповідно. Для виготовлення мембрани mCel використовували метод фазової інверсії. Спочатку целюлозу розчиняли в іонній рідині 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду із утворенням гомогенного рідкого гелю завдяки водневим зв'язкам між гідроксильними групами целюлози та Cl⁻ іонної рідини. Коли утворений гель занурювали в дистильовану воду, відбувалася заміна іонної рідини водою, яка поступово дифундувала від поверхні в об'єм гелю. Цей процес спонтанної молекулярної самозбирання забезпечував перегруповання целюлозних ланцюжків, які створювали гідрогель регенованої целюлози. Після його застигання і висушування отримано прозору мембрану mCel товщиною 22 мкм, яка може згинатися і складатися у різні форми (рис. 2.63 б). Зображення СЕМ із високою роздільною здатністю показали (рис. 2.63 в), що мембрана mCel мала велику кількість рівномірно розподілених мезопор із діаметром 5–30 нм, її пористість дорівнювала ~72 %. Шляхом просочення мембрани mCel водним розчином 6 М КОН було створено полімерний електроліт КОН/mCel, який продемонстрував добре утримування водного розчину КОН (451.2 мас. %),

високу іонну електропровідність (0.325 См/см) і відмінні механічну міцність та гнучкість.

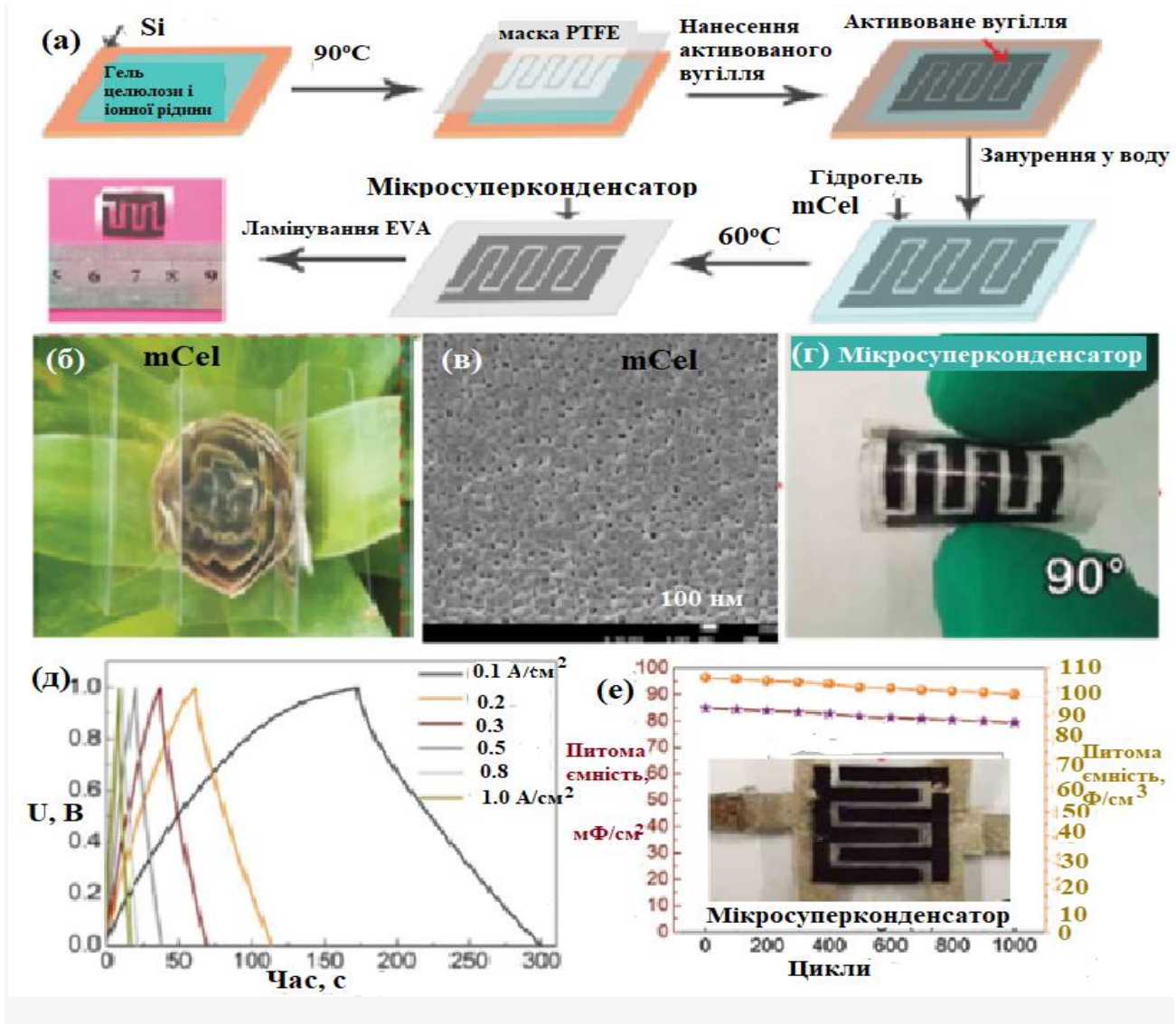


Рисунок 2.63 – Процес створення мікросуперконденсатора з використанням целюлозної мембрани mCel (а); фотографія (б) і зображення СЕМ (в) прозорої мембрани mCel товщиною 22 мкм; фотографія мікросуперконденсатора у зігнутому вигляді (г); профілі заряду/розряду суперконденсатора за різних густинах струму (д); зміни питомих поверхневої та об'ємної ємностей мікросуперконденсатора за 1000 циклів заряду/розряду (е)

Завдяки адгезивним властивостям гелю із целюлози і іонної рідини 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду до порошку активованого вугілля через міжмолекулярні сили і електростатичну взаємодію виявилось можливим створити вугільні електроди безпосередньо на поверхні mCel і таким чином

виготовити ефективний мікросуперконденсатор планарного типу. Як показано на рис. 2.63 (а), спочатку гель із целюлози і іонної рідини виливали на поверхню кремнієвої пластини і сушили за температури 90 °C протягом 45 хв. Далі за допомогою маски із політетрафторетилену PTFE безпосередньо на поверхню висушеного гелю із целюлози та іонної рідини наносили гребінчасті електроди із активованого вугілля (кількість електродного матеріалу дорівнювала 1.52 мг/см²). Потім зразок занурювали у дистильовану воду на ~6 год для утворення гідрогелю, який після сушіння за 60 °C впродовж 8 год перетворювався на мембрану mCel. Для завершення виготовлення планарного мікросуперконденсатора на основі мембрани mCel і вугільних електродів зразок просочували 6 М розчином КОН протягом 48 год, після чого надлишок електроліту на поверхні мікросуперконденсатора видаляли за допомогою абсорбуючого цигаркового паперу. Герметизацію твердотілого гнучкого планарного мікросуперконденсатора, в якому мембрана mCel слугувала одночасно підкладкою, сепаратором і матрицею електроліта, здійснювали за допомогою ламінування етиленвінілацетатом (EVA). На рис. 2.63 (г) показано фотографію виготовленого мікросуперконденсатора у зігнутому вигляді, який продемонстрував високу ємність 110 Ф/г⁻¹ за струму заряду/розряду 1.0 А/г і тривалий термін служби впродовж 10 000 циклів із збереженням ємності 84.7 %. Цей мікросуперконденсатор має високі поверхневу ємність 85 мФ/см² та об'ємну ємність 98 Ф/см³ (рис. 2.63 е), які є серед найвищих значень для усіх відомих мікросуперконденсаторів на основі вуглецю. Зазначене свідчить, що розроблена поновлювана, гнучка, мезопориста целюлозна мембрана mCel є перспективною для практичного застосування в гнучких твердотілих портативних енергетичних і запам'ятовуючих пристроях, що не обмежуються суперконденсаторами.

Гідрогель на основі *хітозану* (CS) також використовували як матрицю електроліту для суперконденсатора. Для збільшення іонної провідності плівки хітозану застосовували зшивання хітозану із іонами літію і срібла. Процес виготовлення полімерного електроліту на основі хітозану відбувався шляхом

виливання на скляну підкладку водного розчину CS (40 мг/мл) в 1%-ній оцтовій кислоті і додавання до нього водних розчинів солей AgNO_3 і LiNO_3 (із співвідношенням концентрацій 3:1) зі створенням впродовж кількох секунд супрамолекулярного гідрогелю $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+$, із якого було виготовлено гнучку прозору полімерну стрічку (рис. 2.64 а). Як показано на рис. 2.64 (б), в такій супрамолекулярній структурі іони літію завдяки слабкому комплексотворенню між CS та Li^+ можуть вільно транспортуватися по всьому гідрогелевому каркасу CS-Ag^+ .

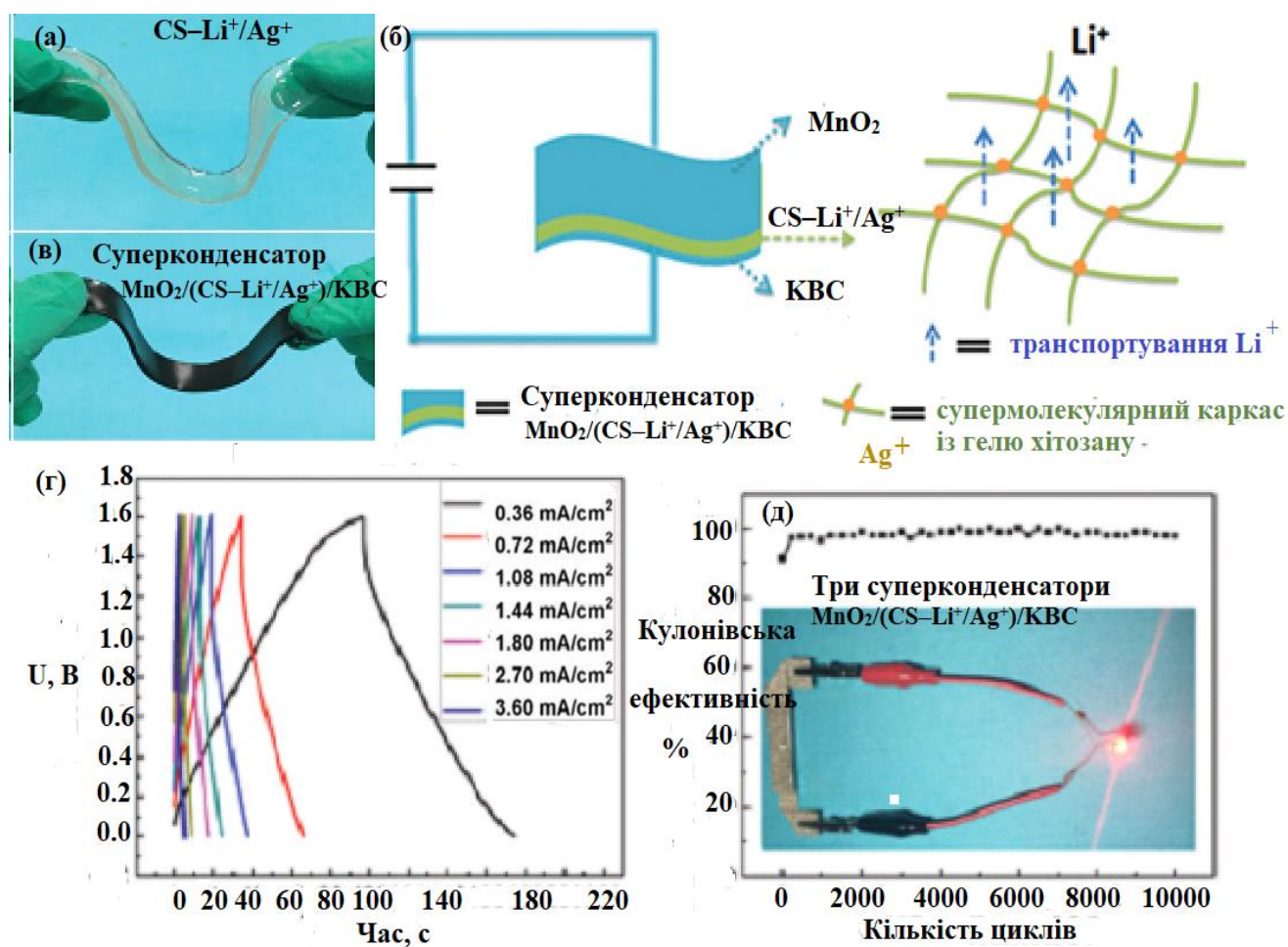


Рисунок 2.64 – Фотографія гнучкої прозорої полімерної стрічки довжиною 14 см із супрамолекулярного гелевого електроліту $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}$ (а); схема (б) і фотографія (в) гнучкого асиметричного суперконденсатора $\text{MnO}_2/(\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+)/\text{KBC}$ (в); профілі заряду/ розряду суперконденсатора за різних щільностях струму (г); збереження суперконденсатором кулонівської ефективності протягом 10000 циклів заряду/розряду (д); у вставці - фотографія живлення трьома послідовно підключеними суперконденсаторами червоного світлодіода

На основі супрамолекулярного гідрогелю $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+$, який використовувався одночасно як підкладка, полімерний електроліт і сепаратор, виготовлено асиметричний суперконденсатор із позитивним електродом із діоксиду марганцю (MnO_2) і негативним електродом із активованого вугілля КВС (ketjen black carbon). Асиметричний суперконденсатор відзначається тим, що на одному із його електродів електрична енергія запасється не тільки за рахунок заряду подвійного електричного шару на електроді (як у звичайному симетричному суперконденсаторі), але одночасно на електроді відбувається електрохімічна реакція, завдяки якій запасється хімічна енергія (подібно до заряду акумулятора), яка в процесі розрядки перетворюється на додаткову електричну енергію, тим самим, збільшуючи ефективність суперконденсатора. Для виготовлення електродів асиметричного суперконденсатора використовували розмелені на кульовому млині впродовж 48 год суспензії електродних матеріалів MnO_2 і КВС з додаванням до них 5 % вуглецевих нанотрубок для збільшення електропровідності. Асиметричний суперконденсатор утворено шляхом нанесення суспензій електродних матеріалів безпосередньо на протилежні сторони супрамолекулярного гідрогелю $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+$ і висушування за кімнатної температури. Матеріал $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+$ мав визначну термостабільність, наприклад, як показали експерименти, він зберігав свої властивості під час тривалого кип'ятіння у воді.

Питома іонна електропровідність електроліту в асиметричному суперконденсаторі $\text{MnO}_2/(\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+)/\text{KBC}$ зростала від 1.6 мСм/см до 4.6 мСм/см за підвищення температури від 313 К до 353 К. Фотографію гнучкого асиметричного суперконденсатора з підкладкою, сепаратором і електролітом із супрамолекулярного гідрогелю $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+$ та електродами на основі MnO_2 і КВС показано на рис. 2.64 (в). Очевидно, що супрамолекулярний гідрогелевий електроліт $\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+$ проявляє адгезивні властивості щодо електродних матеріалів, що дозволяє уникати їх відшарування під час згинання суперконденсатора. Питома ємність суперконденсатора $\text{MnO}_2/(\text{CS-Li}^+/\text{Ag}^+)/\text{KBC}$ за щільності струму 1.8 mA/cm^2 дорівнює 10 mF/cm^2 . Як показано

на рис. 2.64 (д), після 10000 циклів заряду/розряду його кулонівська ефективність становить 99 % від початкової. Червоний світлодіод напругою 1.8 В може житися від трьох таких суперконденсаторів впродовж кількох хвилин.

Нанофібрильована целюлоза CNF завдяки своїй здатності створювати аерогелі із нанорозмірними переплутаними павутинними структурами з надвеликою питомою поверхнею із великою кількістю активних гідроксильних груп, завдяки вигідним механічним та термічним властивостям, а також спроможності перетворюватися шляхом карбонізації на ієрархічний пористий вуглець (HPC) та на композити HPC із електрохімічно активними каталітичними матеріалами, такими як шпінель NiCo_2O_4 , була використана для побудови інтегрованих в одному асиметричному суперконденсаторі електродів, мембран для електролітів і сепараторів. На рис. 2.65 проілюстровано концепцію дизайну повністю нанофібрильованого асиметричного суперконденсатора із мезопористим наноцелюлозним сепаратором/мембраною із аерогелю CNF, із анодом з ієрархічного пористого вуглецю HPC і катодом із композиту ієрархічного пористого вуглецю і електрохімічно активної шпінелі HPC/ NiCo_2O_4 .

На рис. 2.65 (а) показано виготовлене методом ТЕМ зображення структури гідрогелю нанофібрильованої целюлози CNF, яку екстраговано із деревини тополі. Для створення піноподібного аерогелю CNF гідрогель 0.8 мас.% CNF змішували з хлоридом цинку у співвідношенні 1:4 і піддавали ліофілізації (висушуванню виморожуванням). На вставці в рис. 2.65 (б) показано фотографію сепаратора/мембрани із аерогелю CNF. Для виготовлення із аерогелю CNF ієрархічного пористого вуглецю (рис. 2.65 в), наноцелюлозний аерогель піролізували в печі за температури 750 °C в атмосфері аргону впродовж 2 год. Утворений HPC промивали в 1 М розчині соляної кислоти, етанолі та дистильованій воді для видалення залишків ZnCl_2 . На вставці на рис. 2.65 (в) показано фотографію шару ієрархічного пористого вуглецю, який використано в асиметричному суперконденсаторі як анод. Експериментально доведено, що мезопори пористого вуглецю сприяють як транспорту іонів електроліту, так і

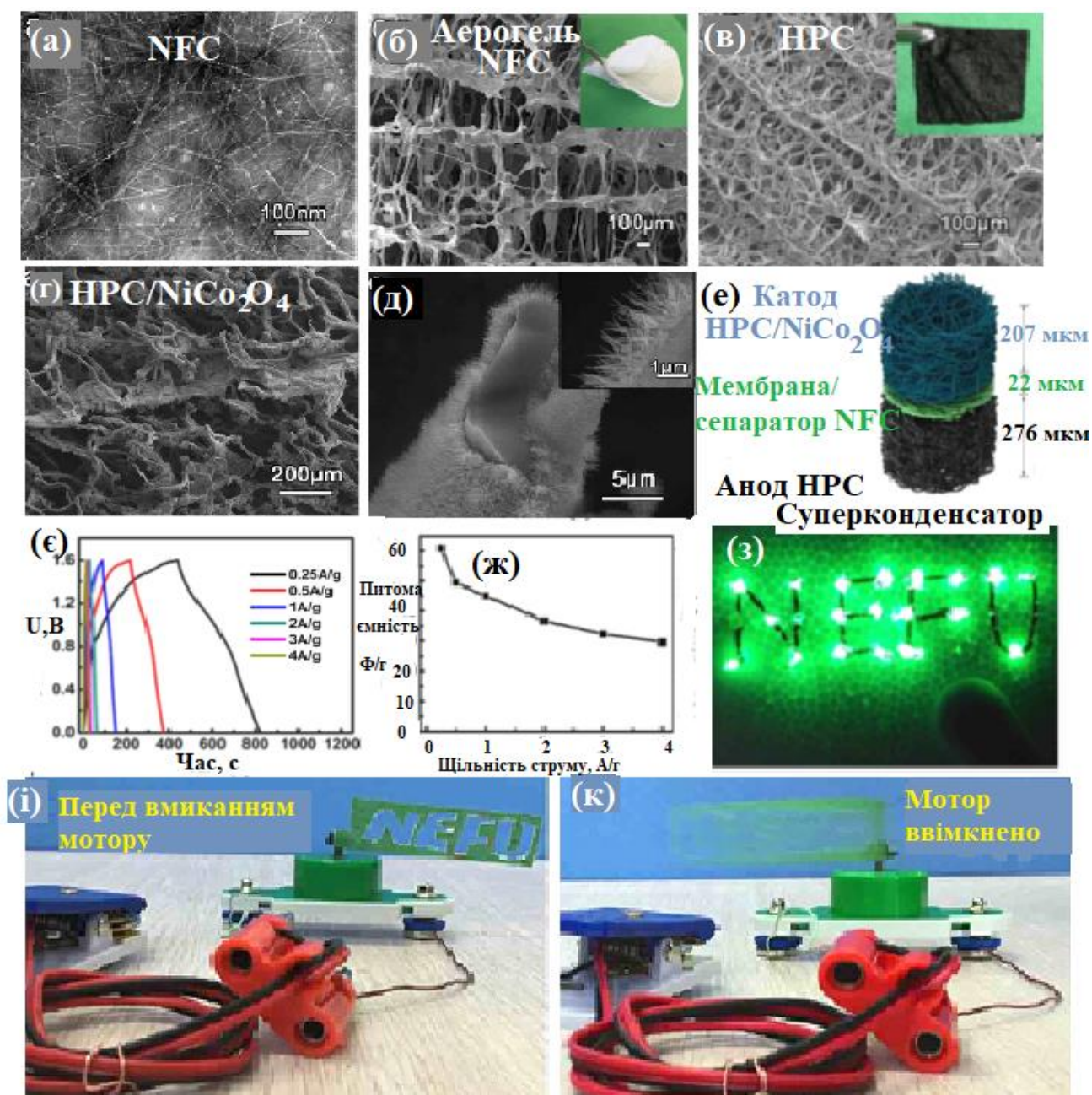


Рисунок 2.65 – Зображення TEM nanoфібрильної целюлози (а); зображення SEM аерогелю CNF і його фотографія у вставці (б); Зображення SEM шару ієрархічного пористого вуглецю HRC і його фотографія у вставці (в); зображення SEM композиту HRC/NiCo₂O₄ з різними збільшеннями (г) і (д); структура асиметричного nanoфібрильованого суперконденсатора (е); профілі заряду/розряду суперконденсатора (е); питома ємність суперконденсатора залежно від щільності струму (ж); фотографія суперконденсатора для живлення світлодіодів (з) і використання суперконденсатора для живлення мотора вентилятора (і) і (к)

збереженню електричного заряду анода, оскільки зменшують опір переносу заряду і скорочують необхідний для руху заряджених іонів час. Катод цього суперконденсатора із композиту $\text{HPC}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ виготовляли шляхом обробки HPC у водно-етанольному розчині нітрату нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і карбаміду $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Суміш реагентів витримували в реакторі за 100°C впродовж 24 годин, після чого отриманий продукт сушили і прожарювали впродовж 2 годин за 250°C , отримуючи композитний аерогель $\text{HPC}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ із співвідношенням маси NiCo_2O_4 до маси HPC 3:2. Зображення СЕМ катодного матеріалу $\text{HPC}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ наведено на рис. 2.65 (г) і (д), де видно голки NiCo_2O_4 , які прикріплені до поверхонь нанofібрилів HPC . На рис. 2.65 (е) схематично показано створений із трьох нанofібрильованих матеріалів: аерогелю CNF , ієрархічного пористого вуглецю HPC і композиту HPC із шпінеллю NiCo_2O_4 , – високоефективний асиметричний суперконденсатор, який має тривимірну пористу структуру із з'єднаних між собою електропровідних нанofібрилів з надвисокою площею поверхні $2046\text{ м}^2/\text{г}$. В цьому суперконденсаторі мембрану/сепаратор із аерогелю CNF просочено водним розчином лугу KOH .

Поряд із високою електропровідністю HPC і нанofібрильованою морфологією складових суперконденсатора, можливість співіснування у композиті катода $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{HPC}$ катіонів металів зі змінюваними ступенями окислення ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ і $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) сприяє додатковому накопиченню/вивільненню заряду на катоді за рахунок поверхневих електрохімічних реакцій окислення/відновлення. Ці властивості у сукупності сприяють не тільки збільшенню запасеної суперконденсатором енергії, але також швидкому транспорту як іонів, так і електронів навіть в товстих (до кількох сотень мікрометрів) електродах суперконденсатора (рис. 2.65 е). Асиметричний суперконденсатор демонструє високі електрохімічні показники, а саме питомі ємності 64.83 Ф/г і 10.84 Ф/см^3 за струму заряду/розряду 0.25 А/г та 32.78 Ф/г і 5.48 Ф/см^3 за струму заряду/розряду 4 А/г . Він продемонстрував також зберігання 93 % початкового значення ємності після 1000 циклів заряду/розряду за щільності струму 10 А/г . Ця хороша циклічна стабільність зумовлена

насамперед ієрархічною пористою структурою усіх аерогелевих складових суперконденсатора, яка полегшує дифузію іонів під час процесів заряду/розряду. Крім того, використання nanoцелюлозних складових є перспективним із погляду відновлюваності ресурсів, низької вартості і здатності до біологічного розкладання. Для демонстрації потенційних практичних застосувань даного суперконденсатора як екологічно чистого та відновлюваного джерела енергії на рис. 2.65 (з) показано живлення світлодіодів. Більше того, рис. 2.65 (і) і (к) підтверджують здатність суперконденсатора забезпечити роботу мініатюрного мотора для обертання вентилятора.

Останнім часом велику увагу розробників суперконденсаторів привернули **дерев'яні матеріали** завдяки внутрішній анізотропній структурі натуральної деревини з численними відкритими каналами вздовж напрямку зростання, які мають велику питому площу для створення подвійних електричних шарів на електродах і дозволяють швидко транспортувати іони в електроліті, яким ці електроди просочено. На рис. 2.66 показано конструкцію повністю дерев'яного асиметричного суперконденсатора, в якому використано активоване деревне вугілля (AWC) як анод, застосована тонка дерев'яна мембрана/сепаратор, а катод виготовлено із композиту діоксиду марганцю MnO_2 і деревного вугілля ($\text{MnO}_2@\text{WC}$). Для виготовлення суперконденсатора недорогий брусок із деревини липи американської з численними прямими каналами вздовж напрямку росту дерева розрізали на три пластини. Перша тонка пластина деревини товщиною ~ 1 мм використовувалася в суперконденсаторі безпосередньо без подальшої обробки одночасно як сепаратор і мембрана для гелевого електроліту із водного розчину полівінілового спирту і хлориду літію (PVA/LiCl). Фотографію мембрани/сепаратора із деревини липи американської показано на рис. 2.66 (а), а на рис. 2.66 (б) подано зображення СЕМ її виду зверху, на якому видно ієрархічну структуру пор деревини, в якій більші канали (діаметром 30-60 мкм) оточені численними дрібними каналами (діаметром 5-10 мкм). Другу пластину деревини товщиною ~ 3 мм карбонізовано зі створенням деревного

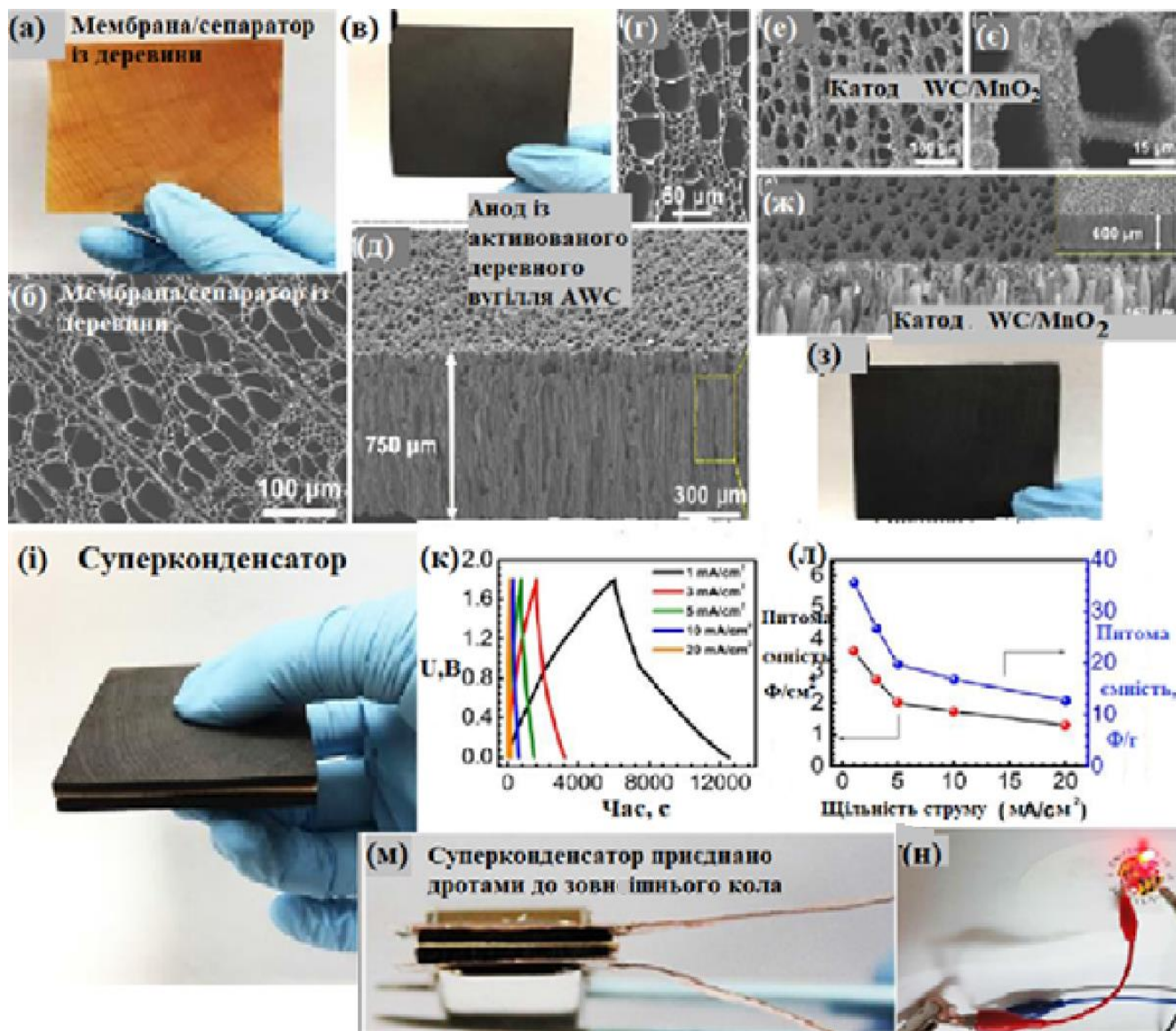


Рисунок 2.66 – Фотографія мембрани/сепаратора із деревини липи американської (а) та її зображення СЕМ (б); фотографія аноду із активованого деревного вугілля АWC (в) і зображення СЕМ АWC виду зверху (г) і поперечного перетину (д); зображення СЕМ катоду із композиту WC/MnO₂ при малому (е) і великому (ф) збільшенні та поперечного перетину (ж); фотографії катоду WC/MnO₂ (з) і дерев'яного асиметричного суперконденсатора (і); гальваностатичні профілі заряду/розряду суперконденсатора (к); питомі ємності суперконденсатора за різних щільностях струму (л); фотографії дерев'яного асиметричного суперконденсатора, приєднаного дротами до зовнішнього електричного кола (м) та експерименту, в якому повністю дерев'яний асиметричний суперконденсатор застосовано для живлення світлодіода (н)

вугілля WC і активовано вуглекислим газом CO₂ для перетворення його на активоване деревне вугілля з численними нанопорами (AWC), яке в

суперконденсаторі виконувало роль анода. З цією метою деревину спочатку витримували за температури 250 °C впродовж 6 годин, після чого карбонізували в аргоні за 1000 °C впродовж 6 год, результатом якого стало утворення WC. Активацію деревного вугілля здійснювали шляхом обробки WC в потоці CO₂ за температури 750°C впродовж 16 год. Як видно на фотографії на рис. 2.66 (в), анодна пластина із AWC набула чорного кольору. На зображеннях СЕМ (рис. 2.66 г, д) видно, що отриманий анодний матеріал AWC зберігав багатоканальну ієрархічну структуру пор. На рис. 2.66 (г) показано зображення СЕМ виду зверху AWC, яке демонструє структуру пор, що складається з макропор, мезопор та нанопор. На зображенні СЕМ поперечного перетину пластини AWC на рис. 2.66 (д) чітко видно, що канали є чітко вирівняними зверху донизу по товщині ~750 мкм.

Останню пластину деревини товщиною ~3 мм спочатку карбонізували і таким чином перетворювали на деревне вугілля, а потім піддавали зростанню *in situ* нанолістів MnO₂ як на поверхні WC, так і всередині каналів зі створенням композиту WC/MnO₂. Вирощування нанолістів MnO₂ реалізовано методом електрохімічного анодного осадження із водного електроліту, який містив ацетат марганцю і сульфат натрію (0.1 М Mn(CH₃COO)₂, 0.1 М Na₂SO₄) за щільності струму 1.25 мА/см² впродовж 10 год, забезпечуючи високе масове завантаження MnO₂ до ~75 мг/см². Як видно на зображенні СЕМ (рис. 2.66 е, ж) розмір великих каналів в композиті WC/MnO₂ зменшився до 10-30 мкм, тоді як майже всі малі канали були заповнені діоксидом марганцю. На зображенні СЕМ з великим збільшенням (рис. 2.66 є) можна спостерігати, що товщини стінок каналів збільшено до 5-10 мкм завдяки численним голчастим нанолістам MnO₂.

На рис. 2.66 (ж) показано зображення СЕМ поперечного перерізу катодного матеріалу WC/MnO₂, яке демонструє, що нанолісти MnO₂ рівномірно розташовані по усьому зрізу WC/MnO₂. Фотографію катоду суперконденсатора подано на рис. 2.66 (з). Повністю дерев'яний асиметричний суперконденсатор виготовлявся шляхом занурення трьох його компонентів у розчин полівінілового спирту і хлориду літію для просочення електролітом мембрани і обох електродів,

та подальшого збирання їх у стопку (рис. 2.66 і). Підвищені значення напруги заряду/розряду суперконденсатора (рис. 2.66 к) та питомої ємності (рис. 2.66 л) пояснюються не тільки унікальною дерев'яною структурою мембрани і електродів AWC і WC/MnO₂ та відсутністю їх деформації, але також запасанням/вивільненням електричного заряду катодом WC/MnO₂ в результаті зворотної інтеркаляції іонів Li⁺ в кристалічну решітку MnO₂. Останній процес є подібним до процесу, який відбувається на катоді літій-іонного акумулятора. Показаний на рис. 2.66 асиметричний суперконденсатор також демонструє збільшену швидкість заряду/розряду за питомої ємності ~1.3 Ф/см² навіть за умов надзвичайно високої щільності струму 20 мА/см². Після 10000 циклів заряду/розряду за щільності струму 10 мА/см² зберігалось 93 % його ємності, що вказує на відмінний експлуатаційний ресурс повністю дерев'яного суперконденсатора. Електроди і сепаратор/мембрана із доступної деревини забезпечують низьку вартість, екологічність і біосумісність суперконденсатора. Як показано на рис. 2.66 (м) і (н), він є придатним для таких застосувань як світлодіодне освітлення. Повністю дерев'яний суперконденсатор демонструє максимальну щільність енергії ~1.6 мВт·год/см² (16 Вт·год/кг) за щільності потужності 1.044 Вт/см² (4,6 Вт/кг) і зберігає щільність енергії ~0,6 мВт·год/см² (5,7 Вт·год/кг) за щільності потужності 24.44 Вт/см² (107,7 Вт/кг), що підтверджує його ефективність як пристрою на основі біоматеріалів для накопичення енергії.

2.2.2 Батареї та акумулятори

Хімічні джерела струму, насамперед гальванічні елементи (батареї) та акумулятори, є важливими збирачами енергії. Хімічне джерело струму складається із чотирьох функціональних компонентів: двох електродів (анода і катода), електроліту та сепаратора. Сепаратор розташовують між двома електродами і просочують електролітом. Він служить середовищем для перенесення іонів і тому повинен мати відмінну механічну і термічну

стабільність, а також іонну провідність. Як правило, сепаратор є просоченою розчином електроліту полімерною мембраною. В процесі розряду батареї на її електродах, катоді і аноді, відбуваються незворотні електрохімічні реакції, завдяки яким хімічна енергія перетворюється на енергію електричних потенціалів протилежних знаків (негативного потенціалу на аноді і позитивного потенціалу на катоді). Завдяки різниці потенціалів (електричній напрузі) між електродами електричний струм тече зовнішнім колом і живить зовнішнє навантаження. На відміну від батарейок, в акумуляторах електрохімічні реакції є зворотними, завдяки чому розряджений акумулятор можна заряджати, перетворюючи електричну енергію зовнішнього кола на хімічну енергію, яка запасється в електродах та електроліті акумулятора з метою її перетворення на електричну енергію при подальшому розряді акумулятора.

Матеріали біологічного походження широко використовуються як компоненти гальванічних елементів та акумуляторів, у тому числі електродів, електролітів і сепараторів, а також як активних загусників електролітів та матриць для підтримки їх структури. Зокрема, сепаратор розташовується між двома електродами батареї або акумулятора. Він служить середовищем для розділення електродів з метою запобігання короткого замикання і одночасно для перенесення між електродами іонів електроліту і тому є життєво важливим компонентом батареї або акумулятора, який повинен мати відмінну механічну і термічну стабільність, а також добре змочуватися електролітом. Зазвичай сепаратори найбільш популярних на даний час літій-іонних батарей та акумуляторів виготовляють у формі мембран із синтетичних полімерів поліолефінів, наприклад із пористої тришарової плівки поліпропілен/поліетилен/поліпропілен (PP/PE/PP) загальною товщиною ~20 мкм. Однак притаманна поліолефіновим сепараторам гідрофобність і недостатня пористість викликають серйозні занепокоєння щодо змочуваності рідким електролітом. Зокрема, у великогабаритних акумуляторах, які привертають все більшу увагу в різних сферах застосування, наприклад, в електромобілях та системах зберігання енергії, швидке та рівномірне змочування рідкими

електролітами всієї поверхні сепаратора залишається складною проблемою. Через неможливість змочуваності і малу пористість сепаратора PP/PE/PP виникають проблеми для швидкого переміщення іонів електроліту через пори сепаратора, внаслідок чого збільшується внутрішній електричний опір батареї або акумулятора R , і під час протікання струму I виникає суттєва поляризація (IR), результатом чого є зменшення вихідної напруги, яка використовується для електричного живлення. Іншим недоліком поліолефінових сепараторів є їх усадка в процесі нагрівання, яка може перешкоджати належній електричній ізоляції між катодом і анодом.

Останнім часом розробляються різні методи виготовлення сепараторів із використанням природних матеріалів біологічного походження, таких як: ***целюлоза, лігнін та шовковий фіброїн***.

На рис. 2.67 наведено порівняння морфології і змочування електролітом (електролітофільності) традиційного для використання в літій-іонному акумуляторі сепаратора PP/PE/PP і паперового сепаратора із нанофібрильованої целюлози CNF, який було названо CNP. Для виготовлення цього сепаратора CNP використовували суспензію CNF, яку отримували шляхом розчинення порошку нанофібрильованої целюлози в суміші ізопропілового спирту (IPA) і води зі співвідношенням об'ємів розчинників 95:5. Експериментально доведено, що така суміш розчинників є оптимальною, оскільки IPA збільшує пористість сепаратора за рахунок зменшення когезії між нанофібрилами CNF, тоді як вода сприяє щільній упаковці нанофібрилів завдяки водневим зв'язкам між гідроксильними групами наноцелюлозних ланцюгів. Суспензію CNF виливали на фільтрувальний папір і піддавали вакуумній фільтрації. Отриманий вологий папір CNF встановлювали між двома аркушами фільтрувального паперу і висушений під тиском 1 МПа за температури 80 °C впродовж 48 год із утворенням паперового сепаратора CNP товщиною приблизно 19 мкм, в якому волокна CNF з діаметром менше 50 нм і мікрометровою довжиною одночасно забезпечували відмінні механічні властивості і нанопористу структуру. На рис. 2.67 (б) наведено зображення СЕМ сепаратора CNP, на якому видно добре

взаємопов'язані канали нанопористої мережі (розмір пор менше 100 нм) із нанорозмірною лабіринтною структурою CNF.

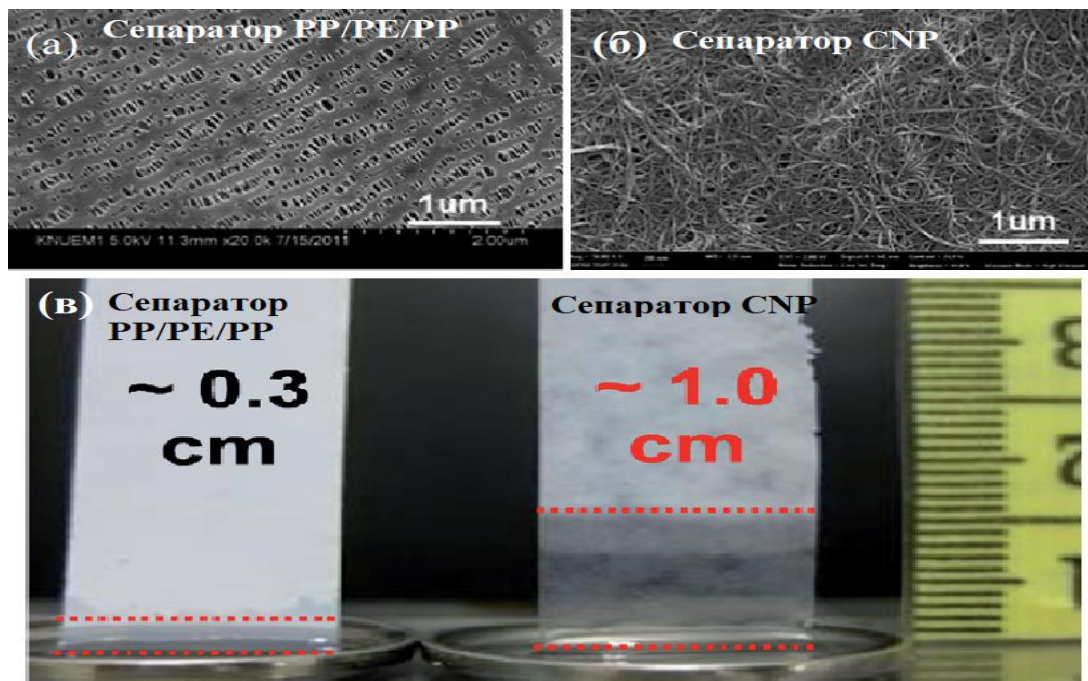


Рисунок 2.67 – Зображення СЕМ сепаратора PP/PE/PP (а) і сепаратора CNP(б); демонстрація висоти підняття електроліту 1М LiPF₆ в розчиннику із ЕС і DEC (1:1) через 60 хв занурення його в сепаратори PP/PE/PP і CNP (в)

На рис. 2.67 (в) продемонстровано результати експерименту із порівняння змочуваності сепараторів PP/PE/PP і CNP стандартним полярним неводним рідким електролітом для літій-іонних акумуляторів – розчином гексафторфосфату літію (1 М LiPF₆) в етиленкарбонаті (ЕС) – діетилкарбонаті (DEC) в об'ємному співвідношенні 1:1. Покращена змочуваність сепаратора CNP кількісно оцінюється шляхом порівняння висоти просочення сепараторів цим електролітом за рахунок капілярних сил. Як видно на рис. 2.67 (в), через 60 хвилин занурення сепараторів в електроліт, CNP демонструє висоту підняття електроліту 1.0 см, а PP/PE/PP лише 0.3 см. Значно краща змочуваність сепаратора CNP електролітом (тобто, електролітофільність CNP) пояснюється як високою полярністю нанofібрильної целюлози, що складається із полісахаридних ланцюгів, так і унікальною пористою структурою CNP, які

обидві сприяють капілярному проникненню рідкого полярного електроліту в пори сепаратора CNP.

Експеримент із порівняння термічної усадки сепараторів CNP і PP/PE/PP полягав у вимірюванні зміни площі сепараторів, які було витримано за температури 150 °C впродовж півгодини. При цьому спостерігалася велика (36 %) термічна усадка сепаратора PP/PE/PP, а зміна розмірів сепаратора CNP виявилася непомітною, що було зумовлене тим, що CNF складається зі щільно упакованих полісахаридних ланцюгів, які є стабілізованими водневими зв'язками, що істотно поліпшує механічні і термічні властивості CNP.

Для дослідження експлуатаційних характеристик паперового сепаратора із нанофібрильованої целюлози в заповненому аргоном боксі зібрано експериментальний зразок літій-кобальтового акумулятора подібного тим, які зазвичай використовуються в телефонах, ноутбуках і цифрових камерах. Акумулятор гудзикового типу створено шляхом розміщення сепаратора CNP між графітовим анодом та катодом із оксиду літію-кобальту LiCoO_2 . Акумулятор активовано шляхом його заповнення рідким електролітом 1 М LiPF_6 в розчиннику із EC і DEC (1:1), після чого досліджено його зарядно-розрядну ємність в А·год, напругу розімкненого кола, максимальний струм заряду/розряду і профілі заряду/розряду під час циклювання акумулятора. Зокрема, падіння напруги розімкненого кола під час повторюваних циклів заряду/розряду акумулятора могло б надати корисну інформацію про саморозряд акумулятора і використовуватися для прогнозування ризику внутрішніх коротких замикань, що виникають між катодом і анодом під час пошкодження сепаратора. Однак результати досліджень продемонстрували, що паперовий сепаратор із нанофібрильованої целюлози CNP є ефективним і стабільним і тому здатний стати перспективною екологічно чистою альтернативою сепаратору PP/PE/PP в літій-іонних акумуляторах нового покоління.

Літій-манган-оксидні або літій-манганові літій-іонні акумулятори з катодами із шпінелі LiMn_2O_4 використовують для живлення гібридного- та електротранспорту, потужних інструментів і медичного обладнання, оскільки

завдяки малому внутрішньому електричному опору катоду вони забезпечують швидкий заряд та великі струми розряду. Однак небажані побічні продукти в електролітах, такі як розчинені із електродного матеріалу LiMn_2O_4 іони мангану Mn^{2+} і плавикова кислота (HF), що утворюється в результаті побічних реакцій між залишковою водою та LiPF_6 , призводять до серйозних втрат ємності під час циклічного заряду/розряду. Легка функціоналізація нанофібрильованої целюлози CNF через велику кількість гідроксильних груп у її складі зумовила стратегію використання цього зеленого матеріалу для розвитку наступного покоління сепараторів із синергічно організованою хімічною активністю, які можуть вирішити вищезазначену проблему шляхом захоплення Mn^{2+} та очищення електроліту від HF. На рис. 2.68 (а) показано процес виготовлення двошарового сепаратора у формі нетканого текстилю, в якому оброблена терпіридином (TPY) нанопориста плівка із нанофібрильованої целюлози (TPY-CNF) товщиною ~ 1 мкм покриває товсту мікропористу плівку (PVP/PAN), яку отримано електропрядінням полівінілпіролідону (PVP) та поліакрилонітрилу (PAN). Такий сепаратор було названо **c-mat** (рис. 2.68).

В ньому верхній шар TPY-CNF, який створено за допомогою процесу вакуумної інфільтрації, є добре пов'язаним із нижнім електропряденим підтримуючим шаром PVP/PAN. Через багаті на електрони групи азоту в π -спряженому масиві молекул TPY відбувається їх координація з металами із формуванням хелатних комплексів типу біс(терпіридин)/метал. Зокрема, TPY здатний зв'язувати в такі комплекси іони Mn^{2+} . Водночас, піролідонові кільця PVP може ефективно поглинати розчинений в рідкому електроліті HF. Однак чистий шар PVP виявився хімічно вразливим щодо розчину електроліту 1 M LiPF_6 в суміші розчинників етиленкарбонату (EC) і пропіленкарбонату (PC) із об'ємним співвідношенням 1:1, який призводив до втрати стабільності і розмірів волокон полівінілпіролідону. В зв'язку з цим довелося використати стратегію змішування полімерів: поліакрилонітрил змішували з полівінілпіролідом в об'ємному співвідношенні 1:1, отриманий шар PVP/PAN зберігав свою структуру і розміри у рідкому електроліту.

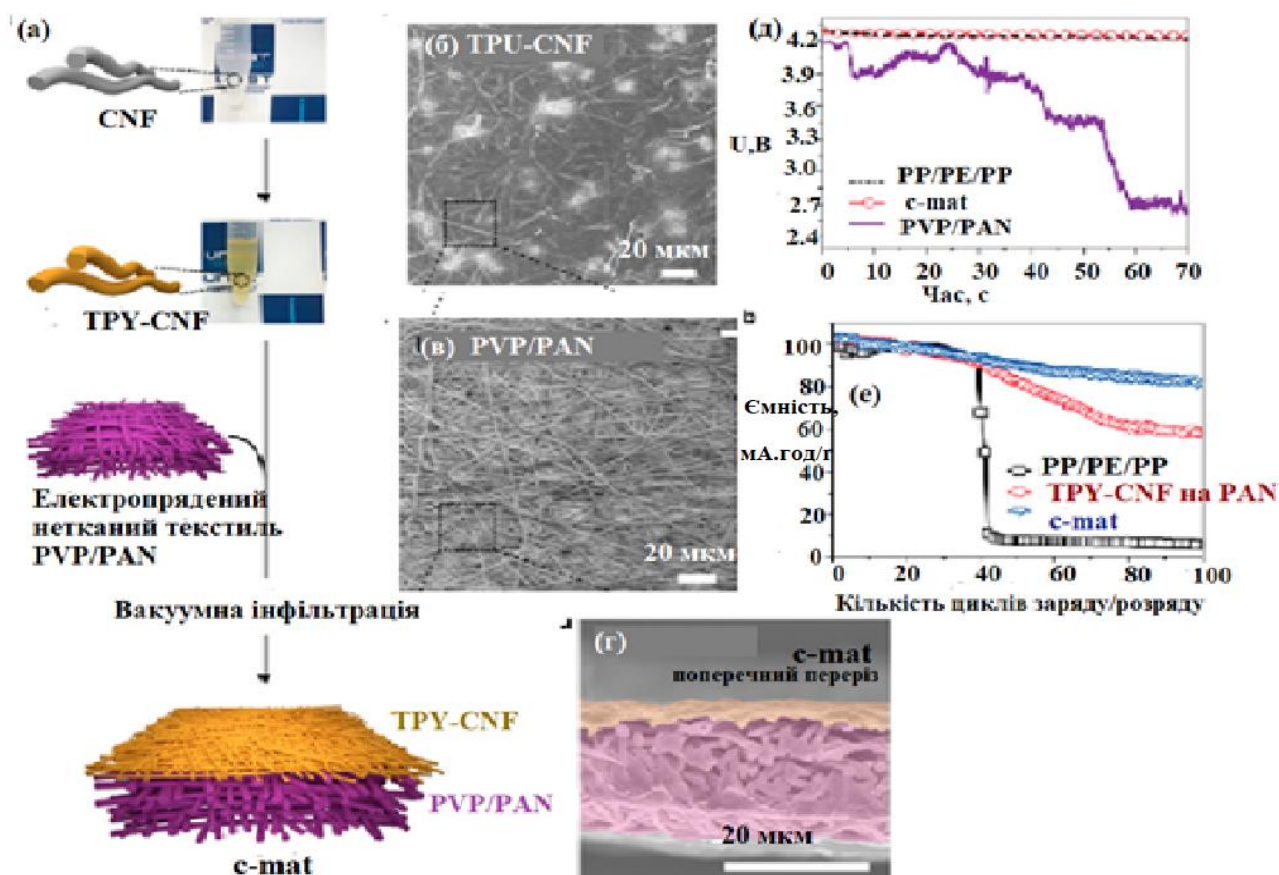


Рисунок 2.68 – Процес виготовлення двошарового сепаратора *c-mat* у формі нетканого текстилю з обробленої терпиридином нанوفібрильованої целюлози TPU-CNF, що покриває мікропористу плівку PVP/PAN (а); зображення СЕМ верхнього шару сепаратора *c-mat* (б); нижнього шару сепаратора *c-mat* (в) і поперечного перерізу сепаратора *c-mat* (г); падіння напруги розімкненого кола різних сепараторів в акумуляторі з катодом із шпінелі LiMn_2O_4 та анодом із металу Li (д); збереження зарядно-розрядної ємності різних сепараторів в акумуляторі залежно від кількості циклів (е)

Таким чином, в сепараторі *c-mat* було забезпечено синергічний ефект зв'язування небажаних побічних продуктів, які виникають в електроліті акумулятора в процесі його циклічних зарядах/розрядах, і збереження стабільності компонентів сепаратора.

Крім вказаної хімічної функціональності, ще однією важливою особливістю сепаратора *c-mat* є його морфологія нетканого текстилю із двома

шарами із переплечених нано- і мікрОВОЛОКОН, які формують ієрархічну асиметричну пористу структуру. У тонкому верхньому шарі TPY-CNF нанорозмірні (~10 нм) пори утворюються між щільно укладеними нанОВОЛОКНАМИ терпиридину і нанофібрильованої целюлози, таким чином запобігаючи короткому замиканню між електродами. Одночасно, макропористий електропрядений нетканий текстиль PVP/PAN дозволяє швидко та легко транспортувати іони через його високорозвинену мережу пор мікрометрового розміру (~1 мкм), які функціонують як іонні канали. Тест на зменшення напруги розімкненого кола (рис. 2.68 д), який є індикатором саморозряду акумулятора, показав, що сепаратор PVP/PAN (без шару TPY-CNF) має надто великі пори, щоб запобігти паразитному струму між електродами, що призводить до швидкого падіння напруги розімкненого кола акумулятора. Навпаки, у разі використання сепаратора c-mat не спостерігалось помітного зменшення напруги, що було подібним до комерційного сепаратора PP/PE/PP. Тобто, результати тестування продемонструвати, що нанопористий верхній шар TPY-CNF у сепараторі c-mat відіграє вирішальну роль у придушенні саморозряду акумулятора. До того ж, сепаратор c-mat завдяки його полярним компонентам і добре розвиненій пористій структурі демонструє кращу змочуваність електролітом, тобто кращу електролітофільність, ніж сепаратор PP/PE/PP. Експериментально доведено також, що в сепараторі c-mat не спостерігалось термічної усадки під час витримки за 150 °C впродовж 0.5 год. Для дослідження впливу сепаратора c-mat на продуктивність акумулятора, створено експериментальний зразок із розмірами 30 мм × 40 мм з катодом із шпінелі LiMn_2O_4 та анодом із металу Li, в якому верхній шар TPY-CNF контактував з катодом, тоді як нижній шар PVP/PAN був звернений до літійового аноду. Сепаратор c-mat, через його більш швидкий іонний транспорт, ніж у сепаратора PP/PE/PP в широкому діапазоні щільностей струму розряду показав збереження 80 % зарядно-розрядної ємності впродовж 100 циклів заряду/розряду (рис. 2.68 е). Унікальна нанопориста структура TPY-CNF збалансовувала протікання струму зовнішнім колом та швидкість перенесення іонів між

електродами в електроліті, що зумовило можливість більш швидкого розряду, тобто збільшення вихідного струму акумулятора. Для порівняння, акумулятор із сепаратором PP/PE/PP мав після 100 циклів заряду/розряду різке зниження зарядно-розрядної ємності (до 5 % від початкової) (рис. 2.68 е), що пов'язано із наявністю в електроліті іонів Mn^{2+} через небажане розчинення $LiMn_2O_4$. Таким чином, підтверджено ефективність використання наноцелюлози для створення хімічно-активного ефективного сепаратора для потужних літій-манганових літій-іонних акумуляторів.

На рис. 2.69 показано використання *фіброїну шовку* з метою створення екологічно безпечних сепараторів для літій-іонних акумуляторів із катодом на основі літій-залізо-фосфату $LiFePO_4$ (LFP), електропровідної вуглецевої сажі, зв'язуючої речовини полівініліденфториду (PVDF) і апротонного органічного розчинника диметилпропіленсечовини (DMPU). Електролітом такого акумулятора є розчин 1 M $LiPF_6$ в етиленкарбонаті-діметилкарбонаті (EC-DMC). Сепаратор із фіброїну шовку із морфологією губки (SF-L) виготовлявся шляхом ліофілізації (сублімаційної сушки за температури $-86\text{ }^{\circ}C$). Сепаратор із морфологією нетканого текстилю (SF-E) отримано методом електропрядіння. На рис. 2.69 (а) і (б) показано зображення СЕМ сепаратора SF-E, на рис. 2.69 (в) і (г) продемонстровано зображення СЕМ сепаратора SF-L. Для порівняння на рис. 2.69 (д) показано зображення СЕМ комерційного сепаратора із скляного волокна. Матеріали всіх показаних сепараторів мають пористу тривимірну мікроструктуру, але різну морфологію. Тривимірна мікроструктура SF-E складається з тонких волокон із середнім діаметром 256 ± 50 нм (рис. 2.69 а, б), характеризується високим співвідношенням площі поверхні до об'єму та високою пористістю і тому є дуже привабливою для застосування як сепаратор акумулятора, оскільки забезпечує швидке проникнення значної кількості рідкого електроліту, що є важливою вимогою для високої іонної провідності. На рис. 2.69 (в) і (г) показано, що SF-L має подібну до губки тривимірну структуру, яка складається із з'єднаних між собою пор із середнім розміром ~ 150 мкм, що є

рівномірно розподіленими по поверхні (рис. 2.69 в) і в поперечному перерізі (рис. 2.69 г).

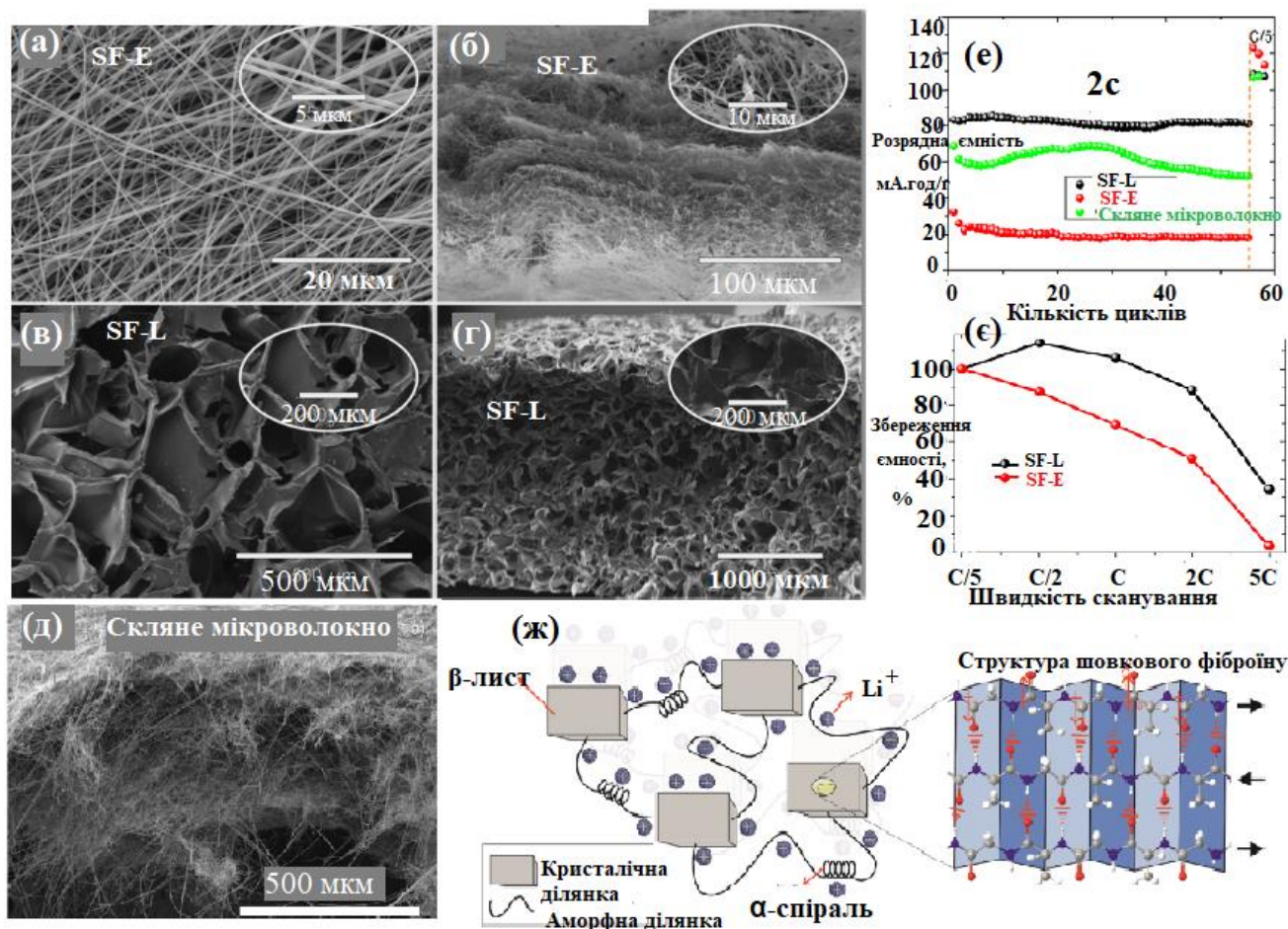


Рисунок 2.69 – СЕМ зображення поверхні (а) і поперечного перерізу (б) сепаратора SF-E; поверхні (в) і поперечного перерізу (г) сепаратора SF-L; поперечного перерізу сепаратора із скляного мікроволоконна (д); значення розрядної ємності для понад 50 циклів заряду/розряду для сепараторів із шовкового фіброїну SF-E і SF-L та комерційного сепаратора із скляного мікроволоконна (е); збереження зарядно-розрядної ємності для акумуляторів із сепараторами SF-E та SF-L для різних швидкостей сканування за $C = 170 \text{ mA}/\text{г}$ (є); схема взаємодії між іонами літію та дипольними моментами (червоні стрілки) β -листової структури SF (ж)

Збільшене зображення у вставці в рис. 2.69 (в) дозволяє зробити висновок, що в матеріалі SF-L співіснують два типи відкритих пор: каркас із пор

неправильної форми із діаметром ~ 100 мкм і менші пори круглої форми із діаметром ~ 50 мкм. Експерименти показали, що обидва виготовлені із фіброїну шовку сепаратори мають високу пористість та кристалічність, а поглинання електроліту більше у зразка SF-E, ніж у SF-L. Обидва шовкові матеріали демонструють іонну провідність понад 0.1 мСм/см, що перевищує значення, яке є необхідним для їх застосування у сепараторах літій-іонних акумуляторів. Однак кращі експлуатаційні властивості SF-L пояснюють його більш високою іонною провідністю (рис. 2.69 е, є). У разі використання сепаратора SF-E іонна провідність дорівнює 0.32 мСм/см, а у разі використання SF-L вона становить 1.00 мСм/см, що однак нижче порівняно з комерційним сепаратором зі скляного мікрОВОлокна.

На рис. 2.69 (е) показано збереження зарядно-розрядної ємності за швидкості сканування $2C = 340$ мА/г залежно від кількості циклів у разі застосування в літій-іонному літій-залізо-фосфатному акумуляторі сепараторів із шовкового фіброїну SF-E і SFL та, для порівняння, сепаратора із скляного мікрОВОлокна. Після 50 циклів заряду/розряду значення ємності становили 81 , 53 та 18 мА·год/г для SF-L, скляного мікрОВОлокна та SF-E, відповідно, що засвідчило відмінні електрохімічні характеристики сепаратора SF-L завдяки його високій іонній провідності. На рис. 2.69 (є) показано дані стосовно проценту збереження зарядно-розрядної ємності, який нормалізовано відносно ємності за швидкості сканування $C/5$, у разі застосування різних швидкостей сканування C для сепараторів SF-E і SF-L. За винятком підвищення ємності SF-L за $C/2$, спостерігається типове прогресуюче зниження зарядно-розрядної ємності зі збільшенням швидкості сканування, тобто за великих вихідних струмах, що пояснюється обмеженнями, які пов'язані з дифузією іонів всередині катода і сепаратора. Висока іонна провідність забезпечує сепаратору SF-L кращу циклічну продуктивність за високих електричних струмах завдяки стабільному іонному переміщенню. Експериментальні дослідження показали, що метод обробки шовкового фіброїну суттєво впливає на його вторинну структуру, зокрема на вміст всередині нанониток SF пакетованих нанолистів β -кристалітів,

аморфних α -спіралей, довільних кілець, витків і бічних ланцюгів. Як зазначалося в параграфі 1.2.1, SF має напівкристалічну фібрилярну будову. Впорядковані області його нанониток складаються із пакетованих нанолістів β -кристалітів моноклінної сингонії (рис. 2.69 ж). Структура пакетованих нанокристалічних β -лістів створює внутрішню поляризацію, яка відповідає за п'єзоелектричний ефект в SF. Створене β -листами локальне електричне поле полегшує рух іонів літію за рахунок їх взаємодії з дипольними моментами β -лістів. Зумовлений β -листами стрибковий механізм руху посилює міграцію іонів Li^+ через сепаратор, що забезпечує збільшення іонної провідності. Домінуючими конформаціями SF-E є довільні кільця і витки. Навпаки, 37 % нанониток SF в SF-L мають конформацію нанолістів β -кристалітів, а 26 % зустрічаються як довільні кільця. Крім того, після занурення SF-L в розчин електроліту відносна частка конформації пакетованих нанолістів β -кристалітів збільшується ще на $\sim 7\%$. Наявність великої кількості кристалічних ділянок в шовковому фіброїні сепаратора SF-L посилює рухливість іонів в результаті ефективної взаємодії між іонами літію та дипольними моментами β -листової структури, що пояснює вищу іонну провідність, яку демонструє SF-L по відношенню до SF-E. Окрім того, краща продуктивність сепаратора SF-L пояснюється також зменшенням міжфазного опору між сепаратором і електродами, яке пов'язано із компактною морфологією цього зразка. Акумулятор із сепаратором SF-L продемонстрував вище значення зарядно-розрядної ємності, ніж акумулятор з комерційним сепаратором із скляного мікрОВОлокна. Після 50 циклів заряду/розряду збережено 72 % його розрядної ємності. Ці результати свідчать про те, що сепаратори на основі шовкового фіброїну із великим вмістом конформації нанокристалічних β -лістів є перспективними для виготовлення екологічно чистіших і довговічних літій-іонних акумуляторів.

У вищезгаданих акумуляторах, для яких застосовано сепаратори із матеріалів біологічного походження, використовувалися рідкі електроліти. На відміну від них, полімерні твердотільні та гелеві електроліти забезпечують кращу безпечність, що особливо важливо для переносних акумуляторів. Окрім

того, потреба у збільшенні кількості і щільності енергії, яку здатен запасати акумулятор, а також у більш швидкому його заряді і розряді із більшими вихідними струмами диктують заміну типових для літій-іонних акумуляторів графітових анодів, заряд/розряд яких полягає у інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію у шарувату структуру графіту, на металеві літієві аноди. Акумулятори із літієвими анодами часто називають *літій-металевими*. Їх зарядно-розрядна ємність може сягати 3860 мА·год/г, тобто бути вдесятеро більшою, ніж у сучасних літій-іонних акумуляторів із графітовими анодами. В процесі розряду літій-металевого акумулятора відбувається електрохімічне окислення літію із вивільненням іонів Li^+ в електроліт, а під час зарядки акумулятора здійснюється зворотна реакція $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ із електрохімічним осадження літію на електроді. Через хімічну взаємодію літієвого анода із електролітом на їх межі утворюється пасивна плівка (SEI) товщиною приблизно 100-120 нм, яка складається переважно із різних неорганічних компонентів, таких як карбонат літію (Li_2CO_3), фторид літію (LiF), оксид літію (Li_2O), гідроксид літію (LiOH), а також деякі органічні компоненти, такі як алкілкарбонати літію (ROCO_2Li). Проте, не тільки у разі використання рідкого апротонного електроліта, але і в процесі застосування комерційних твердих і гелевих полімерних електролітів в утвореній міжфазній плівці SEI через об'ємне розширення особливо за підвищених температурах можуть виникати тріщини, які під час заряджання акумулятора призводять до росту дендритів літію, що створює серйозне зменшення зарядно-розрядної ємності та потенційні безпекові загрози, такі як руйнування електродів та навіть загоряння і вибухи через короткі замикання всередині акумулятора. Тому проблема створення твердих і гелевих полімерних електролітів, які здатні запобігати дендритоутворенню на літієвих анодах, є вкрай актуальною.

З метою створення *літій-металевих акумуляторів* із великою щільністю енергії застосовують комбінацію літієвого анода, полімерного електроліта і літій-кобальтового катода LiCoO_2 . Така комбінація забезпечує акумулятору велику зарядно-розрядну (кулонівську) ємність і високу вихідну напругу до 4.5

В. Проте експериментально доведено, що в сучасних літій-металевих акумуляторах катодами LiCoO_2 зарядження до високої напруги (понад 4.4 В) може викликати пошкодження структури LiCoO_2 , що призведе до різкого зниження зарядно-розрядної ємності акумулятора, особливо за підвищених температурах (наприклад, за 60 °С). Для подолання проблеми створення стабільно працюючого високовольтного літій-металевого акумулятора з катодом LiCoO_2 існує шлях застосування багатофункціонального полімерного електроліту. Природні матеріали біологічного походження є біорозкладними та відновлюваними перспективними складовими акумуляторів із гелевими та твердотільними полімерними електролітами.

На рис. 2.70 показано літій-металевий акумулятор, що здатний видавати напругу 4.5 В (акумулятор класу 4.5 В), в якому використано багатофункціональний полімерний гелевий електроліт, і для підвищення механічної міцності використано матрицю із бактеріальної целюлози. Для виготовлення полімерного гелевого електроліту порошок полі(метилвінілового ефіру-альт-малеїнового ангідриду (P(MVE-MA))) розчиняли в ацетонітрилі та перемішували впродовж 5 годин, після чого розчин P(MVE-MA) наносили на шар бактеріальної целюлози товщиною $10 \text{ мкм} \pm 2 \text{ мкм}$ (рис. 2.70 а). Отриману мембрану P(MVE-MA) сушили за 60 °С впродовж 48 годин. Зображення СЕМ її поперечного перерізу показано на рис. 2.70 (б). Після цього мембрану P(MVE-MA) насичували розчином дифтор(оксалато) борату літію (LiODFB) в пропіленкарбонаті PC/LiODFB впродовж 24 годин та отримували гелевий полімерний електроліт (PMM-CPE), в якому вагове співвідношення PC/LiODFB до P(MVE-MA) становило 3:7. Завдяки сильним водневим зв'язкам між каркасом із бактеріальної целюлози і синтетичними полімерним шаром утворений гелевий полімерний електроліт P(MVE-MA) синергічно поєднував механічну міцність ВС і гнучкість, а також мав рівну і однорідну за хімічним складом поверхню. Такі характеристики PMM-CPE є важливими не тільки із погляду застосування акумулятора для живлення носимої електроніки. Його здатність витримувати тиск до 50 МПа і пристосованість до деформацій також пригнічують зростання

літєвих дендритів та є сприятливими для практичного застосування цього полімерного електроліту в літій-металевих акумуляторах класу 4.5 В із катодами LiCoO_2 , особливо в складі потужних систем зберігання енергії або в електромобілях.

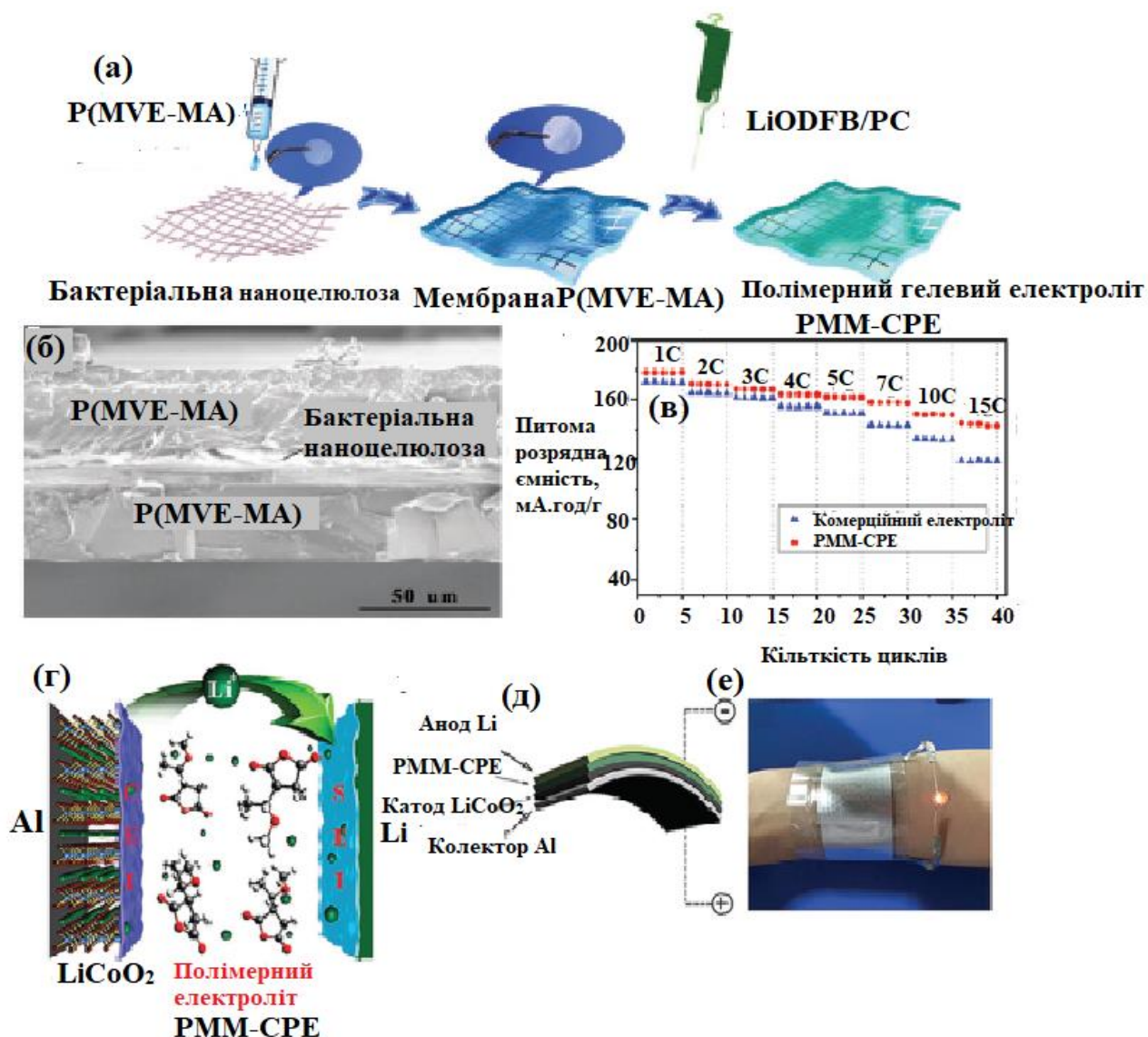


Рисунок 2.70 – Схема процесу виготовлення композитного полімерного гелевого електроліту PMM-CPE на бактеріальній наноцелюлозі (а); зображення СЕМ поперечного розрізу мембрани P(MVE-MA), із якої виготовлено PMM-CPE (б); питомі розрядні ємності акумулятора $\text{LiCoO}_2/\text{PMM-CPE}/\text{Li}$ і акумулятора із комерційним електролітом $\text{LiCoO}_2/\text{LiODFB}/\text{PC}/\text{Li}$ залежно від струму розряду і кількості циклів заряду/розряду (в); схема механізму дії електроліту в акумуляторі $\text{LiCoO}_2/\text{PMM-CPE}/\text{Li}$ (г); структура (д) і фотографія (е) цього акумулятора (е)

Гелевий полімерний електроліт PMM-CPE в інтервалі температур від 25 °C до 60 °C має високу іонну провідність через здатність поглинати до 650 % пропіленкарбонатних розчинів солей літію, а також завдяки рухливості полімерних ланцюгів PMM-CPE через його переважно аморфну структуру. Синергічний ефект бактеріальної наноцелюлози і полімерів проявився в PMM-CPE не тільки у відмінній іонній провідності, але також у високій розрядній ємності, 85 % якої (151.2 мА·год/г від початкового значення 178.4 мА·год/г) зберігалася навіть після 700 циклів заряду/розряду акумулятора LiCoO₂/PMM-CPE/Li. Як видно на рис. 2.70 (в), акумулятор зберігає велику відносну розрядну ємність також і за великих швидкостях сканування, а саме за струмах розряду від 1 С до 15 С (тобто від 170 мА/г до 2550 мА/г) за температурах 25 °C і 60 °C. На цьому рисунку видно, що електроліту PMM-CPE поступається комерційний полімерний гелевий електроліт – розчин дифтор(оксалато) борату літію пропіленкарбонаті LiODFB/PC. Можливість швидкого заряду/розряду пояснюється відмінною сумісністю між композитним полімерним електролітом PMM-CPE і електродом LiCoO₂. Експериментально доказано, що компоненти електроліту беруть участь у формуванні гнучкої і міцної плівки SEI на літієвому аноді, тому на аноді не було виявлено ознак зростання літієвих дендритів навіть після 500 циклів заряду/розряду до 4.5 В за температури 60 °C. На додаток, на катоді LiCoO₂ із участю полімерів електроліту формується гнучка захисна плівка SEI. На рис. 2.70 (г) схематично проілюстровано механізм дії PMM-CPE в акумуляторі LiCoO₂/PMM-CPE/Li класу 4.5 В. Схематичне зображення цього акумулятора в зігнутому виді показано на рис. 2.70 (д). Фотографія на рис. 2.70 (е) свідчить, що зігнутий акумулятор LiCoO₂/PMM-CPE/Li здатний заживити світлодіод.

Через зростаючу потребу у потужних накопичувачах енергії та акумуляторах для електромобілів конструкція акумулятора із літієвим катодом та анодом із сірки S₈ (*літій-сірчаного акумулятора*) здобула підвищену увагу, враховуючи теоретичну можливість одержання такими пристроями великої

питомої енергії до 2600 Вт·год/кг (до 9360 кДж/кг), що більш ніж у 10 разів вище, ніж у комерційних літій-іонних акумуляторів, а також завдяки доступності, нетоксичності і екологічності катодного матеріалу. Під час розряду літій-сірчаного акумулятора на катоді відбувається утворення полісульфідів літію за схемою: $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_3$. Під час зарядки катодні реакції здійснюються в зворотному напрямку за схемою: $Li_2S \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S_3 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow S_8$. Однак широкомасштабне застосування літій-сірчаного акумулятора серйозно обмежене через ряд проблем, у тому числі через низьку електропровідність сірки (5×10^{-30} См/см за температури 25 °C) та велике об'ємне розширення катода (79 %) під час розряду акумулятора. Але найгіршим є те, що полісульфіди (Li_2S_n із $4 \leq n \leq 8$), які є проміжними продуктами заряду/розряду, легко розчиняються в рідкому електроліті (LE) і дифундують до анода. Згодом ці полісульфіди відновлюються до Li_2S_2 та Li_2S , осідаючи на літійовому аноді та призводячи до необоротної втрати зарядно-розрядної ємності акумулятора, що називається «ефектом човника». В цілому, сучасні комерційні літій-сірчані акумулятори поки що є недовговічними, здатними запасати лише 250-500 Вт·год/кг (900-1800 кДж/кг) питомої енергії і можуть видавати напругу лише на рівні 1.7-2.5 В, через що потребують вдосконалення.

На рис. 2.71 показано використання в літій-сірчаному акумуляторі полімерного гелевого електроліту *на основі лігноцелюлози* (LC), яка є найпоширенішою біомасою (рослинною сухою речовиною) і складається із міцних напівкристалічних волокон целюлози, які скріплено водневими зв'язками і силами Ван-дер-Ваальса із лігніном і геміцелюлозою. Для створення біополімерної мембрани із лігноцелюлози сировину LC із довжиною волокон 150–300 мкм змішували з водою та обробляли ультразвуком 20 хв. за кімнатної температури до утворення гомогенної суспензії, яку переносили в плоску посудину. Далі суспензію лігноцелюлозної біомаси нагрівали за 60°C у сушильній шафі для видалення розчинника і утворення білої мембрани товщиною 300 мкм, яку видаляли із посудини і сушили за 60°C впродовж 24 год у вакуумній камері. Зображення СЕМ на рис. 2.71 (б) демонструє, що мембрана

із LC складається із волокон приблизно 20–50 мкм в діаметрі, які є з'єднаними одне з одним, утворюючи тривимірну мереживну структуру із великою кількістю порожнин розміром приблизно 50 – 100 мкм. Для створення гелевого полімерного електроліту GPE мембрану із LC переносили в наповнений інертним газом аргоном бокс і замочували в рідкому електроліті LE на 2 години.

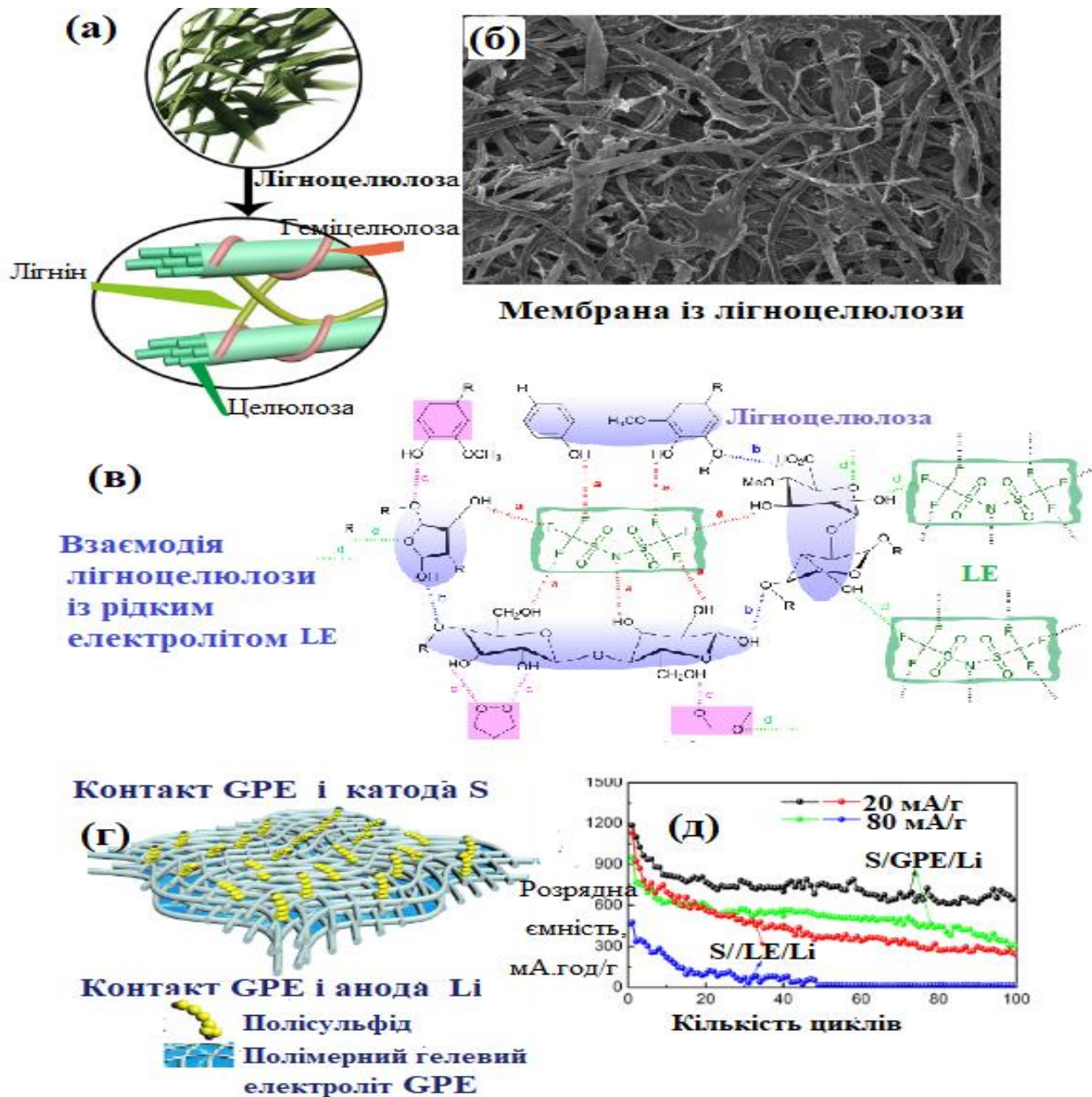


Рисунок 2.71 – Будова лігноцелюлози (а); зображення СЕМ мембрани із лігноцелюлози (б); схема взаємодії лігноцелюлози з рідким електролітом (в); будова гелевого полімерного електроліту та його бар'єрної функції (г); залежність заряду/розряду ємності літій-сірчаних акумуляторів із гелевим полімерним електролітом S/GPE/Li і з рідким електролітом S/LE/Li від кількості циклів за швидкостях сканування 20 мА/г і 80 мА/г (д)

Електроліт LE містив сіль бісфторметансульфонамід літію (1M LiTFSI) у 1,2-діоксолані (DOL)/диметоксиметані (DME) (1:1 за об'ємом) з 1 % нітрату літію LiNO_3 . Експериментальні дослідження пояснили переваги виготовленого GPE тим, що молекули в складі лігноцелюлози містять активні функціональні групи, такі як гідроксил, карбоніл, карбоксил тощо. Як показано на схемі на рис. 2.71 (в), гідроксильні групи LC утворюють водневі зв'язки з бісфторметансульфонамід-аніонами та розчинником рідкого електроліта, що забезпечує гелеутворення і сприяє дисоціації солі літію та, як наслідок, виникненню більшої кількості носіїв заряду Li^+ і значно обмежує рух аніонів. В результаті підвищується іонна провідність гелевого полімерного електроліта GPE (за 25 °C вона сягає 4.52 мСм/см).

За значенням іонної провідності GPE значно перевершує комерційний сепаратор з LE, для якого іонна провідність дорівнює 0.21 мСм/см. Завдяки підвищенню іонної провідності літій-сірчаний акумулятор із гелевим полімерним електролітом GPE демонструє такі показники, як зменшена поляризація та підвищена швидкість заряду-розряду, результатом чого є збільшені вихідні електричні струми. Видатна механічна міцність GPE (4.07 МПа) запобігає утворенню літієвих дендритів на аноді. Окрім того, GPE завдяки гелеутворенню та водневим зв'язкам між гідроксильними групами молекул лігноцелюлозної матриці та полісульфід-іонами може ефективно стримувати дифузію полісульфідів Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$), зменшуючи втрати активного матеріалу катода в літій-сірчаному акумуляторі. Тобто, гелеутворення зменшує розчинення полісульфідів в електроліті, а водневі зв'язки в GPE утримують полісульфіди біля катода, запобігаючи їх міграції крізь електроліт до анода (рис. 2.71 г). Імобілізація полісульфідів з однієї сторони GPE – поблизу контакту GPE із сірчаним катодом, – усуває необоротні реакції полісульфідів на літієвому аноді. Експериментально доведено, що GPE не тільки ефективно пригнічує розчинення полісульфідів в рідкому електроліті LE, але також створює стабільні пасивні шари на межах з катодом і анодом, що запобігає руйнації електродів. Все зазначене проявилось у покращенні ємності під час струмах розряду

(швидкостях сканування) 20 мА/г і 80 мА/г літій-сірчаного акумулятора із гелевим полімерним електролітом (S/GPE/Li) порівняно із літій-сірчанним акумулятором, у якому використано рідкий електроліт (S/LE/Li). Як видно із рис. 2.71 (д), акумулятор S/GPE/Li зберігає 60.8 % початкової ємності після 100 циклів заряду/розряду за швидкості сканування 20 мА/г, в той час як акумулятор із рідким електролітом S/LE/Li за швидкості сканування 80 мА/г повністю втрачає свої експлуатаційні характеристики вже після 50 циклів. Таким чином, підтверджено, що за допомогою використання біорозкладного, дешевого і доступного матеріалу біологічного походження лігноцелюлози вдалося вирішити цілий ряд проблем літій-сірчаного акумулятора і суттєво покращити перспективу використання такого типу акумуляторів як потужних накопичувачів електроенергії для зеленої енергетики та для індустрії електромобілів.

Через низьку теоретичну зарядно-розрядну ємність графітових анодів літій-іонних акумуляторів (372 мА·год/г) та їхню недостатню питому енергію заряду/розряду в діапазоні 1–10 Вт·год/кг, які не відповідають вимогам до електродів потужних накопичувачів електроенергії, останнім часом запропоновано замінювати графіт *карбонізованими матеріалами біологічного походження*. На рис. 2.72 показано результати розробки промислової технології перетворення целюлози на легований азотом багатофункціональний тривимірний (3D) аерогель з вуглецевого нановолокна із ієрархічною пористістю. Целюлозу бамбука піддавали комплексній фізико-хімічній обробці, завдяки якій контролювано розщеплювали целюлозні волокна та одержували нановолокна. Нановолокна із діаметром 200 нм виготовляли шляхом механічного перетирання вибіленої бамбукової целюлози в дисковій шліфувальній машині. Використання високочастотної ультразвукової технології дозволило розщепити ці нановолокна і утворити наноцелюлозні фібрили діаметром 50 нм. Останні перетворювалися на наноцелюлозні фібрили із діаметром 10 нм за допомогою методу ТЕМРО-опосередкованого окислення. Після цього водні суспензії наноцелюлози із середніми діаметрами нановолокон 200 нм, 50 нм і 10 нм піддавали низькотемпературному сублімаційному сушінню

з утворенням відповідних аерогелів, а потім впродовж години здійснювали піроліз аерогелів в атмосфері аміаку для карбонізації наноцелюлози, тобто для її перетворення на легований азотом електропровідний вуглець.

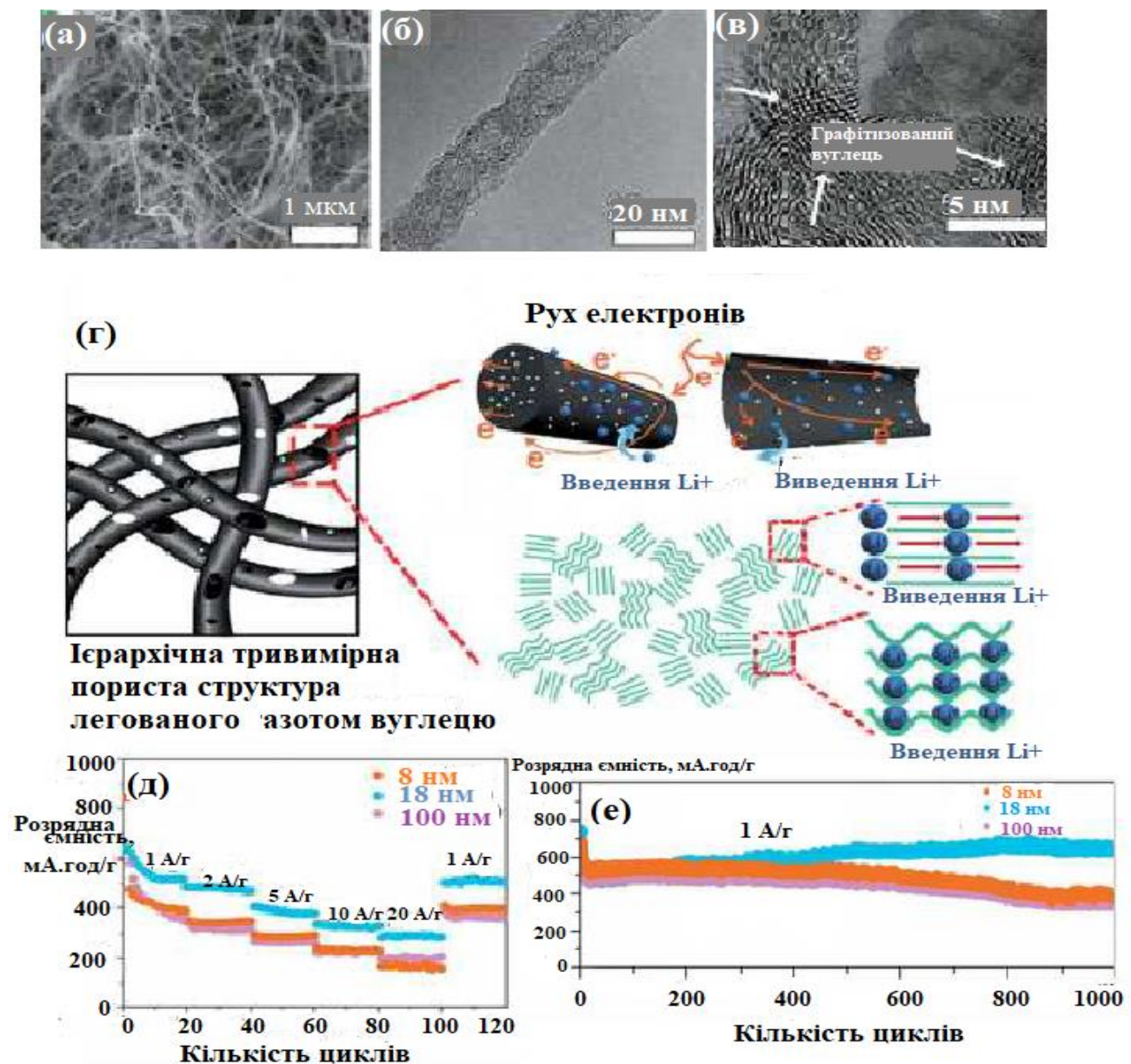


Рисунок 2.72 – Зображення СЕМ (а) і ТЕМ (б) 3D пористої структури аерогелю із вуглецевого нановолокна діаметром 18 нм; зображення ТЕМ структури вуглецевого нановолокна, яке складається з шарів графітізованого вуглецю, ділянок аморфного та дефектного вуглецю (в); будова аерогелю, його структурні особливості і механізм накопичення і вивільнення іонів літію з перенесенням електронів (г); порівняння питомої ємності літій-іонних акумуляторів із анодами із 3D ієрархічних пористих структур з активованих збагачених азотом вуглецевих нановолокон діаметром 100 нм, 18 нм і 8 нм за різних щільностей струму розряду (д); довготривала циклічна продуктивність цих акумуляторів за щільності струму розряду 1 А/г (е)

Після карбонізації збережено тривимірну структуру аерогелів, але діаметри нановолокон зменшилися, відповідно, до 100 нм, 18 нм і 8 нм. Нарешті, леговані азотом вуглецеві аерогелі піддавали хімічній активації шляхом обробки розчином лугу КОН впродовж 1 год в атмосфері азоту для збільшення шляхом травлення під час процесу хімічної активації площі поверхні і створення в нановолокнах великої кількості мікропор. На рис. 2.72 (а) показано зображення СЕМ тривимірної ієрархічної пористої структури аерогелю із активованих збагачених азотом вуглецевих нановолокон діаметром 18 нм. Мікроскопічне спостереження за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) підтвердило, що аерогель складається з однорідних нановолокон (рис. 2.72 б). За допомогою зображення ТЕМ високої роздільної здатності на рис. 2.72 (в) виявлено, що активоване збагачене азотом вуглецеве нановолокно має структуру довільно орієнтованих графенових шарів графітізованого вуглецю із окремими ділянками аморфного та дефектного вуглецю.

Унікальна будова аерогелю з активованих збагачених азотом вуглецевих нановолокон із мікро- та мезопорами в тривимірному каркасі, питомий об'єм яких дорівнює $0.53 \text{ см}^3/\text{г}$, здатна сприяти просоченню цього анодного матеріалу рідким електролітом і, таким чином, скорочувати шлях для транспортування іонів Li^+ . Окрім того, завдяки великій площі меж фаз електрод/електроліт вона забезпечує мінімальний опір для дифузійного масопереносу іонів Li^+ та для перенесення зарядів під час електрохімічної реакції на аноді.

На рис. 2.72 (г) схематично зображено, як унікальна 3D структура аерогелю із активованого легованого азотом вуглецю з тривимірними шляхами для транспорту електронів вздовж волокон може забезпечувати декілька шляхів для іонів літію (між волокнами і крізь пори в волокнах для інтеркаляції Li^+ між графеновими шарами під час зарядки акумулятора і для їх виведення під час розряду). Позитивний вплив легування азотом проявляється в модифікації електронних властивостей сусідніх з атомами азоту атомів вуглецю, роблячи останні більш електронегативними. Як наслідок, такі атоми вуглецю стають здатними притягувати збільшену кількість позитивно заряджених іонів літію, що

сприяє збільшенню зарядно-розрядної ємності анода у складі літій-іонного акумулятора. Крім того, через легування азотом на нанокристалічних графенових ділянках графітізованого вуглецю виникають структурні дефекти, які є більш сприятливими для адсорбції Li^+ , порівняно із кристалічним графітом.

Перелічені структурні переваги нового вуглецевого наноматеріалу біологічного походження підтверджуються експериментами із використання його як анода літій-іонного акумулятора. Як показано на рис. 2.72 (д), легований азотом активований пористий вуглецевий аерогель із діаметром нановолокон 18 нм забезпечував літій-іонному акумулятору найвищу питому розрядну ємність, яка зберігалася на рівні $300 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ навіть за дуже великих струмах розряду 20 A/г (тобто за 118 C). Якщо після 100 циклів заряду/розряду за 20 A/г щільність струму розряду зменшували до 1 A/г , зарядно-розрядна ємність цього акумулятора знову збільшувалася до $550 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ і в процесі подальшої роботи щонайменше впродовж 1000 циклів заряду/розряду навіть збільшувалася до понад $650 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ (рис. 2.72 е), підтверджуючи довгострокову стабільність анодного матеріалу біологічного походження із тривимірною ієрархічною структурою легованого азотом вуглецю з великою кількістю мікро- і мезопор.

Також матеріали біологічного походження успішно використовують для створення катодів літій-іонних акумуляторів. Наприклад, на рис. 2.73 показано **нанопанеровий літій-залізо-фосфатний катод**, у якого як міцний каркас використано нанофібрильовану целюлозу CNF. Для виготовлення катода мікророзмірну целюлозну масу, яку отримували шляхом диспергування у воді вибіленої целюлози із хвойної деревини, піддавали ТЕМРО-опосередкованому окисленню, яке селективно перетворювало C_6 -гідроксильні групи целюлози на негативно заряджені карбоксильні групи, що під час подальшої обробки ультразвуком отриманої суспензії забезпечило розщеплення (дезінтеграцію) мікроволокон на негативно заряджені нановолокна із утворенням гідрогелю нанофібрильної целюлози.

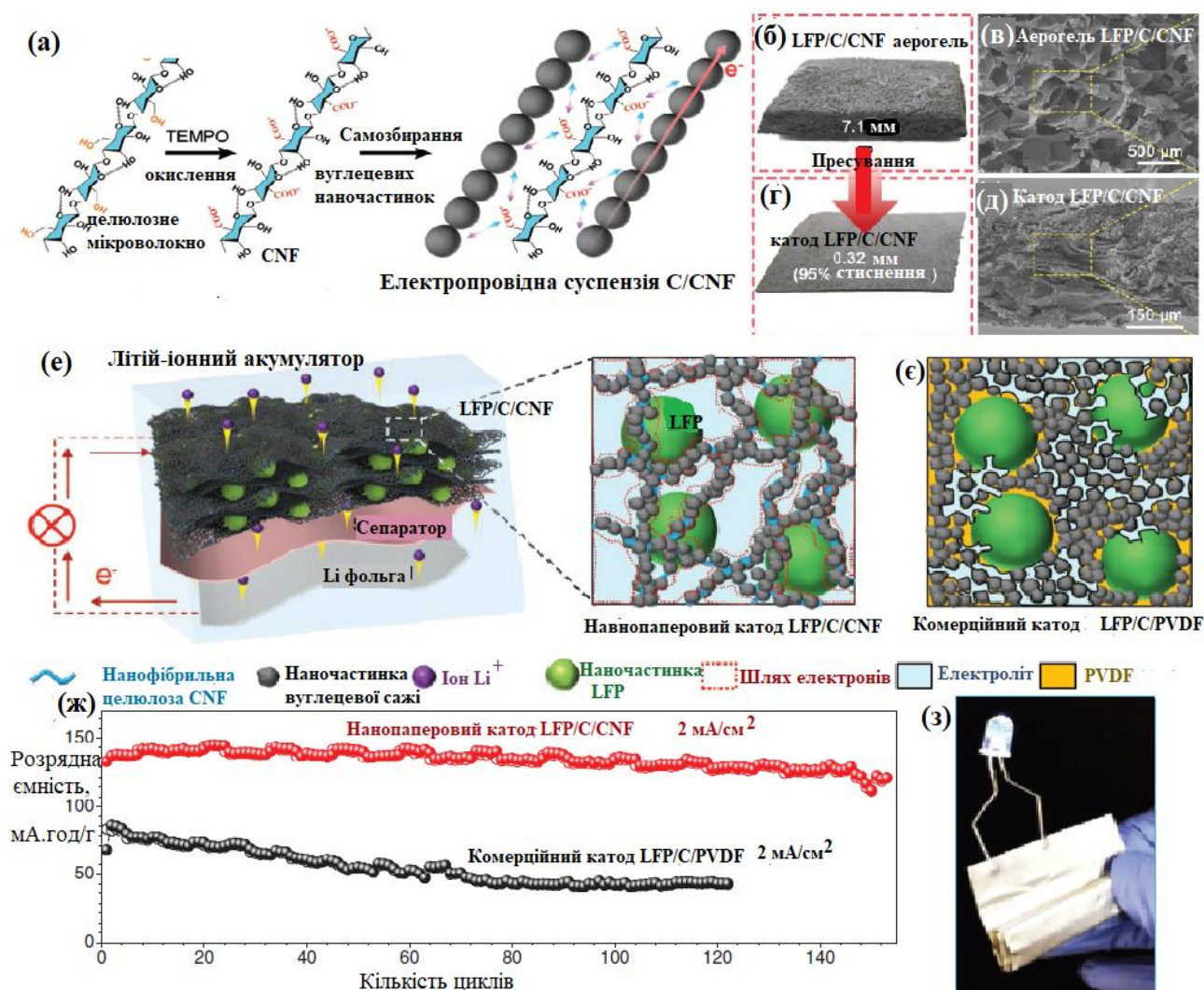


Рисунок 2.73 – Схема виготовлення електропровідної суспензії із наночастинок вуглецевої сажі, що міцно прикріплені до CNF (а); структура аерогелю LFP/C/CNF (б) та його зображення СЕМ (в); структура нанопаперового катоду LFP/C/CNF (г) та його зображення СЕМ (д); конструкція літій-іонного акумулятора із нанопаперовим літій-залізо-фосфатним катодом LFP/C/CNF, апротонним електролітом, сепаратором і літійовим анодом (е); схема випадкового розподілу електродних матеріалів у літій-залізо-фосфатному катоді LFP/C/PVDF комерційного акумулятора (є); питомі ємності літій-іонних акумуляторів із нанопаперовим катодом LFP/C/CNF і з комерційним катодом LFP/C/PVDF залежно від кількості циклів заряду/розряду (ж); фотографія літій-іонного акумулятора із нанопаперовим катодом LFP/C/CNF і металевим літійовим анодом на мідній фользі з ілюстрацією можливості його згорання і живити білий світлодіод (з)

Потім до гідрогелю CNF додавали незаряджені наночастинки вуглецевої сажі у масовому співвідношенні 1:1 і після ультразвукового перемішування протягом 10 хв одержували електропровідну суспензію C/CNF, в якій наночастинки сажі завдяки електростатичному притягання міцно прикріплювалися до целюлозних нанофібрилів, утворюючи самозібрані конформні електропровідні нановолокна (рис. 2.73 а). Після цього до електропровідної суспензії додавали літій-залізо-фосфат LiFePO_4 у масовому співвідношенні 2:8 і отриману суміш обробляли ультразвуком впродовж 30 хв для приготування однорідної суспензії катодного матеріалу, яку переносили в сублімаційну сушарку, де її протягом доби піддавали ліофілізації за температури -47°C і тиску 1.8 Па із утворенням аерогелю катодного матеріалу LFP/C/CNF. Як видно із рис. 2.73 (б), аерогель LFP/C/CNF мав вигляд 3D мережі із наночастинками LiFePO_4 , які обгорнуті вкритими вуглецем целюлозними нанофібрилами.

На рис. 2.73 (в) показано зображення СЕМ аерогелю LFP/C/CNF. Після висихання аерогель LFP/C/CNF додатково пресували (рис. 2.73 г), внаслідок чого його об'єм зменшувався на 95 %, і, таким чином, отримано нанопаперовий катод LFP/C/CNF, зображення СЕМ якого показано на рис. 2.73 (д). Конструкцію розробленого літій-іонного акумулятора із нанопаперовим літій-залізо-фосфатним катодом LFP/C/CNF, заповненим апротонним електролітом сепаратором і літєвим анодом схематично показано на рис. 2.73 (е). Порівняння рис. 2.73 (е) і (є) демонструє, що нанопаперовий літій-залізо-фосфатний катод (рис. 2.73 е) має кілька переваг порівняно з літій-залізо-фосфатним катодом комерційного літій-іонного літій-залізо-фосфатного акумулятора (рис. 2.73 є). В комерційному акумуляторі катод LFP/C/PVDF створено змішуванням LiFePO_4 , електропровідної вуглецевої сажі, зв'язуючої речовини полівініліденфториду PVDF і апротонного органічного розчинника, нанесенням отриманої суспензії ракульним способом на вкриту вуглецем алюмінієву фольгу і висушуванням впродовж доби у вакуумній печі за 105°C .

Як показано на рис. 2.73 (є), в катоді LFP/C/PVDF компоненти поєднано випадковим способом, що викликає уповільнення транспорту іонів літію і

електронів. В нанопаперовому літій-залізо-фосфатному катоді електропровідна 3D мережа із вкритих вуглецевою сажею нанofібрилів CNF дозволяє роз'єднати шляхи перенесення електронів та іонів Li^+ , що забезпечує акумулятору швидкий заряд/розряд, тобто великі робочі струми. Як показано на рис. 2.73 (е), електрони рухаються всередині наночастинок сажі вздовж нановолокон CNF, а іони літію переміщуються між заповненими електролітом нановолокнами для здійснення процесів їх інтеркаляції-деінтеркаляції LiFePO_4 . Окрім того, нанопаперовий катод можна механічно ущільнювати для забезпечення компактності і високої щільності запасеної акумулятором енергії, згинати і навіть складати із збереженням електропровідних каналів (рис. 2.73 з). До того ж, тривимірна наноструктурована і нанопориста морфологія нанопаперового катода LFP/C/CNF сприяє утримувannya рідкого електроліту. На додаток до високої іонної провідності, нанопаперовий катод також демонструє високу електронну провідність 2.67 См/см. І нарешті, низька вартість матеріалів і простий спосіб самозбирання роблять катод LFP/C/CNF привабливим для масового виробництва. На рис. 2.73 (ж) показано, що нанопаперовий катод LFP/C/CNF перевершує комерційний катод LFP/C/PVDF як за зарядно-розрядною ємністю, так і за стабільністю параметрів акумулятора. Після 150 циклів його заряду/розряду за напруги ~ 3.43 В спостерігалось збереження понад 90 % ємності.

Наведена на рис. 2.73 (з) фотографія літій-іонного акумулятора із нанопаперовим катодом LFP/C/CNF і анодом із металевого літію на мідній фользі, який виготовлено у формі тонкого листа, що можна згинати і навіть складати, підтверджує, що зазначені великі механічні напруження не заважають акумулятору жити білий світлодіод. Літій-іонний акумулятор із нанопаперовим катодом LFP/C/CNF продемонстрував великі питомі зарядно-розрядні ємності $8.8 \text{ mA} \cdot \text{год} / \text{cm}^2$ та можливість запасати енергію на рівні $538 \text{ Вт} \cdot \text{год} / \text{л}$, що значно перевершує ці значення для комерційних літій-іонних акумуляторів на основі LFP. Крім того, утилізація доступних у великій кількості

вуглецевої сажі і біоматеріалу CNF забезпечують масштабове та економічне виробництво

нанопаперових катодів для практичного застосування. Зазначимо, що електропровідна тривимірна мережа із самозібраних вуглецевих наночастинок на поверхні целюлозних нанофібрил завдяки їх біосумісності із різними електроактивними матеріалами може бути застосованою в інших перспективних компактних і гнучких накопичувачах енергії.

Розробка *літій-іонних акумуляторів із товстими (500-800 мкм) катодами*, які повністю складаються із електроактивних матеріалів, є перспективною з погляду значного підвищення кількості запасеної електроенергії через збільшення величини зарядно-розрядної ємності відносно одиниці площі електродів, але стикається з серйозними проблемами повільного транспортування іонів і нестабільності роботи акумуляторів. Товстий літій-залізо-фосфатний катод LFP/C стандартного літій-іонного акумулятора виготовляють із суспензії наночастинок LiFePO_4 розміром ~ 500 нм і епоксидної смоли, які змішують у масовому співвідношенні 1:1. Ракельним методом суспензію наносять на поверхню алюмінієвої фольги, після чого за стандартною методикою витримують у вакуумі протягом 30 хв, а потім піддають термічній обробці в атмосфері Ar за температури 600°C впродовж 2-х годин для карбонізації епоксидної смоли із її перетворенням на електропровідний вуглець. Така процедура забезпечує отримання кінцевого продукту – катода у вигляді композитної плівки LFP/C товщиною 500 мкм в контакті із алюмінієвим струмознімачем. Однак зазначена технологія не забезпечує стабільності структури катода через можливість його розтріскування та відшарування LFP/C від струмоприймача під час термообробки або в процесі експлуатації акумулятора. На рис. 2.74 як альтернатива показано виготовлений на основі вуглецевого каркаса CF із карбонізованої деревини товстий літій-залізо-фосфатний катод LFP/CF для літій-іонного акумулятора. Для його створення використовують бруски із натуральної деревини із великою кількістю вирівняних вздовж напрямку росту дерева каналів. Як показано на рис. 2.74 (а),

брусок вирізають перпендикулярно напрямку росту дерева, стабілізують на повітрі за температури 250 °С впродовж 6 годин, а потім карбонізують в атмосфері аргону за 1000 °С впродовж ще 6 год.

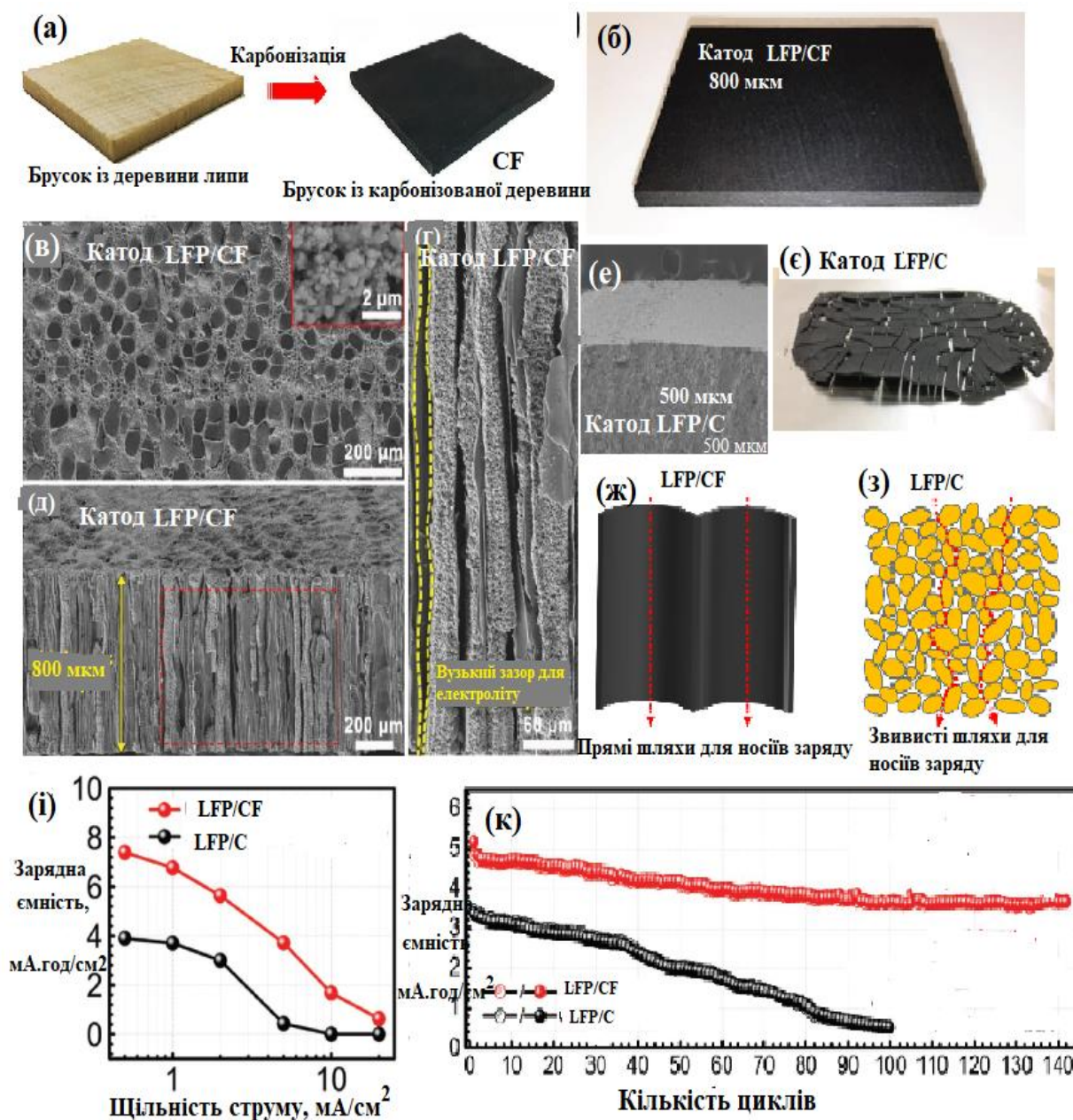


Рисунок 2.74 – Процес виготовлення вуглецевого каркасу CF (а); фотографія товстого композитного катода LFP/CF (б); зображення СЕМ структури катода LFP/CF зверху (v), поперечного перерізу (г) і поперечного перерізу у збільшеному вигляді (д); зображення СЕМ комерційного катода LFP/C (е) та його фотографія (е'); схематичне зображення шляхів для транспорту іонів Li⁺ електроліта крізь катод LFP/CF (ж) і катод LFP/C (з); залежності питомої ємності акумуляторів із катодами LFP/CF і LFP/C від щільності струму заряду/розряду (і) і від кількості циклів заряду/розряду (к)

В результаті отримують легкий і міцний вуглецевий каркас CF, який на 81 % складається із прямих пор, що здатні забезпечити малозвивисті шляхи для транспорту іонів Li^+ , і має високу питому електронну електропровідність $\sim 13,75$ См/см. Для створення катода LFP/CF вуглецевий каркас CF просочували суспензією наночастинок LiFePO_4 і епоксидної смоли, а потім за стандартною методикою піддавали карбонізації, завдяки чому на стінках пор CF утворювалися тонкі вуглецеві шари, які скріплювали наночастинки LFP. На рис. 2.74 (б) показано фотографію катода LFP/CF товщиною 800 мкм із високим масовим навантаженням літій-залізо-фосфату 60 мг/см^2 . Зображення СЕМ морфології та мікроструктури LFP/CF виду зверху (рис. 2.74 в), поперечного перерізу (2.74 г) і поперечного перерізу у збільшеному вигляді (2.74 д) показали, що всі пори вуглецевого каркасу заповнені наночастинками LFP, але мають вузькі незаповнені проміжки на краях пор, які є необхідними для заповнення катода у літій-іонному акумуляторі рідким електролітом. Кожна окрема частинка LFP покрита тонким шаром отриманого із вихідного епоксидного матеріалу аморфного вуглецю і з'єднана з вуглецевою матрицею CF.

Варто зазначити, що обидва види вуглецю забезпечують безперервну електропровідну мережу для швидкого транспортування електронів по всьому катодному матеріалу, завдяки чому електронна провідність LFP/CF дорівнює $\sim 6,75$ См/см. Крім того, напрямлений вздовж товщини катода невеликий зазор може бути заповненим електролітом і створювати прямий шлях транспорту іонів літію. Для порівняння, на рис. 2.74 (є) показано зображення СЕМ комерційного катода LFP/C, на якому видно щільну морфологію цього композиту, що не є сприятливою для інфільтрації в нього електроліту. Фотографія катода LFP/C на рис. 2.74 (є) демонструє його схильність до розтріскування та відшарування від алюмінієвого струмоприймача, яке слід віднести до відносно слабкого зв'язування компонентів LFP і C, що не витримує сильного розтягування внаслідок усадки матеріалів під час процесу сушіння і термообробки електрода LFP/C. З іншого боку, саме тріщини в LFP/C дозволяють йому насичуватися електролітом, що необхідно для функціонування катода у складі літій-іонного

акумулятора. Однак, як схематично показано на рис. 2.74 (ж) і (з), шляхи для переміщення іонів літію в катоді LFP/CF є прямими, а в катоді LFP/C – звивистими, що впливає на іонний транспорт всередині товстих електродів. Коефіцієнт іонної дифузії в катоді LFP/CF дорівнює 5.2×10^{-11} см²/с порівняно із 0.2×10^{-11} см²/с для катода LFP/C. Прискорення іонного транспорту зменшує поляризацію і тим сприяє електрохімічній продуктивності акумулятора з катодом LFP/CF.

Для визначення електрохімічних характеристик катодів LFP/CF і LFP/C, на їх основі виготовлено зразки акумуляторів із металевими літієвими анодами, комерційними поліпропіленовими сепараторами Celgard 2300 і рідкими електролітами із LiPF₆ у розчині етиленкарбонату і диметилкарбонату (1:1 за об'ємом). Обидва акумулятори продемонстрували типові напруги заряду-розряду близько 3.5 В. Однак, згідно рис. 2.74 (і), питома ємність акумулятора із катодом LFP/CF була приблизно вдвічі більшою за усіх щільностях струму заряду/розряду. За щільності струму 0.2 мА/см² його розрядна ємність дорівнює 7.6 мА·год/см², тобто 95 А·год/л.

Крім того, як показано на рис. 2.74 (к), товстий катод на основі карбонізованої деревини мав кращу стабільність. Використання LFP/CF забезпечило літій-іонному акумулятору велику максимальну поверхневу щільність енергії ~26 мВт·год/см² та об'ємну щільність енергії 323 Вт·год/л, тривалий термін експлуатації та покращені механічні властивості, що підтвердило дієвість концепції дизайну товстого катода на основі матеріалу біологічного походження для створення потужних накопичувачів енергії.

2.3 Сенсори на основі біоматеріалів

Протилежні за напрямом види деформування тіл – стискання і розтягування – описуються одними й тими ж математичними формулами, однак прилади для вимірювання цих двох видів деформації розділяють залежно від їх призначення на сенсори тиску і сенсори деформації. Повздовжнє (нормальне)

розтягування (абсолютне видовження) порівняно із звичайним розміром x прийнято вважати позитивним видом деформації Δx , а стискання (абсолютне укорочення) – негативним видом деформації – Δx . Відносне видовження або укорочування (відносна нормальна деформація) визначають як $\varepsilon = \pm \Delta x / x$. Під час деформації на площі ділянки S виникають механічні напруження σ_N вздовж напрямку дії сили N . Ці нормальні напруження розраховуються за формулою:

$$\sigma_N = N / S \quad (2.16)$$

Між величиною абсолютного видовження (укорочення) Δx і силою N існує залежність:

$$\Delta x = N x / E S \quad (2.17)$$

де постійна E - фізична характеристика матеріалу, яка називається модулем пружності або модулем Юнга. Величина ES , яка входить в рівняння (2.17), називається жорсткістю при розтягуванні або стисканні і має розмірність сили.

У разі виникнення зворотної (пружної) повздовжньої деформації, нормальне напруження у поперечному перерізі визначається за законом Гука:

$$\sigma_N = E \varepsilon \quad (2.18)$$

Повздовжні деформації викликають поперечні деформації ділянки $\Delta b = b_1 - b$ (де b – початковий поперечний розмір, а b_1 – кінцевий), причому при розтягуванні поперечні розміри ділянки зменшуються, а при стисканні – збільшуються. Відносна поперечна деформація ε_n визначається як $\varepsilon_n = \Delta b / b$.

Відношення поперечної ε_n і поздовжньої ε відносних деформацій для даного матеріалу під час розтягування-стискання в певних межах навантаження є постійним і дорівнює коефіцієнту Пуассона ν :

$$\nu = - \varepsilon_n / \varepsilon \quad (2.19)$$

Саме через виникнення поперечних деформацій у разі існування нормальних деформацій може змінюватися електричний опір функціонального матеріалу сенсора деформації п'єзорезистивного типу, наприклад, опір може зростати через виникнення в гнучкому матеріалі тріщин, через звужування каналів для перетікання електричного струму. Навпаки, під час натискання може спостерігатися зменшення електричного опору матеріалу завдяки утворенню в

матеріалі нових контактів або збільшенню площі електропровідних каналів. Такі зміни опору матеріалу сенсора тиску п'єзореzystивного типу повинні були зворотними і швидко зникати після зняття тиску, що є характерним для пружних деформацій. Для цього матеріал сенсора тиску повинен бути міцним, тобто здатним під дією навантажень чинити опір незворотній (пластичній, в'язкій) деформації і руйнуванню (розділенню на частини).

2.3.1 Сенсори тиску

Сенсори тиску, які можуть генерувати електричні сигнали при певному механічному тиску, розглядаються як привабливі кандидати для прискорення розвитку сенсорних технологій. Засновані на різних механізмах передачі сигналу сенсори тиску можна розділити на різні типи: *п'єзореzystивний, ємнісний і п'єзоелектричний тип*. Гнучкі сенсори тиску привертають особливу увагу через їхнє широке застосування в інтерфейсах людина-машина, для створення штучного інтелекту та електронної шкіри. Як правило, гнучкі сенсори тиску виготовляють шляхом інтеграції струмопровідних чутливих наноматеріалів із гнучкими полімерами. Тому такі матеріали природного походження, як наноцелюлоза, шовковий фіброїн тощо мають великі перспективи щодо виробництва екологічно чистих сенсорів тиску наступного покоління.

Через малу електропровідність біополімери використовуються як матриці функціональних композитних матеріалів гнучких сенсорів тиску. Наприклад, функціонування сенсорів тиску п'єзореzystивного типу засновано на зворотному збільшенні або зменшенні електричного опору в процесі натискання на гнучкий електропровідний матеріал. На рис. 2.75 показано матеріал для сенсора тиску п'єзореzystивного типу, в якому застосовано нанофібрильовану целюлозу CNF як пружна біополімерна матриця функціонального нанокompозиту CA з наповнювачем із електропровідних нанодротів срібла AgNW із діаметром ~150 нм і середньою довжиною 20–30 мкм. Наявність CNF збільшувала дисперсність нанодротів срібла та їх однорідний розподіл в нанокompозиті CA. На поверхню

комерційної поліуретанової (PU) губки методом занурення у розчин полідофаміну (PDA) наносили адгезивну плівку PDA товщиною 3 нм. Потім на оброблений PDA поліуретановий каркас осаджували електропровідний шар SA методом занурення поліуретанової губки у гідрогель CNF/AgNW із використанням ультразвуку для кращого проникнення розчину в її пористу структуру. Після кожного занурення зайвий розчин віджимали із губки і висушували зразок за 80 °C. Процедuru нанесення електропровідного шару для виготовлення електропровідної губки SA@PU (рис. 2.75 а) повторювали 24 рази. Надалі для перетворення її на функціональний матеріал SA@PU сенсора тиску резистивного типу утворювали тріщини на поверхні скелета електропровідної губки шляхом стиснення SA@PU до відносної деформації ϵ приблизно 80 % зі швидкістю 5 мм/хв і наступного її вивільнення. Зображення СЕМ із різними збільшеннями функціонального матеріалу SA@PU показано на рис. 2.75 (б) і (в). На рис. 2.75 (г) наведено фотографію зразка SA@PU, який завдяки своїй малій вазі навіть не згинає тендітне листя рослини.

Дослідження механічних властивостей показали відмінну еластичність матеріалу SA@PU через відсутність у нього пластичної деформації після стискання аж до $\epsilon \approx 40$ %. Однак невеликі залишкові ϵ на рівні 2 % і 5.6 % все ж спостерігалися після розвантаження від дуже великих деформацій стиску на рівні $\epsilon = 60\%$ і $\epsilon = 80$ %, відповідно, що свідчило про зниження еластичності SA@PU у разі надвисоких механічних навантажень. Випробування електропровідної губки SA@PU на циклічне стискання під час деформації із $\epsilon \approx 40$ % у разі застосування швидкості стискання 5 мм/хв протягом 500 циклів стискання/вивільнення продемонструвало її відмінну механічну стійкість до втоми. Після 500 циклів механічних навантажень все ще не спостерігалось залишкової деформації SA@PU, що є притаманним якісним сенсорам тиску п'єзорезистивного типу і дуже важливим для їх практичного застосування.

Питома електропровідність матеріалу SA@PU дорівнювала 10^{-2} См/см. Для створення сенсора тиску п'єзорезистивного типу, на дві протилежні грані зразка SA@PU кубічної форми розміром 2 см $\times$ 2 см $\times$ 2 см наносили

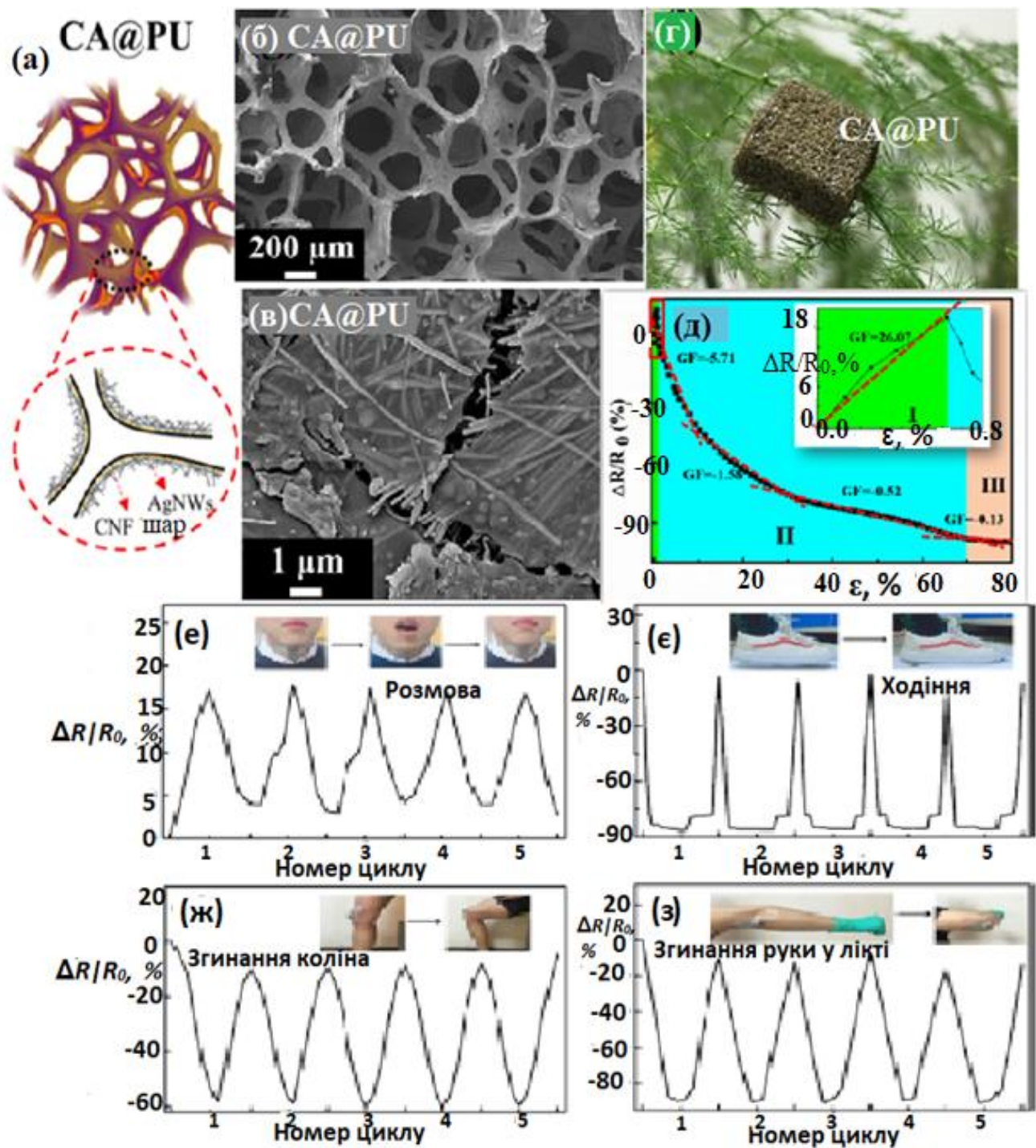


Рисунок 2.75 – Морфологія електропровідної губки CA@PU (а); зображення SEM CA@PU сенсора тиску п'єзорезистивного типу (б, в); фотографія CA@PU на рослині (г); співвідношення між коефіцієнтом зміни електричного опору $\Delta R/R_0$ і відносною деформації стискання ϵ сенсора тиску CA@PU та відповідні коефіцієнти тензорезистора GF для різних ділянок (д); реєстрація сенсором на основі CA@PU розмови (е), ходіння (є), згинання ноги в коліні (ж) та руки у лікті (з)

електропровідну срібну пасту, за допомогою якої приклеєно струмопровідні стрічки з метою усунення впливу на вихідний сигнал сенсора контактного опору та отримання стабільних даних про електричний опір сенсора R . Контакти виявилися омічними, що дуже важливо для точних вимірювань із використанням сенсора.

На рис. 2.75 (д) показано співвідношення між коефіцієнтом зміни електричного опору ($\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$, де R і R_0 відповідають опору під час деформації стиснення зі швидкістю стиснення 5 мм/хв і без неї, відповідно, і відносною деформацією стиснення в діапазоні ε від 0 % до 80 % для сенсора тиску на основі $CA@PU$. Увесь діапазон зондування можна розділити на три окремі ділянки, які є тісно пов'язаними зі змінами в пористій структурі $CA@PU$. У діапазоні малих деформацій на ділянці I ($0\% < \varepsilon < 0,6\%$ (вставка на рис. 2.75 д), видно, що електричний опір різко зростає, що пояснюється «ефектом тріщин», тобто відкриттям і розширенням тріщин в розташованому на скелеті PU електропровідному нанокompозитному шарі CA за зовнішнього стиснення $CA@PU$. У процесі подальшого збільшення прикладеної деформації стиснення ($0,6\% < \varepsilon < 70\%$, ділянка II на рис. 2.75 д), електричний опір $CA@PU$ спочатку швидко, а потім повільно зменшується.

Це пов'язано з «ефектом контакту» між сусідніми сегментами скелета губки $CA@PU$, який зумовлює появу нових провідних каналів через притиснуті один до одного сегменти із електропровідними шарами CA . Зміна значень $\Delta R/R_0$ відносно ε на ділянці II пояснюється переходом від точкових контактів до створення зон провідності та їх стабілізації по мірі збільшення деформації, через що швидкість падіння опору поступово зменшується. Для ділянки III ($70\% < \varepsilon < 80\%$, рис. 2.75д) основним режимом контакту стає контакт між зонами, які виникають через ущільнення пористої губки під час високої деформації стиснення, коли майже всі сегменти пористого скелета контактують один з одним, так що опір $CA@PU$ є низьким і майже не змінюється із збільшенням деформації. Для різних ділянок на рис. 2.75 (д) були розраховані коефіцієнти тензорезистора GF , тобто відношення коефіцієнту зміни електричного опору до

механічної деформації ($GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon$). Значення GF використовують для оцінки чутливості сенсорів тиску резистивного типу. За малих деформаціях ($0\% < \varepsilon < 0,6\%$) GF дорівнював 26.07, що підтвердило надвисоку чутливість сенсора на основі CA@PU до невеликих напружень. Для деформацій стиснення в діапазоні $0,6\% < \varepsilon < 70\%$ GF із збільшенням ε спочатку зменшився з -5.71 до -1.58 , а потім до -0.52 . Нарешті під час дуже сильних деформацій ($70\% < \varepsilon < 80\%$) GF був лише -0.13 , вказуючи на те, що подальше стиснення має відносно слабкий вплив на електричний опір CA@PU. В цілому, в сенсорі на основі CA@PU «ефект тріщин» і «ефект контакту» працюють одночасно, через що цей прилад є сенсором тиску із низькою межею виявлення та широким діапазоном виявлення. Завдяки еластичності CA@PU, після зняття механічних напружень, опір сенсора швидко і майже повністю відновлювався до початкового значення. Важливо те, що сенсор за різних деформацій стиснення показав стабільну повторюваність сигналів, що має вирішальне значення для його практичного застосування. Зокрема, це дозволило ефективно виявляти компресійний вплив із ε лише 0.2%, тобто розпізнавати невеликі рухи тіла людини, зокрема, моніторити розмову, пульс, биття серця тощо. На рис. 2.75 (е), (є), (ж) і (з) показано результати серії тестів, які проведено для реєстрації різних рухів людини. По-перше, сенсор тиску п'єзореzystивного типу на основі CA@PU був прикріплений за допомогою медичного пластиру до горла для виявлення спричиненого фонацією невеликого періодичного тиску. Як наслідок, сенсор точно зареєстрував пов'язані із мовленням невеликі стиснення та вивільнення через значні зміни свого електричного опору (рис. 2.75 е), чим підтвердив наявність великого потенціалу для роботи як пристрій розпізнавання голосу. Для реєстрації великих тисків сенсор на основі CA@PU був закріплений на підшві взуття і показав чіткі і повторювані сигнали зміни свого електричного опору під час ходьби (рис. 2.75є). У разі прикріплення на коліні (рис. 2.75 ж) або на лікті (рис. 2.75 з) сенсор продемонстрував чіткі і відтворювані сигнали в процесі згинання ноги в коліні або руки у лікті, відповідно. За результатами тестування є очевидним, що сенсор

тиску п'єзореzystивного типу на основі SA@PU має великий потенціал для використання у сфері моніторингу здоров'я людини та спорту.

На рис. 2.76 показано *сенсор тиску ємнісного типу*, принцип дії якого полягає у реєстрації у разі зростання тиску δp збільшення електричної ємності C конденсатора, який має обкладки, що здатні до пружного стиснення. Чутливість ємнісного сенсора до тиску S_p визначають як відношення зміни відносної ємності $\delta(\Delta C/C_0)$, де C_0 – це ємність до стиснення, ΔC – різниця ємностей до і після стиснення, до прикладеного тиску δp , згідно рівняння:

$$S_p = \frac{\delta(\Delta C / C_0)}{\delta p} \quad (2.20)$$

Сенсор тиску на рис. 2.76 виготовлено із використанням композитного гідрогелю полівінілового спирту і нанофібрильованої целюлози (PVA/CNF) із подвійно зшитою мережею для створення обох обкладок конденсатора. Як показано на рис. 2.76 (а), гідрогель PVA/CNF містить динамічні боратні координаційні зв'язки, метал–карбоксилатні зв'язки та водневі зв'язки. Усі вони сприяють покращенню стабільності розмірів, механічній міцності і гнучкості, а також здатності до спонтанного заліковування, тобто самовідновлення у разі пошкодження PVA/CNF впродовж 15 с. Унікальність структури і властивостей композитного гідрогелю PVA/CNF зумовлена наявністю утворених методом TEMPO-опосередкованого окислення целюлозних нанофібрил CNF із великою кількістю карбоксильних груп. Для приготування композитного гідрогелю PVA/CNF спочатку виготовляли три водні розчини, які містили: 1) CNF і хлорид кальцію CaCl_2 ; 2) PVA; 3) тетраборат натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (буру). Спочатку змішували перший і другий розчини, а потім за безперервного перемішування до них додавали третій розчин. В результаті утворювався подвійно-зшитий гідрогель PVA/CNF, в якому карбоксильні групи CNF утворювали зв'язки із іонами Ca^{2+} , здійснюючи первинне зшивання. Вторинне зшивання композитного гідрогелю PVA/CNF було динамічним, тобто здатним зворотно і швидко руйнуватися і знову створюватися, оскільки виникало через зв'язування

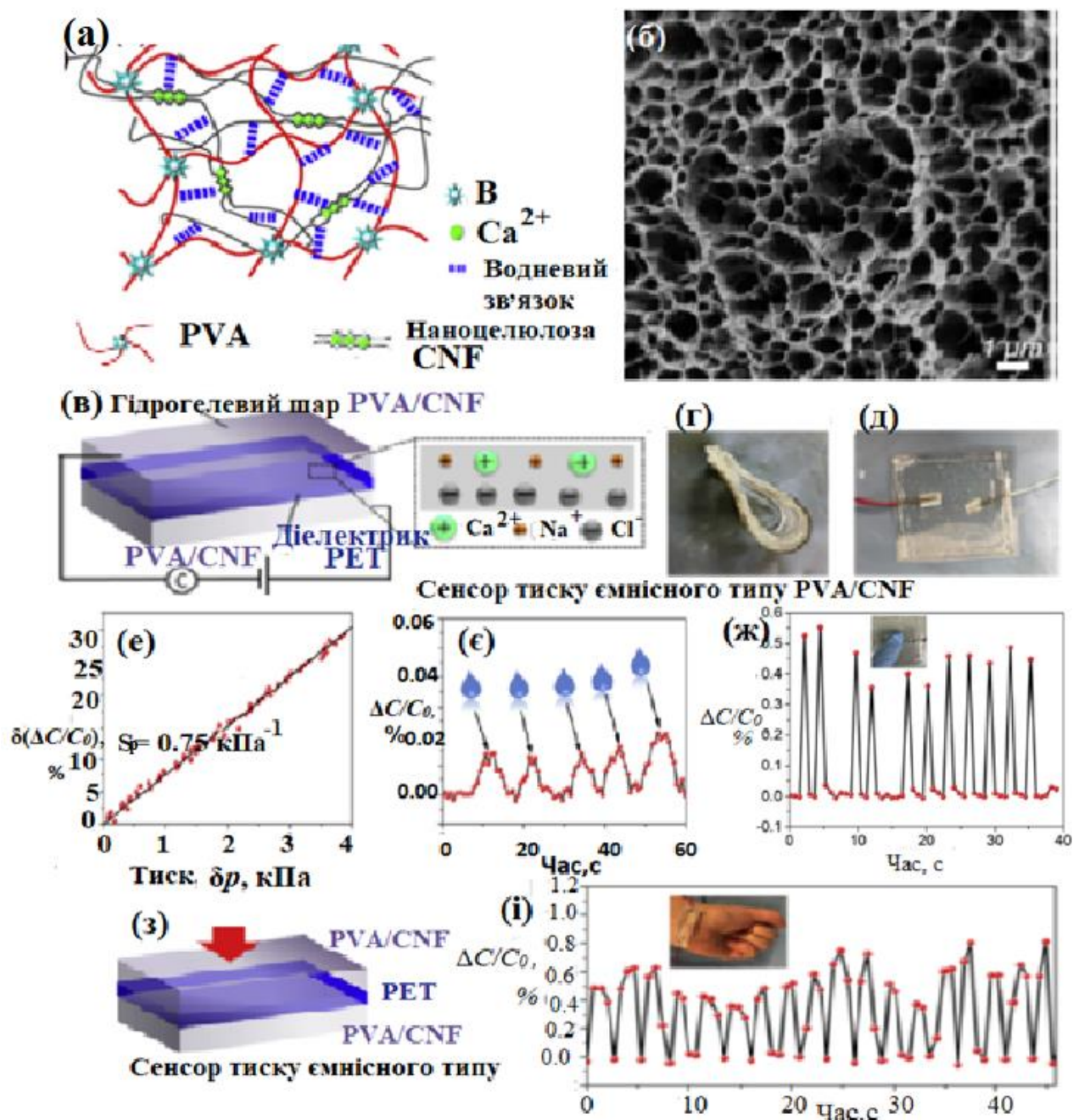


Рисунок 2.76 – Схема композитного гідрогелю PVA/CNF (a); зображення СЕМ морфології композитного гідрогелю PVA/CNF (б); будова сенсора тиску ємнісного типу на основі PVA/CNF (в); фотографії ємнісного сенсора тиску на основі PVA/CNF, які підтверджують його фізичну гнучкість (г) і оптичну прозорість (д); графік визначення чутливості сенсора тиску на основі PVA/CNF (е); сигнали сенсора тиску від падаючих на його поверхню крапель води (є) і від періодичних дотиків пальцем (ж); зображення напрямку тиску на сенсор (з); сигнали сенсора тиску від зміни кровотоку у вені на зап'ясті під час стиснення кулака (і)

комплексоутворювач—ліганд між бором і PVA та завдяки водневому зв'язку між CNF та PVA. Вторинне зшивання надавало гідрогелю PVA/CNF пружності і здатності до самовідновлення. За допомогою мережі зшивання вдалося отримати покращені такі механічні властивості гідрогелю PVA/CNF, як: жорсткість, міцність, пружність і стабільність розмірів. Виявлено, що зі збільшенням вмісту у композитному гідрогелі нанофібрильованої целюлози зростала його міцність на розрив і на розтяг, але разом із тим підвищувалася крихкість. Оптимальні механічні властивості мав гідрогель PVA/CNF, який містив 6.3 % CNF. На рис. 2.76 (б) наведено зображення СЕМ морфології ліофілізованого композитного гідрогелю PVA/CNF. Експериментально доведено, що подвійна мережа зшивання покращувала відновлюваність форми і розмірів PVA/CNF після зняття тиску. Крім того, гідрогель мав високу прозорість (понад 90% для видимого світла). Наявність у складі композитного гідрогелю PVA/CNF вільних іонів Na^+ із бури і Cl^- із хлориду кальцію зумовлювали його іонну електропровідність. На рис. 2.76 (в) схематично показано будову ємнісного сенсора тиску у формі сендвіча, в якому діелектричну поліетилентерефталатну плівку PET товщиною 50 мкм затиснуто між двома провідними шарами із композитного гідрогелю PVA/CNF товщиною 1 мм. Кожний шар PVA/CNF з'єднано із металевим електродом і вкрито ззовні поліетиленовою плівкою для запобігання випаровуванню із гідрогелю води. Як показано на рис. 2.76 (в), під час підключення до зовнішнього кола із джерелом живлення постійного струму і вимірювачем ємності, завдяки електростатичному потенціалу іони Na^+ , Ca^{2+} та Cl^- в шарах PVA/CNF перерозподілялися. Фотографії ємнісного сенсора тиску на основі PVA/CNF (рис. 2.76 г, д) підтверджують його фізичну гнучкість та оптичну прозорість, які є бажаними для носимих пристроїв. Спеціальні експерименти показали, що матеріал PVA/CNF може бути субстратом для росту та розвитку клітин фібробластів людини, що підтверджує його відмінну біосумісність не тільки у разі прямого контакту зі шкірою, але також для використання в біомедичних пристроях, які потребують прямого контакту з тканинами.

Для вимірювань чутливості до тиску S_p сенсор тиску на основі PVA/CNF стискали за допомогою компресійної машини із підвищенням тиску δp за 1 хв від 0 до 4 кПа. Зміна ємності $\delta(\Delta C/C_0)$ виявилася пропорційною тиску. Чутливість до тиску визначали відповідно до рівняння (2.20) за нахилом графіка на рис. 2.76 (е), вона дорівнювала 0.75 кПа^{-1} . Для перевірки здатності сенсора тиску на основі PVA/CNF виявляти ледве помітні зміни тиску використали падіння на його поверхню з висоти 15 см маленьких крапельок води масою 30 мг. Як показано на рис. 2.76 (є), сигнали від крапель води добре відобразилися через зміну ємності $\delta(\Delta C/C_0)$ на рівні 0.02%, що підтвердило практичне застосування сенсора. Також сенсор тиску на основі PVA/CNF мав можливість виявляти та контролювати різні рухи людини. Наприклад, на рис. 2.76 (ж) показано, що під час дуже ніжних періодичних дотиках пальцем в напрямку, який схематично зображено на рис. 2.76 (з), зафіксовано миттєве різке збільшення ємності. Це означає, що сенсори тиску на основі PVA/CNF можна збирати в тактильні панелі і виготовляти із них розумні клавіатури. Крім того, якщо сенсор на основі PVA/CNF був прикріплений до зап'ястя, він здатний виявляти зміну кровотоку в процесі стисненні кулака (рис. 2.76 (і)).

На рис. 2.77 наведено інноваційну стратегію виготовлення п'ятишарового **сенсора тиску н'єзрезистивного типу** із широким робочим діапазоном тиску 0–200 кПа і надвисокою чутливістю в діапазоні тиску 0–6 кПа, в якому для побудови тривимірної електропровідної мережі використано карбонізовану целюлозу бавовняної тканини. На рис. 2.77 (а) схематично показано процес виготовлення сенсора тиску. Бавовняну тканину витримували за температури 900 °С впродовж 3 год в атмосфері аргону для перетворення целюлози на електропровідний вуглець, який зберігав морфологію волокон тканини з характерною мікроструктурою і численними заповненими повітрям зазорами. Після цього, для надання карбонізованій бавовняній тканині механічної гнучкості, міцності і еластичності її занурювали у розчин, який містив полідиметилсилоксан із кінцевими вініловими групами (V-PDMS, надалі PDMS), зшивач та фотоініціатор. Згодом зразок обробляли впродовж 2 хв

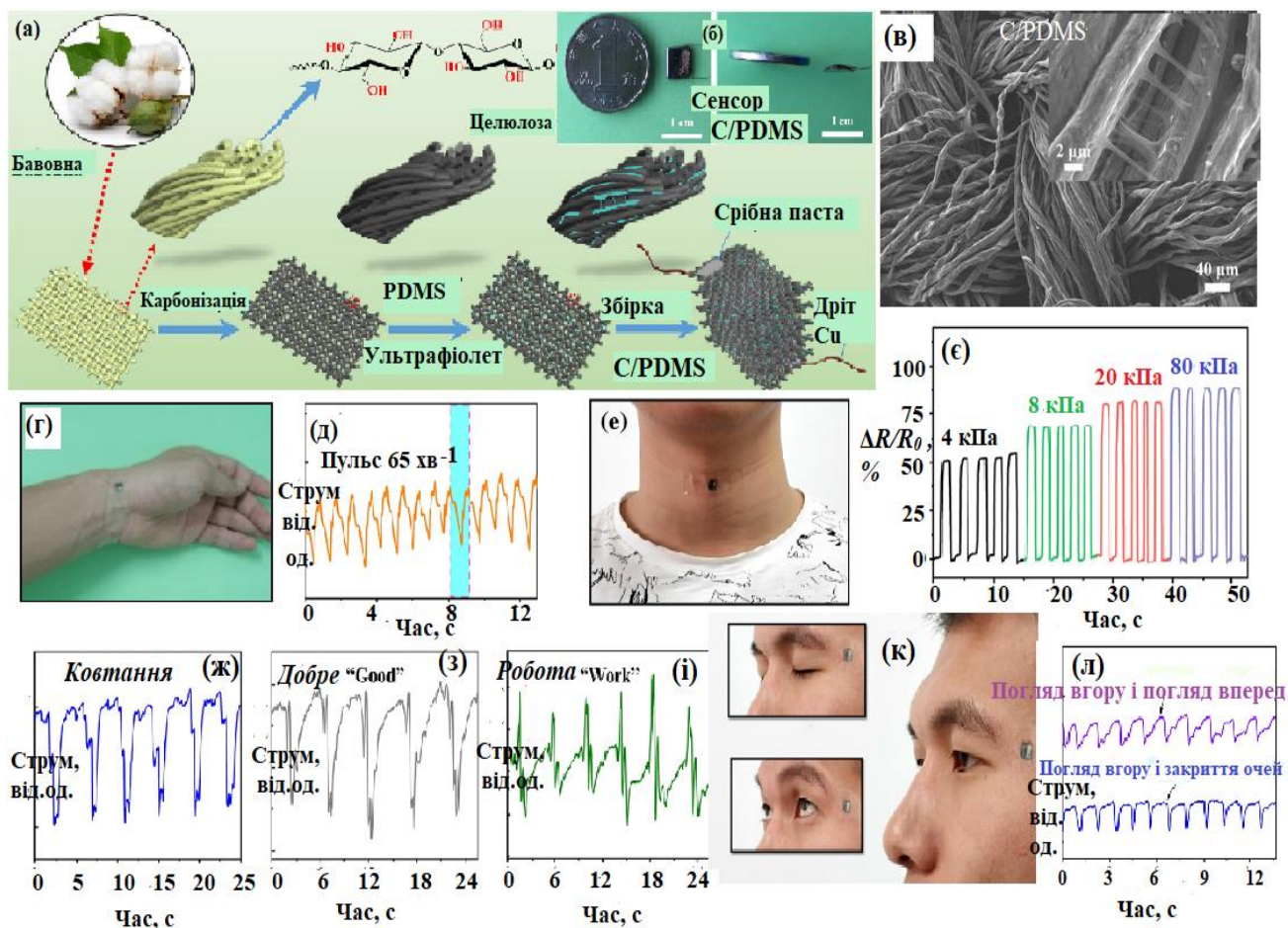


Рисунок 2.77 – Схема процесу виготовлення сенсора тиску

п'єзореzystивного типу на основі композиту C/PDMS (а); фотографії виготовленого сенсора тиску (б); зображення SEM композиту C/PDMS (в); фотографія вимірювання пульсу в реальному часі із застосуванням сенсора тиску, який за допомогою прозорого скотчу приклеєно до зап'ястя (г): типові характеристики пульсових хвиль від встановленого на зап'ясті сенсора тиску (д); фотографія сенсора, який наклеєно на горло людини для розпізнавання легких м'язових рухів (е); демонстрація швидкодії і чутливості п'єзореzystивного сенсора (е); відгуки сенсора, який встановлено на горлі людини, на рух м'язів під час ковтання (ж); на рух м'язів під час вимовлювання слова «Добре» (з) і на рух м'язів під час вимовлювання слова «Робота» (и); фотографії руху очей, які супроводжували рухи м'язів навколо очей, під час погляду вгору, закриванні очей і погляді вперед (к); сигнали сенсора на основі C/PDMS під час повторюваних рухах очей (л)

ультрафіолетовим світлом для формування полімерного композиту із діелектричною зшитою кремнійорганічною полімерною матрицею та електропровідним наповнювачем із карбонізованих волокон і висушували на повітрі.

Цей композит охоплював більшу частину площі карбонізованої тканини, але залишалися і окремі не вкриті PDMS електропровідні ділянки із С. Отриманий матеріал С/PDMS мав поверхневий опір 293 Ом/□. Як показано на схемі (рис. 2.77 а) і на зображенні СЕМ (рис. 2.77 в), його морфологія відтворювала структуру бавовняної тканини і тому забезпечувала повітропроникність, але вуглецеві волокна були скріплені у різних напрямках полімерними шарами PDMS, які частково і випадковим чином покривали карбонізовані волокна (вставка на рис. 2.77 в). Для виготовлення п'єзорезистивного сенсора тиску, п'ять зразків матеріалу С/PDMS площею 0.5 см × 0.5 см кожний складалися у стовпчик (рис. 2.77а), а верхній і нижній шари за допомогою срібної пасти з'єднувалися омичними контактами із тонкими мідними дротами зовнішнього електричного кола. Після цього два шматки пластин із полівінілхлориду площею 0.5см×0.5см×0.2 мм кожна закріплювалися на верхньому і нижньому шарах С/PDMS за допомогою прозорого скотчу.

Чутливість сенсора S_p розраховували відповідно до рівняння:

$$S_p = \frac{(\Delta R / R_0) \times 100\%}{\Delta P} \quad (2.21)$$

де R_0 – початковий опір сенсора тиску; ΔR – зменшення електричного опору сенсора у разі прикладання тиску ΔP .

На рис. 2.77 (б) наведено фотографії виготовленого п'ятишарового сенсора тиску п'єзорезистивного типу на основі С/PDMS. П'єзорезистивний механізм його функціонування полягав у зменшенні повітряних проміжків між волокнами у разі натискання на сенсор і збільшенні площі контактів між тими ділянками електропровідних карбонізованих целюлозних волокон, які не було вкрито PDMS. Важливо, що ці зміни під час натискання відбувалися як в площині шару С/PDMS, так і між сусідніми шарами сенсора. Завдяки шорсткій рифленій

поверхні частково вкритої PDMS карбонізованої тканини, в п'ятишаровому сенсорі навіть за низького тиску ΔP формувалася велика кількість електричних шляхів, що забезпечувало різке зниження електричного опору. Залежність $\Delta R/R_0$ від ΔP складалася із двох лінійних ділянок. За нахилом цих ділянок розраховано, що в області низького тиску (0–6 кПа) чутливість S_p дорівнювала 12.62 кПа^{-1} , а в діапазоні високого тиску (20–200 кПа) $S_p = 0.053 \text{ кПа}^{-1}$.

Таким чином, п'ятишаровий сенсор тиску на основі C/PDMS мав не тільки надвисоку чутливість, але також широкий робочий діапазон. Крім того, завдяки відмінній пружній гнучкості і механічній міцності композиту C/PDMS, вихідні характеристики сенсора тиску були стійкими, швидкими, відтворюваними та здатними забезпечити його тривале застосування. Навіть крихітні зміни тиску точно виявлялися п'єзорезистивним сенсором на основі C/PDMS у вигляді серії регулярних і добре ідентифікованих коливань електричного струму. На рис. 2.77 (г) показано фотографію вимірювання пульсу в реальному часі із застосуванням п'ятишарового п'єзорезистивного сенсора тиску на основі C/PDMS, який за допомогою прозорого скотчу встановлено на зап'ястя, а на рис. 2.77 (д) наведено типові характеристики пульсових хвиль, що мають надати можливість медичним працівникам спостерігати у режимі реального часу за деякими пароксизмальними захворюваннями, такими як астма та серцевий напад. На рис. 2.77 (е) можна бачити цей сенсор наклеєним на горло для розпізнавання легких м'язових рухів. Швидкодію і чутливість п'єзорезистивного сенсора на основі C/PDMS за великих тисках продемонстровано на рис. 2.77 (є). Під час прикладання тиску 20 кПа, час відгуку і час відновлення сенсора були лише приблизно 64 і 165 мс, відповідно. Відгуки на рух м'язів під час ковтання і вимовлювання слів «Добре» і «Робота» показано, відповідно, на рис. 2.77 (ж), (з) і (і). Повторюваними рухами очей, які супроводжували рухи м'язів навколо очей, наприклад, під час погляду вгору, закриванні очей та погляді вперед, генерували специфічні для кожного руху сигнали електричного струму. Фотографії і сигнали сенсора від руху очей наведено на рис. 2.77 (к) і (л). Стабільність сенсора підтверджено перевіркою повторюваності показів протягом 500 циклів

навантаження-розвантаження в діапазоні тиску 2–20 кПа. Результати досліджень показали, що виготовлений із використанням карбонізованої целюлози п'ятишаровий сенсор тиску п'єзорезистивного типу на основі C/PDMS має широкий спектр застосувань, зокрема його можна використовувати для потреб охорони здоров'я і нової інтелектуальної електроніки.

2.3.2 Сенсори деформації

Датчики деформації (тензодатчики) – це пристрої, які можуть перетворювати механічну деформацію на різні електричні сигнали. Традиційні датчики деформації зазвичай виготовляються із використанням твердих тривимірних напівпровідникових кристалів або металевої фольги, і тому не відповідають вимогам носимої електроніки через їх жорсткість, а також через малий діапазон чутливості. Сучасні гнучкі тензодатчики створюють шляхом інтеграції наноматеріалів (чутливих елементів) із еластичними полімерами (допоміжними матеріалами). Для усунення викликаних синтетичними еластичними полімерами екологічних проблем останнім часом у якості будівельних блоків гнучких датчиків деформації використовують біорозкладні і біосумісні природні матеріали.

Гнучкий сенсор деформації ємнісного типу реєструє зміну електричної ємності C еластичного конденсатора у разі розтягнення або вигину його пластин через зміну відстані між обкладками. Наприклад, для виготовлення сенсора деформації використано той же композитний гідрогель полівінілового спирту і нанофібрильованої целюлози PVA/CNF, що і для сенсора тиску, який зображено на рис. 2.76. В сенсорі деформації ємнісного типу як розтягувальний діелектрик використано комерційний двосторонній акриловий пінопластовий скотч 3M 4910 VHB товщиною 2 мм, який затискався між двома шарами гідрогелю PVA/CNF товщиною 1 мм кожний, що з'єднувалися із двома металевими електродами і, щоб запобігти зневодненню гідрогелю, були ізольовані ззовні за допомогою двох стрічок VHB. Таким чином, конструкція ємнісного сенсора

деформації на основі гідрогелю PVA/CNF мала вигляд сендвіча і складалася із п'яти шарів, які могли розтягуватися, створюючи відносну деформацію $\varepsilon = \Delta x/x$ до 1900 % і повністю відновлюватися після зняття навантаження. На рис. 2.78 (а) схематично показано вплив деформацій розтягування на сенсор, що був по суті плоским конденсатором, електрична ємність якого визначалася за співвідношенням:

$$C = \varepsilon_d \varepsilon_0 S/d, \quad (2.22)$$

де ε_d – діелектрична проникність матеріалу, що знаходиться між обкладками конденсатора; S – площа поверхні пластини VHB або шару PVA/CNF; d – відстань між двома шарами PVA/CNF.

Таким чином, виходячи із рівняння (2.22), будь-яка зміна розмірності сенсора через його деформацію спричиняла зміну його ємності. На рис. 2.78 (б) наведено результат циклічного випробування на розтяг ємнісного сенсора деформації на основі PVA/CNF. Встановлено, що розтягування із потужністю N/S до 500 кПа забезпечувало до 500 % пружної деформації ε , причому криві навантаження-розвантаження сенсора на рис. 2.78 (б) майже перекривалися протягом п'яти циклів, що вказує на ~100% швидке відновлення розмірів розтягнутого сенсора після зняття деформації і на невелике розсіювання енергії в кожному циклі навантаження-розвантаження. Доведено, що відносна зміна ємності $\Delta C/C_0$ сенсора на основі PVA/CNF майже пропорційна потужності деформації N/S в інтервалі 0 – 2 кПа, що підтверджує його механічну міцність під час повторюваних великих деформацій і високу стабільність у визначенні сили розтягування N та деформації ε . На рис. 2.78 (в) показано відносну зміну ємності сенсора $\Delta C/C_0$ під час його циклічних випробувань на розтяг-відпускання. Сигнали $\Delta C/C_0$ сенсора сягають 400% за потужності розтягування $N/S = 500$ кПа і точно відображають навантажувально-розвантажувальні рухи розтягування та відпускання сенсора на основі PVA/CNF за п'яти повторних вимірюваннях.

Враховуючи, що під час експлуатації сенсора деформації, зокрема носимого сенсора для виявлення руху людини, можливі механічні пошкодження

функціональних шарів із композитного гідрогелю PVA/CNF через надмірні розтягування, були проведенні дослідження здатності гідрогелю до самозагоєння.

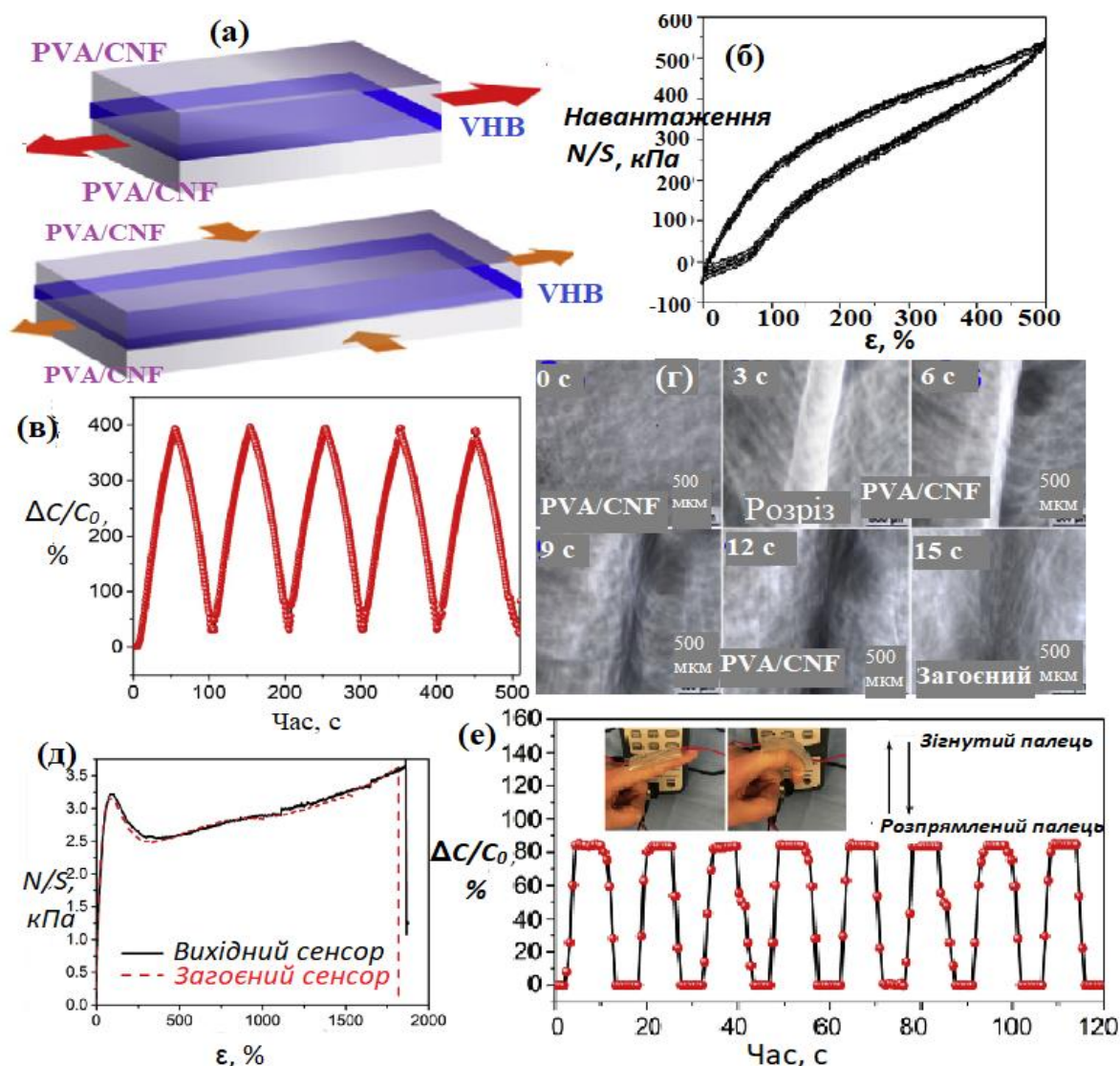


Рисунок 2.78 – Структура сенсора деформації ємнісного типу на основі композитного гідрогелю PVA/CNF і впливу на нього деформацій розтягування (а); результати випробування ємнісного сенсора деформації на основі PVA/CNF на розтяг-відпускання (б); відносні зміни ємності сенсора впродовж його циклічних випробувань на розтяг-відпускання (в); оптичні зображення гідрогелю PVA/CNF під час процесу самозагоєння після розрізання ножом навпіл (г); порівняння міцності на розтяг зразків гідрогелю PVA/CNF до та після самозагоєння за їх залежностями напруження-деформація (д); фотографії сенсора деформації на основі композитного гідрогелю PVA/CNF, який прикріплено до вказівного пальця з метою реєстрації рухів згинання-розгинання пальця в режимі реального часу (е)

Фотографії на рис. 2.78 (г) демонструють швидкий процес загоєння розрізаного ножом навпіл шару композитного гідрогелю PVA/CNF. Самозагоєння розрізу в PVA/CNF відбувалося протягом 15 с завдяки подвійно зшитій мережі, що містила динамічні боратні координаційні зв'язки, метал–карбоксилатні зв'язки та водневі зв'язки (рис. 2.76 а). А саме, зшивання композитного гідрогелю PVA/CNF після розрізу було здатним зворотно і швидко відтворюватися, оскільки виникало через динамічне зв'язування комплексоутворювач–ліганд між бором і PVA та завдяки водневому зв'язку між CNF та PVA. Результати експерименту на рис. 2.78 (д) демонструють, що криві розтягування вихідного та загоєного зразків сенсора деформації на основі PVA/CNF майже повністю перекриваються, що вказує на повне самовідновлення міцності і пружності композитного гідрогелю після його пошкодження.

Враховуючи високу біосумісність, сенсор деформації на основі PVA/CNF виявився придатним для виявлення рухів людини та складних рухів м'язів. На фотографіях і графіку на рис. 2.78 (е) показано, що ємнісний сенсор деформації на основі композитного гідрогелю PVA/CNF був прикріплений до вказівного пальця, і ємність цього сенсора збільшувалася під час згинання пальця через розтягування і згинання сенсора і залишалася такою, поки палець не випрямлявся знову. Як видно на графіку на рис. 2.78 (е), цей процес повторювався кілька разів, точно відтворюючи сигнали, що вказувало на надійну довгострокову ефективність функціонування сенсора деформації. Таким чином, розроблений із використанням нанофібрильованої целюлози композитний гідргель як основа сенсора деформації давав можливість виявляти та контролювати різні види діяльності людини, що не лише важливо для моніторингу особистого здоров'я і для носимих електронних пристроїв, але також має великий потенціал у сфері розробки прозорих інтелектуальних датчиків для виготовлення на їх базі штучної електронної шкіри.

Використання сенсорів деформації в медичних імплантатах потребує не тільки гнучкості, легкості і біосумісності, але і здатності частково або повністю розчинятися у воді впродовж контрольованого періоду часу. На рис. 2.79

наведено *водорозчинний біосумісний гнучкий і легкий сенсор* для вимірювання малих деформацій (в інтервалі ϵ від 0 % до 1.4 %) на основі вкритої наночастинками срібла плівки із нанокристалічної целюлози (Ag/CNC). Як схематично показано на рис. 2.79 (а), матеріал Ag/CNC було використано для створення сенсора деформації п'єзореzystивного типу, в якому через збільшення відстаней між сусідніми електропровідними наночастинками Ag із середнім радіусом 20 нм під час розтягування плівки Ag/CNC зменшувалася можливість тунельного переносу електронів вздовж поверхні Ag/CNC, і тому зростав поверхневий електричний опір. Зростання опору у разі деформації розтягнення зумовлювало зниження електричного струму під час прикладання електричної напруги між електродами зразка Ag/CNC. Наноцелюлозу CNC виготовляли переробкою деревної целюлози методом сірчаноокислотного гідролізу. До 40 мл 5 %-ного гідрогелю CNC додавали 0.8 мл пластифікатора гліцерину, отриману суміш виливали в чашку Петрі і сушили за кімнатної температури впродовж 18 годин. Висушена плівка CNC була рівною і мала товщину ~ 200 мкм. Її зображення СЕМ наведено на рис. 2.79 (б). У вставці в рис. 2.79 (б) показано зображення СЕМ двох срібних електродів на поверхні Ag/CNC в сенсорі деформації, довжина каналу між електродами якого дорівнювала 3 мм, а зазор між ними був ~ 150 мкм. На рис. 2.79 (в) і (д) показано процес виготовлення сенсора деформації п'єзореzystивного типу на основі Ag/CNC. Спочатку до плівки CNC прикріплювався трафарет із полідиметилсилоксану, який мав добру адгезію до наноцелюлози. Після цього із використанням вакуумного електронно-променевого розпилення через трафарет PDMS на поверхню CNC нанесено тонкоплівкові срібні електроди (рис. 2.79 в). Наночастинки Ag осаджувалися на CNC методом центрифугування золю 0.5 мМ Ag у N,N-диметилформаміді (DMF) (рис. 2.79 д). На рис. 2.79 (г) наведено фотографію виготовленого сенсора деформації п'єзореzystивного типу на основі Ag/CNC. Для визначення його вихідних характеристик сенсора використовували сталеві блоки із різними радіусами. Сенсор щільно прикріплювався до вигнутої поверхні сталевого блоку, що спричиняло його розтягнення до певної деформації ϵ .

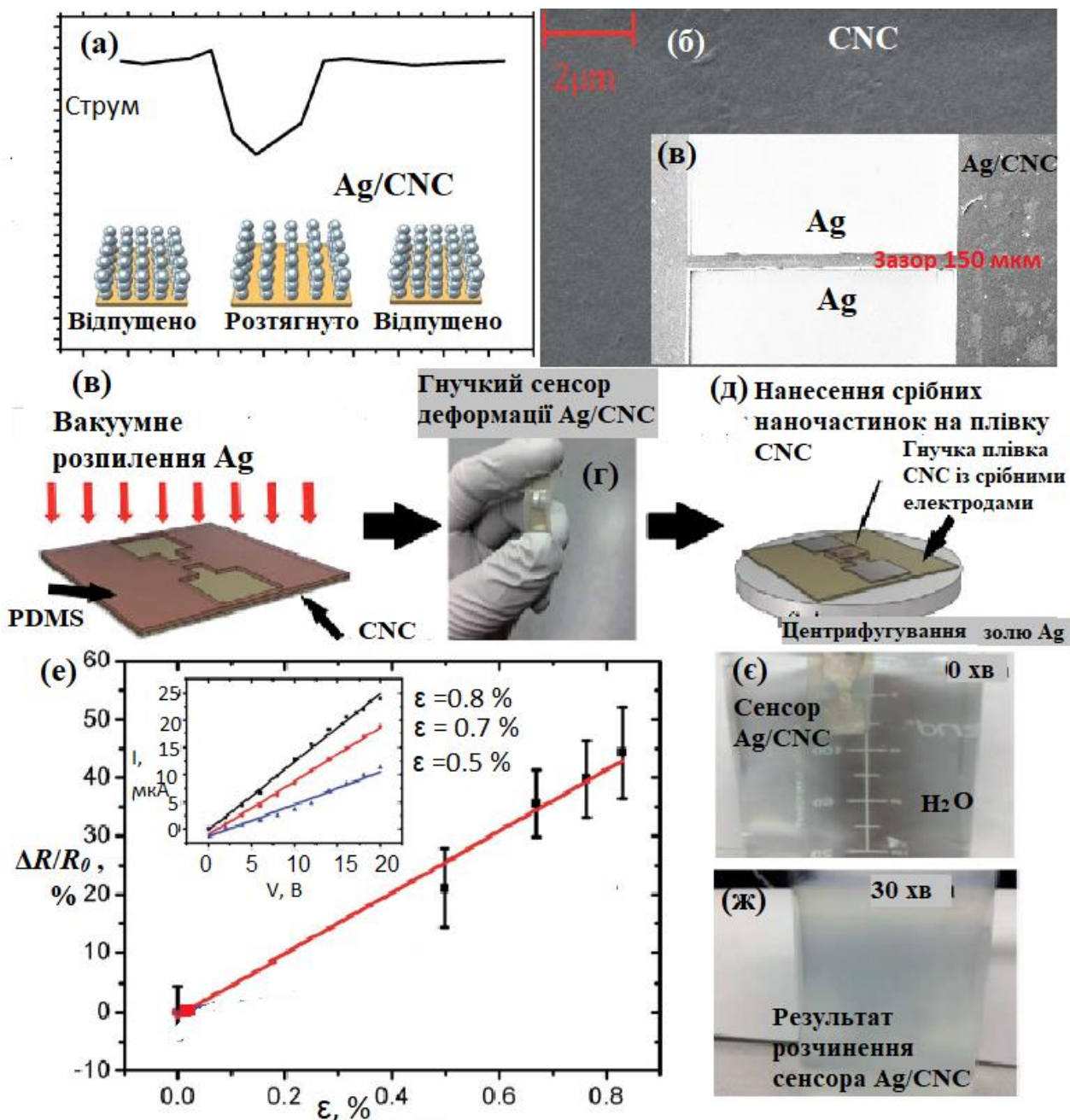


Рисунок 2.79 – Принцип дії сенсора деформації п'єзорезистивного типу на основі наноцелюлозної плівки CNC і нанесених на неї наночастинок Ag (а); зображення СЕМ плівки CNC (б), у вставці зображення двох срібних електродів на поверхні Ag/CNC; процес нанесення срібних контактів на плівку CNC за допомогою трафарету із PDMS (в); фотографія виготовленого сенсора деформації на основі Ag/CNC (г); нанесення срібних наночастинок на плівку CNC методом центрифугування (д); вихідні характеристики сенсора (е); фотографії сенсора на основі Ag/CNC, який щойно занурено в стакан води (є) та його повне розчинення у воді за 30 хв (ж)

Під час деформування сенсора проведено електричні вимірювання, результати яких наведено на рис. 2.79 (е). Оскільки електропровідність в сенсорі на основі Ag/CNC здійснювалася шляхом тунелювання електронів між сусідніми наночастинками срібла, залежність $\Delta R/R_0$ від відносної деформації ϵ була лінійною. Значення ΔR при різних ϵ знаходили за допомогою вольт-амперних кривих (рис. 2.79 е). Чутливість сенсора на основі Ag/CNC оцінювали по коефіцієнту тензорезистора $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$, який отримано із графіка залежності відносної зміни електричного опору від деформації (рис. 2.79 е). Виявлено великі значення GF сенсора деформації п'єзорезистивного типу на основі Ag/CNC. Безпосередньо після виготовлення сенсора GF дорівнював 52.44 ± 3.28 , а після згинання/розгинання сенсора 40 разів його GF був ~ 42 . Треба однак мати на увазі, що максимальне навантаження на пристрій без пошкодження було невеликим, допустимі деформації не перевищували $\epsilon \approx 1.4\%$.

Експерименти із розчинності сенсора у воді проілюстровано фотографіями на рис. 2.79 (є) і (ж). Через 30 хвилин сенсор на основі Ag/CNC повністю розчинявся у воді. Супернатант отриманого розчину, тобто рідку фазу, що залишилася після відфільтровування нерозчинного срібла із електродів та видалення наночастинок Ag за допомогою гіперфільтраційної мембрани, використовувався як гідрогель наноцелюлози для повторного створення із нього плівки CNC, що підтверджує відновлюваність матеріалів, із яких створено цей сенсор деформації, і мінімальний вплив розробленої технології на навколишнє середовище.

На рис. 2.80 наведено легкий і гнучкий *сенсор деформації з електропровідним шаром із відновленого оксиду графену rGO на поверхні плівки із ацетицелюлози* із морфологією інвертованого опалу ІОАС. В цьому сенсорі через зміну електричного опору тензочутливого шару rGO здійснювався моніторинг руху людини, а пориста плівка ІОАС, яка виготовлена простою реплікацією морфології фотонного кристала опала SiO_2 , використовувалася як гнучка мікроструктурована підкладка для високочутливого сенсора руху різних частин тіла людини.

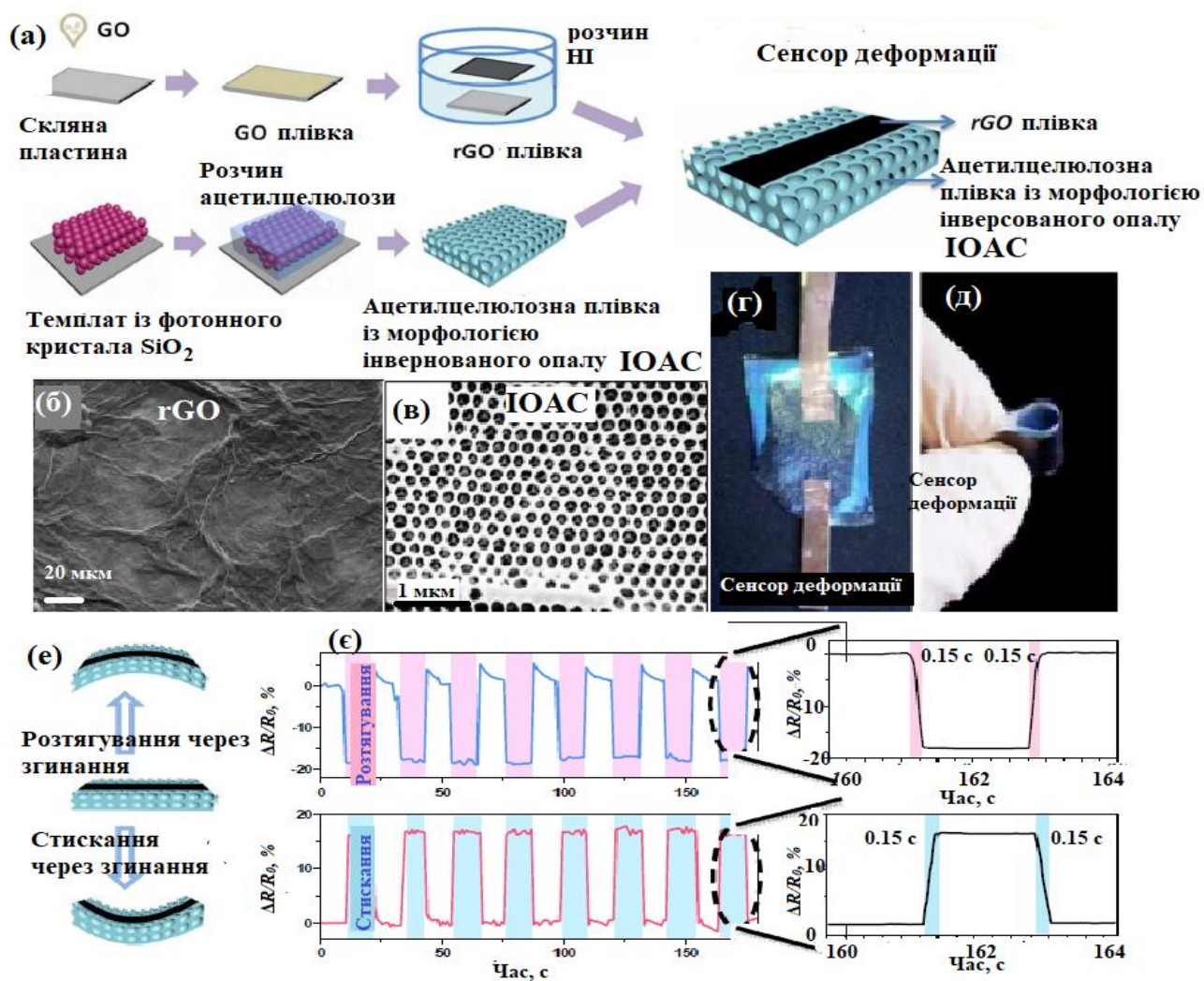


Рисунок 2.80 – Процес виготовлення носимого сенсора деформації rGO/IOAC із зазначенням його структури (а); зображення СЕМ електропровідного шару із відновленого оксиду графену rGO (б) і плівки із ацетилцелюлози із морфологією інвертованого опалу IOAC (в); фотографії сенсора rGO/IOAC, які демонструють його форму і відмінну гнучкість (г, д); схематичне зображення спричинених вигином різноспрямованих деформацій сенсора (е); відносна зміна електричного опору сенсора деформації під час його вигину від 30 до 25 мм зі створенням деформації розтягування і стискання (є); на вставці - час реакції сенсора на прикладену деформацію розтягування та стискання

Для виготовлення сенсора rGO/IOAC, суспензію оксиду графену GO (2 мг/мл) наносили крапельним способом на скляну пластину і отриману вологу

плівку GO сушили за 65 °C впродовж 2-х годин. Наступним етапом було хімічне відновлення GO в розчині HI. Після відновлення гідрофільна плівка GO ставала гідрофобною плівкою rGO через видалення із графенових листів функціональних гідроксильних груп. Гідрофобна плівка rGO відшаровувалася легко від гідрофільної скляної пластини, формуючи окремо стоячу плівку rGO, зображення SEM якої показано на рис. 2.80 (б). Гнучку плівку IOAC виготовляли шляхом інфільтрації 7.5%-ного розчину ацетилцелюлози в ацетоні і диметилформаміді (співвідношення 1:1) в пори темплата із фотонного кристала SiO₂ із оптичними властивостями опала SiO₂·nH₂O. Після висушування за 60 °C впродовж шести годин, темплат SiO₂ стравлювався у водному розчині 4.0 % HF, і таким чином отримано пористу і гнучку ацетилцелюлозну плівку із морфологією інвертованого опалу IOAC, чие зображення SEM на рис. 2.80 (в) демонструє впорядковану періодичну структуру. Після цього плівка rGO фіксувалася на поверхні IOAC за допомогою клейкої стрічки і таким чином виготовлено гнучкий сенсор деформації rGO/IOAC резистивного типу (рис. 2.80 г, д). Такий сенсор демонструє покращену чутливість порівняно із аналогом з неструктурованою ацетилцелюлозою за рахунок збільшення просторової деформації.

На фотографії на рис. 2.80 (г) показано також мідні електроди, за допомогою яких сенсор приєднується до вимірювального електричного кола. На рис. 2.80 (д) продемонстровано гнучкість сенсора деформації rGO/IOAC. Слід зазначити, що розроблена технологія виготовлення сенсора є простою і придатною для масового виробництва.

Доведено, що зміни в електричному опорі сенсора під час розтягування/стиснення пов'язані із зморшками на поверхні графенової плівки rGO, які добре видно на рис. 2.80 (б). Зморшки графену виступають як додаткове джерело розсіювання носіїв заряду, яке зумовлює підвищення електричного опору. Коли сенсор rGO/IOAC піддають натягу під час згинання (рис. 2.80 е), зморшки графенової плівки розрівнюються, через що електричний опір R зменшується порівняно із опором в ненапруженому стані R_0 . Сенсор демонструє

сигнал $\Delta R/R_0 < 0$ ($\Delta R = R - R_0$) (рис. 2.80 є). На відміну від цього, коли в процесі згинання сенсора rGO/IOAC графеновий шар піддається напрузі стиснення, він стає більш зморшкуватим, що призводить до збільшення опору, сигнал сенсора стає позитивним $\Delta R/R_0 > 0$ (рис. 2.80 е, є). Таким чином, напрямок деформації вигину легко визначається за зміною опору сенсора, що важливо для виявлення складних різноспрямованих рухів. Як видно на рис. 2.80 (є), відгуки сенсора є негайними, відбуваються впродовж 0.15 с. Таким чином, сенсор rGO/IOAC має здатність швидко виявляти різні напрямки деформації та кількісно визначити прикладену деформацію. Для деформації розтягування ϵ між 0.17% і 0.43%, коефіцієнт тензорезистора $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$ становить близько 208 від. од., у разі такої ж деформації стиснення GF дорівнює приблизно 495 відносних од. Дослідження на людях показали, що сенсор деформації rGO/IOAC на основі відновленого оксиду графену на поверхні плівки із ацетилцелюлози із морфологією інвертованого опалу має відмінні можливості для моніторингу різних рухів шляхом його безпосереднього встановлення на різні частини тіла. Підтверджено придатність сенсора rGO/IOAC для визначення ступеню згинання пальців, згинання/розгинання зап'ястка руки вгору і вниз, обертання голови вправо і вліво, дрібних рухів горла.

На рис. 2.81 наведено **сенсор деформації резистивного типу** GSF, який засновано на використанні гнучких, недорогих і доступних одиночних волокон шовку тутового шовкопряда SF, які вкрито електропровідними лусочками графіту. Надтонкі графітові лусочки використано як оболонки, а шовкові волокна – як серцевина. Виготовлений сенсор деформації GSF демонструє високий коефіцієнт тензорезистора $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$ на рівні 14.5 у широкому робочому діапазоні деформацій ϵ від 0 % до 15 %, і видатну стабільність (до 3000 циклів).

Як показано на рис. 2.81 (а), для створення сенсора GSF пучок очищених у воді шовкових волокон було вирівняно на плоскій пластині і закріплено із одного кінця затискачем. Графітові лусочки із середньою зернистістю ~ 5 мкм наносили на фіксований кінець шовкових волокон за допомогою ручної машини для

нанесення покриття стрижнем Мейєра, яким притискали лусочки графіту і переміщували їх вздовж напрямку шовкових волокон. Надлишки графітових лусочок видаляли струшуванням пластини. Щоб отримати щільно вкриті

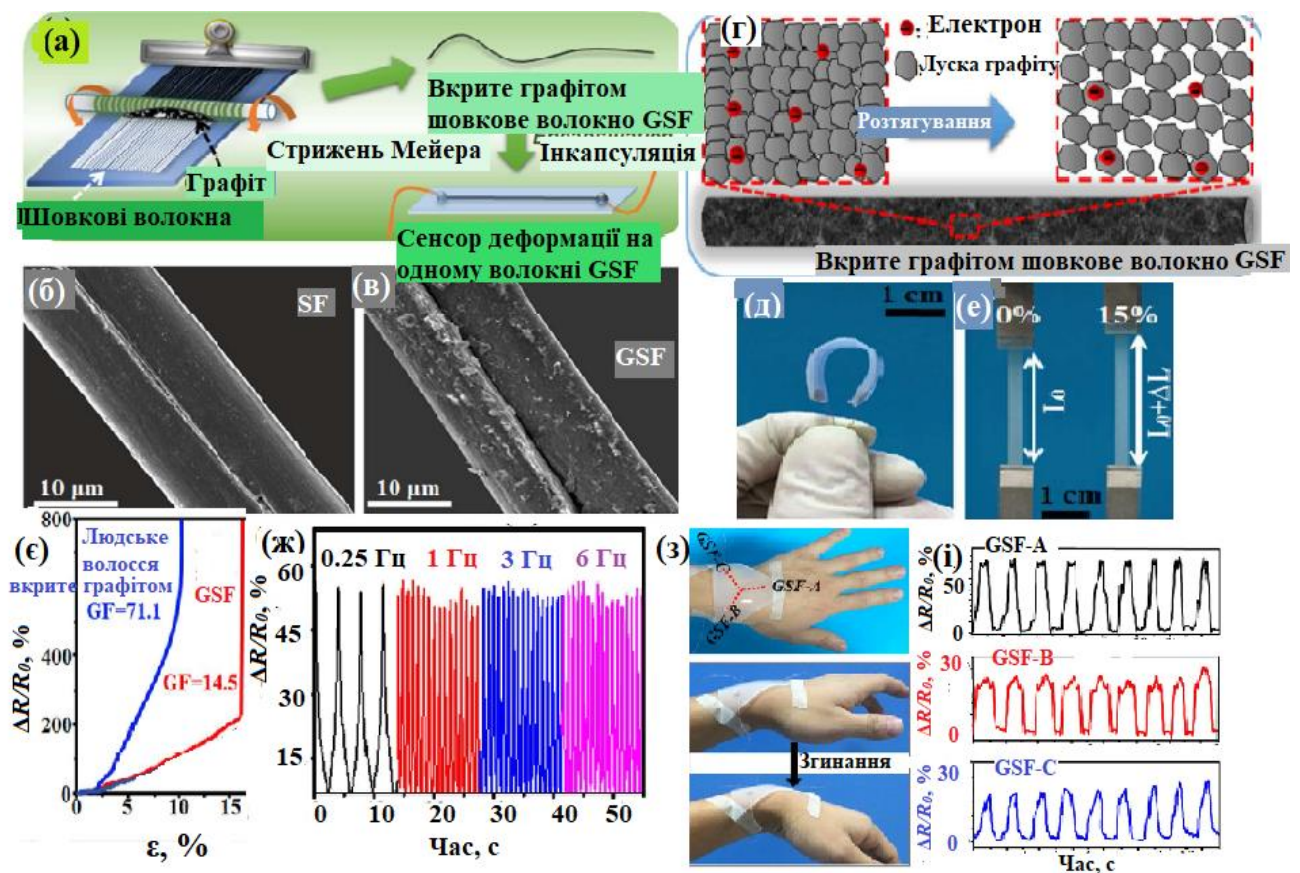


Рисунок 2.81 – Процес виготовлення сенсора деформації на основі шовкового волокна SF, вкритого лусочками графіту G за допомогою сухого методу стрижня Мейєра (а); зображення СЕМ шовкового волокна (б) і волокна GSF (в); принцип дії сенсора GSF завдяки збільшенню електричного опору через зростання відстаней між лусочками графіту внаслідок розтягнення волокна GSF (г); фотографії зігнутого сенсора деформації GSF (д) і сенсора деформації GSF в ненапруженому стані (деформація 0%) і під час деформації розтягнення 15% (е); порівняння чутливості відносно деформації подовження ε сенсора деформації GSF і сенсора деформації, вкритого лусочками графіту волосся людини (є); відносна зміна опору під час деформації розтягування 5% залежно від частоти розтягування/відпускання (ж); фотографії сенсора деформації у формі розетки, який створено шляхом з'єднання трьох волокон GSF з одним кінцем у центрі під кутом 120° один до одного на руці в розслабленому стані і в процесі згинання кистьового суглоба (з); сигнали від циклічного згинання/розгинання кистьового суглоба складових трьохосового сенсора деформації GSF-A, GSF-B і GSF-C (і)

електропровідним шаром графіту шовкові волокна цей процес повторювався десять разів. Конформне покриття шовкових волокон графітом пояснювалося електростатичною взаємодією та силами Ван-дер-Ваальса. На рис. 2.81 (б) наведено зображення СЕМ шовкового волокна діаметром приблизно 8 мкм, а на рис. 2.81 (в) показано зображення СЕМ волокна GSF.

Принцип роботи сенсора GSF схематично зображено на рис. 2.81 (г) як збільшення електричного опору через зростання відстаней між лусочками графіту внаслідок розтягнення графітизованого волокна GSF. Після звільнення від деформації розтягування, контакт між графітовими лусочками може бути відновлений, забезпечуючи функціональність сенсора.

Для створення гнучкого сенсора деформації GSF, фотографії якого наведено на рис. 2.81 (д) і (е), окремі волокна GSF наносили на комерційну підкладку Ecoflex, після чого до кожного кінця волокна за допомогою срібної пасти підключали мідні дроти. Згодом для інкапсуляції на виготовлені зразки рівномірно наносили рідкий шар Ecoflex, а потім висушували на повітрі протягом кількох годин. На рис. 2.81 (д) наведено фотографію зігнутого сенсора деформації GSF, а на рис. 2.81 (е) показано його фотографії в ненапруженому стані (деформація 0 %) і під час деформації розтягнення 15 %. Для порівняння, для створення сенсора деформації за тією ж технологією замість SF використовували інші волокна, наприклад, людське волосся діаметром 80 мкм. На рис. 2.81 (є) видно, що на відміну від GSF, сенсор деформації із людським волоссям має більший коефіцієнт тензорезистора GF , але не витримує більших ніж 10 % деформацій ϵ . Рис. 2.81 (ж) демонструє швидкодію сенсора GSF.

Одноволоконний сенсор деформації GSF завдяки своїй високій чутливості та широкому робочому діапазону деформацій може безпосередньо встановлюватися на людському тілі для моніторингу руху суглобів. Більш того, оскільки деформації людського тіла є, як правило, складними і різноспрямованими, можливим є вимірювання деформацій вздовж кількох осей шляхом застосування кількох одиночних волокон, які інтегровані в багатоосьовий сенсор деформації GSF в різних напрямках, як це показано на

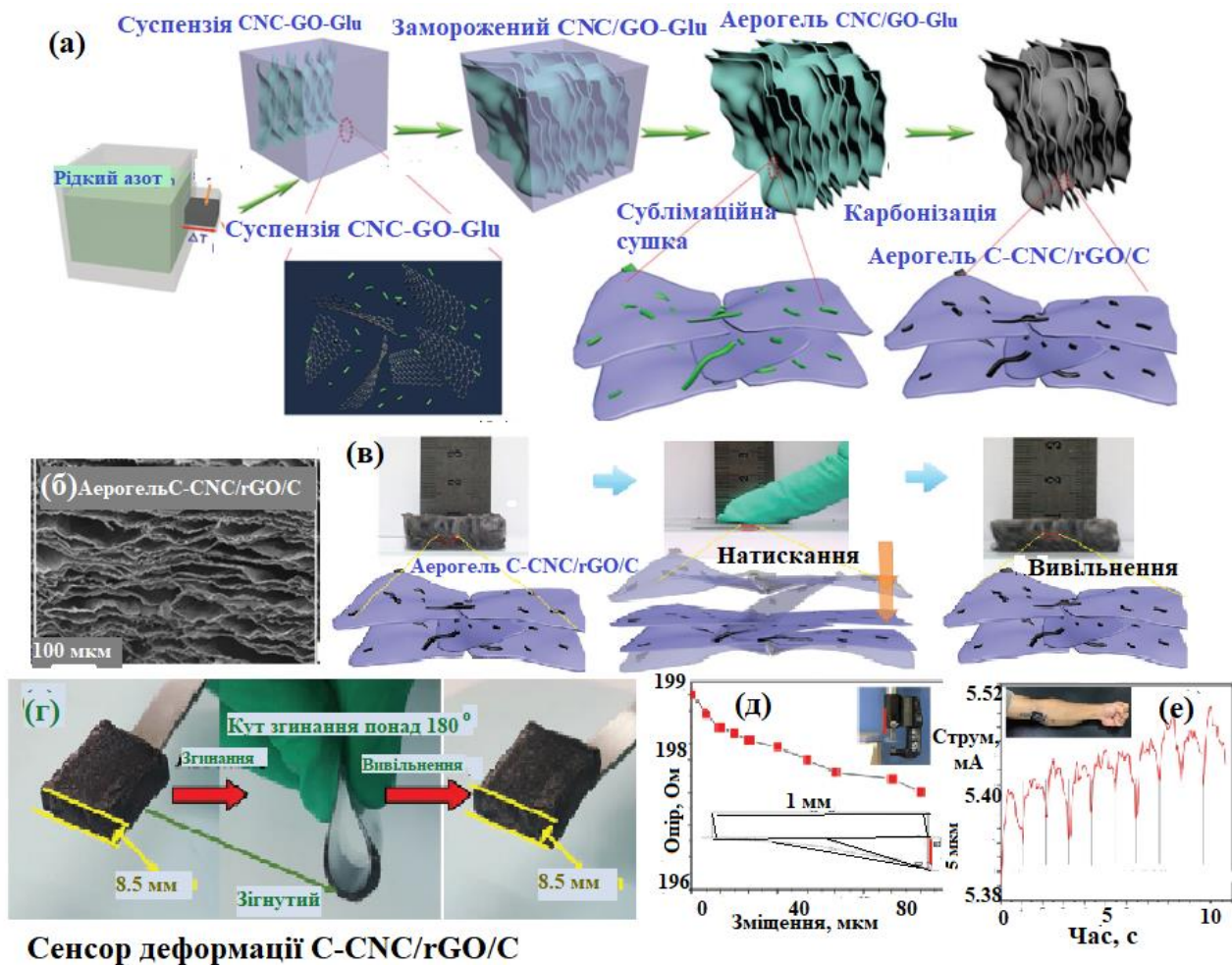
фотографіях рис. 2.81 (з), де зображено сенсор деформації у формі розетки, який сконструйовано шляхом з'єднання трьох волокон GSF одним кінцем у центрі і під кутом 120° один до одного. Три окремі сенсори деформації GSF називаються GSF-A, GSF-B і GSF-C, а відповідні сигнали від циклічного згинання/розгинання кистьового суглоба показано на рис. 2.81 (і). Під час процесу згинання GSF-A продемонстрував збільшення відносного електричного опору $\Delta R/R_0$ на $\sim 65\%$, тоді як GSF-B і GSF-C показали збільшення $\Delta R/R_0$ приблизно на 20 %. Це свідчить, що вздовж напрямку згину кистьового суглоба GSF-A зазнає більшу деформацію, ніж інші волокна. Таким чином, використання натуральних шовкових волокон дозволило створити легкий, дешевий, міцний і чутливий носимий сенсор деформації для моніторингу складних рухів людини.

Окрім цього, нещодавно дослідники продемонстрували, що в процесі карбонізації матеріал біологічного походження кристалічна nanoцелюлоза CNC перетворюється разом із оксидом графену і глюкозою на вуглецевий провідний аерогель, придатний для використання як чутливий елемент сенсора деформації. На рис. 2.82 наведено надчутливий сенсор деформації резистивного типу, який, наприклад, можна використовувати для вимірювання пульсу і артеріального тиску. Цей носимий гнучкий сенсор виготовлено шляхом карбонізації композиту із оксиду графену (GO), кристалічної nanoцелюлози і глюкози (Glu) зі створенням аерогелю C-CNC/rGO/C. На рис. 2.82 (а) схематично показано процес утворення цього електропровідного аерогелю, який включає стадії замороження рідким азотом і сублімаційного сушіння водної суспензії CNC-GO-Glu, в якому кристалічна nanoцелюлоза завдяки своїй гідрофільності виконує роль диспергуючого агента для оксиду графену, із утворенням через наявність в композиті CNC механічно міцного аерогелю CNC/GO-Glu. Внаслідок карбонізації (піролізу) аерогелю CNC/GO-Glu нанострижні CNC перетворюються на електропровідні вуглецеві nanoопори C-CNC, оксид графену відновлюється до rGO, а із глюкози створюються вуглецеві квантові точки C, які разом із C-CNC зв'язують між собою ламелі rGO (явище вуглецевого зварювання). Після карбонізації виготовлений композит C-CNC/rGO/C являє

собою надлегкий вуглецевий аерогель зі щільністю 2.92 мг/см^3 . Наявність в суспензії CNC-GO-Glu глюкози забезпечує сильнішу взаємодію між шарами rGO у вуглецевому аерогелі. Як схематично показано на рис. 2.82 (а) і на зображенні СЕМ аерогелю C-CNC/rGO/C на рис. 2.82 (б), особливістю виготовлених аерогелів CNC/GO-Glu і C-CNC/rGO/C є зумовлена процесом спрямованого заморожування хвилеподібна пориста архітектура. В процесі утворення льоду і його напрямленому зростанні під час замерзання суспензії CNC-GO-Glu кристали льоду відокремлювали листи GO із утворенням пластинчастої структури. Водночас листи оксиду графену були зім'яті кристалами льоду в хвилеподібні шари. Як видно на рис. 2.82 (б), хвилеподібні шари добре збережені і після карбонізації. Низька щільність і хвилеподібна пластинчаста архітектура утвореного аерогелю C-CNC/rGO/C забезпечують можливість значного пружного стиснення і сильну взаємодію між шарами rGO через карбонізацію наноцелюлози і глюкози, що надає матеріалу у складі сенсора деформації високої пружності і стійкості до втоми (рис. 2.82 в). Експерименти показали, що вуглецевий аерогель C-CNC/rGO/C має суперстисливість (піддається екстремальним напруженням 99 %) та еластичність (100 % утримання висоти після 10000 циклів під час деформації $\varepsilon = 30 \%$), а також демонструє стабільний відгук на деформацію у формі електричного струму, який проходить зовнішнім колом під час накладання постійної електричної напруги між протилежними електродами виготовленого на основі аерогелю сенсора деформації C-CNC/rGO/C (принаймні 10 000 циклів).

На фотографіях на рис. 2.82 (г) показано відмінну здатність до згинання сенсора деформації C-CNC/rGO/C, в якому як механічна опора для аерогелю використано лист PET товщиною 150 мкм, а протилежні кінці вуглецевого аерогелю з'єднано із зовнішнім електричним колом золотими плівковими контактами. Як видно на рис. 2.82 (г), після згинання на кут понад 180° і наступного вивільнення аерогель сенсора повністю зберігає свої геометричні розміри. Рис. 2.82 (д) демонструє, що сенсор деформації C-CNC/rGO/C є

надчутливим, придатним для виявлення незначних деформацій на рівні $\varepsilon \approx 0.012\%$ і тиску приблизно 0.25 Па.



Сенсор деформації C-CNC/rGO/C

Рисунок 2.82 – Схема процесу виготовлення електропровідного аерогелю C-CNC/rGO/C (а) та його зображення СЕМ (б); фотографії та схематичні ілюстрації пружності вуглецевого аерогелю C-CNC/rGO/C (в); фотографії сенсора деформації C-CNC/rGO/C, в якому як механічна опора для аерогелю використано лист PET, а протилежні кінці вуглецевого аерогелю з'єднано золотими плівковими контактами, до і після згинання на кут понад 180° (в); демонстрація придатності сенсора деформації C-CNC/rGO/C для виявлення кута згинання (г); використання носимого сенсора деформації C-CNC/rGO/C для реєстрації сигналів від пульсових хвиль з інтервалом приблизно 1.08 с (д, е)

Експериментально доведено, що електричний опір C-CNC/rGO/C монотонно зменшується зі збільшенням кута згинання сенсора через збільшення

стиснення аерогелю. Найменший кут згинання сенсора C-CNC/rGO/C, який може бути виявленим, дорівнює лише 0.052° . Завдяки цьому, як показано на рис. 2.82 (е) носимий сенсор деформації C-CNC/rGO/C здатний видавати чіткі сигнали пульсових хвиль з інтервалом приблизно 1.08 с, і тому він є перспективним для визначення артеріального тиску людини і для біомоніторингу в цілому.

На рис. 2.83 наведено гнучкий сенсор деформації резистивного типу, функціональним матеріалом якого є *карбонізований креповий папір* (ССР), який виготовляють із целюлозної біомаси за допомогою простої, дешевої та масштабованої технології. Креповим називають комерційний гофрований папір із хвилеподібною поверхнею у вигляді дрібної складочки впоперек до напрямку розташування целюлозних волокон (рис. 2.83 а). Особливістю показаного на фотографії на рис. 2.83 (б) сенсора деформації ССР, в якому для підвищення механічної міцності карбонізований креповий папір інкапсульовано в еластомерну матрицю із полідиметилсилоксану близько до поверхні PDMS і з двох кінців приєднано за допомогою срібної пасти до мідних дротів, є анізотропія чутливості. Зокрема, сенсор деформації ССР має різко відмінні коефіцієнти тензорезистора $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$ залежно від напрямку деформації. У разі вигину із розтягом перпендикулярно напрямку целюлозних волокон $GF=10.1$, а якщо має місце вигин із розтягом паралельно напрямку волокон $GF=0.14$. Поєднання двох сенсорів ССР (рис. 2.83 в), забезпечує їх практичне використання для виявлення складних рухів людини та управління двома ступенями свободи розумних роботів. Для створення електропровідного вуглецевого матеріалу ССР креповий папір карбонізовано шляхом його термічної обробки в атмосфері азоту, при цьому він зменшився у розмірах на 31%, але успадкував від крепового паперу унікальну анізотропну морфологію, тобто вирівняні волокна та гофровану поверхню, які добре видно на зображенні СЕМ ССР (рис. 2.83 г).

На рис. 2.83 (д) показано чотири різних режими вигину сенсора деформації ССР, для яких досліджено його електромеханічні характеристики, враховуючи,

що вуглецевий шар ССР розташовано близько до поверхні еластомерної матриці PDMS, товщина якої набагато більша, ніж у шара карбонізованого крепового паперу.

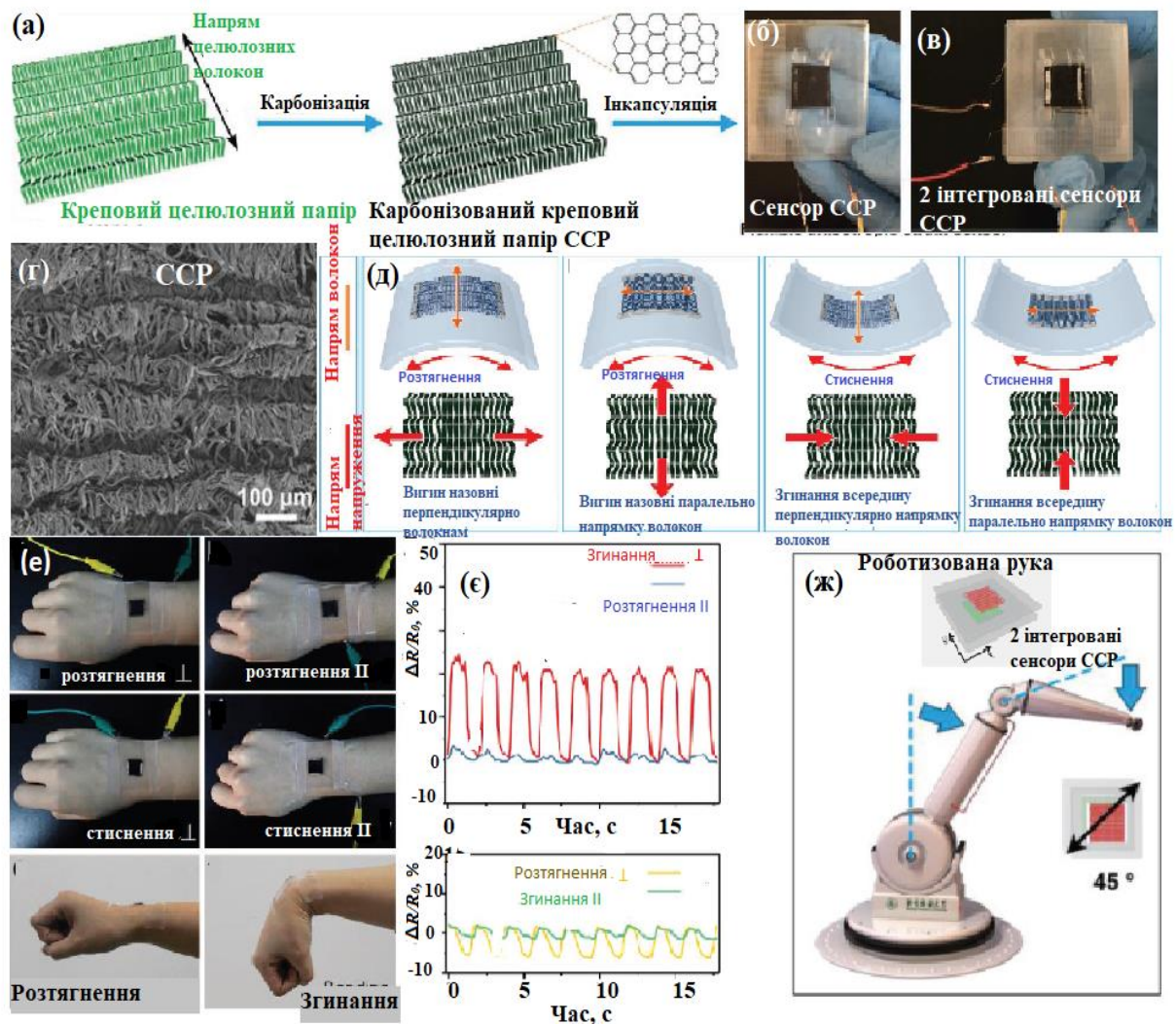


Рисунок 2.83 – Схема виготовлення гнучкого сенсора деформації на основі паперу (а); фотографії сенсора деформації ССР (б) і двох інтегрованих сенсорів ССР для виявлення складних багатовимірних деформацій (в); зображення СЕМ паперу (г); зображення 4-х різних режимів вигину гнучкого сенсора деформації ССР (д); застосування носимого сенсора деформації ССР для моніторингу згинання зап'ястка людини: фотографії фіксованого в 4-х різних режимах сенсора деформації ССР на поверхні зап'ястка за рахунок його обертання і перевертання; під час розтягнення та згинання (е); відносні зміни опору сенсора ССР під час циклічного розтягнення–згинання зап'ястка (є); застосування двох вбудованих інтегрованих сенсорів деформації ССР для керування у двох напрямках рукою нижче ліктя і кистю руки робота шляхом згинання під кутом 45° із розтягуванням (ж)

Із рис. 2.83 (д) видно, що вигини назовні ведуть до деформацій розтягнення, а вигини всередину – до деформації стиснення. Крім того, напрямки згинання перпендикулярні і паралельні напрямку карбонізованих целюлозних волокон спричиняють різні зміни електричного струму під час прикладання електричної напруги між електродами, тобто до різної електропровідності ССР. Зображені на рис. 2.83 (д) схематично і показані на фотографіях на рис. 2.83 (е) чотири режими вигину сенсора деформації ССР – це перпендикулярне згинання-розтягнення, паралельне згинання-розтягнення, перпендикулярне згинання-стиснення і паралельне згинання-стиснення. На рис. 2.83 (є) показано відносні зміни опору сенсора деформації ССР під час циклічного розтягування-згинання зап'ястка. Можна бачити, що стиснення і розтягнення викликають несиметричні зміни опору. Розтягнення у напрямку паралельно волокнам зменшує перекриття волокон, що несуттєво збільшує електричний опір сенсора порівняно з суттєвими збільшенням опору у разі розтягнення перпендикулярно напрямку волокон, коли електропровідні вуглецеві волокна частково або повністю відокремлюються одне від одного. Під час стиснення опір трохи зменшується за рахунок збільшення перекриття волокон для паралельного напрямку і набагато сильніше зменшується у перпендикулярному напрямку завдяки притисненню електропровідних волокон одне до одного. Як видно на рис. 2.83 (є), додаткової деформації $\Delta\epsilon$ додає вигин, який розраховується як $\Delta\epsilon = \pm h/2r$, де h – це товщина сенсора, а r – радіус кривизни. Тому деформації розтягнення і стиснення із вигином спричиняють збільшенні відносні зміни опору сенсора $\pm \Delta R/R_0$. Сенсор деформації ССР демонструє швидкість відгуку приблизно 115 мс і високу довговічність (щонайменше 10000 циклів згинання/розгинання із розтягненням і стисненням).

На рис. 2.83 (ж) показане застосування двох вбудованих інтегрованих сенсорів деформації ССР для керування у двох напрямках рукою нижче ліктя і кистю руки робота шляхом згинання під кутом 45° із розтягуванням. Таким чином, виготовлений із застосуванням матеріалу біологічного походження – крепового паперу – сенсор деформації та інтегровані прилади на його основі

мають знайти широке застосування у виявленні складних багатовимірних деформацій та для використання у м'яких роботах.

2.3.3 Сенсори вологості

Сенсором вологості є пристрій для вимірювання відносної вологості (RH) атмосфери, зокрема повітря. Відносна вологість – це відношення парціального тиску пари води в атмосфері до тиску насиченої пари H_2O за даної температури. Сенсор вологості повинен мати широкий діапазон виявлення, швидкий час відгуку і бути стійким до впливу навколишнього середовища. Найбільш популярними за принципом дії є резистивні сенсори вологості, які вимірюють відносну вологість за зміною електричного опору чутливого елемента, та ємнісні сенсори вологості, які визначають вологість навколишнього середовища за зміною електростатичної ємності чутливого елемента.

Чутливими елементами гнучких сенсорів вологості можуть бути полімерні композити, що здатні до адсорбції/десорбції молекул води. Серед них композити на основі наноцелюлози розглядаються як перспективні матеріали для виготовлення біосумісних та екологічно чистих сенсорів вологості. На рис. 2.84 наведено гнучкий *сенсор вологості ємнісного типу* CGO на основі композитної плівки із наноцелюлози CNC як матриці та оксиду графену GO як наповнювача. На рис. 2.84 (а) показано зображення СЕМ поперечного перерізу плівки із отриманої методом сірчанокислотного гідролізу нанокристалічної целюлози. В плівці CNC нанокристали мають жорстку голкоподібну структуру із діаметром 30–40 нм і довжиною 100–300 нм. Для виготовлення чутливої до вологи композитної плівки CGO гідрогель нанокристалічної целюлози змішували із гідрогелем GO, який містив нанолусочки оксиду графену товщиною приблизно 1.5 нм. Число після аббревіатури CGO означає ваговий відсоток GO, тобто 5 ваг.% GO в CGO5 і 10 ваг. % в CGO10. Змішування гідрогелей не викликало проблем через наявність в структурах як CNC, так і GO великої кількості гідроксильних і карбоксильних груп, які утворювали численні водневі зв'язки.

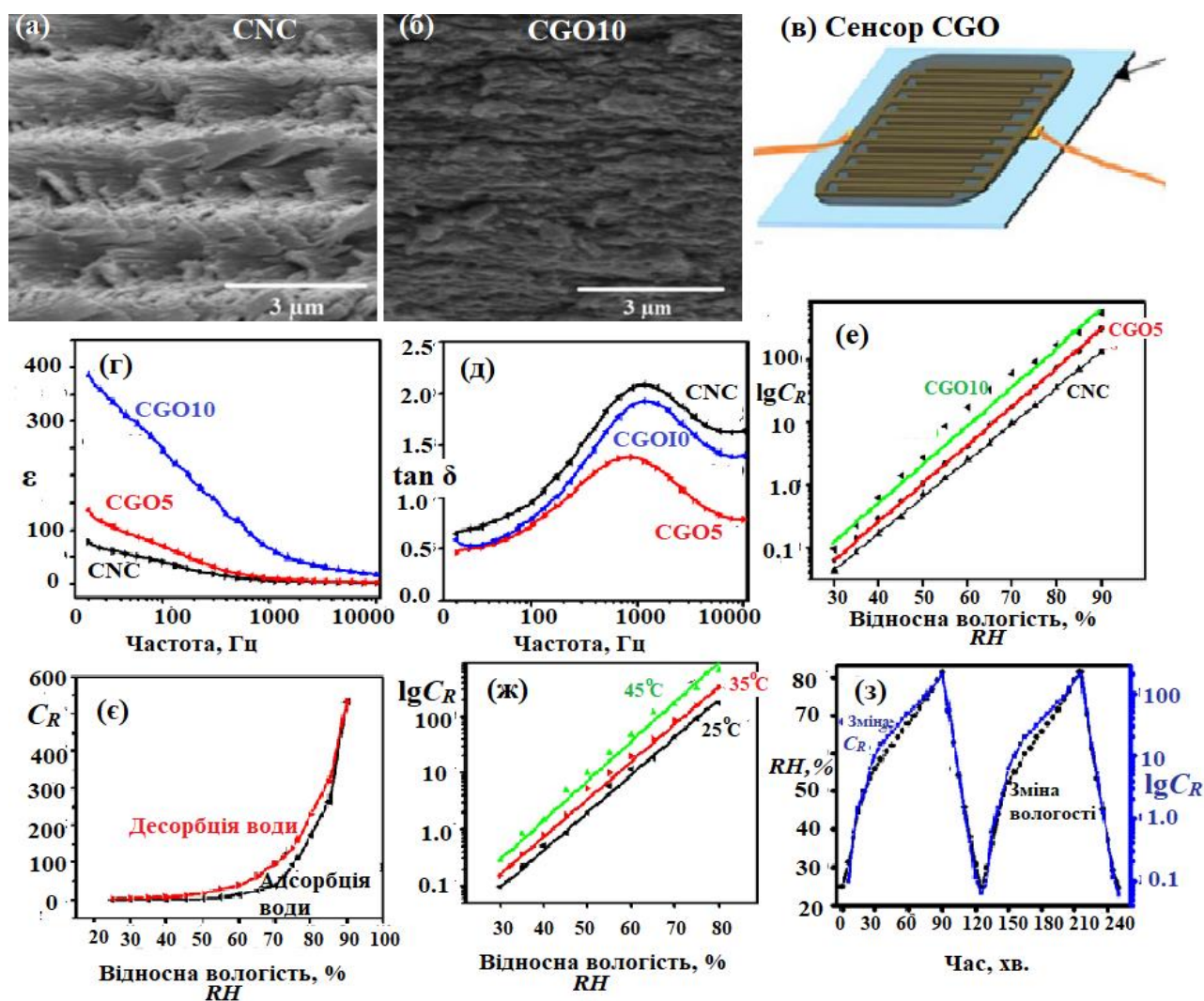


Рисунок 2.84 – Зображення СЕМ поперечного перерізу плівки CNC (а) і композитної плівки CGO10 (б); гнучкий сенсор вологості ємнісного типу CGO (в); залежності діелектричної проникності ϵ (г) та діелектричних втрат $\tan \delta$ (д) від частоти змінного електричного струму для CNC і композитів наноцелюлози і оксиду графену; зміни відносної ємності зі зміною відносної вологості для CNC і композитів CGO5 та CGO10 (е); криві гістерезису сенсора вологості на основі композиту CGO10 (є); вплив температури на зміну відносної ємності із зміною відносної вологості (ж); зміни у часі відносної вологості RH і відносної ємності $\lg C_R$ сенсора CGO10 (з)

На рис. 2.84 (б) показано зображення СЕМ поперечного перерізу плівки CGO10, порівняння якого із зображенням плівки наноцелюлози CNC на рис. 2.84 (а) виявляє морфологічні зміни, які відбулися в результаті введення GO в

матрицю CNC. Зображення CGO10 демонструє рівний і однорідний поперечний переріз композиту оксиду графену і наноцелюлози, який не містить агломератів GO, що є ознакою доброго диспергування оксиду графену в наноцелюлозній матриці. Композитна плівка CGO10 синергетично поєднує унікальні механічні і діелектричні властивості CNC і GO. Переваги композитної плівки CGO використано для розробки поновлюваного, гнучкого та дешевого сенсора вологості CGO, схему якого зображено на рис. 2.84 (в).

Для виготовлення сенсора як підкладки використовували гнучку поліетилентерефталатну плівку, на поверхню якої заздалегідь методом вакуумного напилення наносили два зчеплені гребінцеві масиви металевих електродів (рис. 2.84 в). Відстань між сусідніми смужками протилежних гребінцевих електродів дорівнювала 27 мкм. Після цього на поверхню електродів на підкладці PET по краплях виливали суміш гідрогелей CNC і GO і сушили за температури 60°C. Два протилежні гребінцеві електроди підключали до зовнішнього електричного кола. В сенсорах вологості ємнісного типу вимірювання зміни відносної вологості RH газового середовища, в тому числі повітря, викликає зміну відносної ємності C_R , яку розраховують за допомогою наступного рівняння:

$$C_R = (C - C_0)/C_0, \quad (2.23)$$

де C — ємність сенсора за наявності вологості атмосфери, а C_0 — ємність сенсора в сухій атмосфері.

Згідно рівняння (2.23), електрична ємність є прямо пропорційною діелектричній проникності матеріалу. Як показано на рис. 2.84 (г), чутливість композиту CGO значно вища, ніж у плівки CNC. Загалом здатність плівки CNC або CGO виявляти молекули води залежить від її гідрофільних функціональних груп, таких як гідроксильні і карбоксильні групи на її поверхні. Наявність гідрофільних функціональних груп притягує молекули води і збільшує електричну ємність. Оксид графену також має у своїй структурі багато гідроксильних і карбоксильних груп. Включення GO в матрицю CNC збільшує

кількість гідрофільних функціональних груп в композиті, які адсорбують більше молекул води та спричиняють вищу чутливість до вологи композиту CGO порівняно із плівкою CNC. Це підтверджено експериментально вимірами відсотків поглинання води композитом CGO10 за відносної вологості 90 %, які майже вдвічі вищі, ніж у плівки CNC.

Окрім того, згідно ефекту Максвелла–Вагнера–Сіларса, велика площа міжфазної поверхні і міжфазна взаємодія полімер–наповнювач індукує зміни в діелектричних властивостях композитів. Коли струм протікає через межу розділу двох діелектричних матеріалів, на ній накопичуються заряди з різним часом релаксації ε/σ , що сприяє збільшенню ε композита і зменшенню його діелектричних втрат ($\tan \delta$), що підтверджено результатами вимірювань для CNC, CGO5 і CGO10 (рис. 2.84).

Результати вимірювань показали, що відносна ємність C_R змінюється експоненціально зі зміною відносної вологості RH як для сенсора вологості із плівкою CNC, так і для сенсорів CGO на основі композитів CGO5 і CGO10. Таким чином, як видно на рис. 2.84 (є), залежності $\lg C_R$ від RH є лінійними, що є важливою перевагою даних сенсорів. Оскільки CGO10 показав найвищі значення C_R під час зміни вологості, саме цей композит використовувався для отримання решти характеристик сенсора вологості. На рис. 2.84 (є) показано результати дослідження відтворюваності показань сенсора вологості CGO10 шляхом збільшення RH від 25 % до 90 %, а потім зниження знову до 25 % для адсорбції та десорбції молекул води, відповідно. Згідно з результатами, показаними на рис. 2.84 (є), крива десорбції сенсора лише несуттєво відставала від кривої адсорбції, причиною цього відставання є повільність десорбції води, яка притаманна фізико-хімічним процесам за умов кімнатної температури. Загалом, сенсор вологості CGO10 продемонстрував добру відтворюваність вимірів RH . Згідно рис. 2.84 (ж), із збільшенням температури лінії нахилу залежності $\lg C_R$ від RH зміщуються вгору, але нахил залишається незмінним. Таким чином, вихідні сигнали сенсора вологості CGO можна скорегувати за даними температури середовища. На рис. 2.84 (з) продемонстровано швидкодію

і відтворюваність результатів виміру RH за допомогою сенсора вологості CGO10. Таким чином, розроблений гнучкий, дешевий та екологічний сенсор вологості на основі композитної плівки із наноцелюлози и оксиду графену може використовуватись не тільки в носимій електроніці, але і для контролю середовища проживання, інтелектуального контролю для прання і для приготування їжі в мікрохвильовій печі, в автомобільній промисловості для моніторингу запотівання вікон, в медичній сфері для респіраторного обладнання, інкубаторів, обробки ліків, в сільськогосподарській галузі для контролю тепличного повітря і моніторингу стану ґрунту.

На рис. 2.85 наведено результати дослідження гнучкого сенсора вологості резистивного типу на основі чутливої до вмісту води в атмосфері композитної полімерної плівки PVA/CNF/rGO із нанофібрильованої целюлози CNF і полівінілового спирту PVA та нанолістів відновленого оксиду графену rGO як електро-провідного елемента. Як показано на рис. 2.85 (а), на першому етапі виготовлення сенсора PVA/CNF/rGO створювали однорідну дисперсію оксиду графену GO в гідрогелі нанофібрильованої целюлози, після чого відновлювали GO до rGO шляхом введення в розчин надлишку L-аскорбінової кислоти (співвідношення 10:1) та інтенсивного перемішування розчину за температури 90 °C впродовж 15 хв. Утворена суспензія CNF/rGO/H₂O є стабільною завдяки амфіфільних гідрофобним/гідрофільним властивостям CNF, а саме через взаємодію гідрофобних нанолістів rGO із гідрофобними кристалічними площинами (200) CNF, та через електростатичне відштовхування целюлозних нанофібрил у водному середовищі і численні водневі зв'язки між великою кількістю гідроксильних груп CNF. На зображенні TEM гідрогелю CNF і rGO (рис. 2.85 в) видно добре дисперговані целюлозні нановолокна CNF і наноліст rGO між ними. Після цього суспензію CNF і rGO виливали у водний розчин полівінілового спирту PVA, який завдяки великій кількості гідроксильних груп в його молекулярних ланцюгах, що можуть утворювати з молекулами води водневі зв'язки, теж є чутливим до води матеріалом.

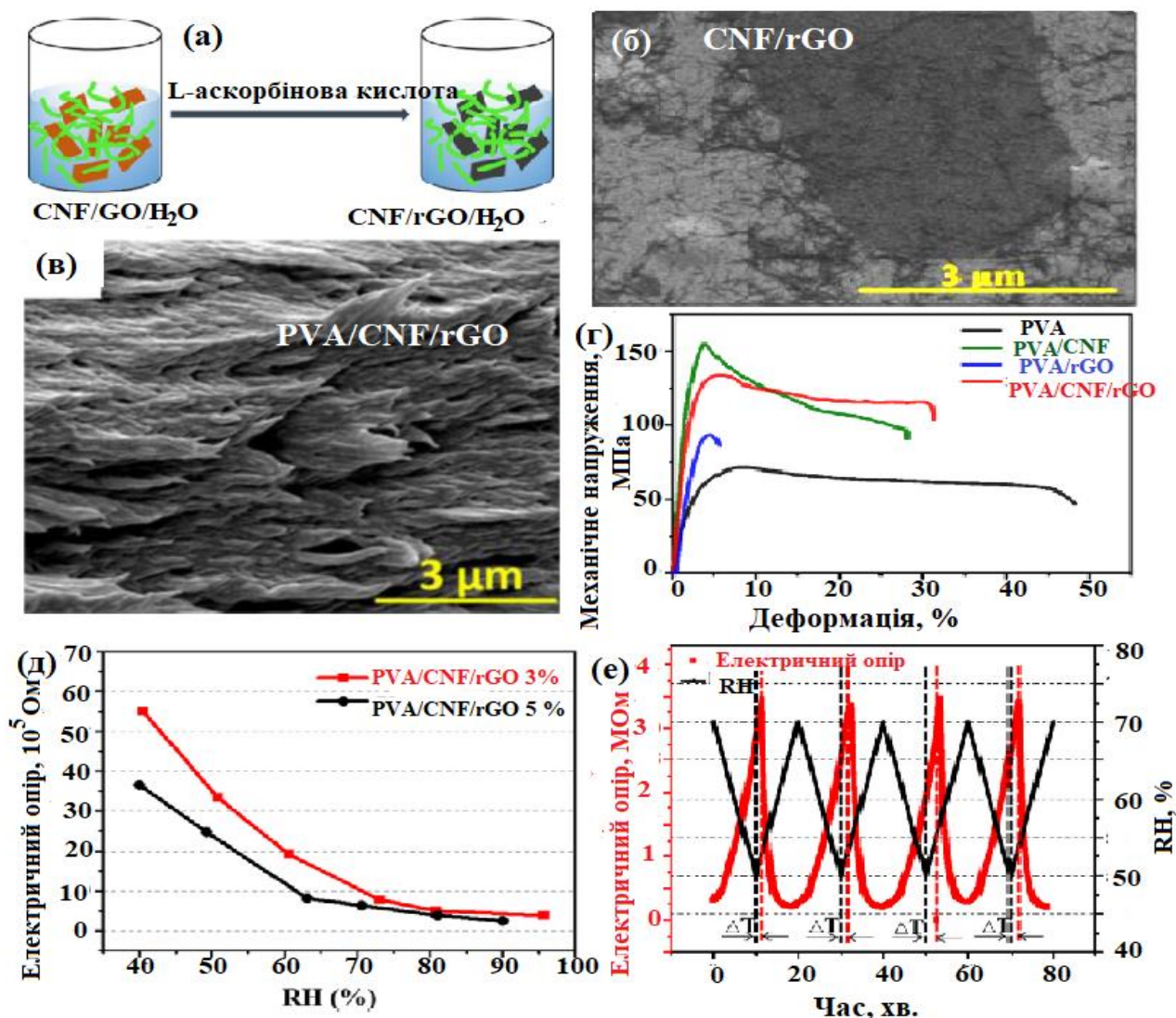


Рисунок 2.85 – Схема процесу виготовлення гідрогелю нанопібрильної целюлози і відновленого оксиду графену (а); зображення TEM гідрогелю CNF і rGO (б); зображення SEM ділянки розриву композитної плівки PVA/CNF/rGO після тесту розтягнення (в); стійкість до деформації плівки PVA і композитних плівок PVA/rGO, PVA/CNF і PVA/CNF/rGO (г); залежність електричного опору для плівок PVA/CNF/rGO із вмістом rGO 3 мас. % і 5 мас. % від відносної вологості атмосфери (д) і від тривалості (е)

Після ретельного перемішування із використанням ультразвуку отримували однорідну суспензію, яку виливали у чашку Петрі і після випаровування за 60 °C води отримували композитну полімерну плівку PVA/CNF/rGO, яка містила 3 мас.% CNF і, залежно від рецептури, містила rGO

в кількості 3 мас.% або 5 мас.%. Стабільність композиту PVA/CNF/rGO забезпечувалась тим, що нановолокна CNF не тільки взаємодіяли з нанолістами rGO через гідрофобний зв'язок з ними площин CNF (200), але також утворювали численні водневі зв'язки з молекулярними ланцюгами PVA через гідроксильні групи на поверхні NFC, що призводило до дисперсії rGO в матриці PVA. Крім того, водневий зв'язок між CNF та матрицею PVA міг діяти як канал для молекул води в процесі зволоження та осушування. На рис. 2.85 (в) наведено зображення СЕМ ділянки розриву композитної плівки PVA/CNF/rGO після тесту розтягнення. Це зображення демонструє шарувату структуру композиту PVA/CNF/rGO, що пов'язано із наявністю в ній нанолістів rGO, а також покращену адгезію між нанолістами rGO та матрицею PVA завдяки додаванню CNF через її амфіфільну властивість. Тобто, додавання CNF покращило дисперсію нанолістів rGO в матриці PVA та адгезію між rGO та PVA, що, як можна бачити на рис. 2.85 (г), позначилося на механічному зміцненні композитної плівки PVA/CNF/rGO порівняно із плівками PVA, PVA/rGO і PVA/CNF. Експерименти показали, що плівка PVA/CNF/rGO виявляє більш високу електропровідність і швидшу реакцію (менший гістерезис) у порівнянні із плівкою PVA/rGO.

Чутливість для сенсорів вологості резистивного типу визначається як відносна зміна електричного опору $\Delta R/R_0$ по відношенню до зміни відносної вологості повітря ΔRH , тобто як $(\Delta R/R_0)/\Delta RH$. Експерименти показали значення 0.198/%RH для композиту PVA/CNF/rGO, що містив 3 мас. % rGO і 0.347/%RH для композиту PVA/CNF/rGO, що містив 5 мас. % rGO в діапазоні RH від 30% до 98%. Рис. 2.85 (д) демонструє, що більш чутлива до вологи плівка PVA/CNF/rGO із більшим вмістом rGO має також менший електричний опір, який особливо різко і пропорційно зменшується під час збільшення RH в діапазоні RH від 40 % до 60%, і тому більш придатна для використання в сенсорі вологості.

Як показано на рис. 2.85 (д), обидві плівки PVA/CNF/rGO є більш чутливими до вологи за низької відносної вологості. Це пов'язане із механізмом

визначення ними вологості на основі протонної провідності. Під впливом вологої атмосфери в композитних плівках відбувається поглинання і капілярна конденсація молекул води в PVA і CNF із утворенням на поверхні нанолістів rGO протонів H^+ через дисоціацію H_2O на H^+ і OH^- . Протон є домінуючим носієм заряду, який відповідає за збільшення електропровідності композитної плівки PVA/CNF/rGO. Зі збільшенням вологості атмосфери утворюється більше протонів. Коли композитна плівка PVA/CNF/rGO використовується як функціональний матеріал сенсора вологості, під час прикладання електричної напруги між її протилежними електродами виникають два паралельні шляхи для електричного струму: тунелювання між сусідніми нанолістками rGO та електричний струм завдяки переміщенню іонів водними каналами, тобто два паралельно поєднані резистори R_{rGO} та R_{H_2O} . За низької відносної вологості вода не може утворити безперервну мережу для перенесення протонів та іонів гідроксонію H_3O^+ , але із підвищенням RH все більше молекул води збираються на поверхні rGO, утворюючи суцільну водну плівку, яка полегшує перенесення H^+ і H_3O^+ , значно зменшуючи R_{H_2O} . Отже, електричний опір нанокompозиту PVA/CNF/rGO зменшується зі збільшенням відносної вологості атмосфери. Однак за високих значеннях RH відбувається протонне насичення, тому чутливість сенсора вологості на основі PVA/CNF/rGO зменшується.

На рис. 2.85 (е) показано, що сенсор вологості на основі плівки PVA/CNF/rGO із вмістом 5 мас.% rGO дає швидкий і відтворюваний відгук із постійним гістерезисом у часі. В композитній плівці PVA/CNF/rGO нанофібрильована целюлоза відіграє декілька ролей, а саме, посилює дисперсію rGO в матриці PVA, слугує зміцненню композиту, поглинає вологу, а також завдяки утворенню водневих зв'язків із PVA є містком для утворення каналів перенесення води між матрицею PVA та нанолістами rGO, що загалом підвищує чутливість, стабільність і швидкодію сенсора вологості на основі PVA/CNF/rGO. На рис. 2.86 наведено гнучкий сенсор вологості на основі іншого матеріалу біологічного походження - *лігносульфонату натрію* (LS), структурну формулу якого наведено на рис. 2.86 (а). LS є аніонною поверхнево-активною речовиною,

яку одержують як побічний продукт процесу делігніфікації деревини у виробництві целюлози. Тому LS є дешевим і доступним біорозкладним і біосумісним матеріалом. Лігносульфонат натрію містить гідрофільні сульфонові і гідроксильні групи, а також гідрофобні групи (вуглецеві ланцюги і ароматичні кільця), тобто є амфіфільним. У водному середовищі лігносульфонат має властивості поліелектроліта, який забезпечує електростатичну стабілізацію колоїдних систем. Завдяки тривимірній молекулярній структурі LS має високу чутливість до ступеня зволоження повітря, особливо у складі тонкої плівки композиту rGO/LS із вмістом відновленого оксиду графену 3 мас. %. В композиті rGO/LS відновлений оксид графену у першу чергу виконує роль електропровідного компонента, який забезпечує зниження електричного опору сенсора вологості резистивного типу на його основі, а отже спряє інтенсивності сигналу відгуку ($\Delta R/R_0$), який розраховується відповідно до рівняння:

$$\text{Відгук сенсора} = \Delta R/R_0 = (R_{RH} - R_0) \times 100\%/R_0 \quad (2.24)$$

де R_{RH} і R_0 - електричний опір датчика при даній відносній вологості RH і в сухому повітрі, відповідно.

Разом з тим, rGO є також чутливим до вологи завдяки гідрофільним краям його нанолістів, однак максимальний відгук $\Delta R/R_0$ композитної плівки rGO/LS на рівні 298 % за відносної вологості 97% майже на чотири порядки величини більший, ніж у чистої тонкої плівки rGO. Для виготовлення сенсора вологості лігносульфонат натрію одержували з відходів качанів кукурудзи типовим методом сульфування чистого лігніну. В процесі створення тонкоплівкового сенсора вологості у формі оснащеної двома електродами композитної плівки rGO/LS товщиною 6 мкм водні колоїдні розчини GO і LS поєднували і ретельно перемішували за допомогою ультразвуку. Після цього в нагріту до 95 °C дисперсію GO і LS додавали аскорбінову кислоту для відновлення оксиду графену і знову інтенсивно перемішували протягом 2-х годин, охолоджували та обробляли ультразвуком ще одну годину. Виготовлену однорідну дисперсію

rGO/LS піддавали вакуумній фільтрації із використанням пористих полі(тетрафторетиленових) мембран із розміром пор 0.22 мкм.

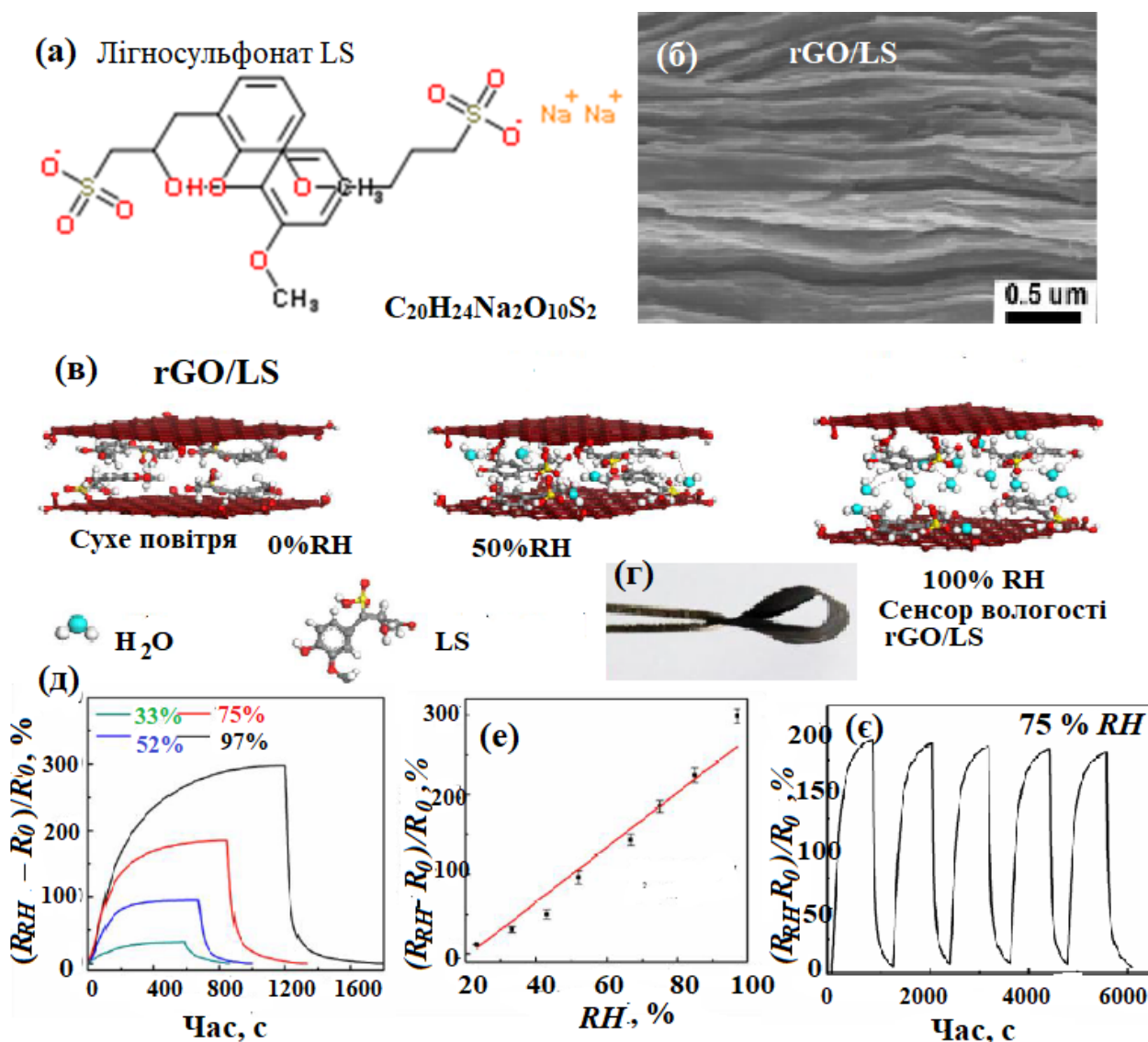


Рисунок 2.86 – Структурна хімічна формула лігносульфонату натрію (а); зображення СЕМ поперечного перерізу шаруватої тонкої плівки композиту rGO/LS із вмістом 3 мас.% нанолістів rGO (б); схематичне зображення механізму чутливості сенсора вологості на основі композиту rGO/LS (в); фотографія сенсора вологості rGO/LS у зігнутому стані (г); відгуки сенсора вологості rGO/LS від часу за відносної вологості 33%, 52%, 75 % і 97% (д) і від відносної вологості RH (е); повторювані сигнали зволоження-осушення сенсора rGO/LS за 75% RH (е)

Тонку плівку rGO/LS промивали водою і сушили 10 годин впродовж ночі у вакуумній печі за 60 °C, після чого запечатували в сушарці. На рис. 2.86 (б) показано зображення СЕМ поперечного перерізу тонкої плівки rGO/LS, яка була шаруватою через наявність в ній 3 мас. % нанолістів rGO, перед використанням в складі дешевого і придатного для великомасштабного виробництва гнучкого сенсора вологості rGO/LS. Рис. 2.86 (б) демонструє, що в папероподібному тонкоплівковому композиті rGO/LS листи rGO з'єднані разом паралельно, оскільки завдяки амфіфільним властивостям лігносульфонату гідрофобні фенілпропанові блоки LS спонтанно зшиваються із нанолістами відновленого оксиду графену в тривимірній мережі, які, забезпечують швидке набухання та усадку під час циклів зволоження-осушення як схематично показано на рис. 2.86 (в). При цьому композит rGO/LS не розкладається і не втрачає своїх властивостей, оскільки існує нековалентна взаємодія між компонентами. А саме, гідрофобний скелет LS поєднується через ароматичні домени з гідрофобними площинами нанолістів rGO шляхом π - π спряження sp^2 -гібридованих електронних орбіталей, а гідрофільні гілки лігносульфонату взаємодіють із гідрофільними краями нанолістів rGO через водневі зв'язки, а також здійснюють адсорбцію-десорбцію вологи.

Механізм резистивного типу вимірювання вологості тонкоплівковим сенсором rGO/LS пояснюється тим, що адсорбовані молекули води проникають у тривимірну мережу LS і через ефект набухання плівок rGO/LS збільшують відстані між шарами нанолістів rGO, що підвищує електричний опір тонких плівок rGO/LS від R_0 до R_{RH} . Через ефект набухання опір R_{RH} зростає зі збільшенням відносної вологості та часу перебування у вологому середовищі. На рис. 2.86 (г) подано фотографію сенсора вологості rGO/LS у зігнутому стані, а на рис. 2.86 (д) - відгуки у реальному часі цього сенсора до значень відносної вологості в діапазоні RH від 33 % до 97 %. Рис. 2.86 (е) демонструє, що залежність відгуку від відносної вологості є лінійною в широкому діапазоні значень RH від 22 % до 97 %, що є важливою характеристикою сенсора вологості

rGO/LS. Рис. 2.86 (є) підтверджує добру відтворюваність сигналів цього сенсора, похибка не перевищує 0.5 % після п'яти циклів зволоження-осушення.

Завдяки невеликому гістерезису такий сенсор вологості потенційно можна використовувати для дослідження вологості повітря в режимі реального часу. Крім того, реальним є створення безконтактного інтерфейсу для реєстрації частоти дихання людини до і після інтенсивних фізичних вправ. Експериментально доведено, що гнучкий, чутливий і недорогий портативний сенсор вологості rGO/LS може зчитувати модуляцію вологи у видиху людини, що дозволяє автентифікувати користувача.

На рис. 2.87 наведено сенсор вологості резисторного типу із модифікованими карбоксильними групами одностінними вуглецевими нанотрубками CNT, які закріплено між целюлозними волокнами CF фільтрувального паперу. Цей підхід є прикладом паперової електроніки для недорогих одноразових застосувань. *Сенсор вологості на паперовій основі CNT/CF* використовується для гнучких, складаних, біорозкладних і одноразових програм та характеризується простотою конструкції, низькою вартістю виготовлення та простою схемою зчитування сигналу. Для виготовлення сенсора вологості CNT/CF використано фільтрувальний папір із середньою пористістю, який призначено для утримання частинок розміром 5-10 мкм. Його шорсткість і пористість збільшували площу контакту з навколишнім повітрям та сприяли фіксації нанорозмірних CNT між мікророзмірними целюлозними волокнами. Додатково для підвищення адгезії вуглецевих нанотрубок до целюлозних волокон нанотрубкам надавали гідрофільності шляхом обробки карбоновою кислотою, результатом чого була модифікація CNT карбоксильними групами. Процес виготовлення сенсора вологості CNT/CF не включав термічної або вакуумної обробки. Модифіковані карбоксильними групами CNT були дисперговані у розчині диметилформаміду, отриману суспензію наносили на фільтрувальний папір за допомогою методу крапельного лиття із наступним випаровуванням розчинника. Схематичне зображення на рис. 2.87 (а) і зображення скануючої електронної мікроскопії на рис. 2.87 (б) показують

вуглецеві нанотрубки всередині мережі мікрофібрил целюлози, які використовуються в сенсорі вологості CNT/CF як функціонального вологочутливого матеріалу. Рис. 2.87 (в) показує конструкцію зразка сенсора вологості CNT/CF у вигляді паперової стрічки із розмірами 2 мм × 10 мм, яка з одного боку має чутливий шар із

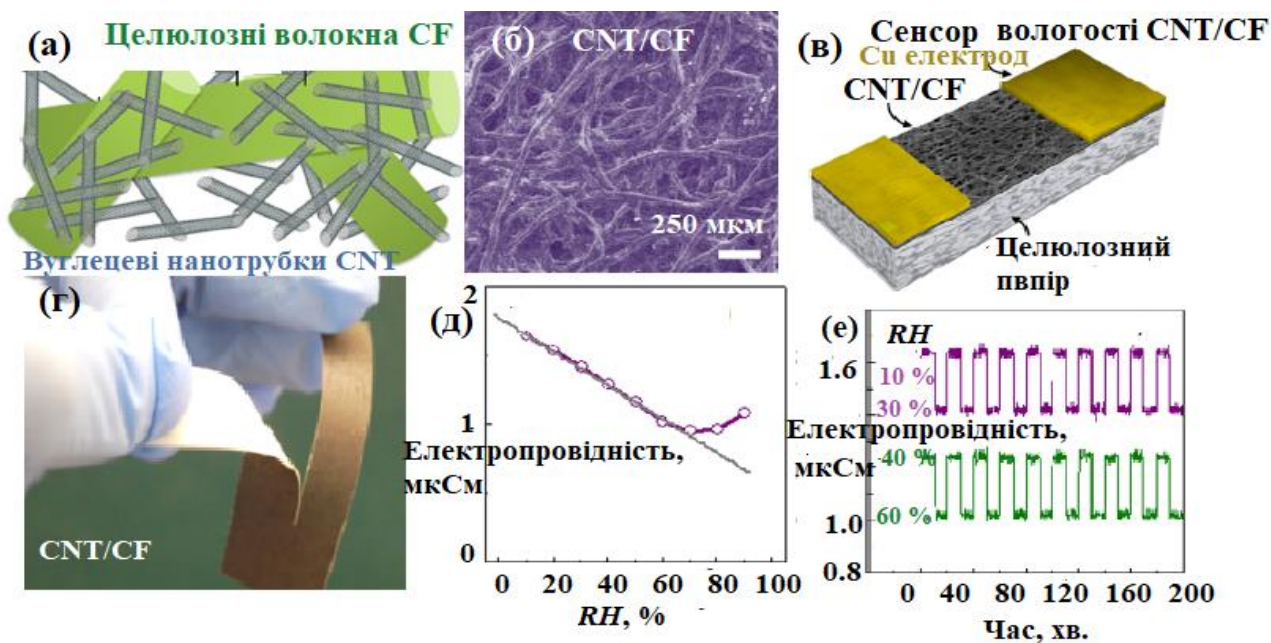


Рисунок 2.87 – Вуглецеві нанотрубки всередині мережі мікрофібрил целюлози для використання як функціонального матеріалу паперового сенсора вологості CNT/CF (а); зображення СЕМ матеріалу CNT/CF (б); конструкція сенсора вологості CNT/CF (в); фотографія гнучкого паперового вологочутливого сенсора CNT/CF (г); залежність електропровідності CNT/CF від відносної вологості повітря (д); відтворюваність сигналів сенсора CNT/CF у реальному часі за різних рівнів відносної вологості (е)

вуглецевих нанотрубок і два тонкоплівкові омічні електроди із мідної фольги на відстані 2 мм один від одного. Як показано на фотографії на рис. 2.87 (г), чутливий до вологи гнучкий папір можна розрізати на шматки потрібної форми. Визначення відносної вологості повітря здійснювали за електричним струмом, що протікав між електродами сенсора CNT/CF за напруги між електродами 1 В, тобто за змінами електропровідності функціонального шару сенсора. Відгук

сенсора вологості визначали за рівнянням (2.24), його чутливість розраховували за формулою $(\Delta R/R_0)/\Delta RH$, вона дорівнювала $6/\%RH$. Як показано на рис. 2.87 (д), електропровідність CNT/CF лінійно зменшувалася із збільшенням відносної вологості повітря в діапазоні від 15 % до 75 % через збільшення під час набухання паперу відстаней для тунелювання носіїв заряду між сусідами вуглецевими нанотрубками. Хорошу відтворюваність вимірів і низький гістерезис сенсора вологості CNT/CF підтверджують результати експериментів (рис. 2.87 е). Час відгуку сенсора становить приблизно 6 с, а час його відновлення дорівнює приблизно 120 с. На рис. 2.87 (е) показано хорошу повторюваність сигналів сенсора, коли його поперемінно піддавали впливу різних рівнів відносної вологості RH . Таким чином, створений паперовий гнучкий біорозкладний сенсор вологості CNT/CF, хоча і має низьку вартість, при цьому демонструє хороші вихідні характеристики.

На рис. 2.88 наведено гнучкий прозорий сенсор вологості резистивного типу на основі *компонитної іонно-гідрогелевої плівки СКФ із регенованої целюлози*, просоченої гідроксидом калію КОН. Технологія виготовлення сенсора є рентабельною, простою та екологічно чистою. Зразок целюлози диспергували у водному розчині гідроксиду бензилтриметиламонію ($BzMe_3NOH$), після чого заморожували на 3 години до $-24\text{ }^{\circ}C$. Тверду речовину розморозували з перемішуванням за кімнатної температури і подальшим центрифугуванням впродовж 10 хв за $5\text{ }^{\circ}C$ для видалення бульбашок повітря, щоб отримати прозорий розчин – золь 6 мас. % целюлози в $BzMe_3NOH$. Цей розчин виливали в чашку Петрі, так щоб рівень целюлозного золю дорівнював 500 мкм, і забезпечували повільне випаровування води впродовж трьох годин за $25\text{ }^{\circ}C$, що зумовлювало внаслідок трансформації золь-гель щільну упаковку целюлозних ланцюгів і дуже дрібні пори. Отриману плівку регенованої целюлози ретельно промивали трет-бутанолом і водою. Після видалення з регенованої целюлози залишків води забезпечувалося утворення зшитої целюлозної мережи з високою щільністю упаковки, однорідною структурою, зменшеним розміром пор, а також із підвищеною механічною стійкістю та високою оптичною прозорістю.

Виготовлену гідрогелеву плівку із регенованої целюлози занурювали у водний 4 мас. % розчин КОН на більш ніж 6 годин, щоб за рахунок повільного просочення регенованої целюлози лугом створити після висушування на повітрі впродовж ночі прозору і гнучку композитну іонно-гідрогелеву плівку СКФ товщиною 70 мкм.

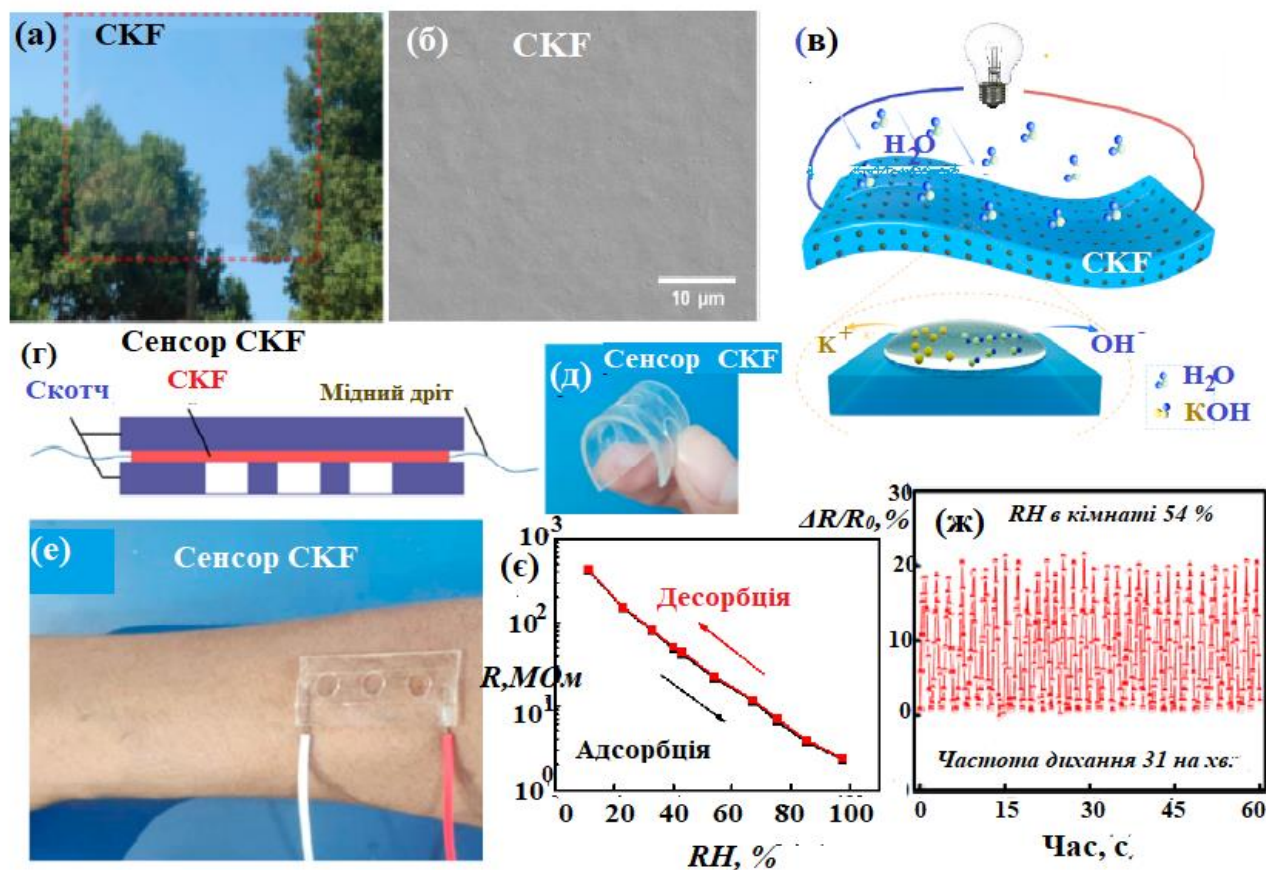


Рисунок 2.88 – Фотографія прозорої чутливої до вологості атмосфери композитної іонно-гідрогелевої плівки СКФ із просоченої КОН регенованої целюлози (а); зображення СЕМ плівки СКФ (б); схема механізму чутливості до вологи плівки СКФ (v); схема конструкції сенсора вологості шкіри на основі СКФ (г); фотографії сенсора вологості на основі СКФ у зігнутому стані (д) та на поверхні шкіри руки для дослідження інтенсивності потовиділення (е); криві адсорбції/десорбції вологи сенсора вологості СКФ після 1000 циклів його згинання (е); результат вимірювання частоти дихання людини за допомогою сенсора вологості СКФ, прикріпленого до обличчя над губою (ж)

Малий розмір пор в целюлозній матриці заважав кристалізації КОН, сприяючи високу прозорість СКФ на рівні 87 % (рис. 2.88а). Зображення СЕМ на рис. 2.88 (б) підтверджує рівність, однорідність і відсутність в цій плівці великих пор. Плівка СКФ є термічно стабільною, включно до температури 240 °С, а відсоток КОН у СКФ становив приблизно 25 мас. %. Експерименти виявили, що міцність СКФ на розтяг сягала 37.8 МПа за деформації розтягу до 43 %. Питомий електричний опір СКФ за *RH* на рівні 50% дорівнював 303 Ом м. На рис. 2.88 (в) схематично показано механізм чутливості до вологи плівки СКФ у разі прикладання до її кінців постійної електричної напруги 1-3 В. Завдяки високому вмісту гідрофільних гідроксильних груп на целюлозних ланцюгах матеріал СКФ легко адсорбує вологу з повітря, внаслідок чого відбувається поступовий процес капілярної конденсації молекул води. Оскільки КОН є добре розчинним лугом, він дисоціює у воді на іони K^+ і OH^- . Це забезпечує суттєве зниження електричного опору СКФ за підвищеної вологості та спрямовану міграцію іонів калію і гідроксилу в електричному полі в протилежних напрямках.

Враховуючи гідрофільність, щільну структуру, малий розмір пор, невелику товщину плівки СКФ, а також однорідний розподіл в целюлозній матриці аморфного КОН, процес адсорбції/десорбції молекул води може швидко досягати насичення, демонструючи швидкий час відгуку/відновлення. Наприклад, час, який був витрачений на досягнення ~90 % зміни електричного опору у випадку процесу адсорбції/десорбції вологи під час змін *RH* між 11.3 % і 97.3 % становив 6.0 с і 10.8 с, відповідно. Крім того, завдяки іонній природі електропровідності іонно-гідрогелевої плівки СКФ спостерігається відсутність впливу на електропровідність матеріалу температури навколишнього середовища в інтервалі від 10 °С до 70 °С та тиску силою до 20 Н, що сприяє точності вимірів вологості, оскільки забезпечує матеріалу СКФ селективність чутливості. На рис. 2.88 (г) схематично показано конструкцію сенсора вологості шкіри на основі СКФ, а на рис. 2.88 (д) і (е) наведено його фотографії, які демонструють відмінну гнучкість сенсора СКФ і його придатність для використання в носимих електронних приладах. Для виготовлення сенсора

плівки СКФ шириною 7 мм і довжиною 30 мм затискали між двома шарами прозорого скотчу марки VHB 4905 3M. На нижньому шарі VHB пробивали три отвори діаметром 6 мм кожний, які перешкоджали прямому контакту СКФ зі шкірою і забезпечували фіксовану відстань до поверхні шкіри, що необхідно під час дослідження потовиділення. Верхній шар VHB запобігав впливу вологості навколишнього повітря. Для дослідження потовиділення сенсор вологості шкіри на основі СКФ прикріплювали до руки людини (рис. 2.88 е). Під час тренування із інтенсивними фізичними вправами електропровідність сенсора вологості СКФ змінювалася більш ніж у 200 разів, оскільки відносна вологість повітря біля шкіри збільшувалася з 11.3 % до 97.3 %. Показані на рис. 2.88 (є) криві адсорбції/десорбції залишалися повністю стабільними після 1000 циклів згинання, що вказує на механічну міцність сенсора вологості СКФ та його відмінну стійкість до вигину завдяки міцності целюлозної матриці.

На рис. 2.88 (ж) показано результат вимірювання частоти дихання людини за допомогою сенсора вологості СКФ, який прикріплено до обличчя над губою. Після інтенсивних фізичних вправ частота дихання дорівнювала 31 на хвилину. Сенсор продемонстрував швидку реакцію, інтенсивний відгук $\Delta R/R_0$ на рівні 17 % і відмінну відтворюваність сигналів. До того ж сенсор СКФ завдяки своїй прозорості є малопомітним і тому придатним для моніторингу дихання і стану зволоження шкіри в реальному часі. Наведені результати продемонстрували значний потенціал сенсора вологості на основі композитної іонно-гідрогелевої плівки із просоченої лугом регенованої целюлози як перспективного модульного компонента носимого інтегрованого інтелектуального обладнання.

2.4 Пристрої бездротового зв'язку на основі біоматеріалів

2.4.1 Пристрої радіочастотної ідентифікації

Інтернет речей (IoT) передбачає майбутнє, в якому цифрові та фізичні особи можуть бути пов'язані за допомогою відповідних інформаційних і

комунікаційних технологій, щоб забезпечити цілий клас нових програм і сервісів. *Пристрої радіочастотної ідентифікації об'єктів* (Radio Frequency IDentification, RFID), в яких за допомогою радіосигналів зчитуються або записуються дані, що зберігаються в так званих транспондерах, або RFID-мітках, які також іноді називають RFID-тегами, відіграють важливу роль у забезпеченні технології ідентифікації IoT. Зазвичай мітки RFID складаються з трьох частин: мікрочіпа, який зберігає, модулює та обробляє інформацію; антени для прийому/передачі сигналу та опорної підкладки. Зокрема, для застосування в носимих пристроях підкладка RFID повинна бути гнучкою. Доступний, недорогий і біорозкладний *целюлозний папір* привертає великий інтерес до створення одноразових RFID-пристроїв. Целюлозний папір служить ізоляційним матеріалом підкладки, він здатен наділяти RFID-мітки такими корисними властивостями як достатня шорсткість поверхні і мале поглинання електромагнітної енергії через низьку діелектричну проникність ϵ і малі діелектричні втрати $\tan \delta$. Комерційні паперові RFID-мітки містять металеву антену, інтегральну схему, і паперову підкладку, причому вартість металевієї антени становить 80 % від усієї вартості тегу. Враховуючи широкий попит, сучасна тенденція полягає у створенні недорогих і біорозкладних RFID-міток.

На рис. 2.89 показано RFID-мітку із мідною тонкоплівковою антеною на поверхні вкритого хітозаном целюлозного паперу. Папір товщиною 50 мкм, який використовувався як підкладка RFID-мітки, попередньо модифікували, тобто обробляли водними розчинами: колоїдним розчином хлориду олова ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$) і розчином хітозану $((\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ із молекулярною масою 100 000–300 000 а.о.) в оцтовій кислоті. Як свідчить значення контактного кута на рис. 2.89 (а), модифікація надала паперу гідрофобності, зокрема здатності блокувати проникнення в папір чорнила для створення каталітичних ділянок рисунку антени на основі нітрату срібла (AgNO_3), оскільки гідроксильні групи і аміногрупи хітозанової гідрогелевої плівки мають здатність з'єднуватися з іонами срібла та целюлозою паперу шляхом координаційного зв'язку. Для виготовлення чорнил окрім AgNO_3 використовували *n*-пропанол ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), який

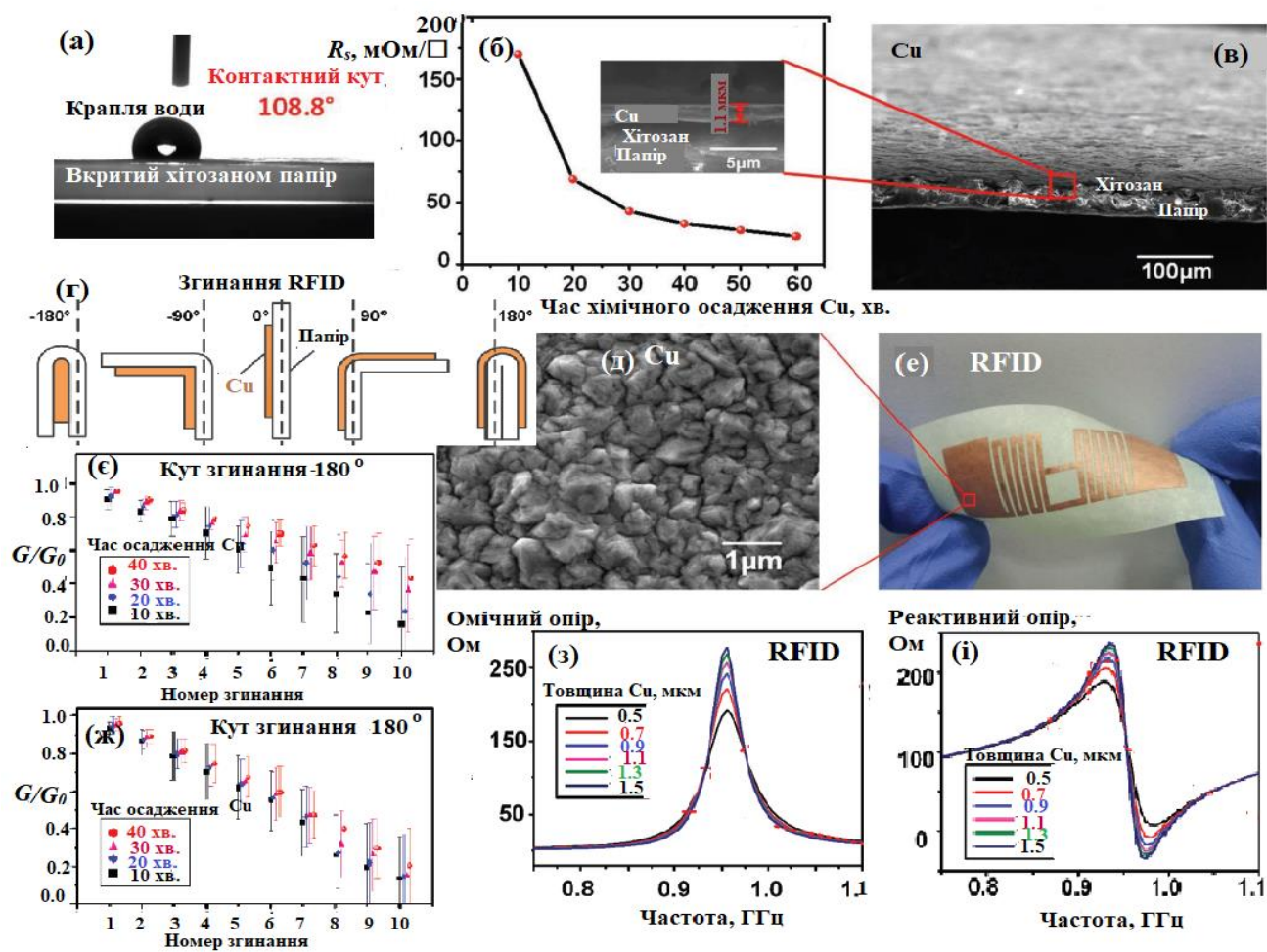


Рисунок 2.89 – Фото краплі води на гідрофобній поверхні модифікованого хітозаном і хлоридом олова целюлозного паперу (а); залежність поверхневого опору R_s мідної антени в RFID-мітці від часу хімічного осадження міді (б); зображення СЕМ поперечного перерізу RFID-мітки із плівкою Cu на паперовій підкладці (в); згинання RFID-мітки під різними кутами (г); SEM зображення плівки міді в складі RFID-мітки (д); фотографія RFID-мітки (е); залежності відносної електропровідності G/G_0 RFID-міток, одержаних за різною тривалістю осадження, від кількості згинань (є, ж); характеристики омічного опору (з) і реактивного опору (и) антен RFID різної товщини в діапазоні ультрависоких частот

забезпечував відновлення іонів срібла із створенням срібних наночастинок із каталітичними властивостями. За допомогою срібних чорнил і наявного у продажу кольорового планшетного принтера (Canon, ip2780) чорнило каталізатора було надруковано на модифікований папір для створення малюнка із каталітичних наночастинок срібла, який відповідав малюнку мітки RFID, після чого зразок сушили на повітрі протягом 5 хв. Нанесення електропровідної мідної

антени мітки RFID здійснювали дешевим і придатним для масового виробництва методом хімічної металізації із розчину. Для цього модифікований папір із надрукованим каталітичним срібним малюнком занурювали у ванну із водним електролітом, який містив сульфат міді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), тартрат калію і натрію ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$), гідроксид натрію (NaOH) і формальдегід (HCHO) як відновник. В цьому електроліті за температури 42°C впродовж 10-60 хв. по каталітичному малюнку на модифікованому папері відбувалося хімічне осадження плівкової мідної антени, товщина якої збільшувалася із часом осадження від 0.5 мкм до 1.5 мкм. По закінченню процесу мідні рисунки обробляли розчином пасиватора для запобігання окислення міді і сушили в потоці повітря за кімнатної температури впродовж 5 хв.

Як показано на рис. 2.89 (б), зі збільшенням часу осадження зменшувався поверхневий опір R_s мідної антени в мітці RFID. Після хімічного осадження впродовж 40 хв. товщина плівки міді t дорівнювала 1.1 мкм, а поверхневий опір RFID-мітки ставав низьким (приблизно $0.0235 \text{ Ом}/\square$) і майже не зменшується під час подальшого нарощування Cu . Згідно зображення СЕМ поперечного перерізу мітки RFID (рис. 2.89 б, в), спостерігається хороша адгезія між плівкою міді та модифікованим целюлозним папером. Відповідний питомий опір міді ρ , який розраховано згідно рівняння ($\rho = R_s \times t$), становить $2.58 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, тобто за допомогою технології хімічного осадження із розчину вдалося отримати матеріал антени RFID-мітки, електропровідність якого дорівнювала 70 % від електропровідності масивної міді, що є дуже високим показником якості. Механічну гнучкість RFID-мітки досліджено вивченням впливу згинань на електропровідність $G = 1/R_s$ мідних антен. На рис. 2.89 (г) схематично зображено складання RFID-мітки під кутами від -180° (повне складання з мідним шаром на внутрішній поверхні) до 180° (повне складання з мідним шаром на зовнішній поверхні). Електропровідність рівної RFID-мітки дорівнювала G_0 . Експерименти виявили, що за зовнішнім виглядом найкращою є плівка міді товщиною 1.1 мкм, яку осаджували впродовж 40 хв. На рис. 2.89 (д) показано СЕМ зображення виду

зверху цієї плівки на модифікованій паперовій підкладці, а на рис. 2.89 (е) наведено фотографію відповідної RFID-мітки. Згідно результатам, дослідження зменшення відносної електропровідності G/G_0 внаслідок згинань RFID-міток із різними товщинами мідних плівок на рис. 2.89 (є) і (ж), нанесена протягом 40 хв. мідна антена із $t = 1.1$ мкм демонструє відмінну гнучкість і найбільшу довговічність. Це є перевагою, оскільки зниження електропровідності антени призводить до збільшення потужності розсіювання і зменшення діапазону зчитування RFID-міток. Характеристики омичного і реактивного опорів цієї антени RFID в діапазоні ультрависоких частот на рис. 2.89 (з) і (і), відповідно, демонструють можливість отримання надійного діапазону зчитування. Враховуючи, що даний спосіб створення RFID-міток із використанням біорозкладних матеріалів біологічного походження целюлози і хітозану є недорогим і доступним, він має великий потенціал широкомасштабного виробництва пристроїв радіочастотної ідентифікації для забезпечення Інтернету речей.

Поряд із целюлозним папером для виготовлення гнучких підкладок RFID і подібних до них бездротових пасивних антен, таких як метаматеріальні резонатори, широко використовуються *плівки шовкового фіброїну* завдяки їх механічній міцності, гнучкості, оптичній прозорості, а також біосумісності, здатності до біорозсмоктування і ферментативного перетравлення в організмі людини або в навколишньому середовищі. Ці пасивні антени можна загалом моделювати як LC -резонатори, в яких індуктивність (L) в основному визначається геометрією антени; а ємність (C) значною мірою залежить від діелектричних властивостей опорної підкладки та предмета, на який наносено мітку. Будь-яка зміна електромагнітних властивостей (тобто питомого опору, ємності, індуктивності) мітки і предмета, на який її наносено, викликає зміни резонансної частоти антени (f_0), яка визначається виразом:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.25)$$

На рис. 2.90 показано застосування бездротових пасивних антен на шовковій підкладці для аналізу безпечності харчових продуктів, яка є проблемою як для охорони здоров'я споживачів, так і для харчової промисловості. Оскільки деградація, тобто псування їжі зазвичай пов'язане зі зміною фізичної форми і хімічного складу продукту, вмісту в ньому води, наявністю токсинів бактеріальної і грибової природи, воно може бути виявленим за допомогою вимірювання антеною діелектричних властивостей, насамперед зміни імпедансу і резонансної частоти. Створення недорогих датчиків (або матриць датчиків), які можна неінвазивно і конформно прикріпити до вигнутої поверхні продукту, наприклад, яблука, сиру, яйця або м'яса, є привабливою концепцією бездротових пасивних антен, які можна налаштувати для роботи із електромагнітним радіочастотним і мікрохвильовим випромінюванням шляхом оптимізації розміру і конструкції антени. Враховується, що глибина взаємодії між датчиком та харчовим продуктом d_n залежить від частоти електромагнітної хвилі f , магнітної проникності μ та електричної провідності σ згідно наступного рівняння:

$$d_n \approx \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (2.26)$$

Тому проникність електромагнітних хвиль може змінюватися на кілька порядків від кількох міліметрів в режимах надвисоких частот (НВЧ 30-300 ГГц) до кількох метрів в режимах ультрависоких частот (УВЧ 3-300 МГц). При цьому досліджуваний харчовий продукт може залишатися в упаковці.

Показані на рис. 2.90 пасивні пристрої радіочастотної ідентифікації складаються з антени або масиву антен/резонаторів на плівковій шовковій підкладці, яку було виготовлено за допомогою технології золь-гель шляхом виливання розчину фіброїну шовку на кремнієву підкладку і подальшого центрифугування. На рис 2.90 (а) зображено процес напилення на поверхню шовкової плівки крізь тіньову маску-трафарет малюнку антени із золотої плівки

субмікронної товщини. Антена, фотографію якої наведено на рис. 2.90 (б), за вмістом золота є еквівалентною звичайним їстівним золотим пластивкам, які

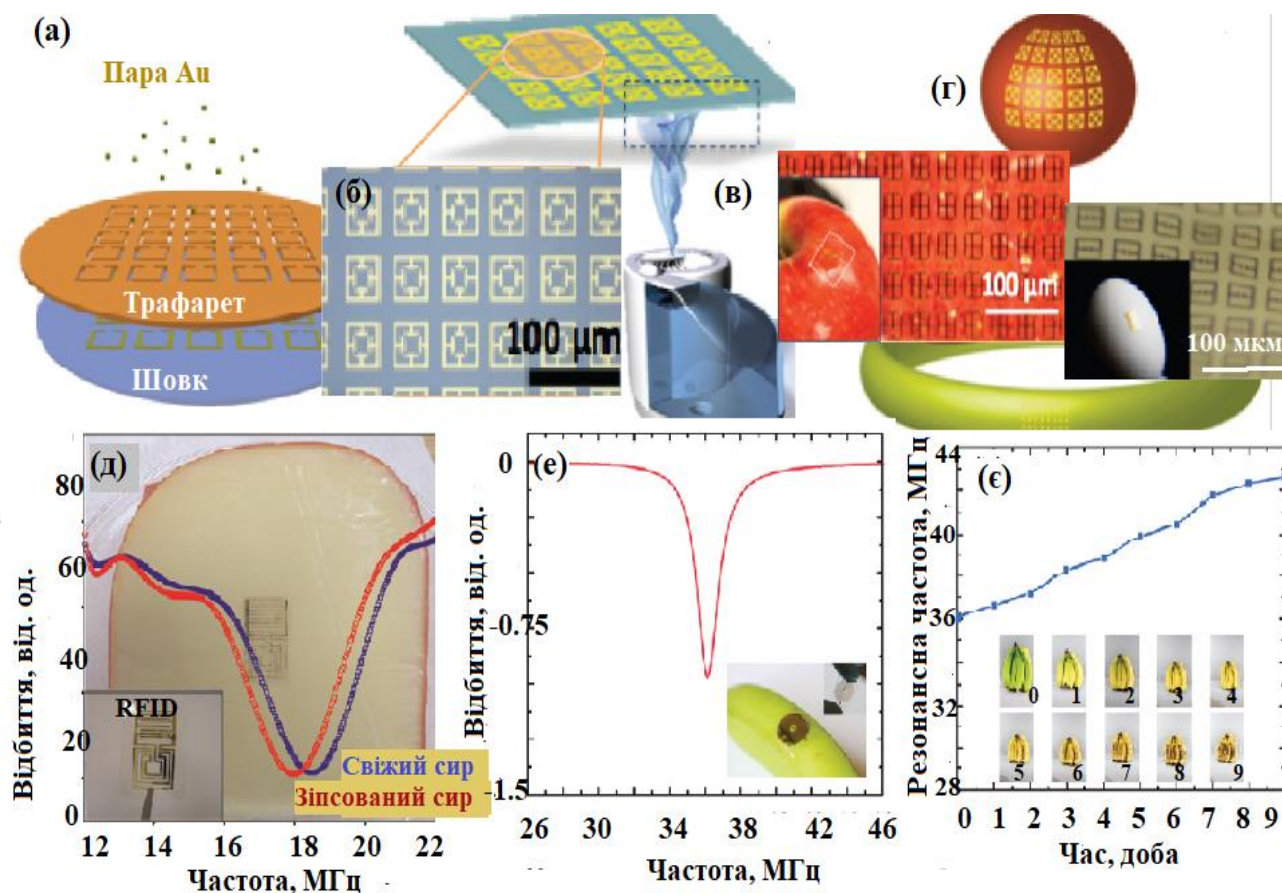


Рисунок 2.90 – Схема процесу наплення на поверхню шовкової плівки антени із золотої плівки субмікронної товщини крізь тіньову маску-трафарет (а); фотографія антени із золотої плівки на поверхні шовкової плівки (б); схематичне зображення розм'якшування шовкової підкладки антени під впливом водяної пари (в); приклади нанесення пасивних шовкових датчиків з масивами антен/резонаторів на шовкових підкладках на їстівні продукти з поверхнями довільної форми (г); експериментально виміряний частотно-залежний фазовий кут імпедансу RFID-мітки, нанесеної на скибочку сиру для виявлення його бактеріального зараження (д); застосування RFID-мітки з резонансною частотою ~36 МГц для дослідження дозрівання і псування банана (е); резонансний зсув до вищих частот через геометричну деформацію RFID-мітки, що відповідає деформації форми банана, та завдяки зміні діелектричних властивостей шкірки банана під час її дозрівання і псування протягом 9 діб (є)

використовуються на тортах і в шоколаді. Подібні резонатори на підкладках із шовкової плівки безпечно взаємодіють із споживчими товарами, можуть безпосередньо контактувати з їжею (і потенційно можуть бути спожитими).

Механічні властивості шовку дозволяють вигинати тонкі мітки відповідно до форми продукту і підтримувати функціональність бездротових пасивних антен в умовах зберігання та транспортування харчових продуктів (таких як зміна температури, удари та вібрація під час транспортування). На рис. 2.90 (в) показано, що завдяки впливу водяної пари від випарника шовкова плівка розм'якшується, але зберігає свою структурну цілісність. На тильній стороні шовкової підкладки утворюється тонкий адгезивний шар шовку, який під впливом водяної пари діє як «клей» для приклеювання антени до поверхні продукту шляхом легкого натискання. Процедура наклеювання пасивних шовкових датчиків з масивами антен/резонаторів із метаматеріалів мікронного масштабу успішно випробувана на кількох вигнутих поверхнях, включно на таких різних харчових продуктах, як: яйця, помідори, м'ясо, сир та яблука (рис. 2.90 г). Хороша конформність шовку до вигнутих поверхонь продуктів має покращувати чутливість антен, а його сильна адгезія є важливою для відносно тривалого моніторингу якості їжі (до кількох місяців).

Пристрої радіочастотної ідентифікації перевіряли на працездатність шляхом постійного моніторингу їх резонансних реакцій під час процесу псування їжі, щоб оцінити потенціал моніторингу змін якості харчових продуктів. Наприклад, золота антена RFID на шовковій підкладці застосована до скибочки сиру для виявлення його бактеріального зараження (рис. 2.90 д). Зразок сиру піддавали впливу патогенних бактеріальних клітин за кімнатної температури, а фазовий кут імпедансу контролювали як функцію частоти. Контрольовані реакції поверхні зразка виявили пов'язану з бактеріальним зараженням зміну резонансної частоти. На рис. 2.90 (е) і (є) показано застосування такої антени (з резонансною частотою ~ 36 МГц) до банана та моніторинг резонансної реакції антени під час процесу дозрівання плоду впродовж дев'яти діб. Експеримент проводився за кімнатної температури (~ 20 °C) за відносної вологості ~ 30 %. Початковий резонанс 36.1 МГц спостерігався на початку дослідження (день 0). Резонанс постійно зміщувався до вищої частоти (до 42.6 МГц в день 9) під час дозрівання і подальшого псування (рис. 2.90 є).

Виявлений резонансний зсув до вищих частот на рис. 2.90 (є) походить від комбінації як геометричної деформації антени, що відповідає деформації форми банана через втрату вологи, так і зміни діелектричних властивостей шкірки банана під час її дозрівання, а потім псування. Ці два корельовані фактори зазвичай виявляються як зменшення ефективної діелектричної проникності банана під час дозрівання і подальшого псування.

Загалом, результати демонструють, що використання пристроїв радіочастотної ідентифікації на основі матеріалів природного біологічного походження є перспективним неруйнівним підходом для практичного застосування. Слід зазначити, що цей тип зелених міток складається з їстівних і біологічно розкладних компонентів, хоча він також може функціонувати за потреби перед споживанням для моніторингу якості їжі, а потім, коли їжа готова до споживання, частину їжі з антеною на ній можна легко відрізати та утилізувати – це зберігає корисність і потенційну значущість розробки для охорони здоров'я та харчових/споживчих товарів і ринків. Крім того, шовкові датчики можуть інтегруватися з іншими органічними електронними та оптоелектронними компонентами та конформно кріпитися до різних природних або штучних поверхонь, що є перспективним підходом для створення нових біосумісних, конформних та екологічно чистих багатофункціональних пристроїв.

Пряме неінвазійне підключення пристроїв радіочастотної ідентифікації до організму може бути використаним для моніторингу здоров'я та виявлення бактеріальних заражень. Наразі патогенні зараження, в тому числі стійкі до антибіотиків інфекції залишаються серйозними проблемами як у розвинених країнах, так і в країнах, що розвиваються. Певні штами спричиняють понад півмільйона післяопераційних ранових інфекцій у Сполучених Штатах щороку через надзвичайно низькі мінімальні інфекційні дози для багатьох бактерій та відсутність недорогих і портативних методів виявлення невеликої кількості мікробних клітин та ендотоксинів.

Для вирішення цієї проблеми розроблено тонкоплівковий пристрій радіочастотної ідентифікації, в якому чутливий елемент із шару графену (G) модифіковано самозібраними біфункціональними пептидами, що дозволило ефективно розпізнавати одиничні патогенні бактерії, а паралельно резистивному моношару графену включено тонкоплівковий золотий індуктивно-конденсаторний резонансний контур для радіочастотного зв'язку (рис. 2.91). Технологія нанесення пристрою із використанням плівки із фіброїну шовку забезпечила йому точне і надійне прилягання безпосередньо до біологічних тканин або зубів. Резонансний *LRC*-контур здійснює бездротове зчитування та роботу без батареї. Зміна провідності графенового моношару в процесі зв'язування пептидом патогенних бактерій позначається на змінах характерних частот і смуги резонансу пристрою радіочастотної ідентифікації.

Для створення приладу шовкову плівку товщиною 50 мкм виготовляли шляхом наливання водного розчину SF на пластину із полідиметилсилоксану PDMS і сушіння на повітрі впродовж 24 год. Моношари графену вирощувалися методом хімічного осадження з парової фази на тонкі нікелеві плівки та перенеслися на штамп PDMS із наступним травленням шару Ni у розчині хлориду заліза FeCl_3 . Потім за допомогою штамп PDMS графен надрукували на шовковій плівці, поверхню якої попередньо зволожили для забезпечення (є); зміна відносного опору графену залежно від концентрації в слині бактерій *H. Pylori* через 10 хвилин після початку дослідження (є) адгезії. Так із використанням вищеописаного процесу трансферного друку отримано тонкоплівкову гетероструктуру G/SF. Після цього за допомогою випаровування золота електронним променем на графеновий моношар із застосуванням тіньової маски нанесено планарні індуктивні та ємнісні елементи пристрою радіочастотної ідентифікації із товщиною золотого шару 150–200 нм. Таким чином виготовлено схематично показану на рис. 2.91 (а) тонкоплівкову гібридну структуру Au/G/SF, фотографію якої наведено на рис. 2.91 (б). На рис. 2.91 (а) також показано заснований на розчинності у воді плівки із фіброїну шовку процес перенесення пристрою радіочастотної ідентифікації на поверхню зуба.

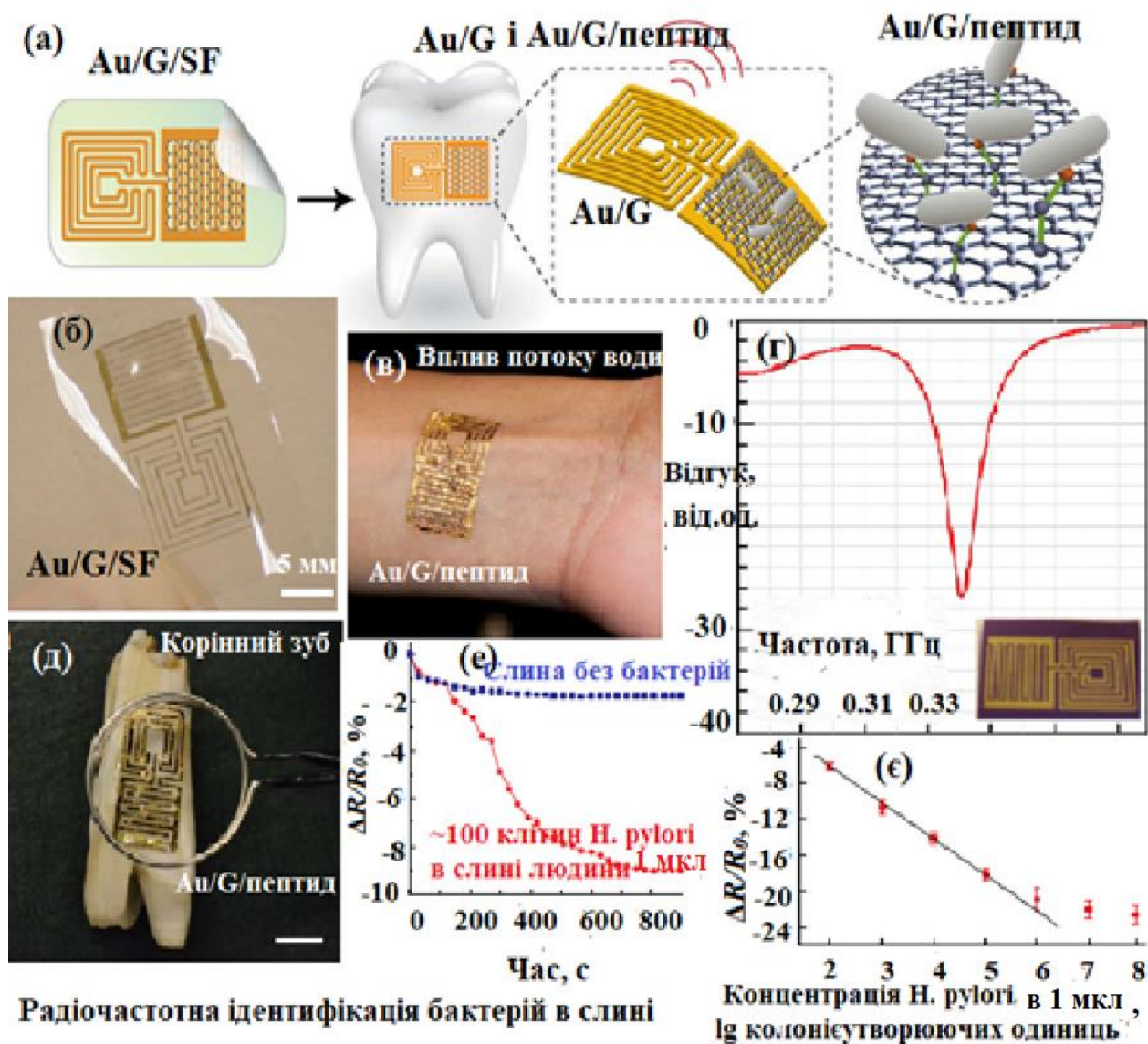


Рисунок 2.91 – Використання водорозчинної плівки шовкового фіброїну в технології виготовлення і конформного встановлення на біоматеріал (корінний зуб людини) тонкоплівкового пристрою із гібридною структурою Au/G/пептид для радіочастотної ідентифікації патогенних бактерій (а); фотографії тонкоплівкової гібридної структури Au/G/SF (б) і Au/G/пептид на шкірі руки людини (в); відгук пристрою радіочастотної ідентифікації Au/G/пептид за резонансної частоти ~0.34 ГГц (г); фотографія пристрою радіочастотної ідентифікації Au/G/пептид, конформно встановленого на корінному зубі для дистанційного виявлення у слині бактерій *H. pylori* (д); зміна у часі відносного опору $\Delta R/R_0$ графену в складі гетероструктури Au/G/пептид за наявності в 1 мкл слини ~100 клітин *H. pylori* (червона лінія) і для слини без *H. pylori* (синя лінія)

В цьому процесі для встановлення структури Au/G/SF на біоматеріалі (зубі або шкірі людини) її було розміщено стороною пристрою вниз і ретельно вирівняно по поверхні. Шовкова плівка поступово розчинялася в проточній воді, залишаючи надтонкі структури Au/G тісно прикріпленими до поверхні біоматеріалу силами Ван-дер-Ваальса. Для надання пристрою радіочастотної ідентифікації чутливості до бактерій, водний розчин спеціально синтезованого біфункціонального пептиду наносили на поверхню графену та інкубували пептид впродовж 15 хвилин, після чого зразок промивали водою та висушували. Відбувався процес самозбирання молекул пептиду шляхом біорозпізнавання і утворення нековалентного π -зв'язку між пептидом і графеном із формуванням на поверхні біоматеріалу чутливої до певних патогенних мікроорганізмів тонкоплівкової гібридної структури Au/G/пептид (рис. 2.91 а). Фотографію цієї структури, яку прикріплено до шкіри руки людини, показано на рис. 2.91 (в).

Електронна частина приладу радіочастотної ідентифікації Au/G/пептид складалася з паралельного резонансного контуру LRC із золотою індуктивною котушкою для бездротової передачі та міжпальцевих ємнісних електродів, що контактують із графеновими резистивними шарами. Окремо розташований зчитувач через індуктивний зв'язок здійснював бездротову передачу живлення віддаленому пасивному датчику Au/G/пептид та отримання від нього даних. Пропускання змінного електричного сигналу від зчитувача через антену пристрою радіочастотної ідентифікації Au/G/пептид створювало магнітне поле, індукуючи струм через взаємну індуктивність у котушці золотого чутливого елемента. Це зумовлювало падіння потенціалу, яке залежало від електричного опору графенового шару R в гетероструктурі Au/G/пептид. Таким чином, будь-яке змінення R в результаті біологічних або хімічних змін на поверхні прив'язаного до графену пептиду відображалось на частотних характеристиках навколо точки резонансу як зсув резонансної частоти f і модифікація ширини смуги пропускання B . На рис. 2.91 (г) наведено приклад відгуку пристрою радіочастотної ідентифікації при резонансній частоті ~ 0.34 ГГц. Це дозволяло зчитувальному пристрою бездротовим способом опитувати чутливий елемент

Au/G/пептид шляхом вимірювання комплексного опору (імпедансу). Ширину резонансної смуги пропускання B вимірювали за величиною імпедансу і використовували для розрахунку зміни опору R функціоналізованого пептидом графенового моношару під час зв'язування пептидом клітин бактерій згідно наступного виразу:

$$R = \frac{1}{2\pi CB} \quad (2.27)$$

На фотографіях на рис. 2.91 (в) і (г) показано, що завдяки значним механічним властивостям шовкового фіброїну, включаючи високий модуль пружності, міцність на розрив, пластичність, а також водорозчинність, використання плівки SF як «посередника» для перенесення матеріалів, мінімізує механічну невідповідність між абіотичними і біотичними поверхнями, що є важливим для конформної біоінтегрованої електроніки та неінвазійних датчиків. Зокрема, на рис. 2.91 (г) продемонстровано конформне встановлення пристрою радіочастотної ідентифікації Au/G/пептид на зубі для дистанційного селективного виявлення у слині бактерій *H. pylori*. Спеціальний хімічно синтезований біфункціональний пептид складався із зв'язуючої графен ділянки, лінкера і ділянки чутливої до *H. pylori*. Концентрації бактеріальних клітин, які використовувалися для аналізів, становили від 10^2 до 10^6 колонієутворюючих одиниць в 1 мкл слини. Бактерія *H. pylori* є грамнегативним патогеном, який виявляють у шлунку та слині, оскільки, за оцінками, він відповідає за розвиток понад 90 % виразок дванадцятипалої кишки та раку шлунку.

Результати виявлення в 1 мкл слини ~ 100 клітин *H. pylori* у вигляді зміни в залежності від часу відносного опору графену $\Delta R/R_0$ показано на рис. 2.91 (е) червоною лінією. Реакцію графену в складі гетероструктури Au/G/пептид на слину без *H. pylori* показано синьою лінією. На рис. 2.91 (е) продемонстрована зміна опору графену залежно від концентрації в слині клітин *H. Pylori* через 10 хвилин після початку дослідження. Важливо, що в діапазоні концентрацій *H. Pylori* 10^2 - 10^6 одиниць в 1 мкл слини ця залежність в напівлогарифмічних координатах є лінійною. Після розпізнавання та зв'язування специфічних

бактеріальних мішеней *H. Pylori* іммобілізованими пептидами опір графенового шару було модульовано та контрольовано бездротовим способом за допомогою радіочастотного зчитувального пристрою з індуктивним зв'язком. За подібною технологією із використанням шовкового фіброїну для перенесення пристрою радіочастотної ідентифікації на поверхню біоматеріалу планується створення нового покоління неінвазійних біосенсорів, в яких поєднуюватиметься висока чутливість та селективність, що зможе забезпечити першу лінію захисту від патогенних загроз у місці зараження.

2.4.2 Прилади зв'язку ближнього поля

Комунікація ближнього поля (*Near-Field Communication, NFC*) – це бездротова технологія зв'язку, яка дозволяє спілкуватися двом пристроям в межах кількох сантиметрів. Технологія NFC розроблена на основі RFID, вона дозволяє пасивній електронній мітці взаємодіяти з сумісним обладнанням за рахунок індуктивного зв'язку між пристроями передачі/прийому. Дві діючі частини NFC розділяють на ініціатори та цільові пристрої. Ініціатор призначений для ініціювання та керівництва процесом обміну даними між сторонами, а цільовий пристрій – це пристрій, що відповідає ініціатору. Як правило, існує два режими зв'язку NFC: 1) активний режим, в якому пристрої можуть генерувати електроживлення та 2) пасивний режим, в якому ініціатор генерує несуче поле і отримує від одержувачів відгук шляхом модуляції існуючого поля. NFC широко використовується в різних сферах, популярними додатками є сенсорні мітки або теги NFC, які можна роздруковувати безпосередньо на гнучких підкладках для вимірювання безлічі різних параметрів. Популярність комунікації ближнього поля останнім часом зросла через те, що переважна більшість смартфонів тепер мають вбудовані зчитувачі NFC. Однією з цікавих новинок є друк тегів NFC із підтримкою сенсора безпосередньо на упаковках або на етикетках для вимірювання вологості, температури або хімічних забруднень у повітрі, залежно від конкретного датчика, який використовується. Гнучкі підкладки з

натуральних матеріалів біологічного походження мають великі перспективи створення екологічно чистих пристроїв NFC наступного покоління.

На рис. 2.92 показано повністю функціональний тег зв'язку ближнього поля, який виготовлено із використанням лазерного спікання чорнил із наночастинками срібла, які надруковано за допомогою струменевого принтера на фотопапері зі створенням електропровідних візерунків без руйнуючого впливу на паперову основу. На рис. 2.92 (а) наведено зображення СЕМ відокремлених плівками розчинника моноетилового ефіру триетиленгліколю (TGEE), надрукованих на поверхні паперу наночастинок срібного чорнила. Лазерному спіканню надрукованих наночастинок Ag на паперових підкладках передувало сушіння за температури 110 °C впродовж 20 хв. з метою уникнення пошкодження малюнку NFC через швидке випаровування лазерним променем розчинника TGEE, який має температуру кипіння 256 °C і тому дуже повільно випаровується за кімнатної температури. Особливу увагу в процесі спікання приділено запобіганню пошкодження лазером паперової підкладки.

На рис. 2.92 (б) показано результати оптимізації потужності лазерного випромінювання і відстані між надрукованими срібними доріжками NFC, які дозволили отримати питому електропровідність 16.3 МСм/м, що відповідає майже 26% від питомої електропровідності масивного матеріалу Ag.

Як показали зображення СЕМ (рис. 2.92 в), лазерне спікання забезпечило видалення розчинника та полімерних захисних оболонок, після чого наночастинки Ag поєдналися. На рис. 2.92 (г) наведено фотографію, яка підтверджує відсутність дефектів у виготовленій на поверхні паперу тестовій структурі, яка складається із смужок срібної металізації товщиною 50 мкм, шириною 500 мкм і довжиною 8 мм між контактними майданчиками (на вставці показано збільшене зображення). На рис. 2.92 (д) наведено фотографію виготовленого функціонуючого гібридного тега NFC на паперовій підкладці. Котушка антени довжиною 961 мм із шириною лінії 0.6 мм, доріжки і контактні майданчики надруковано струменевим способом і спечені лазером, а мікропроцесор і чіп NFC припаяні на надруковані контактні майданчики.

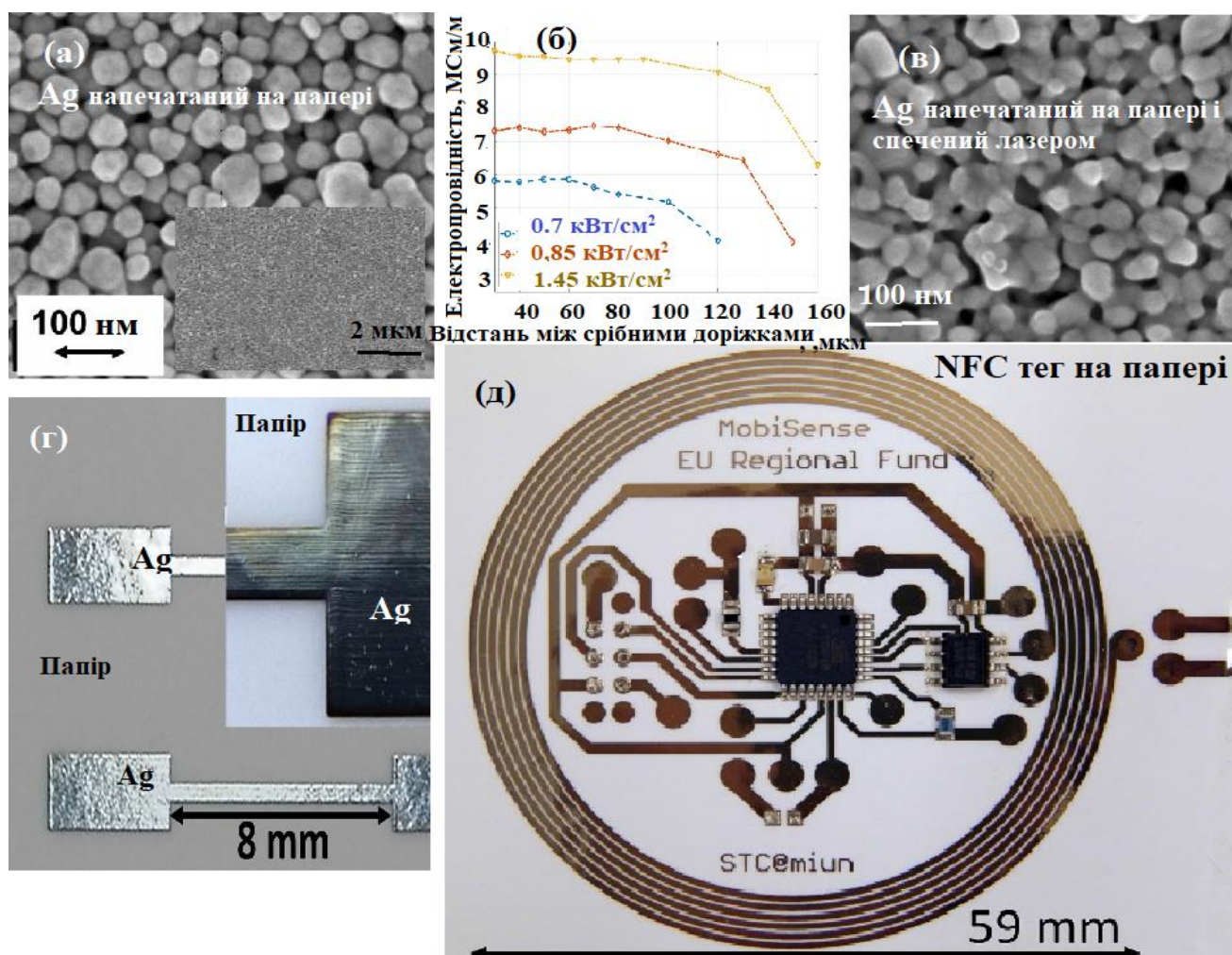


Рисунок 2.92 – Зображення СЕМ надрукованих на поверхні фотопаперу наночастинок срібного чорнила (а); залежність електропровідності надрукованих на фотопапері срібних доріжок NFC від відстані між доріжками і від потужності лазерного випромінювання під час спікання наночастинок Ag (б); зображення СЕМ коалесценції надрукованих на фотопапері наночастинок Ag внаслідок лазерного спікання (в); фотографії виготовленої на поверхні фотопаперу тестової структури, яка складається із смужок срібної металізації товщиною 50 мкм, шириною 500 мкм і довжиною 8 мм між контактними майданчиками (на вставці показано збільшене зображення) (г); фотографія виготовленого функціонуючого гібридного тега NFC на паперовій підкладці, в якому котушка антени довжиною 961 мм із шириною лінії 0.6 мм, доріжки і контактні майданчики надруковано струменевим способом і спечені лазером, а мікропроцесор і чіп припаяні на надруковані контактні майданчики (д)

При цьому враховано, що функціонал мітки вимагає досить низького опору котушки. Після початкового циклу ефективного лазерного спікання надрукована срібна котушка антени знизилася свій опір від 125 кОм до 320 Ом, який був додатково знижений до 215 Ω після другого циклу лазерного спікання. Застосований метод є економічно ефективним, екологічно чистим, масштабованим і сумісним зі стандартними технологіями, які використовуються у рулонному виробництві гнучкої електроніки на великих площах.

Широке застосування пристроїв бездротового зв'язку, зокрема мережі сенсорних пристроїв та Інтернету речей (IoT) дає змогу отримувати цінну зібрану звідусіль інформацію для покращення повсякденного життя людини і збереження стабільного розвитку суспільства і довкілля. Існуючі бездротові сенсорні мережі складаються з великої кількості датчиків навколишнього середовища і відіграють важливу роль у виробництві, сільському господарстві, прогнозуванні погоди, менеджменті споживання енергії тощо. Проте стрімке збільшення кількості сенсорних пристроїв супроводжується необхідністю їх обслуговування та утилізації у величезних обсягах, що перешкоджає розвитку розумного суспільства. Крім того, важко зібрати всі численні датчики, які встановлюються на великих територіях, наприклад, для прогнозування катастроф або для ведення розумного сільського господарства, після закінчення строку їх експлуатації. Це означає, що незібрані сенсорні пристрої – відходи Інтернету речей – спричинятимуть забруднення навколишнього середовища, що є вузьким місцем IoT. Тому існує нагальна потреба в біорозкладаних сенсорних пристроях.

На рис. 2.93 наведено прилад зв'язку ближнього поля, який виготовлено із використанням *целюлозного нанопаперу*. Зображений на рис. 2.93 (а) сенсорний пристрій з нанопаперу поєднує в собі датчик вологості конденсаторного типу і бездротовий передавач інформації зі схемою обробки сигналів, що на 95 % є здатним до біорозкладання у вологому ґрунті впродовж сорока діб. Нанопапир є зеленим матеріалом біологічного походження, який поєднує в собі

термостійкість і можливість утворювати тонкі та гнучкі біорозкладані плівки із рівною поверхнею для виготовлення ізоляційних підкладок і діелектричних

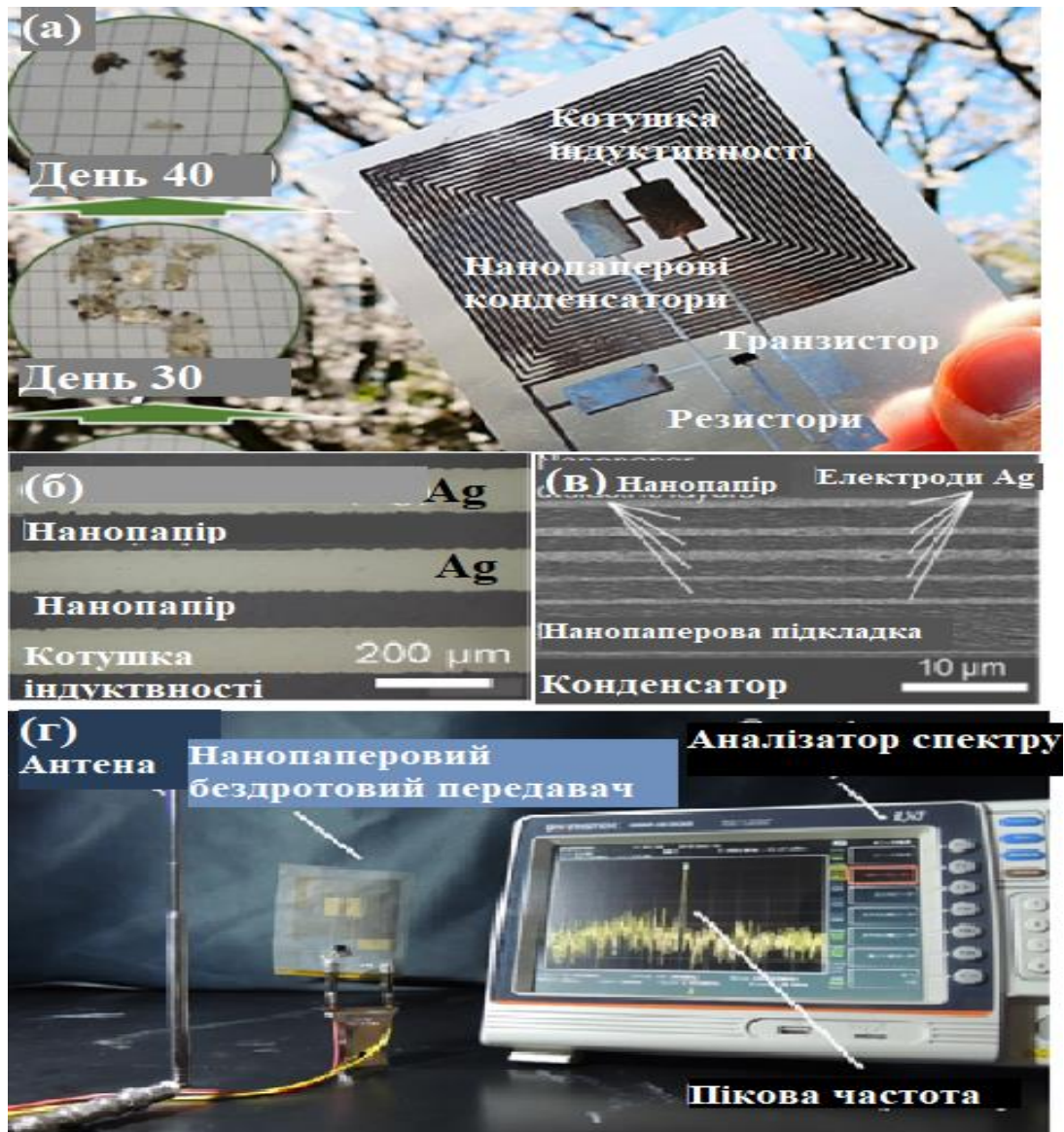


Рисунок 2.93 – Результати біорозкладання нанопаперового пристрою бездротового зв'язку у вологому папері протягом 30-ти і 40-а днів (а, ліворуч) і фотографія сенсорного пристрою, який являє собою коливальний контур на основі осцилятора Колпітса (а, праворуч); зображення СЕМ срібних електропровідних доріжок котушки індуктивності (б, вид зверху) і поперечного перерізу нанопаперового конденсатора (в); фотографія установки для прийому стрижневою антеною, яка розміщена на відстані 10 см від нанопаперового передавача і підключена до аналізатора спектру, на якому зареєстровано резонансний частотний пік (г)

конденсаторних шарів завдяки великій діелектричній проникності ϵ нанопаперу на рівні 5–6 від. од. Основою показаного на рис. 2.93 (а) пристрою бездротового зв'язку є напівпрозора плівка нанопаперу товщиною 25 мкм. Нанопapіp виготовлено із деревної тріски кедрa японського шляхом видалення із неї парафiнів, лігніну та за допомогою подальших хімічних і механічних обробок. Целюлозні нановолокна, з яких складається нанопapіp, мають діаметри від 3 до 15 нм. Зображений на рис. 2.93 (а) нанопapеровий сенсорний пристрій являє собою коливальний контур на основі осцилятора Колпітса, і складається з нанопapерових підкладки та діелектричних шарів конденсаторів, із срібних ліній та електродів для котушки індуктивності, резисторів і конденсаторів, а також із кремнієвого чіпа транзистора для посилення сигналу. Нанопapерову підкладку товщиною 25 мкм виготовляли шляхом нанесення концентрованого (1.0 ваг. %) наноцелюлозного гідрогелю на акрилову пластину за допомогою аплікатора і подальшого сушіння в печі за температури 55 °C і відносній вологості повітря 25%. Для створення показаних на фотографії на рис. 2.93 (а) багат шарових тонкопліткових конденсаторів розміром 5 мм × 5 мм використовували шари целюлозного нанопapеру товщиною приблизно 8 мкм, які виготовляли шляхом повторюваного декілька разів процесу виливання на срібні електроди площею 5 мм × 5 мм та висушування наноцелюлозного 0.36 ваг. %-ного гідрогелю. Показані на зображеннях СЕМ срібні електропровідні доріжки котушки індуктивності (рис. 2.93 б) і тонкопліткові електроди конденсаторів (рис. 2.93 в), а також тонкопліткові резистори і доріжки для їх поєднання в бездротовому передавачі виготовлялися методом струминного друку комерційними срібних наночорнил та із використанням трафаретного принтеру і срібної пасти із подальшим спіканням срібних шарів за 150 °C впродовж 30 хв. Ємність багат шарового нанопapерового конденсатора лінійно збільшувалася зі збільшенням кількості шарів. Оскільки нанопapерові конденсатори пристрою бездротового зв'язку виготовлено шляхом поперемінного друкування срібних електродів та нанесення на електроди нанопapерових шарів (рис. 2.93 в), це не

мало значного впливу на навколишнє середовище, оскільки не вимагало використання шкідливих розчинників або високоенергетичного обладнання. Чіп транзистор для підсилювання сигналу встановлено і з'єднано зі схемою пристрою за допомогою срібної пасти. Шляхом друку та монтажу трьох основних пасивних елементів (конденсаторів, резисторів та котушки індуктивності) на нанопаперовій підкладці виготовлено бездротовий передавач сигналів в мегагерцевому діапазоні. Оскільки той самий нанопаперовий матеріал використовувався для підкладки і для діелектричних шарів конденсаторів, таких проблем як відшаровування через різниці в коефіцієнтах лінійного теплового розширення, які можливі під час нагрівання пристрою понад 100 °С в процесі його виготовлення не відбувалося.

Після встановлення нанопаперового пристрою бездротового зв'язку на відкритому повітрі спостерігалася поступова зміна резонансної частоти коливань від 14.2 МГц до 15.6 МГц, що, як показали експерименти, пов'язано зі зміною відносної вологості повітря RH . Це означає, що нанопаперовий бездротовий передавач функціонував як сенсорний пристрій із датчиком вологості та функцією бездротової передачі. Залежність його резонансної частоти f від ємностей двох нанопаперових багат шарових конденсаторів C_1 і C_2 передавача мала такий вигляд:

$$1/f = 2\pi \sqrt{L \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}} \quad (2.27)$$

Оскільки у вимірюваному середовищі зміна індуктивності L котушки пристрою є малоймовірною, доведено, що саме ємність нанопаперових конденсаторів експоненціально збільшується з підвищенням вологості. Також ємність слідує за зниженням вологості, демонструючи незначний гістерезис характеристик. Чутливість нанопаперових конденсаторів змінюється від 1.0 пФ/°С до 14.0 пФ/°С в діапазоні RH від 20% до 80%, підтверджуючи, що схема бездротової передачі з нанопаперовими конденсаторами може використовуватися одночасно і як датчик вологості. На рис. 2.93 (г) наведено фотографію установки, в якій сигнал

від нанопаперового пристрою бездротового зв'язку приймався стрижневою антеною, що розміщена на відстані 10 см від нанопаперового передавача і підключена до аналізатора спектру. На дисплеї аналізатора спектру на рис. 2.93 (г) зареєстровано резонансний частотний пік, що підтверджує функціональність нанопаперового пристрою як передавача і датчика вологості.

Таким чином, наведений вище пристрій бездротового зв'язку є прикладом ефективної гнучкої і біорозкладаної друкованої електроніки. Оскільки сенсорна система із нанопаперу не потребує утилізації по закінченню строку експлуатації цього пристрою, очікується, що його застосування є значним внеском у формування стійкого суспільства через реалізацію гіперщільної мережі спостереження, зондування та комунікації шляхом масового встановлення біорозкладаних сенсорних пристроїв. Наприклад, в таких місцях як вулиці та стовпи інженерних мереж можна встановити велику кількість приладів для спостереження за погодою, не турбуючись про управління та утилізацію, що забезпечить більш точне прогнозування погоди і фіксацію місцевих погодних змін, таких як проливні дощі і торнадо. Крім того, збір інформації від датчиків вологості цих пристроїв дозволить великим фермам покращити ефективність водопостачання посівів. Інформація може збиратися і оброблятися для кожної культури окремо, що робить використання нанопаперового пристрою бездротового зв'язку потужним способом збільшення виробництва їжі та зменшення її втрат. Цей метод здатний до більш гнучкого моніторингу природного середовища, що має великий потенціал для таких застосувань як автоматизація лісового господарства шляхом управління зростанням окремих дерев, екологічне прогнозування, підтримка екосистем та управління ними. Інші корисні застосування сенсорних пристроїв з нанопаперу включають перевантаження трафіку за допомогою високоточної інформації про дорожній рух, ефективну роботу малої генерації електроенергії об'єктами фотоелектричної та вітрової енергетики, енергоменеджмент на заводах і в сільському господарстві, а також передбачення катастроф, таких як землетруси та виверження вулканів. Очікується, що нанопаперові пристрої бездротового

зв'язку зможуть не лише замінити існуючі пристрої IoT, але й сприяти розробці нових прийомів спостереження.

Контрольні запитання до розділу 2

- 1. Наведіть класифікацію гнучких приладів і пристроїв мікро- та наноелектроніки на основі природних матеріалів біологічного походження залежно від їх функцій.*
- 2. В чому полягає трибоелектричний ефект та основний принцип функціонування трибоелектричних наногенераторів?*
- 3. Наведіть трибоелектричний ряд біоматеріалів і синтетичних біорозкладних матеріалів на основі їхньої здатності віддавати або отримувати електрони відносно матеріалу.*
- 4. Назвіть переваги і недоліки п'єзоелектричних наногенераторів (PENG) у порівнянні з трибоелектричними наногенераторами.*
- 5. Поясніть причину п'єзоелектричного ефекту; наведіть рівняння визначення електричної поляризації (поляризованості) та одиниці її вимірювання.*
- 6. Покажіть схематично процес виготовлення п'єзоелектричного наногенератора PENG на основі різних біополімерів та назвіть їх характеристики.*
- 7. Назвіть характеристики гнучких термоелектричних генераторів (TEG) у порівнянні з іншими збирачами енергії.*
- 8. Поясніть на прикладах принцип дії термоелектричного генератора на основі ефекту Зеебека. Наведіть рівняння визначення коефіцієнта Зеебека термоелектричного матеріалу та як він змінюється для різних матеріалів.*
- 9. Покажіть конструкцію TEG на основі різних біополімерів та порівняйте їх характеристики.*
- 10. Продемонструйте приклади використання натуральних матеріалів біологічного походження як гнучкі підкладки для сонячних елементів та як вони впливають на вихідні характеристики сонячного елемента.*

11. *В чому полягає принцип роботи суперконденсаторів та які біоматеріали використовуються для гнучких суперконденсаторів.*
12. *Продемонструйте структуру суперконденсаторів з використанням біоматеріалів та назвіть їх вихідні характеристики.*
13. *Перерахуйте матеріали біологічного походження, які використовуються як компоненти гальванічних елементів та акумуляторів, у тому числі електродів, електролітів і сепараторів.*
14. *Наведіть приклади матеріалів природного походження, які мають великі перспективи щодо виробництва екологічно чистих сенсорів тиску різних типів: п'єзореzystивного, ємнісного і п'єзоелектричного.*
15. *В чому полягає процес виготовлення сенсора тиску на основі різних біоматеріалів та яка їх чутливість?*
16. *Наведіть приклади використання біоматеріалів у гнучких біосумісних сенсорах деформації для медичних імплантатів.*
17. *Які полімерні композити можуть бути чутливими елементами гнучких сенсорів вологості і здатні до адсорбції/десорбції молекул води?*
18. *Покажіть конструкцію сенсорів вологості з використанням біоматеріалів та назвіть їх характеристики.*
19. *Наведіть приклади застосування біоматеріалів у приладах бездротового зв'язку, зокрема у пристроях радіочастотної ідентифікації об'єктів.*
20. *Поясніть конструкцію приладу зв'язку ближнього поля, який виготовлено із використанням целюлозного нанопаперу.*

3. ЗАСТОСУВАННЯ МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОННИХ ПРИЛАДІВ І ПРИСТРОЇВ НА ОСНОВІ БІОМАТЕРІАЛІВ

Виготовлені з матеріалів природного біологічного походження гнучкі електронні пристрої знаходять широке застосування в різних областях через їх біосумісність з організмом людини та екологічність. Сучасні програми із розробки гнучких електронних пристроїв на основі матеріалів природного біологічного походження в основному включають три частини:

1) Біомедичні імпланти включаючи пасивні імпланти для структурної підтримки або електроніка, що імплантується для моніторингу здоров'я і може бути засвоєною тілом людини після виконання своїх функцій.

2) Штучна електронна шкіра, яка може бути конформно прикріплена до людських тіл для виявлення фізичних/хімічних сигналів для фізіологічного моніторингу.

3) Моніторинг навколишнього середовища, який включає моніторинг різних видів параметрів у навколишньому середовищі, а також побудову стійких інтелектуальних інтерфейсів між людьми та навколишнім середовищем.

3.1 Біомедичні імпланти

Біомедичні імпланти широко використовуються для діагностики клінічних проблем або лікування різних захворювань. Вони виконують певні необхідні для людського тіла функції, такі як підтримка біологічної структури, контрольована доставка ліків та безперервний електрофізіологічний моніторинг. На відміну від неінвазивного підходу, імпланти розташовуються ближче до органів і можуть значно підвищити точність зондування, а також мають підвищену терапевтичну дієвість. Незважаючи на ці переваги, екстраординарне середовище всередині людського тіла та операції з імплантації накладають обмеження на вибір матеріалу та на виготовлення пристроїв, що імплантуються. Особливо

актуальними є розробки тимчасових біомедичних імплантів, які можуть розсмоктуватись людським організмом після виконання своїх функцій. На даний час розроблено різні типи біорозкладних матеріалів для таких компонентів як підкладки та інкапсулюючі шари для біомедичних імплантів.

Дослідження щодо використання природних матеріалів біологічного походження для створення пасивних імплантів, які використовуються для підтримки структури, широко вивчалися в останні кілька десятиліть. Для пасивних імплантів важливо, щоб матеріали мали такі властивості: i) відсутність перешкод для терапії; ii) захист від пошкоджень при корисних навантаженнях *in vivo* зі збереженням біоактивності; iii) вивільнення біоактивних агентів з передбачуваним профілем та iv) біосумісність та розкладність з утворенням нетоксичних побічних продуктів.

З цією метою в пасивних імплантах використовуються легко оброблювані натуральні матеріали біологічного походження різної морфології із доброю біосумісністю і з можливістю налаштування здатності до біорозкладання. В тканинній інженерії це, наприклад, плівки або волокна целюлози, хітозану і шовкового фіброїну.

Крім пасивних імплантів також широко використовуються натуральні матеріали біологічного походження для структурної підтримки, в пристроях доставки ліків. Порівняно з іншими стратегіями доставки ліків, такими як пероральний прийом ліків, пристрої імплантації ліків демонструють чудову ефективність доставки, оскільки ліки можуть бути точно введені в цільовий орган або тканину. Зокрема, у поєднанні з технологією бездротової передачі енергії для доставки багатьох ліків запропоновані імпланти, які керуються бездротовими програмованими пристроями.

Наприклад, актуальною є імплантація поблизу місця операції з видалення пухлини мозку здатних до біологічного розкладання імплантів для доставки протиракових препаратів, які призначені знищувати залишкові пухлинні клітини, що виживають при хірургічній резекції та радіаційній терапії, викликаючи рецидиви пухлин. Оскільки гематоенцефалічний бар'єр блокує

доставку ліків до пухлин головного мозку, традиційна хіміотерапія через внутрішньовенне введення є безуспішною, і тому лікування раку головного мозку є надзвичайно складною задачею. Для її вирішення пропонується представлений на рисунку 3.1 розумний імплант. Це завантажений ліками гнучкий, липкий і біорозкладний пластир на основі оксиду крохмалю, який розташовано поблизу місця операції на мозку і інтегровано із бездротовою електронікою для контрольованої внутрішньочерепної доставки ліків за допомогою легкого нагрівання. Важливо, що імплант є механічно м'яким електронним пристроєм, завдяки чому він, по-перше, не викликає неврологічних розладів, а по-друге, запобігає небажаному викиду ліків в спинномозкову рідину. До того ж, імплант здатен до повної довготривалої біорезорбції (поглинання, розсмоктування) в організмі людини, що є важливим для запобігання побічними ефектами хронічних імплантів. Цей імплант його винахідники назвали біорозсмоктуваним електронним пластиром (BER). За допомогою бездротового управління BER активує довготривалу дифузію ліків у головний мозок, а потім у запланований час включається у метаболізм, тобто у внутрішньотканинний обмін з виділенням із організму кінцевих продуктів.

Як показано на схематичному зображенні біорозсмоктуваного електронного пластиру на рис. 3.1 (а, б, в), його основою є окислений крохмаль (OST), який містить протипухлинний лікарський препарат доксорубіцин (DOX) та два тонкоплівкові магнієві електроди, які в BER виконують роль бездротового нагрівача і датчика температури. Двостороння гнучка і м'яка плівка BER має з однієї сторони гідрофільний шар із просоченого DOX окисленого крохмалю, а з іншої сторони – гідрофобний інкапсуляційний шар полімолочної кислоти (PLA). Магнієві електроди товщиною 3 мкм, які функціонують як бездротовий нагрівач для вивільнення препарату DOX шляхом нагріву шару OST+DOX до 37 – 42°C та бездротовий датчик для контролю температури, є вбудованими в ці тонкі шари (рис. 3.1 (в)). Усі компоненти BER біорозсмоктуються, а всі продукти їх біодеградації є корисними для людського організму. Перед імплантацією в мозок пластирі BER упаковують і стерилізують.

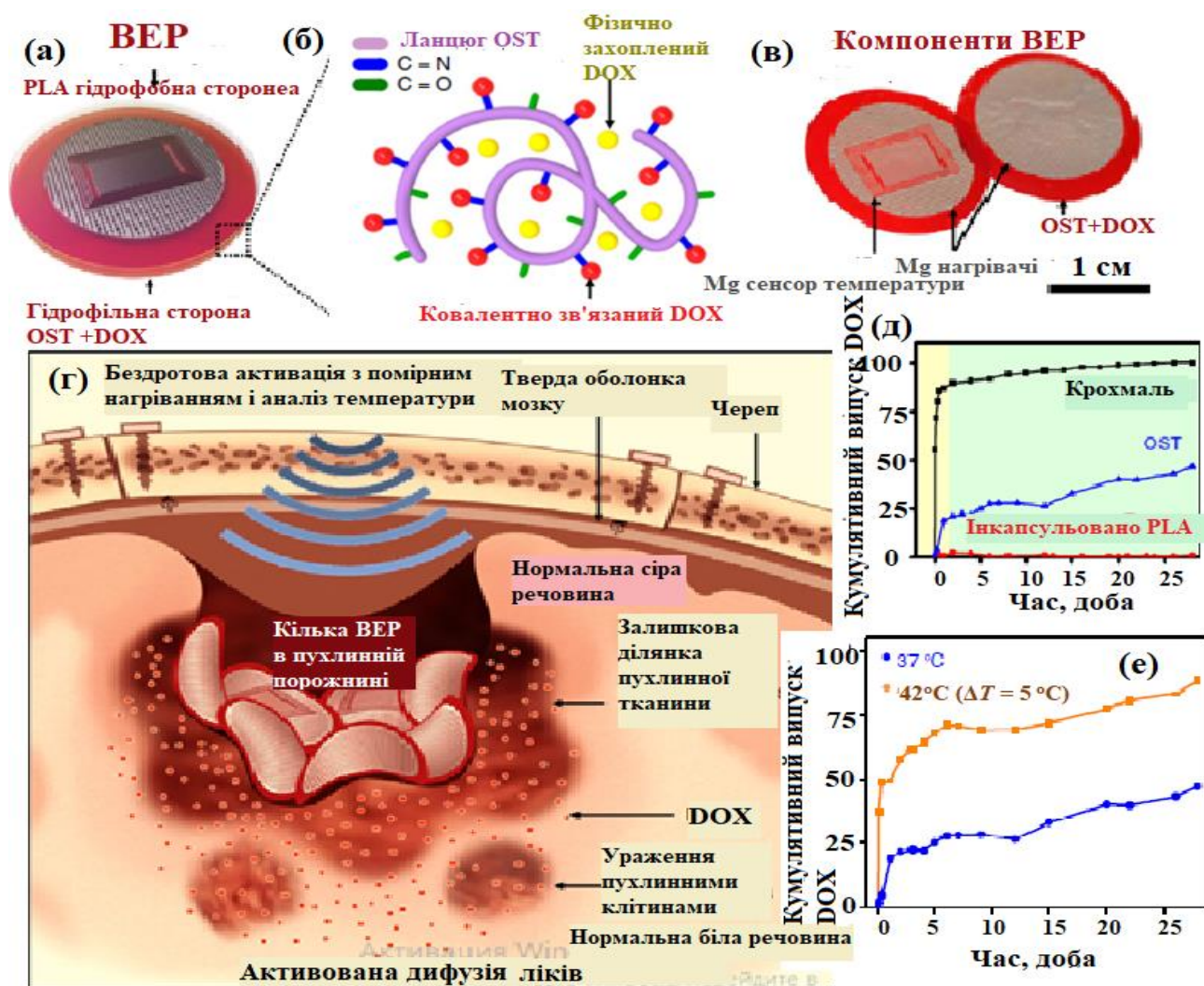


Рисунок 3.1 – Біомедичний імплант – електронний пластр ВЕР на основі окисленого крохмалю OST (а), вкритого зверху гідрофобним інкапсуляційним шаром полімолочної кислоти PLA; слабкий фізичний координаційний зв'язок між OST і DOX та сильний ковалентний імінний зв'язок між ними всередині ВЕР (б); компоненти ВЕР: тонкоплівковий магнієвий датчик температури і елемент бездротового нагрівача, основний шар OST просочений DOX, магнієвий елемент бездротового нагрівача (в); схема доставки ліків до злоякісних пухлин в глибоких тканинах мозку за допомогою ВЕР (г); запобігання попадання препарату DOX у спинномозкову рідину за допомогою гідрофобної інкапсуляції PLA у порівнянні із крохмалем та окисленим крохмалем без PLA (д); вивільнення DOX із об'єму окисленого крохмалю ВЕР до тканин и головного мозку за рахунок дистанційного радіочастотного нагрівання ВЕР до температур 37°C і 42°C (е)

Згідно зображеного на рис. 3.1 (б), існує слабкий фізичний координаційний зв'язок між OST і DOX, а також сильний ковалентний імінний зв'язок між окисленим крохмалем і лікарським препаратом всередині ВЕР. Міцна адгезія нижньої гідрофільної поверхні OST із лікарським препаратом DOX до тканин мозку також зумовлена імінними зв'язками.

Гнучкий і липкий дизайн ВЕР полегшує його конформну адгезію до вигнутої поверхні порожнини мозку. Ці конформні і міцні зчеплення ВЕР із тканинами мозку підвищують ефективність доставки ліків і сприяють довгостроково постійній їх доставці. Одночасно, гідрофобна верхня інкапсуляції PLA подавляє небажане ненавмисне попадання препарату DOX у спинномозкову рідину. Як проказано на рис. 3.1 (г), застосування радіочастотного (220 кГц) магнітного поля приводить у дію тонкоплівковий магнієвий нагрівач ВЕР, який дозовано відпускає препарат DOX із об'єму окисленого крохмалю, прискорює його міжклітинну дифузію та збільшує глибину проникнення ліків у мозок. Змінне радіочастотне магнітне поле забезпечує бездротовий зв'язок на великих відстанях і перенесення енергії через тканини, що м'яко термічно активує дифузію ліків до залишкових пухлин мікроскопічних розмірів, які знаходяться між нормальними клітинами тканин мозку. На рис. 3.1 (г) схематично проілюстровано локалізовану та проникаючу доставку ліків до злоякісних пухлин в глибоких тканинах мозку за допомогою ВЕР з бездротовою м'якою тепловою активацією. Оскільки DOX добре змішується з окисленим крохмалем, максимальна кількість завантаженого DOX на один ВЕР діаметром 1.4 см становить близько 6.8 мг. Зазвичай використовують одночасно кілька ВЕР. Рис. 3.1 (д) показує, що окислений крохмаль частково призупиняє ненавмисне вивільнення ліків у спинномозкову рідину порівняно із натуральним крохмалем, а покриття верхньої поверхні OST в ВЕР шаром полімолочної кислоти повністю блокує такий небажаний випуск DOX. В той же час, як видно на рис. 3.1 (е) дистанційне контрольоване радіочастотне нагрівання ВЕР забезпечує протягом місяця поступове вивільнення DOX з об'єму окисленого крохмалю ВЕР до тканин и головного мозку.

Синергетичний ефект інтеграції біоматеріалу природного походження окисленого крохмалю із іншими біосумісними і біорозкладними компонентами в електронному пластирі ВЕР підтверджено при застосуванні цього біомедичного імпланту для лікування раку головного мозку у мишей і собак. Спостерігалось зменшення пухлин та збільшення відсотку виживання тварин, що демонструє перспективність ВЕР для лікування людей.

Стратегія біоінтегрованої електроніки повинна подолати існуючі на теперішній час виклики, які пов'язані з невідповідністю між жорсткими, плоскими поверхнями напівпровідникових пластин і м'якими, вигнутими і видовженими тканинами біологічних систем. Ці відмінності в механіці і формі майже незмінно призводять до низької точності зв'язку між живою і неживою матерією і до обмеженого строку експлуатації біомедичних імплантів в тілі людини. Для вирішення вказаної проблеми перспективним підходом є застосування матеріалів природного походження, наприклад шовкового фіброїну.

Рис. 3.2 демонструє матеріальну стратегію для систем дослідження роботи головного мозку з біоінтерфейсом мозок/комп'ютер, тобто зі зв'язком між живою і неживою матерією. Цей біоінтерфейс базується на ультратонкій електроніці – анізотропній провідній плівці (ACF), в якій тонкий поліімдний шар вкрито сіткою золотих електродів і контактних майданчиків, що забезпечують електричний підключення ACF до зовнішньої системи збору даних. Оскільки для якісного біоінтерфейсу, з одного боку, ACF повинна бути біосумісною і надтонкою (менше 10 мкм), а з іншого боку, вона повинна бути здатною механічно утримувати на собі масив металевих електродів, ця задача не є тривіальною. Для її вирішення, механічна стабільність анізотропної електропровідної плівки в процесі її виготовлення і нанесення на живу тканину підтримується осадженою на поверхню ACF водорозчинною і біорозсмоктуваною плівкою фіброїну шовку. Завдяки плівці SF здійснюється керований капілярними силами спонтанний процес конформного обгортання поверхні мозку плівкою ACF зі створенням високофункціонального нейронного

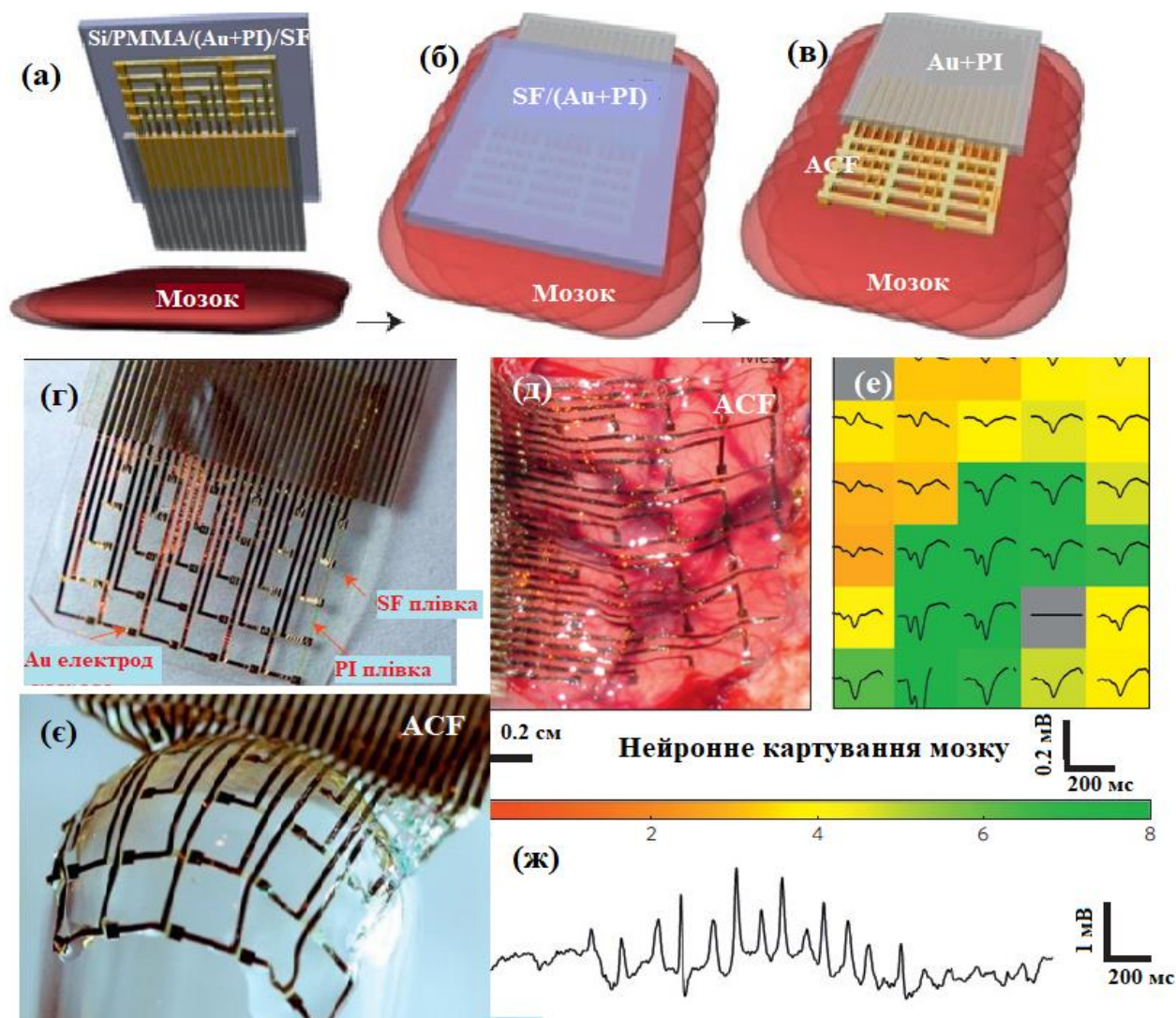


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення анізотропної провідної плівки (Au+PI), яку вбудовано у надтонкий поліімідний шар на поверхні кремнієвої пластини Si із підшаром із поліметилметакрилату PMMA, зверху ACF вкрито плівкою шовкового фіброїну товщиною 25 мкм (а); схема нанесення на поверхню мозку плівкової композиції SF/(Au+PI) (б); схема створення біоінтерфейсу між ACF і поверхнею мозку шляхом промивання композиції SF/(Au+PI) на поверхні мозку фізіологічним розчином для розчинення фіброїну шовку (в); фото тонкоплівкової композиції SF/(Au+PI) (г) та обгорнутої плівковою композицією ACF поверхні мозку (д); результат картування мозку *in vivo* (е); фотографія ідеального обгортання поверхні макету плівкою ACF (є); отримані за допомогою біоінтерфейсу ACF/мозок дані про зміну у часі нейронного сигналу зорової ділянки кори головного мозку (ж)

інтерфейсу для спостереження за роботою окремих ділянок кори головного мозку. На рис. 3.2 (а) показано анізотропну провідну плівку на поверхні кремнієвої пластини Si із підшаром із поліметилметакрилату PMMA. Плівка ACF (рис. 3.2 а) як (Au+PI), складається із виготовленої за допомогою стандартної фотолітографії сітки золотих електродів і контактних майданчиків, яку вбудовано у створений із використанням технології золь-гель методом центрифугування (spin-coating) надтонкий (2.5 мкм) поліімідний шар. Тонкоплівкові золоті електроди і контактні майданчики ACF товщиною 150 нм було вкрито плівкою шовкового фіброїну товщиною 25 мкм шляхом центрифугування 8-10%-ного водного розчину фіброїну шовку з подальшою кристалізацією SF на повітрі протягом ~12 год. Так було створено композицію Si/PMMA/(Au+PI)/SF. Надалі за допомогою обробки ацетоном розчиняли підшар PMMA, внаслідок чого після прикладання композиції Si/PMMA/(Au+PI)/SF до оголеного мозку (після краніотомії) кремнієва пластина легко відділялася, а на поверхні мозку залишалася композиція SF/(Au+PI), як показано на рис. 3.2 (б).

На рис. 3.2 (г) наведено фотографію тонкоплівкової композиції SF/(Au+PI). Для створення ACF на поверхні мозку, розміщену на ній композицію SF/(Au+PI) промивали фізіологічним розчином (0.9%-ним водним розчином хлориду натрію) для розчинення фіброїну шовку. Ця процедура викликала спонтанне викликане дією капілярних сил конформне обгортання плівковою композицією ACF складної вигнутої поверхні мозку, як показано на фотографії на рис. 3.2 (д). На рис. 3.2 (є) наведено фотографію ідеального обгортання поверхні макету плівкою ACF із масивом золотих нейронних електродів різної товщини. Рисунок 3.2 (є) і (ж) демонструють результати фізіологічних вимірювань активності мозку *in vivo*, які проводили на котячих тваринах. Зокрема, експерименти із картування мозку на рис. 3.2 (є) показують форми сигналів від окремих електродів ACF, колір фону кожного графіка ілюструє кількісний показник вимірювання якості сигналу нейронного відгуку, згідно із числовою шкалою кольорової смуги рис. 3.2 (є) внизу. Два канали, позначені сірим, були зарезервовані як локальні посилення, як того вимагав записуючий пристрій, і не

були оцінені. На рис. 3.2 (ж) показано зміну у часі нейронного сигналу зорової ділянки кори головного мозку. Представлені результати вимірювань підтвердили хороші контакти нейронних електродів ACF із мозком. Матеріал приладу виявився біосумісним, оскільки не спостерігалось жодних запалень або інших проявів імунних відповідей. Після вимірювань масив золотих електродів можна було легко видалити, оскільки він був закріплений всередині ACF.

Показаний на рис. 3.2 підхід, а саме використання водорозчинної плівки шовкового фіброїну для тісної інтеграції тонких електродних систем з живою тканиною має потенціал для використання в багатьох режимах, що матиме позитивний вплив на моніторинг здоров'я людини. Наприклад, він дозволяє створювати надійні інтерфейси з рухомими біологічними тканинами, які знадобляться для нових різноманітних хронічно імплантованих медичних приладів активної електроніки та оптоелектроніки високої роздільної здатності.

На рис. 3.3 наведено численні тимчасові активні і пасивні імпланти (implantable transient devices), які складаються із створених на поверхні плівки шовкового фіброїну і інкапсульованих за допомогою SF тонкоплівкових мікроелектронних пристроїв. Разом із шовковою підкладкою всі компоненти пристроїв, починаючи від індукторів, конденсаторів, резисторів, діодів, транзисторів та поєднувальних провідників і закінчуючи більш складними фотодетекторами, сонячними елементами, датчиками температури і тензодатчиками, здатні розпадатися або розчинятися при зануренні в деіонізовану воду і біологічні рідини. В таких біомедичних імплантах для створення провідників використовується магній (Mg), у якості діелектриків оксид магнію (MgO) і іноді діоксид кремнію SiO₂, напівпровідниками є монокристалічні кремнієві наномембрани (Si NM). Наномембрани Si є критично важливими функціональними складовими цих імплантів, оскільки їх використання дозволяє створювати як пасивними, так і активні напівпровідникові елементи, насамперед, діоди і транзистори. Додаткові можливості діелектриків і провідників можуть забезпечуватися колагеном і полі(молочною-спів-гліколевою) кислотою та залізом і цинком, відповідно.

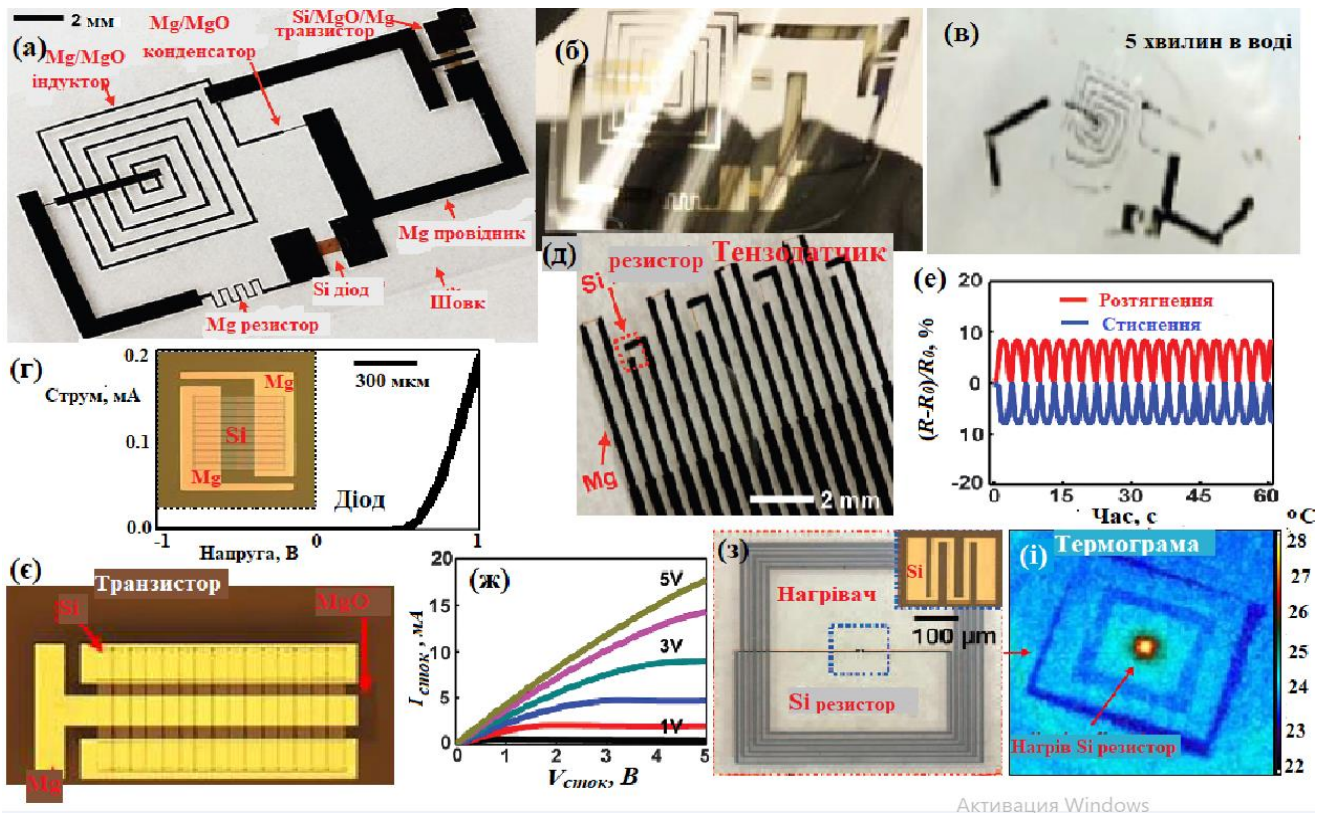


Рисунок 3.3 – Біомедичний імплант у вигляді планарної мікроелектронної схеми із між'єднаннями і міжшаровими діелектриками, яка містить транзистор, діод, котушку індуктивності, конденсатор та резистор, розміщених на шовковій підкладці (а); фото цієї мікроелектронної схеми у зігнутому вигляді (б) та після розчинення і розкладання її в деіонізованій воді протягом 5-ти хвилин (в); конструкція і вольт-амперна характеристика тимчасового тонкоплівкового діода із напівпровідниковим гомопереходом на основі Si і двома магнієвими електродами на шовковій підкладці (г); фото тензодатчика на поверхні шовкової плівки, в якому магнієві електроди поєднані послідовно із резисторами із Si (д); відгуки тензодатчика внаслідок періодичних розтягнень і стиснень у вигляді залежностей його відносного електричного опору $(R-R_0)/R_0$ у реальному часі (е); конструкція польового транзистора зі структурою метал-оксид-напівпровідник Mg/MgO/Si (є); вихідні ВАХ вказаного польового транзистора Mg/MgO/Si (ж); фотографія біомедичного імпланту із бездротовим біорозсмоктуваним пристроєм для короточасної теплової терапії (з); теплове зображення цього пристрою під час бездротового живлення через шкіру із локальним індуктивним нагрівом потрібної ділянки тіла на 5°C вище фону (і)

Для виготовлення пристроїв застосовується поєднання трансферного друку для кремнієвих наномембран, вакуумного напилення через тонкі трафаретні маски для Mg, MgO і SiO₂ і золь-гель технологія для шовкового фіброїну. Геометрія кремнієвих наномембран забезпечує високу ефективність пристроїв і планарних схем, зводить до мінімуму кількість матеріалу, який необхідно розкласти або розчинити за час, який відповідає призначенню тимчасового біомедичного імпланту, і одночасно забезпечує механічну міцність пристроїв і придатність до їх інтеграції на шовкових підкладках. На рис. 3.3 (а) наведено біомедичний імплант у вигляді мікроелектронної планарної схеми із міжз'єднаннями і міжшаровими діелектриками, яка містить транзистор, діод, котушку індуктивності, конденсатор та резистор, що є розміщеними на тонкій шовковій плівці у якості підкладки. На рис. 3.3 (б) наведено фотографію цієї мікроелектронної схеми, яка підтверджує її гнучкість. Рис. 3.3 (в) демонструє розчинення і розкладання цієї мікроелектронної схеми в деіонізованій воді протягом 5-ти хвилин. Розчинення плівок Mg і MgO відбувається шляхом їх хімічного перетворення на гідроксид Mg(OH)₂. Плівки Si у воді і біорідинах окислюються до розчинного гідроксиду Si(OH)₄. Типовий транзистор містить менше ніж ~1 мг Si, який можна розчинити в не більше ніж 30 мл біорідини. Слід зазначити, що розчинністю шовкового фіброїну легко маніпулювати, наприклад за допомогою добавок в нього гліцерину або обробок шовкових плівок в етанолі, збільшуючи час розчинення підкладок і інкапсуляції із SF навіть до кількох місяців. Альтернативні способи розкладання різноманітних біомедичних імплантів включають метаболізм, корозію та деполімеризацію. Швидкість цих процесів може бути настроєною у режимі реального часу в залежності від хімічних або біологічних властивостей середовища, його температури, тиску або освітлення. Поєднання таких можливостей із м'якістю і гнучкістю ще більше розширює можливості для біомедичного застосування тимчасових імплантів. Наприклад, на рис. 3.3 (г) наведено конструкцію і випрямляючу вольт-амперну характеристику тимчасового тонкоплівкового діода із напівпровідниковим гомопереходом на основі Si і двома магнієвими електродами на шовковій

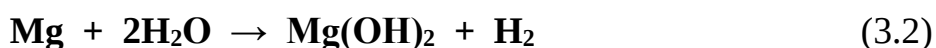
підкладці. На рис. 3.3 (д) показано фотографію тонкоплівкового тензодатчика на поверхні шовкової плівки, в якому магнієві електроди поєднані послідовно з резисторами із Si. Відносний електричний опір тензодатчика $(R-R_0)/R_0$ змінюється у часі внаслідок періодичних розтягнень і стиснень, як це показано на рис. 3.3 (е). На рис. 3.3 (є) показано конструкцію тонкоплівкового польового транзистора зі структурою метал-оксид-напівпровідник, в якому використано магнієві електроди для джерела, стоку і затвора. В цьому транзисторі MgO виконує роль підзатворного діелектрика, а Si використано у якості напівпровідника. На рис. 3.3 (ж) показано вихідні вольт-амперні характеристики (ВАХ) вказаного польового транзистора Mg/MgO/Si залежно від напруги затвора. Рис. 3.3 (з) демонструє біомедичний імплант із бездротовим біорозсмоктуваним пристроєм для короткочасної теплової терапії. В ньому на плівку із шовкового фіброїну нанесено дві магнієві котушки індуктивності і нагрівач у вигляді кремнієвого резистора, конфігурацію якого показано на вставці в рис. 3.3 (з). На термограмі на рис. 3.3 (і) можна бачити, що за допомогою такого вшитого під шкіру імпланту вдається локально нагріти потрібну ділянку тіла на 5°C.

Наведені вище тимчасові біорозкладні біомедичні імпланти живляться дистанційно, тобто від зовнішнього джерела живлення. Але обмеження живлення біомедичних імплантів зовнішнім дротовим або бездротовим джерелом живлення за допомогою ближнього поля може стати проблемою для випадків їх клінічного застосування, коли потрібно забезпечити безперервну роботу біосенсорів або постійну електричну стимуляцію. У якості прикладів наведемо кардіостимулятор, серцевий дефібрилятор, нейростимулятор і насос для доставки ліків, які споживають близько 10 – 1000 мкВт електричної потужності, а також нейронні системи запису і інтегровані нейронні підсилювачі, що споживають постійну електричну напругу на рівні 1–1.6 В. У таких випадках необхідно забезпечувати біомедичні імпланти гальванічними елементами (хімічними джерелами струму), які *in vivo* живитимуть зондування та стимуляцію, наприклад таких критичних біологічних процесів як загоєння

ран, регенерація тканин і мозку. Біорозкладність імплантованих тимчасових хімічних джерел струму виключатиме повторну хірургічну операцію для пошуку і видалення пристрою, а отже, зменшуватиме потенційні ризики та хронічні запалення викликані постійними імплантами, а також відповідні витрати на лікування. На рис. 3.4 показано придатний для імплантації і функціонування всередині живого організму протягом запланованого часу біорозкладний високоефективний гальванічний елемент на основі електрохімічної системи із магнієвим анодом у вигляді фольги Mg товщиною 50 мкм, біополімерним гідрогелевим електролітом із біополімеру альгілату кальцію (ALG-Ca) і катодом із триоксиду молібдену (MoO_3). Схематично це хімічне джерело струму наведено на рис. 3.4 (а). Анодний матеріал Mg має високу теоретичну щільність енергії ($2200 \text{ мА} \cdot \text{год/г}$) і відмінну біосумісність, оскільки добова норма споживання людиною магнію становить $\approx 300 \text{ мг}$. В процесі роботи хімічного джерела струму на аноді відбувалася наступна електрохімічна реакція:



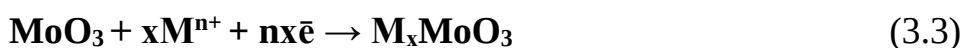
і побічна хімічна реакція окислення гідрогелевим електролітом поверхні електрода із Mg:



Для виготовлення електроліту було застосовано природний полісахарид, який отримано із водоростей – альгілат натрію. Розчинення альгілату натрію (0.04 г/мл) проводили в фосфатно-буферному водному розчині ($0.85 \text{ г/л K}_2\text{HPO}_4$ та 3.35 г/л NaHPO_4 , pH 7.4) при температурі 70°C з подальшим додаванням 3 мл розчину хлориду кальцію (0.1 г/мл CaCl_2) для утворення зшитого гідрогелю альгілату кальцію. Протягом 6-ти год полімеризації гідрогелю ALG-Ca було сформовано пластину розміром $2 \text{ см} \times 2 \text{ см} \times 0.5 \text{ см}$, яка в зображеному на рис. 3.4 (а) гальванічному елементі виконувала роль полімерного електроліту.

Для створення катода на молібденову фольгу товщиною 5 мкм наносили пасту, яку отримували шляхом змішування порошку MoO_3 , ацетону та полі(молочної-співгліколевої) кислоти (PLGA), і висушували її до повного

видалення ацетону. Зображення SEM створеного таким способом катода Mo/MoO_3 у поперечному розрізі наведено на рис. 3.4 (б). Зображення SEM на рис. 3.4 (в) демонструє розвинену пористу структуру утвореного із пасти шару в якому кристали MoO_3 скріплені матрицею полімеру PLGA. В процесі роботи хімічного джерела струму на катоді відбувалася інтеркаляція всередину кристалічної решітки MoO_3 катіонів металів M^{n+} (тобто іонів Mg^{2+} , K^+ і Na^+ із електроліту) відповідно до електрохімічної реакції:



Експерименти довели, що використання гідрогелевого електроліту замість водного подовжує термін служби акумулятора в п'ять разів, оскільки сприяє придушенню побічних реакцій на катоді. На рис. 3.4 (г) показано, що катод із пористим шаром MoO_3 товщиною 350 мкм здатний забезпечувати високу стабільну вихідну напругу гальванічного елемента ~ 1.6 В протягом понад 48 годин безперервної роботи. Як свідчать наведені на рис. 3.4 (д) результати дослідження розряду гальванічного елемента при різних густинах розрядного струму, напруга розряду підтримується на рівні ~ 1.6 В, якщо питомий електричний струм I дорівнюватиме від 12.5 до 150 $\text{мкА}/\text{см}^2$. Потужність, яку здатен видавати такий біорозкладний імплантований гальванічний елемент, становитиме 6.5 $\text{мВт}\cdot\text{год}/\text{см}^2$ протягом 13-ти діб, що задовольнятиме вимогам живлення тимчасових біомедичних імплантів. На рис. 3.4 (е) наведено фотографію виготовленого хімічного джерела струму в процесі живлення ним червоного світлодіода.

З метою регулювання процесу розчинення гальванічного елемента у воді і біологічних рідинах, його було вкрито зовнішнім шаром інкапсуляції із полі(молочної-співгліколевої) кислоти. Завдяки здатності PLGA до біологічного розкладання та біосумісності її використовують у багатьох терапевтичних пристроях для регенерації тканин і доставки ліків, в серцево-судинних стентах. Для інкапсуляції гальванічного елемента попередньо затверділий полімер PLGA наклеювали на всі його поверхні та остаточно полімеризували при

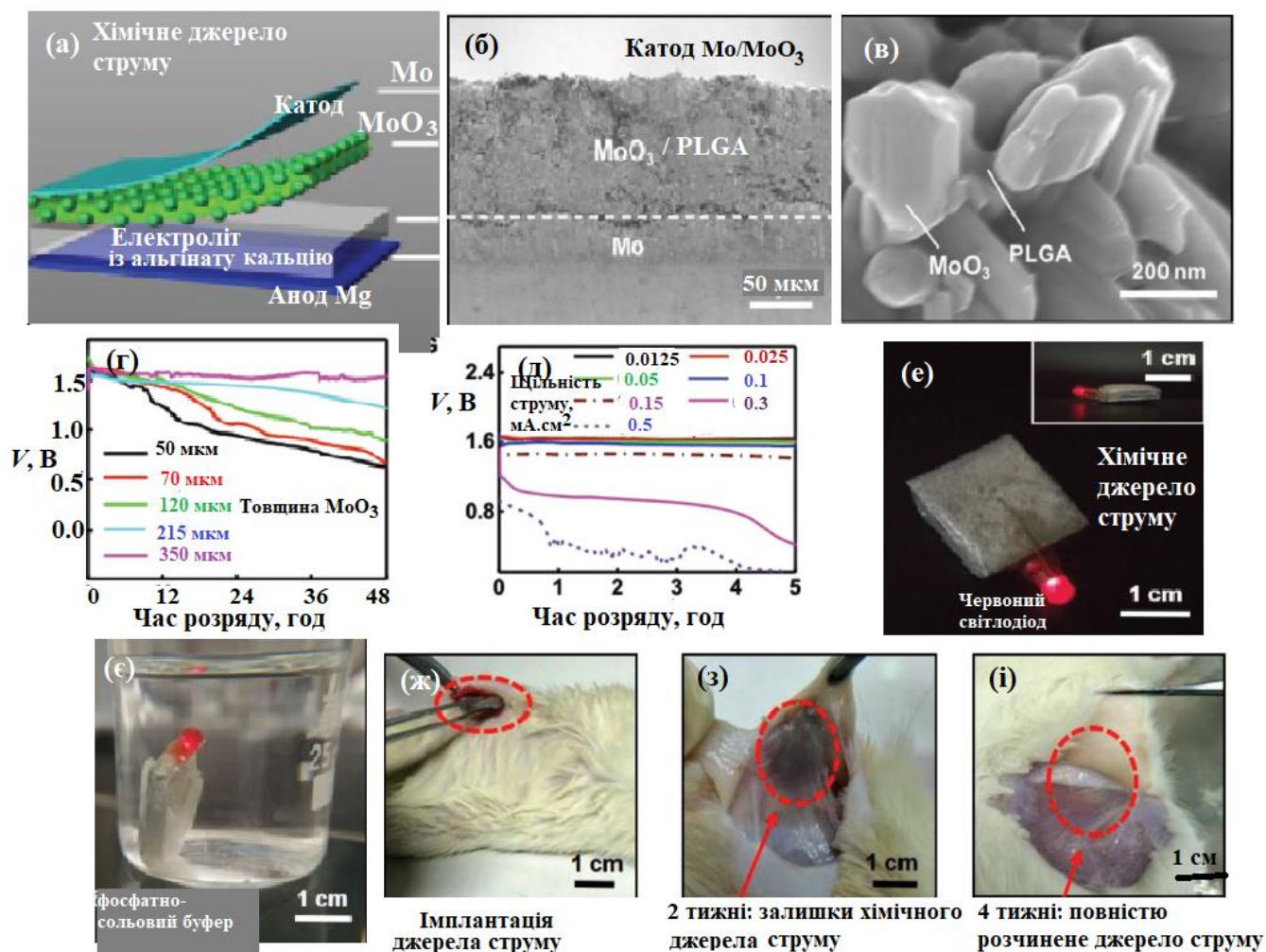


Рисунок 3.4 – Схема біорозкладного гальванічного елемента на основі електрохімічної системи із магнієвим анодом у вигляді фольги Mg товщиною 50 мкм, біополімерним гідрогелевим електролітом із біополімеру альгінату кальцію (ALG-Ca) і катодом із триоксиду молібдену (MoO_3) на поверхні молібденової фольги товщиною 5 мкм (а); зображення SEM катода Mo/MoO_3 у поперечному розрізі (б) і пористої структури катоду, де кристали MoO_3 скріплені полімером PLGA (в); залежність напруги розряду гальванічного елемента від товщини пористого катодного шару MoO_3 (г) та від питомого струму розряду (д); фотографія виготовленого гальванічного елемента в процесі живлення ним червоного світлодіода (е); гальванічний елемент, занурений у водний розчин фосфатно-сольового буфера, що живить червоний світлодіод (е) фото процесу імплантації гальванічного елемента в підшкірну область щура (ж) і ділянки гальванічного елемента через 2 тижні після імплантації (з); фотографія повного біорозкладання гальванічного елемента через 4 тижні після імплантації (і)

ультрафіолетовому освітленні протягом 30 с. Експериментально продемонстровано, що при відповідному виборі товщини шару інкапсуляції PLGA забезпечуються стабільні експлуатаційні характеристики хімічного джерела струму в фосфатно-сольовому буфері – водному розчині, осмолярність та концентрації іонів в якому відповідають концентраціям у тілі людини, – з наступним поступовим розчиненням всіх компонентів у запланований час.

На рис. 3.4 (є) показано гальванічний елемент, який, будучи зануреним у такий розчин, живив червоний світлодіод протягом 16-ти годин. В цілому, потужність і термін служби цього біорозкладаного хімічного джерела струму регулювалися відповідно вимогам різних застосувань шляхом вибору кількості активних речовин, товщини та хімічного складу катоду, електроліту і шару інкапсуляції. На підтвердження біосумісності і повної біорозкладності гальванічного елемента *in vivo* його було імплантовано в підшкірну область щура. На рис. 3.4 (ж) показано фотографію процесу імплантації, на рис. 3.4 (з) – фотографію ділянки із імплантом без виявлення явної токсичності через 2 тижні після імплантації, а на рис. 3.4 (і) – фотографію, що свідчить про повне розкладання гальванічного елемента через 4 тижні після імплантації.

Таким чином, наведене хімічне джерело струму, для виготовлення якого застосовано природний полімер альгінат, являє собою альтернативний пристрій для електричного живлення біоімплантів, який може при потребі видавати високі щільності енергії і є перспективним завдяки придатності для тимчасового функціонування *in vivo* без необхідності в операції вилучення завдяки біорозкладності. Даний пристрій є біосумісним та екологічно чистим, не створює електронних відходів і не потребує апаратних систем захисту даних, які призначені запобігати несанкціонованому доступу до особистої інформації. Представлений пристрій може потенційно забезпечити енергією життєво важливі біоімпланти, які є корисними для охорони здоров'я людини і для навколишнього середовища.

3.2. Штучна електронна шкіра

Штучна електронна шкіра (е-шкіра), яку можна приклеювати безпосередньо до тіла людини для вимірювання фізичних сигналів, привертає велику увагу через її застосування для виявлення стану і руху людини, а також для людино-машинних інтерфейсів з високою ефективністю і мінімальним дискомфортом. Для забезпечення високої спорідненості штучної електронної шкіри з людським тілом, механічна гнучкість є однією з найважливіших особливостей. Зокрема, перевагою є, якщо гнучка електронна шкіра монтується безпосередньо на людське тіло, і, як очікується, збиратиме різні фізичні сигнали (наприклад, про вологість, тиск або температуру) і перетворюватиме їх на візуалізовану інформацію. Натуральні матеріали біологічного походження, такі як целюлоза, хітозан, желатин, колаген і шовк забезпечують перспективні основи для штучної електронної шкіри через їхню механічну гнучкість, міцність, біорозкладність і доступність. Крім того, інші переваги, такі як ієрархічна структура та морфологічна різноманітність, роблять біоматеріали перспективними будівельними блоками для виготовлення штучної електронної шкіри.

На даний час існують різні види штучної е-шкіри на основі матеріалів природного біологічного походження. Було розроблено матеріали для вимірювання таких фізичних сигналів як тиск, вологість та температура тіла людини. Наприклад, на рис. 3.5 наведено термочутливу і придатну до електрообогріву еластичну і прозору повітропроникну штучну електронну шкіру на основі міцної та термостійкої композитної мембрани з фіброїну шовку і поліуретану (PU), яка є біосумісною і володіє контрольованою здатністю до розкладання. Завдяки сильній взаємодії між SF і поліуретаном композитна мембрана здатна витримувати випробування на розтяг із відносною деформацією $\epsilon > 200\%$ і термічну обробку до температур близько 160°C . Для створення еластичної композитної мембрани товщиною ≈ 23 мкм до гідрогелю SF додавали 4 мас.% розчину PU під час безперервного інтенсивного

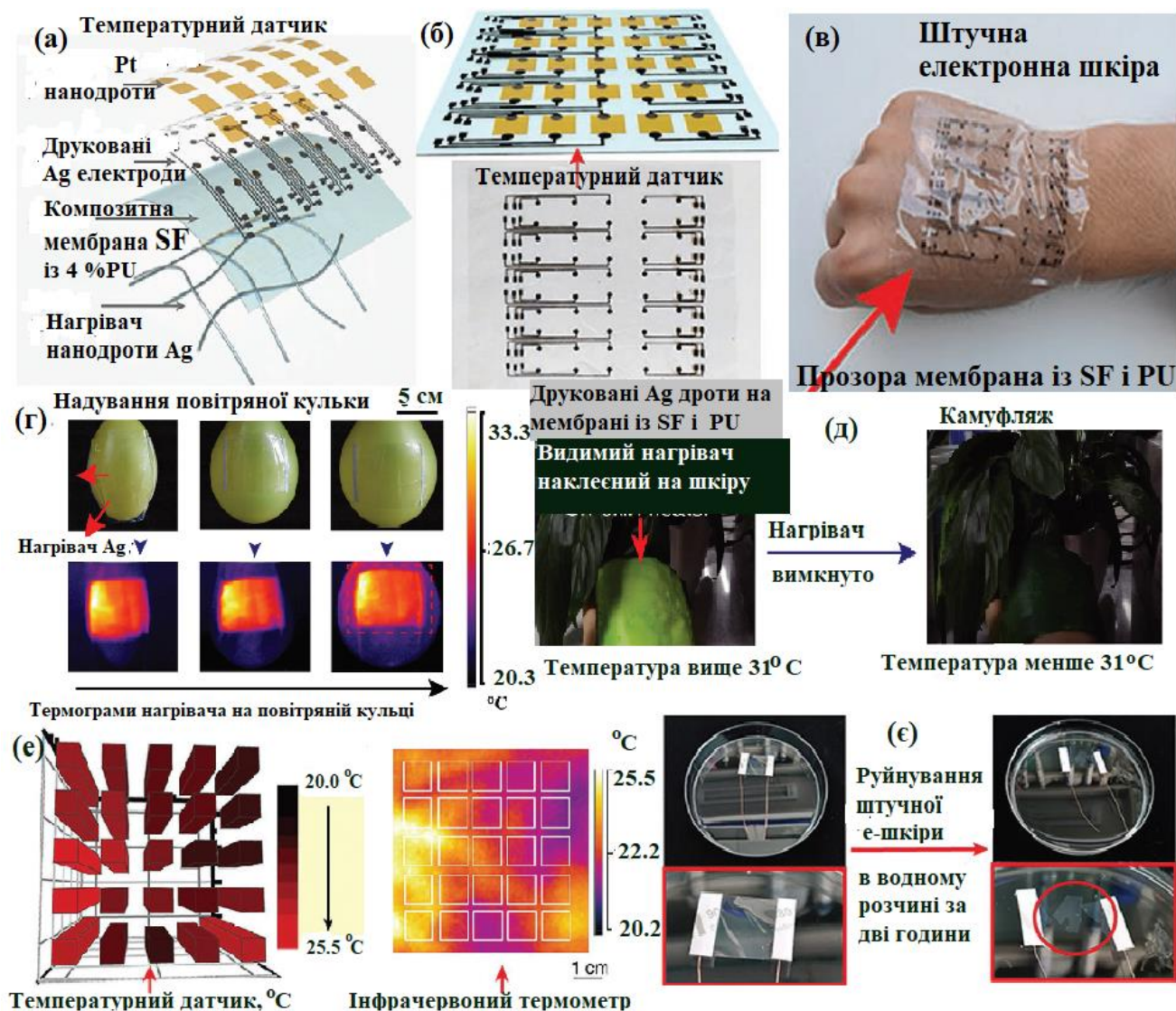


Рисунок 3.5 – Компоненти штучної електронної шкіри на основі композитної мембрани із шовку і поліуретану (а); шар із 25 датчиків температури на основі терморезисторів із масивів нанодротів платини на композитній мембрані, поєднаних срібними контактами (вгорі), та окремо ці тонкоплівкові срібні контакти (знизу) (б); фотографія виготовленої штучної електронної шкіри прикладеної до руки людини (в) і відповідні теплові зображення 25 масивів нагрівачів із срібних нанодротів, вбудованих у мембрану із шовку і поліуретану і прикріплено до повітряної кульки (г); використання пофарбованої термохромною фарбою композитної мембрани із нагрівачем для розумного камуфляжу (д); теплове зображення розтягнутої е-шкіри, виміряне температурними датчиками (ліворуч) у порівнянні з термограмою комерційної інфрачервоної камери (праворуч) (е); фото розкладання е-шкіри безпосередньо після її занурення у водний розчин уротропіну і через 2 години після занурення (є)

перемішування, а потім створений таким способом композитний розчин SF і PU виливали в чашки Петрі і сушили при температурі 37°C. Стабільна, термостійка, міцна і водночас еластична мережева структура композитної мембрани виникала в результаті реконструкції тривимірної ієрархічної структури SF завдяки створенню водневих зв'язків нанокристалічних β -листів шовкового фіброїну із групами =C=O і =NH поліуретану. До того ж, така мембрана є оптично прозорою: її коефіцієнт оптичного пропускання перевищує 90%.

Завдяки цим перевагам композитної мембрани із SF і PU, на обидві її поверхні вдалося нанести масиви металевих нановолокон із використанням традиційних методів мікрообробки. Для створення нагрівача із срібних нановолокон плівку Ag наносили методом магнетронного розпилення у вакуумі на нановолокна полівінілового спирту, а потім методом трансферного друку приклеювали створені таким способом нанодроти Ag до нижньої поверхні композитної мембрани. Попередньо мембрану із композиту шовку і поліуретану зволожували для розм'якшення SF, після чого методом трансферного друку наносили нанодроти Ag і висушували всю конструкцію при температурі 60°C із утворенням вбудованих в нижню частину мембрани затверділих з'єднань срібних мереж, які забезпечували електропровідність і механічну гнучкість. На верхню поверхню мембрани із SF і PU методом трансферного друку наносили ділянки із тонких плівок нанодротів платини, які були попередньо створені за допомогою використання магнетронного розпилення платини на нановолокна полівінілового спирту. Тонкоплівкові ділянки нанодротів Pt використовували у якості функціональних матеріалів температурних резистивних датчиків, до яких створювали срібні тонкоплівкові контакти методом струменевого друку із використанням срібних чорнил. На рис. 3.5 (а) показано окремі компоненти шматка штучної електронної шкіри розміром 10 см $\times$ 8 см на основі композитної мембрани із шовку і поліуретану. Е-шкіра містить 25 сенсорних комірок із резистивними нагрівачами (5 $\times$ 5 масивів), які приєднуються до зовнішнього електричного кола. На рис. 3.5 (б) показано верхній шар датчиків температури на основі терморезисторів із масивів нанодротів платини на композитній

мембрані, які поєднано напечатаними срібними контактами, та окремо показано ці тонкоплівкові срібні контакти. На рис. 3.5 (в) подано фотографію виготовленої штучної електронної шкіри, яку прикладано до руки людини. Ця е-шкіра має хорошу повітропроникність, тобто здатність пропускати повітря під впливом перепаду тиску, на рівні $21.2 \text{ мм}^3/(\text{мм}^2 \cdot \text{с})$. Вольт-амперна характеристика нагрівача із вбудованих в композитну мембрану срібних нанодротів була лінійною незалежно від розтягування, згинання або скручування електронної шкіри понад 1000 разів. Поверхневий опір нагрівача R_s дорівнював $10.4 \text{ Ом}/\square$. Для дослідження стабільності нагрівача електронну шкіру замочували у воді протягом 4-х годин і потім сушили. Опір нагрівача R_s залишався майже постійним протягом 38 днів і лише незначне збільшення на $0,7 \text{ Ом}/\square$ було зареєстровано через 60 днів таких експериментів. Нагрівач мав досить високий термічний опір приблизно $150^\circ\text{C Вт}^{-1} \text{ см}^2$. Для нагріву електронної шкіри до 40°C достатньо було зовнішньої електричної напруги 2 В. Щоб випробувати здатність нагрівача до розтягу, шматок штучної електронної шкіри розміром $10 \text{ см} \times 8 \text{ см}$ було закріплено на поверхні пружної повітряної кульки, яку надували, як показано на рис. 3.5 (г), так що із надуванням кульки розтягувалася і е-шкіра. Відповідні термограми на рис. 3.5 (г) свідчать, що незалежно від ступеня розтягнення електронної шкіри, нагрівач міг підтримувати її початкову середню температуру ($\approx 28.5^\circ\text{C}$) і рівномірний відносний розподіл температури. У разі деформації розтягнення ϵ понад 75% температура нагріву знижувалася на $\approx 10\%$, але її розподіл залишався рівномірним. Таким чином, відмінна термостійкість, розтяжність і висока термічна ефективність дозволили створити на основі композиту біоматеріалу фіброїну шовку і поліуретану нагрівач, який є перспективним для носимих електронних пристроїв. Зокрема, його можна використовувати для полегшення артриту за допомогою теплолікування і при фізичній реабілітації із застосуванням термотерапії.

На рис. 3.5 (д) наведено приклад використання нагрівача із вбудованими в мембрану із композиту шовку і поліуретану срібних нанодротів для створення розумного камуфляжу. Композитну мембрану із нагрівачем закріплено на кулаці

людини і пофарбовано термохромною фарбою для маскувannya шляхом вимкнення зовнішнього живлення нагрівача вкритої е-шкірою ділянки тіла завдяки зменшенню температури термохромного шару нижче 31°C. Використання розумного камуфляжу дозволить військовим ховатися від своїх ворогів у разі виключення нагрівача або бути видимими для союзників шляхом зміни кольору при включенні нагрівача. Композитна мембрана із нагрівачем здатна допомогти людині маскуватися серед зеленої рослинності, змінюючи колір за кілька секунд при напрузі зовнішнього кола лише 2 В. Критична температура для зміни кольору є прийнятною для тіла людини ($\approx 31^\circ\text{C}$), і її можна легко контролювати вимикачем.

Для контролю за допомогою е-шкіри температури поверхні було використано зображений на рис. 3.5 (б) масив із 25 температурних датчиків, які було створено із тонких шарів нанодротів платини на поверхні композитної мембрани із фіброїну шовку і поліуретану та приєднано до зовнішнього електричного кола за допомогою надрукованих срібних контактів. Температурний коефіцієнт опору TCR, який є ключовим параметром для оцінки датчиків температури резистивного типу, визначався згідно рівнянню:

$$\text{TCR} = \Delta R / (R_0 \times \Delta T), \quad (3.4)$$

де R_0 – опір датчика при початковій температурі; ΔT – різниця між даною і початковою температурою; ΔR – відповідна різниця між електричними опорами датчика при даній і початковій температурах.

Для виготовлених датчиків температури із нанодротів платини на поверхні композитної мембрани із фіброїну шовку і поліуретану спостерігалось лінійне збільшення $\Delta R/R_0$ із зростанням температури в діапазоні T між 20°C і 60°C . Значенням TCR було постійним протягом 70000 с і дорівнювало 0.205°C^{-1} , що вказує на високу точність і надійність датчиків температури цієї е-шкіри. Час відгуку датчиків на температурні подразники, такі як гаряча вода у склянці, видих людини або струмінь повітря від вентилятора, не перевищував двох секунд, час повернення до значення R_0 був меншим за 12 с. На рис. 3.5 (е) подано

теплове зображення розтягнутої е-шкіри, яке виміряне її температурними датчиками (ліворуч) у порівнянні з термограмою комерційної інфрачервоної камери (праворуч). Різниця у вимірах не перевищує 0.5°C , тобто похибка вимірів температури за допомогою е-шкіри є меншою за 4%, що підтверджує її придатність для визначення розподілу температури по поверхні.

Спостереження при прикріпленні е-шкіри до шкіри передпліччя людини протягом 20-ти днів продемонструвало відмінну біосумісність, оскільки не було виявлено помітного запалення або дискомфорту під час носіння. Рис. 3.5 (є) демонструє здатність створеної штучної електронної шкіри до розкладання у водному розчині 2 М гексаметилентетраміну (інші назви уротропін і харчова добавка--консервант E239). Можна бачити, що е-шкіру було зруйновано у цьому розчині протягом 2-х год.

Окрім моніторингу одиночного сигналу, використання матеріалів біологічного походження дозволяє також виготовляти мультимодальну штучну електронну шкіру, тобто таку, що може одночасно виявляти кілька подразників. зокрема деформацію, температуру і тиск. Оскільки зазвичай доводиться встановлювати багато датчиків для збору сигналів температури, тиску та деформації окремо, системи збору та обробки сигналів стають дуже складними. Цього обмеження можна уникнути, якщо датчик працюватиме в декількох режимах. На рис. 3.6 показано мультимодальний гнучкий, біорозкладний і водорозчинний датчик, який виготовлено шляхом перенесення пористого електропровідного вуглецевого шару на крохмальну плівку і приєднання до протилежних його кінців мідних дротів для зв'язку із зовнішнім електричним колом. Згідно представлений на рис. 3.6 (а) схемі виготовлення датчика, спочатку шляхом сканування лазерним променем із потужністю 4 Вт і глибиною проникнення 200 мкм поверхні органічної поліімідної пластини товщиною 250 мкм створювали пористий електропровідний вуглецевий шар. Потім на карбонізовану поверхню поліімідної пластини виливали водний крохмальний розчин, який був нагрітий при перемішуванні до 90°C і містив окрім картопляного крохмалю також гліцерин і полівініловий спирт, що сприяло

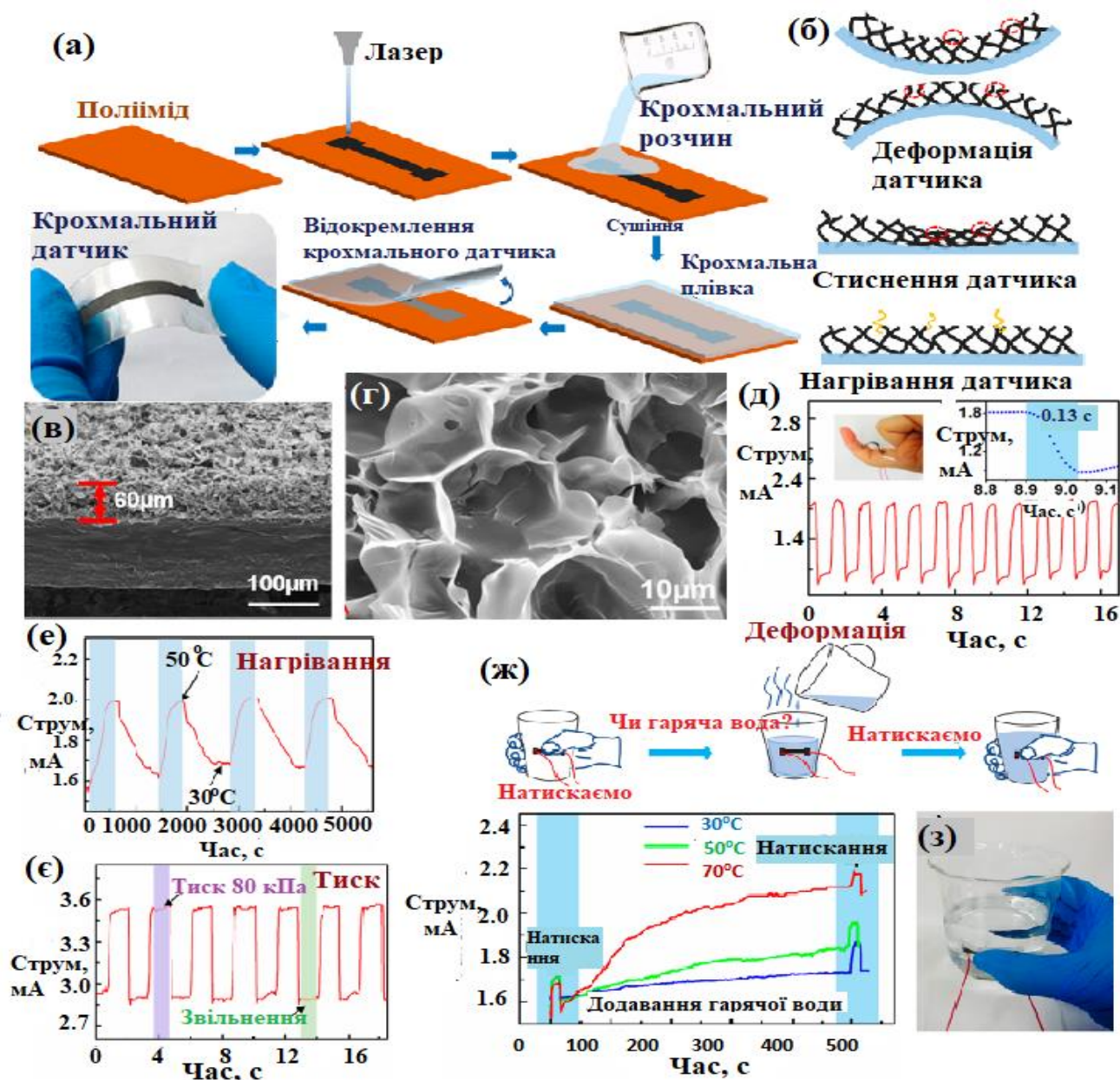


Рисунок 3.6 – Схема виготовлення і фотографія датчика (а); Схема механізму роботи крохмального датчика в режимах реєстрації деформації, тиску і температури (б); зображення СЕМ поперечного перерізу крохмального датчика (в) та у збільшеному масштабі пористої вуглецевої структури крохмального датчика (г); періодичні зміни електричного струму при прикладанні до контактів пористого вуглецевого шару крохмального датчика напруги 3 В через деформацію датчика, який встановлено на вказівний палець руки (д); відгук датчика на зміну температури (е) і на прикладений тиск (є); виявлення датчиком одночасно двох подразників: тиску і температури (ж); фотографія крохмального датчика на поверхні склянки з водою (з)

міцності утворюваної крохмальної плівки. Після висушування на повітрі при температурі 60°C крохмальну плівку із приєднаним до неї чутливим пористим вуглецевим матеріалом товщиною близько 60 мкм відокремлювали від залишків поліімідної пластини. Таким чином було створено чутливий матеріал біорозкладного і водорозчинного мультимодального гнучкого датчика, фотографію якого показано на рис. 3.6 (а). Згідно схематичному зображенню на рис. 3.6 (б), механізм роботи датчика може бути пов'язаний зі зміною електричного опору ΔR шару пористого вуглецю, який є частково вбудованим в крохмальну плівку. Під тиском або при деформаціях стиснення або розтягнення точки контакту пористого вуглецю змінюються відповідно деформаціям ϵ або зміні тиску ΔP (їх кількість збільшується при стисненні через вигин і при додатковому тиску та зменшується при розтягненні), що спричиняє зміни відносного електричного опору $\Delta R/R_0$ (тут R_0 – опір датчика без деформації). Під тиском у пористому вуглеці виникає більше контактних точок і, відповідно, маршрутів для перетікання електричного струму. Якщо підвищити температуру, пористий вуглець нагрівається, що викликає випаровування малих молекул (таких як H_2O) і, як наслідок, підвищення електропровідності.

Вказані механізми зумовлюють функціонування мультимодального гнучкого крохмального датчика резистивного типу. На рис. 3.6 (в) показане зображення СЕМ поперечного перерізу такого датчика. На рис. 3.6 (г) показано зображення СЕМ у збільшеному масштабі пористої вуглецевої структури із розміром пор приблизно 15-20 мкм і товщинами стінок пористого вуглецю від ~53 нм до ~107 нм. Зазначимо, що за даними рентгенівської дифрактометрії пористий вуглець є напівкристалічним.

На рис. 3.6 (д) продемонстровано відгуки датчика у реальному часі на деформації ϵ , які були пов'язані із його періодичними згинаннями/розгинаннями при встановленні на вказівний палець руки, як показано на фотографії в рис. 3.6 (д). Вихідні струми реєстрували, з'єднавши два кінці пористого вуглецевий шару датчика із мідними дротами і подавши від зовнішнього джерела живлення постійну електричну напругу 3 В. Результати показали, що коефіцієнт

тензорезистора GF ($GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon$) для деформації стиску становив 20.5, а для деформації розтягу $GF = 134.2$. Час відгуку датчика становив близько 130 мс (середнє значення у вставці в рис. 3.6 (д)), середній час відновлення дорівнював 147 мс. Змін у відгуках не спостерігалось протягом 1000 циклів згинання/розгинання. Ці результати вказують на те, що крохмальний датчик є чутливим і надійним щодо визначення деформацій.

Окрім визначення деформації, цей крохмальний датчик є також чутливим до коливань температури ΔT . На рис. 3.6 (е) показано відносну зміну опору $\Delta R/R_0$ зі зміною температури (тут R_0 – це електричний опір датчика при температурі 25°C). Із приростом температури відбувається зменшення опору, а отже на рис. 3.6 (е) спостерігається зростання електричного струму при прикладанні між кінцями пористого вуглецевого шару датчика напруги 3 В. Температурний коефіцієнт опору датчика $TCR = 1.08^\circ\text{C}^{-1}$. Представлений на рис. 3.6 (е) моніторинговий експеримент в режимі реального часу підтвердив стабільність відгуків крохмального датчика на зміни температури в діапазоні від 30°C до 50°C. Такий важливий для електронної шкіри подразник як тиск також може бути зареєстрованим за допомогою крохмального датчика, який показав зменшення опору при підвищенні тиску від 0 до 270 кПа з визначеними за формулою (2.21) чутливостями $S_p = 0.096 \text{ кПа}^{-1}$ при зміні тиску ΔP в діапазоні 0 – 90 Па і $S_p = 0.029 \text{ кПа}^{-1}$ при ΔP в діапазоні від 90 Па до 270 Па. На рис. 3.6 (є) показано, що якщо постійно прикладався тиск 80 кПа, крохмальний датчик реєстрував регулярний прямокутний сигнал підвищення струму від 2.9 мА до 3.5 мА у разі прикладання до пористого вуглецевого шару датчика постійної напруги 3.0 В. Протягом багаторазового процесу визначення тиску час відгуку був приблизно 150 мс. Тобто, результати показали стабільну чутливість крохмального датчика в режимі реєстрації тиску.

Щоб розширити сферу застосування крохмального датчика, було досліджено його ефективність щодо одночасного виявлення кількох подразників. Як показано на рис. 3.6 (ж), порожню чашку було взято (натиснуто) рукою, потім поставлено, наповнено гарячою водою і знову взято (натиснуто)

рукою. Протягом моніторингового періоду для цього процесу був зареєстрований сигнал (пік струму) за період 0-10 с, що відповідає вимірюванню тиску при піднятті та опусканні чашки. Коли в чашку налили гарячу воду (температурою $\sim 70^{\circ}\text{C}$), спостерігалось поступове збільшення струму – датчик працював у режимі контролю температури. Наступний пік струму був згенерований знову приблизно за 500 с, що відповідає підняттю гарячої чашки. Цей сигнал надійшов з режиму визначення тиску – від натискання на чашку рукою. Подібні експерименти були також успішно відтворені при використанні в чашці води з температурою 50°C і 30°C . На рис. 3.6 (з) наведено фотографію крохмального датчика на поверхні склянки з водою. Представлені експериментальні результати свідчать, що крохмальний датчик здатний виявляти і розрізняти два стимули одночасно і, таким чином, може виконувати складні задачі зондування. Наприклад, взявши цю програму, можна змусити працювати крохмальний датчик одночасно як датчик тиску та датчик температури, щоб визначити, чи гаряча вода, яку набирають в чашку, яку беруть до рук, чи ні. Причому поставлену задачу можна вирішити лише одним датчиком що показує перевагу мультимодального крохмального датчика над одноmodalними пристроями.

Крім того, було продемонстровано, що виготовлений крохмальний датчик розкладається у воді. Він міг повністю розкладатися на частини під струменем води приблизно за 10 хвилин. При статичному замочуванні водою процес деградації крохмального датчика був набагато повільнішим і тривав 28 діб. Продукти деградації датчика – це крохмаль і шматочки вуглецевого матеріалу, які не є шкідливими для навколишнього середовища, і тому цей датчик не створює електронного забруднення і відповідає концепції сталого розвитку суспільства.

Взаємні перешкоди сигналів датчиків із різними функціями є викликом для створення багатофункціональної штучної електронної шкіри. На рис. 3.7 і 3.8 демонструється створення е-шкіри із використанням для виготовлення масивів датчиків температури та деформації єдиного матеріалу біологічного походження

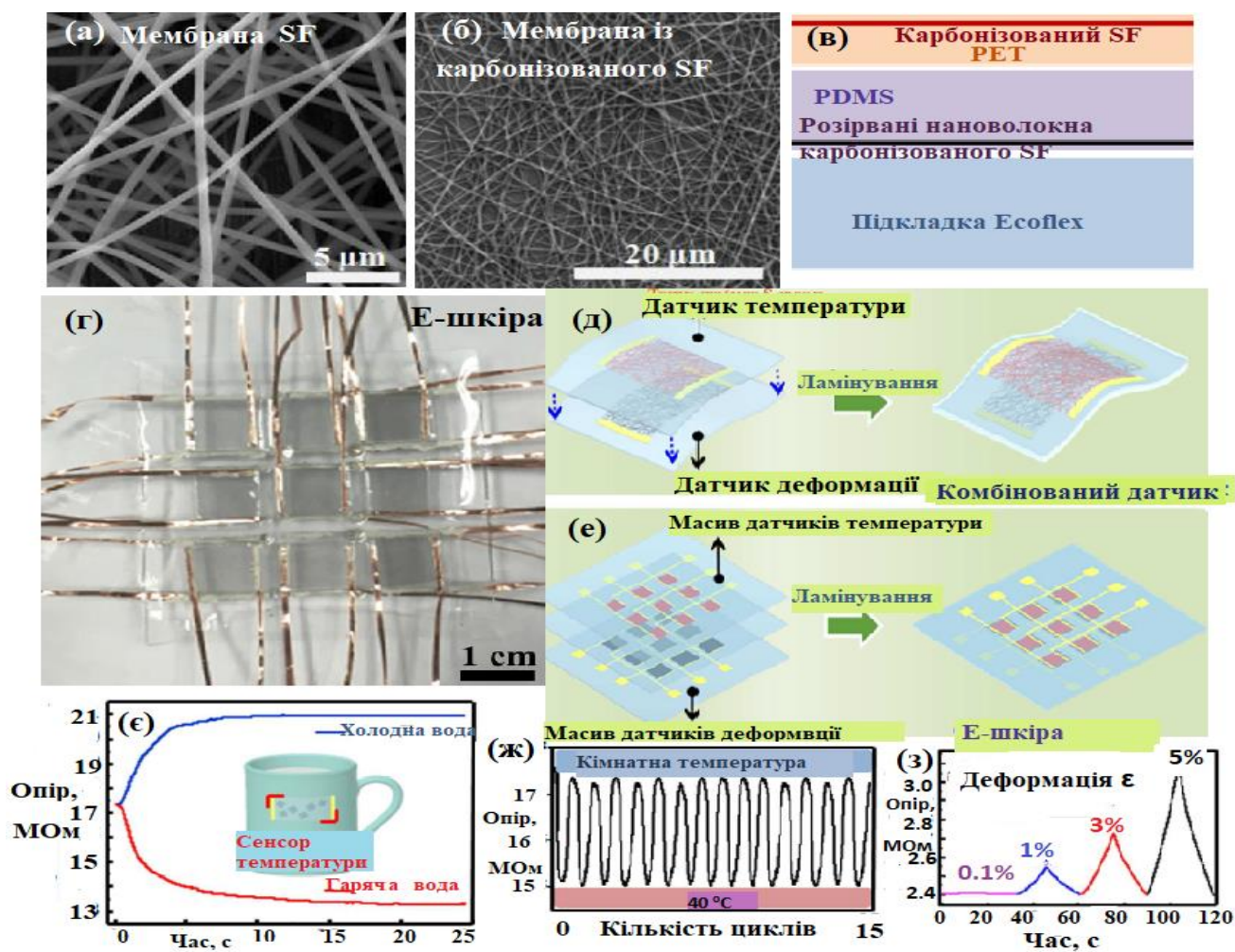


Рисунок 3.7 – Зображення СЕМ мембрани із нановолокон фіброїну шовку (а) і мембрани із карбонізованих шовкових нановолокон (б); вигляд збоку комбінованого датчика, в якому датчик температури із нановолокнами карбонізованого SF на поверхні PET розміщено у верхній частині, а під ним - датчик деформації із розірваними нановолокнами карбонізованого SF на поверхні PDMS (в); фото виготовленої штучної е-шкіри у формі матриці 3×3 із 9 комбінованих датчиків, які поєднано шляхом ламінування PDMS (г); схема поєднання датчиків температури і деформації зі срібними контактами шляхом ламінування PDMS (д) і поєднання 9 комбінованих датчиків в сенсорній матриці е-шкіри (е); реакції електричного опору датчика температури на холодну воду ($\sim 0^\circ\text{C}$, синя крива) і гарячу воду ($\sim 55^\circ\text{C}$, червона крива) (ж); демонстрація зміни електричного опору датчика за зміни температури в інтервалі між кімнатною і 40°C (з); збільшення опору датчика деформації за поступового нарощування деформації від 0.1% до 5% в режимі реального часу (з)

Дизайн комбінованих датчиків температури і деформації дозволяє одночасно виявляти зміни у температурі і деформації та успішно розрізнявати сигнали. У якості активних матеріалів датчиків обох типів використано гнучкі і прозорі мембрани із карбонізованого фіброїну шовку. Гідрогель SF одержували переробкою шовку із коконів шовкопряда *Bombyx mori*. Для створення датчиків обох типів попередньо методом електропрядіння гідрогелю фіброїну шовку із домішкою мурашиної кислоти виготовляли нановолокна, які наносили на поверхню мідної фольги. На рис. 3.7 (а) показане зображення СЕМ отриманої мембрани із нановолокон фіброїну шовку. Потім з метою утворення в SF додаткової кількості нанокристалічних β -пластин, шовкову мембрану на мідній фользі обробляли при 220°C протягом 1 год. Така процедура сприяла утворенню електропровідного графітного нановуглецю в процесі подальшої карбонізації шовкової мембрани на мідній фользі при температурі 1050°C в атмосфері аргону і водню. Рис. 3.7 (б) представляє зображення СЕМ мембрани із карбонізованих шовкових нановолокон, яку для створення датчика температури електронної шкіри було перенесено методом трансферного друку на гнучку поліетилентерефталатну підкладку РЕТ. Для виготовлення датчика деформації мембрану із карбонізованих нановолокон шовку методом трансферного друку переносили на гнучку підкладку із полідиметисилоксану PDMS і піддавали кільком циклам розтягування-звільнення зі створенням деформації розтягу 90%. Така деформація мембрани викликала розрив нановолокон карбонізованого SF по всьому об'єму, що у подальшому забезпечувало зростання електричного опору у разі деформації розтягнення мембрани і створення точок контакту між розірваними електропровідними нановолокнами при її вивільненні або стисненні. Датчики двох типів було підключено з обох кінців до мідних дротів зовнішнього електричного кола за допомогою срібної пасти і інкапсульовано шляхом ламінування розчином PDMS, як показано на рис. 3.7 (д). На рис. 3.7 (в) схематично зображено вигляд збоку конструкції комбінованого датчика як компонента е-шкіри. В ній датчик температури із безперервними нановолокнами карбонізованого SF розміщено у верхній частині, а під ним розташовано датчик

деформації із розірваними нановолокнами карбонізованого SF. Знизу ця конструкція підтримується підкладкою із еластичного силікону Ecoflex, яка імітує шкіру людини. Весь комбінований датчик інкапсульовано в оболонку із PDMS. На рис. 3.7 (г) показано фотографію виготовленої штучної е-шкіри у формі сенсорної матриці 3×3 із дев'яти комбінованих датчиків, які поєднано в ній через схему ламінування PDMS, як показано на рис. 3.7 (е).

На рис. 3.7 (є) видно реакцію електричного опору датчика температури на холодну воду ($\sim 0^\circ\text{C}$, синя крива) і гарячу воду ($\sim 55^\circ\text{C}$, червона крива), на вставці зображено чашку, до якої прикріплено такий датчик. Експерименти із вимірів відносного зменшення опору із збільшенням температури показали, що розрахований згідно рівняння (3.4) температурний коефіцієнт опору $\text{TCR} \approx 0.008^\circ\text{C}^{-1}$. Мінімальна зміна температури, яку можна було зареєструвати за допомогою датчика температури на основі карбонізованого фіброїну шовку, становила 1°C . Пояснити термочутливість мембрани із карбонізованого SF можна через стрибковий механізм транспорту носіїв заряду всередині вуглецевого нановолокна і їх тунелювання між вуглецевими волокнами. Підвищення температури сприяло обом видам транспорту носіїв заряду. Навпаки, якщо в чашку наливали холодну воду, датчик температури через сповільнення руху носіїв заряду реєстрував збільшення електричного опору, демонструючи таким чином, що він може швидко і точно вимірювати зміну температури об'єктів (рис. 3.7 є). Реакцію датчика температури на основі шовку на зміну температури досліджували шляхом вимірювання коливань опору при періодичній зміні температури в діапазоні від 35°C до 80°C з кроком вимірювання 5°C . При фіксованій напрузі 4.8 V струм датчика температури збільшувався від 1.51 мкА при 35°C до 2.33 мкА при 80°C . Як показано на рис. 3.7 (ж), час відгуку датчика температури на основі карбонізованого фіброїну менший за 1.8 с . Рис. 3.7 (ж) демонструє стабільну циклічну зміну опору датчика при відповідній зміні температури між кімнатною і 40°C , що підтверджує його високу стабільність і надійність. Крім того, датчик температури на основі карбонізованого фіброїну шовку продемонстрував хорошу гнучкість і повну

дієздатність у зігнутому стані, що можна пояснити великим співвідношенням довжини до діаметру у вуглецевих нановолокнах, які були отримані із фіброїну шовку, а також макроструктурою мембрани із карбонізованого фіброїну шовку. Експерименти показали, що покази датчика температури не змінюються при прикладанні деформації розтягнення до $\varepsilon = 6.5 \%$.

Функціонування датчика деформації на основі мембрани із розірваних карбонізованих нановолокон фіброїну шовку було засноване на погіршенні контактів між відрізками електропровідних графітованих нановолокон при розтягуванні мембрани, що приводило до відповідного приросту електричного опору датчика. Експериментально підтверджено його надвисоку чутливість із межею виявлення ε лише 0.1% . Завдяки надчутливим характеристикам цей датчик деформації можна використовувати для виявлення тонких подразників тиску, таких як дотик. Збільшення опору датчика деформації при поступовому нарощуванні деформації від 0.1% до 5% відображено на рис. 3.7 (з).

Виготовлений датчик деформації на основі карбонізованого фіброїну шовку продемонстрував високу стабільність електричної реакції протягом 5000 циклів розтягнення/звільнення при деформації 50% , що свідчить про його високу стабільність і довговічність, в тому числі завдяки в'язкопружності шару інкапсуляції PDMS. Результати експериментів показали, що коефіцієнт тензорезистора датчика деформації $(\Delta R/R_0)/\varepsilon$ різко збільшувався від $GF \approx 26.3$ при деформації 1% до $GF \approx 8350$ при $\varepsilon = 50\%$. Його розрахована згідно рівняння (2.21) чутливість S_p дорівнювала 0.097 кПа^{-1} при зміні тиску ΔP в діапазоні $0\text{--}20$ кПа. В межах ΔP від 20 кПа до 30 кПа $S_p \approx 0.66 \text{ кПа}^{-1}$, в межах ΔP від 30 кПа до 35 кПа $S_p \approx 3.01 \text{ кПа}^{-1}$. Датчик продемонстрував здатність стабільно відкликатися на динамічні циклічні механічні деформації, які повторювалися із частотою 1 Гц. При цьому, завдяки розривам електропровідної мережі із карбонізованого фіброїну шовку, цей датчик не реагував на одночасну із деформацією зміну температури.

Отримані поєднанням датчиків температури і деформації згідно схемам на рис. 3.7 (д) і (е), відповідно, комбінований датчик і е-шкіра на його основі можуть

одночасно сприймати і розрізняти сигнали про зміну температури і про деформацію, що було експериментально підтверджено спостереженням за діяльністю людини, такою як видих і дотик пальців (рис. 3.8). На рис. 3.8 (а) показано, що доброволець періодично видихав тепле і вологе повітря на комбінований датчик. Як видно на рис. 3.8 (б), опір комбінованого датчика спочатку знижувався через підвищення температури, а потім збільшувався через охолодження за рахунок випаровування конденсованої на поверхні датчика води. Таким чином, датчик температури на основі мембрани із нановолокон карбонізованого фіброїну шовку в складі комбінованого датчика забезпечив циклічні та стабільні відгуки на циклічні видихи (червона крива на рис. 3.8 (б)). В той же самий час, не спостерігалось жодних очевидних змін опору іншої складової частини комбінованого датчика – датчика деформації на основі мембрани із розірваних нановолокон карбонізованого фіброїну шовку (синя крива на рис. 3.8 б).

Навпаки, показане на рис. 3.8 (в) натискання пальцем забезпечило зміни опору обох датчиків у складі комбінованого датчика (рис. 3.8 г). Коли людина натискала пальцем на комбінований датчик, опір датчика температури спочатку зменшувався, а потім повільно підвищувався до початкового рівня (червона крива на рис. 3.8 г). Датчик деформації в складі комбінованого датчика швидко реагував на натискання пальцем, про що вказує миттєве підвищення і зниження опору (синя крива на рис. 3.8 г). Повільнішу реакцію чутливості датчика температури, ніж датчика деформації можна віднести до повільної теплопередачі. Додатково було перевірено концепцію електронної шкіри у формі показаної на рис. 3.7 (г) матриці 3×3 із дев'яти комбінованих датчиків на основі карбонізованого фіброїну шовку. На рис. 3.8 (д) схематично показано експеримент із перевірки здатності е-шкіри розрізняти просторовий розподіл зовнішніх подразників. Подразники температури і тиску були одночасно завантажені на е-шкіру, коли на неї встановили чашку з крижаною водою. Датчики температури і деформації наочно продемонстрували навантаження холодного об'єкта.

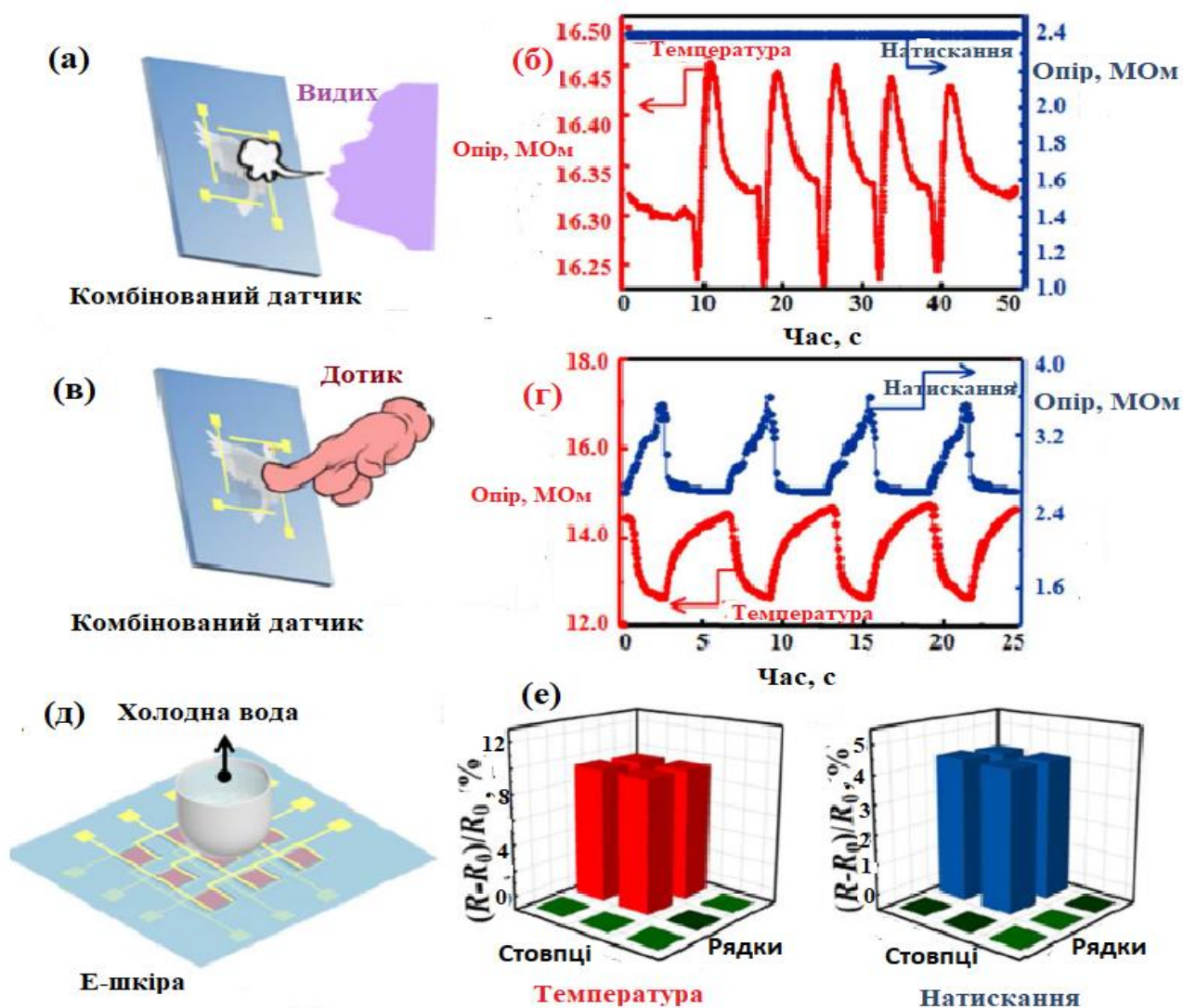


Рисунок 3.8 – Дослідження здатності е-шкіри на основі карбонізованого фіброїну шовку розрізняти просторовий розподіл зовнішніх подразників: доброволець періодично видихає тепле і вологе повітря на комбінований датчик (а), внаслідок чого комбінований датчик реєструє періодичну зміну температури без зміни деформації (б); доброволець періодично натискає комбінований датчик пальцем (в), внаслідок чого комбінований датчик окремо реєструє періодичні зміни температури і деформації (г); експеримент із перевірки здатності е-шкіри розрізняти просторовий розподіл зовнішніх подразників: на е-шкіру встановили чашку з крижаною водою (д), внаслідок чого датчики температури і деформації під чашкою показали явно підвищений опір через зниження температури та через деформацію, а датчики, які були розміщені поодаль, не виявили ніякої реакції (е)

Ті датчики температури і деформації, які були розташовані безпосередньо під чашкою, показали явно підвищений опір (рис. 3.8 е), оскільки холодний об'єкт викликав зниження температури та певну деформацію. Одночасно, ті датчики, які були розміщені далеко від чашки, майже не показали ніякої реакції. Наведені експериментальні результати чітко визначили здатність штучної електронної шкіри із датчиками температури і деформації на основі карбонізованого фіброїну шовку імітувати людську шкіру для дослідження температури та тиску одночасно, що вказує на її високий потенціал для застосування в людино-машинному інтерфейсі та для контролю за діяльністю людини. Виготовлена е-шкіра може контролювати повсякденне життя людини і виявляти розподіл зовнішніх подразників у просторі.

Для створення прозорої багатофункціональної штучної електронної шкіри, яка залежно від вологості навколишнього середовища здатна змінювати свою іонну електропровідність і механічні властивості, а також міцність і в'язкопружність, і крім того, самозагоюватися після пошкоджень, було використано динамічний гель. Цей гель складався із наноцелюлози, іонної рідини (IL) і води (позначається як динамічний гель Cel-IL), його наведено на рис. 3.9. В динамічному гелі Cel-IL у якості іонної рідини використано 1-бутил-3-метилімідазолію хлорид ([Bmim]Cl). За допомогою цієї IL шляхом дисоціації водневих зв'язків між молекулярними ланцюгами целюлози отримали однорідний розчин наноцелюлози, в якому макромолекули целюлози знаходилися в оточенні аніонів хлориду та катіонів [Bmim]⁺, що перешкоджало водневим зв'язкам між нановолокнами целюлози. Для створення плівки динамічного гелю Cel-IL, використовуючи метод центрифугування покривали розчином наноцелюлози (8 мас.%) в [Bmim]Cl поверхню полірованої пластини, після чого плівку Cel-IL на поверхні пластини поміщали у вакуумну піч із тиском залишкових газів 0,01 МПа для видалення газових бульбашок і висушували при 85°C протягом 24-х год. Остаточну плівку динамічного гелю Cel-IL було

отримано після його розміщення у середовищі з відносною вологістю повітря RH понад 45% протягом 2-х год для насичення гелю парами води і відокремлення

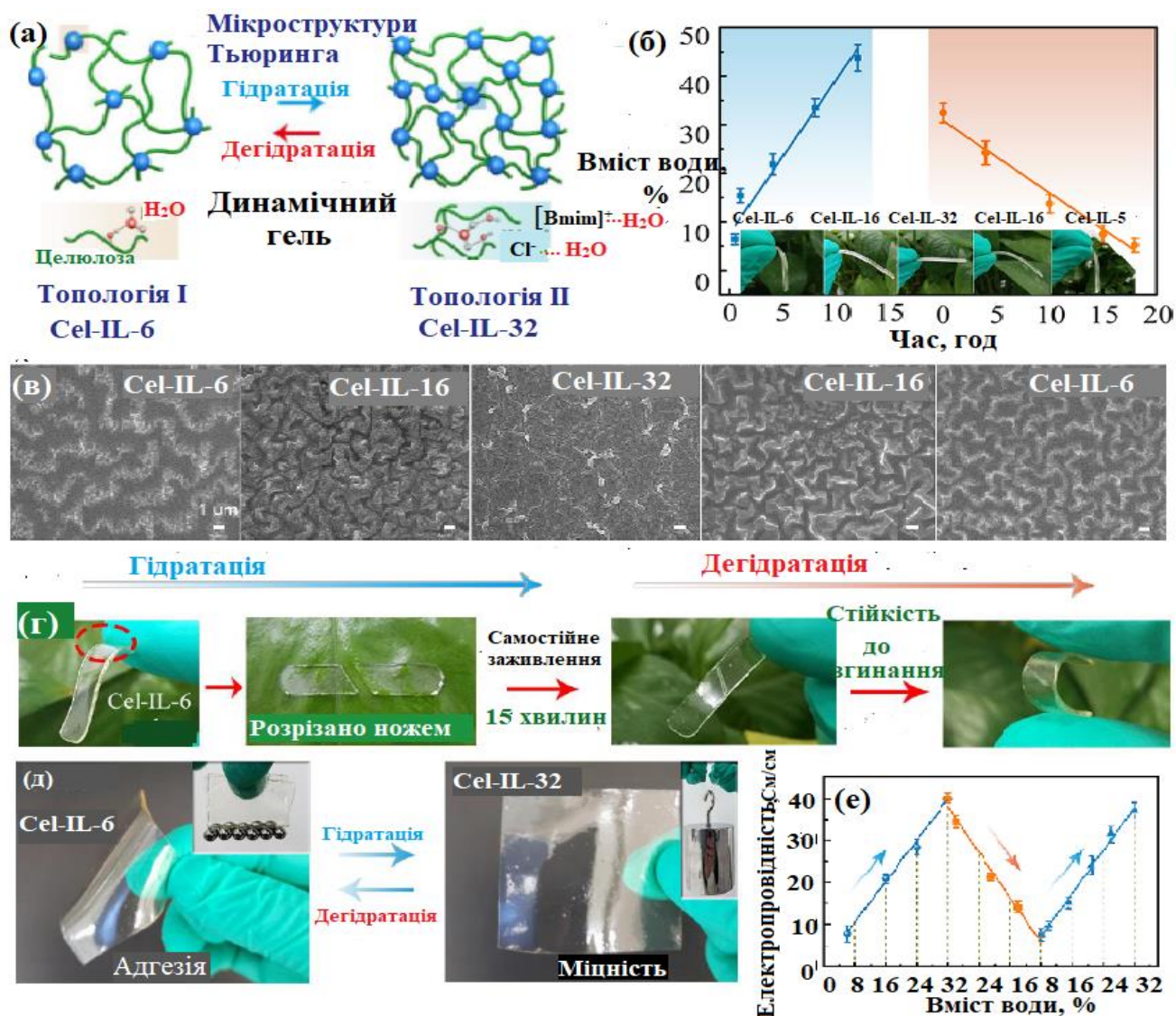


Рисунок 3.9 – Зображення мікроструктур Тьюрінга в динамічному гелі Cel-IL (а); графіки і фотографії перемикання властивостей динамічного гелю із використанням зміни відносної вологості повітря RH (б); зображення СЕМ зворотних змін в морфології динамічного гелю Cel-IL через трансформацію мікроструктур Тьюрінга залежно від вмісту в ньому води (в); фотографії процесу самозагоєння гелю Cel-IL-6 і відновлення ним механічних властивостей після розрізання ножом і притискання розрізаних частин одна до одної протягом 15-ти хв (г); порівняння механічних властивостей плівок із динамічного гелю Cel-IL із різним вмістом води: плівка із гелю Cel-IL-6 здатна приклеїти до себе 11 металевих кульок вагою по 0.78 г; плівка із гелю Cel-IL-32 може витримувати вагу 2 кг (д); зумовлені трансформаціями мікроструктур Тьюрінга зміни електропровідності динамічного гелю залежно від вмісту в ньому води (е)

від полірованої пластини. Динамічні гелі Cel-IL з різним вмістом H_2O позначено як Cel-IL-у, де у означає вміст води в мас. %. Певних значень у досягали після розміщення динамічного гелю Cel-IL у повітряному середовищі із відповідною RH . Зміна властивостей Cel-IL залежно від вмісту в ньому води може бути поясненою за допомогою теорії нестійкості Тьюринга, згідно якої у динамічному гелі Cel-IL молекули H_2O (виконуючи роль активатора) намагаються взаємодіяти з макромолекулами целюлози за допомогою водневого зв'язку для побудови топологічної мережі, тоді як іони IL (діючи як інгібітор) мають тенденцію перешкоджати цьому процесу за рахунок утворення власних водневих зв'язків з H_2O . Ці дві конкуруючі реакції призводять до дифузійної і реакційної нестабільності в системі гелю і до створення взаємопов'язаних топологічних мереж, які самозбираються в періодичні мікроструктури Тьюринга. Ці мікроструктури Тьюринга можна налаштовувати шляхом зміни структури топологічних мереж, регулюючи кількість води всередині динамічного гелю.

Як показано на рис. 3.9 (а), за невеликого вмісту води (плівка Cel-IL-6, топологія I) динамічний гель Cel-IL демонструє нещільно упаковану мікроструктуру Тьюринга, в результаті чого матеріал є м'яким, в'язким і має чудову адгезію до сталевих, кремнієвих, скляних, гумових та багатьох інших поверхонь. Із підвищенням вмісту H_2O (плівка Cel-IL-32) топологічна мережа динамічного гелю Cel-IL змінюється на топологію II, для якої характерна щільно упакована механічно міцна і еластична мікроструктура Тьюринга. В ній іони $[Bmim]^+$ і Cl^- , які прикріплювалися навколо макромолекул целюлози в топології I, відокремлюються від целюлозних макромолекулярних ланцюгів і утворюють гідрат-іони із вільною H_2O , покращуючи дифузію іонів і тим самим підвищуючи іонну електропровідність динамічного гелю Cel-IL. За допомогою графіків і відповідних фотографій на рис. 3.9 (б) продемонстровано перемикання властивостей динамічного гелю із використанням зміни відносної вологості повітря RH . При $RH = 90\%$ плівка гелю поступово насичується вологою і перетворюється із в'язкого Cel-IL-6 на твердий Cel-IL-32, а при $RH = 2\%$ вода поступово видаляється із гелю в послідовності: Cel-IL-32→Cel-IL-16→Cel-IL-5,

і відбувається зміна його механічних властивостей в протилежному напрямку. Таким чином, за рахунок контролю вмісту води в динамічному гелі Cel-IL можна досягти значної трансформації видимих механічних властивостей між м'якістю-адгезивністю та міцністю-еластичністю. Механічні характеристики цього матеріалу є нерозривно пов'язаними із його мікроморфологією.

Спостереження за допомогою скануючої електронної мікроскопії показують (рис. 3.9 (в)) очевидні і зворотні зміни в морфології динамічного гелю Cel-IL залежно від вмісту води через трансформацію мікроструктур Тьюринга. Важливо зазначити, що у м'якому і в'язкому стані динамічний гель є здатним до швидкого самовідновлення (самозагоєння) після механічних пошкоджень. Це пояснюється тим, що при малому вмісті води в динамічному гелі Cel-IL тільки обмежена кількість гідроксильних груп целюлози поєднується з H_2O із утворенням за допомогою водневого зв'язку топологічної мережі I. Більшість гідроксильних груп целюлози знаходиться в активному стані, забезпечуючи динамічному гелю Cel-IL відмінну ефективність самовідновлення. На рис. 3.9 (г) показано що після розрізання ножом і притискання розрізаних частин одна до одної вдається повністю відновити механічні властивості плівки гелю Cel-IL-6 протягом 15-ти хв. Фотографії на рис. 3.9 (д) дозволяють порівняти механічні властивості плівок динамічного гелю Cel-IL із різним вмістом води. Як показано на рис. 3.9 (д), плівка із гелю Cel-IL-6 здатна приклеїти до себе одинадцять металевих кульок кожна вагою 0.78 г, а після насичення водою і перетворення її на Cel-IL-32 витримувала вагу 2 кг. Як можна бачити на рис. 3.9 (е), динамічний гель із малим вмістом води має відносно низьку іонну електропровідність через водневі зв'язки іонів $[Bmim]^+$ і Cl^- із макромолекулами целюлози. При збільшенні вмісту води в динамічному гелі до понад 30 мас.% спостерігається його висока іонна електропровідність, яка забезпечується більш широкими каналами дифузії і міграції для гідратованих іонів $[Bmim]^+$ і Cl^- . Таким чином, динамічний гель Cel-IL показав відмінну регульованість і оборотність характеристик топологічних мереж завдяки зміні утворених в ньому водневих зв'язків. Для прискорення втрати води з гелю Cel-IL можна використати просту

обробку нагріванням при 80°C протягом 15 хвилин. При малому вмісті води її молекули, а також іони $[\text{Bmim}]^+$ і Cl^- пов'язані водневими зв'язками переважно із макромолекулами целюлози. Це відповідає м'якому, в'язкому стану динамічного гелю, який демонструє адгезивні властивості, здатність до самозагоювання і разом із тим низьку іонну провідність. В стані динамічного гелю насиченого водою спостерігається велика механічна міцність, еластичність і висока іонна провідність, оскільки водневі зв'язки утворюються не лише між молекулами води і макромолекулами целюлози, але і між H_2O і іонами іонної рідини, дозволяючи цим гідратованим іонам $[\text{Bmim}]^+\cdots\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cl}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ більш вільно рухатися всередині динамічного гелю.

Завдяки легкому налаштуванню в'язкопружних властивостей динамічного гелю Cel-IL шляхом зміни в ньому вмісту води за стратегією гідратації-дегідратації, було зібрано сенсорну гнучку і прозору штучну електронну шкіру через затиснення металевих електродів між двома шматками гелю Cel-IL, які з'єднувалися в процесі самозагоєння гелю, як показано на рис. 3.10 (а).

Такий процес виготовлення можна легко масштабувати для виробництва великогабаритної прозорої сенсорної е-шкіри площею 50 см × 60 см із відмінною гнучкістю. На рис. 3.10 (б) і (в) показано, що е-шкіра Cel-IL добре прилягає до поверхні шкіри людини і завдяки доброму розтягненню здатна відтворювати її форму в динамічному режимі, наприклад при згинанні пальця на кут 120°, як показано на рис. 3.10 (в). На рис. 3.10 (г) зображено фотографію невеликого шматка сенсорної е-шкіри в процесі самозагоєння. На рис. 3.10 (д) наведено графік періодичної зміни електричного струму за умов постійної напруги від джерела зовнішнього електричного кола в цій сенсорній е-шкірі під час швидких циклах згинання/розгинання у реальному часі робота пальця, на який нанесено е-шкіру Cel-IL. Рис. 3.10 (е) демонструє хорошу масштабованість і безшовний інтерфейс е-шкіри Cel-IL із шкірою на вигнутому зап'ястку людини, тобто при деформації розтягнення/стиснення е-шкіри. Разом з тим, як можна бачити на рис. 3.10 (є), завдяки регульованій адгезії динамічного гелю Cel-IL е-шкіра легко знімається із зап'ястка без пошкодження тканин.

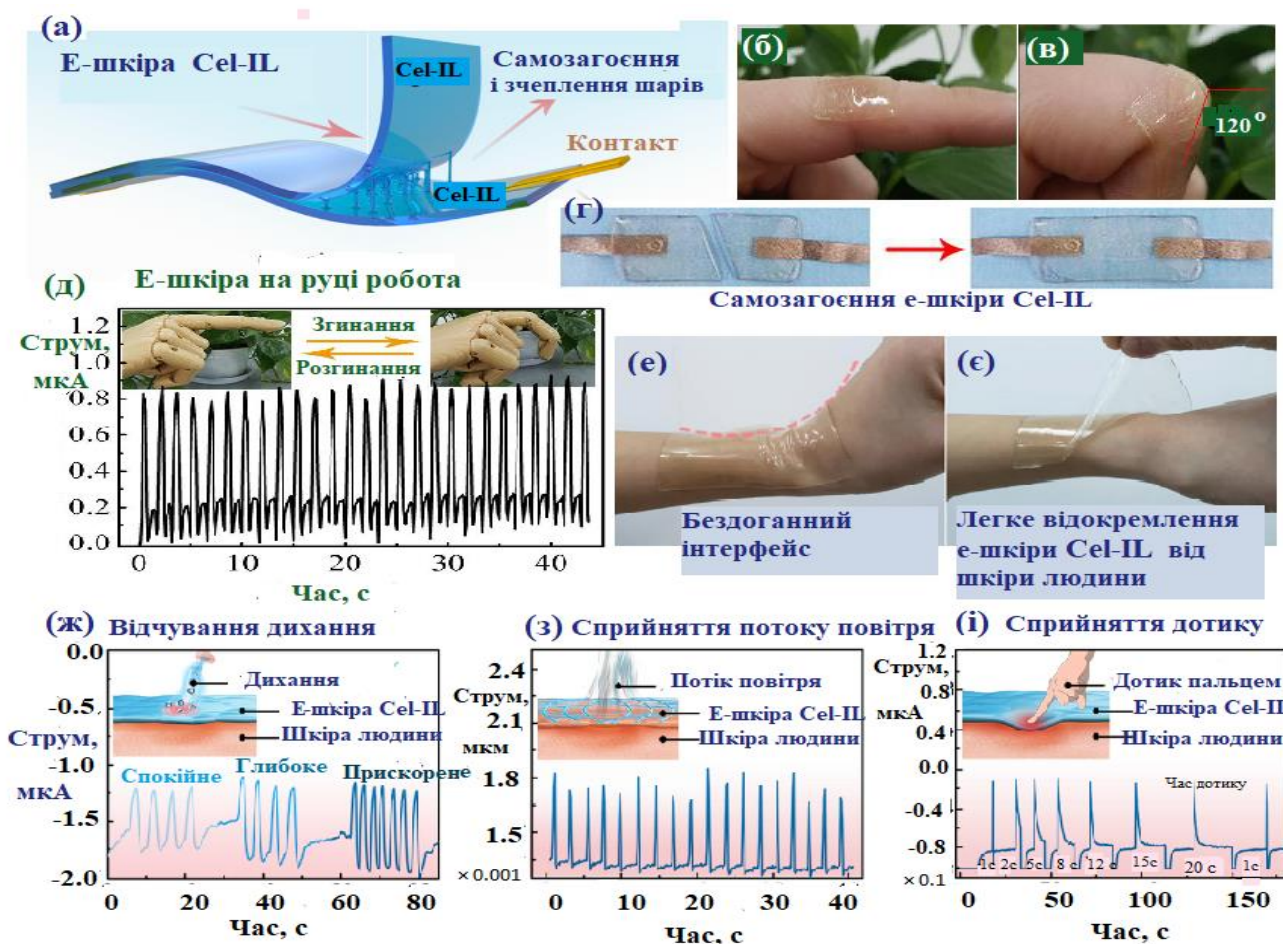


Рисунок 3.10 – Процес створення штучної сенсорної електронної шкіри Cel-IL через затиснення металевих електродів між двома шматками динамічного гелю Cel-IL та подальше самозагоєння гелю (а); фотографія е-шкіри Cel-IL, яка добре прилягає до поверхні шкіри на пальці людини (б) та яка здатна відтворювати форму шкіри людини при згинанні пальця на кут 120° (в); фотографія невеликого шматка сенсорної е-шкіри Cel-IL в процесі самозагоєння (г); графік зміни електричного струму за умов постійної напруги від джерела зовнішнього електричного кола при швидких циклах згинання/розгинання пальця робота (д); демонстрація масштабованості е-шкіри Cel-IL та її безшовного інтерфейсу із шкірою людини на вигнутому зап'ястку в умовах деформації розтягнення/стиснення (е) та легкого відокремлення е-шкіри без пошкодження тканин шкіри людини (є); розпізнавання стану людини за її диханням (ж); сигнали е-шкіри Cel-IL на вібрації, що спричинені потоком повітря (з); ідентифікація е-шкірою Cel-IL тривалості та інтенсивності дотиків до неї пальцем (і)

Створена сенсорна е-шкіра Cel-IL може відрізняти із високою чутливістю різні механічні деформації, дотики пальців і сигнали повітряного потоку. Її механізм роботи полягає у високій чутливості електропровідності до змін прикладеної зовнішньої сили, вологи та обох разом. Наприклад, видихи людини під час прискореного дихання мають вищу відносну вологість $RH \approx 86.2\%$ порівняно з нижчими значеннями RH для глибокого дихання (77.7%) і спокійного дихання (68.3%). Ці різноманітні умови можна точно визначити за допомогою сенсорної е-шкіри Cel-IL по різних сигналах електричного струму (рис. 3.10 ж). Шляхом аналізу величини та площі виробленого електричного сигналу легко ідентифікувати стан людини (спокійний, нервовий, нетерплячий, хворий або здоровий). Справжня людська шкіра може активно сприймати різну інформацію із зовнішнього середовища, таку як контакт з об'єктами, потоки повітря тощо. Що цікаво, штучна сенсорна е-шкіра Cel-IL також може виявляти навіть слабкі сигнали повітряного потоку (рис. 3.10 з) і контакт із пальцем (рис. 3.10 і), демонструючи видатну чутливість, відтворюваність сигналів та можливість їх розрізнення. Навіть на поверхні спітнілої шкіри людини сенсорна е-шкіра Cel-IL здатна сприймати дотик пальця та видавати стабільні електричні сигнали. Як показано на рис. 3.10 (і), можна легко ідентифікувати тривалість дотику пальця за відстанню по горизонталі між піком і впадиною на кривій зміни струму в режимі реального часу. Завдяки ідеальній гнучкості і видатним механічним властивостям, сенсорна е-шкіра Cel-IL може витримувати 500 циклів згинання під великими кутами і 100 циклів деформації розтягнення без значного погіршення електропровідності. Відмінна ефективність самовідновлення дозволяє також рекомбінувати та повторно використовувати відпрацьований динамічний гель Cel-I, який може набувати будь-якої геометричної форми. Наприклад, по закінченню строку експлуатації використану сенсорну е-шкіру можна переробляти на нову із іншою формою і геометричними розмірами, залежно від потреб.

Зчеплення між гнучкою штучною електронною шкірою і шкірою людини має вирішальне значення, якщо треба отримувати точні, надійні і стабільні

сигнали від епідермальних електронних пристроїв для вимірювання частоти серцевих скорочень, частоти дихання, для електрокардіографії, електроенцефалографії, електроміографії, для визначення оксигенації крові, температури шкіри, руху тіла, кров'яного тиску тощо. Для таких застосувань призначено наведену на рис. 3.11 адгезивну е-шкіру, яка демонструє відмінне зчеплення з поверхнею шкіри людини, навіть якщо вона є мокрою або спітнілою. Разом з тим, адгезивна е-шкіра не викликає подразнень або алергічних реакцій, є повітропроникною, і її можна легко зняти з тіла. Ідея дизайну адгезивної е-шкіри була взята у природи і завдячує дослідженням ящірки геккона, лапки якого покриті безліччю мікроскопічних виростів, що зчеплюються з опорною поверхнею за допомогою сил Ван-дер-Ваальса, і це допомагає геккону легко переміщуватися по стелі, склу та іншим поверхням.

В штучній адгезивній е-шкірі ефективність конформного контакту між прозорою гнучкою підкладкою із полідиметилсилоксану PDMS та шкірою людини забезпечено шляхом утворення на поверхні PDMS методом шаблонного лиття регулярного масиву мікростовпчиків висотою 80 мкм, діаметром 80 мкм і відстанню між центрами сусідніх мікростовпчиків 100 мкм. Мікростовпчиковий масив із PDMS зображено на рис. 3.11 (а). Така геометрія мікростовпчиків пояснюється тим, що поверхня шкіри людини не є рівною, а складається з плоских острівцевих ділянок і мікроканалов, які мають вертикальну шорсткість ~ 70 мкм. Тому вибрана форма мікростовпчиків PDMS забезпечує підвищену площу епідермального контакту.

Для кращого прилипання до шкіри людини навіть в умовах підвищеної її вологості масив мікростовпчиків PDMS покривали натуральним білком фіброїном шовку. Для цього масив мікростовпчиків PDMS після обробки кисневою плазмою занурювали у водний розчин фіброїну шовку із ваговим співвідношенням компонентів SF, мурашиної кислоти і CaCl_2 1:4:0.4, з подальшим центрифугуванням покриття зі швидкістю 700 об/хв і його висушуванням із видаленням мурашиної кислоти.

Мікростовпчикова структура PDMS/SF

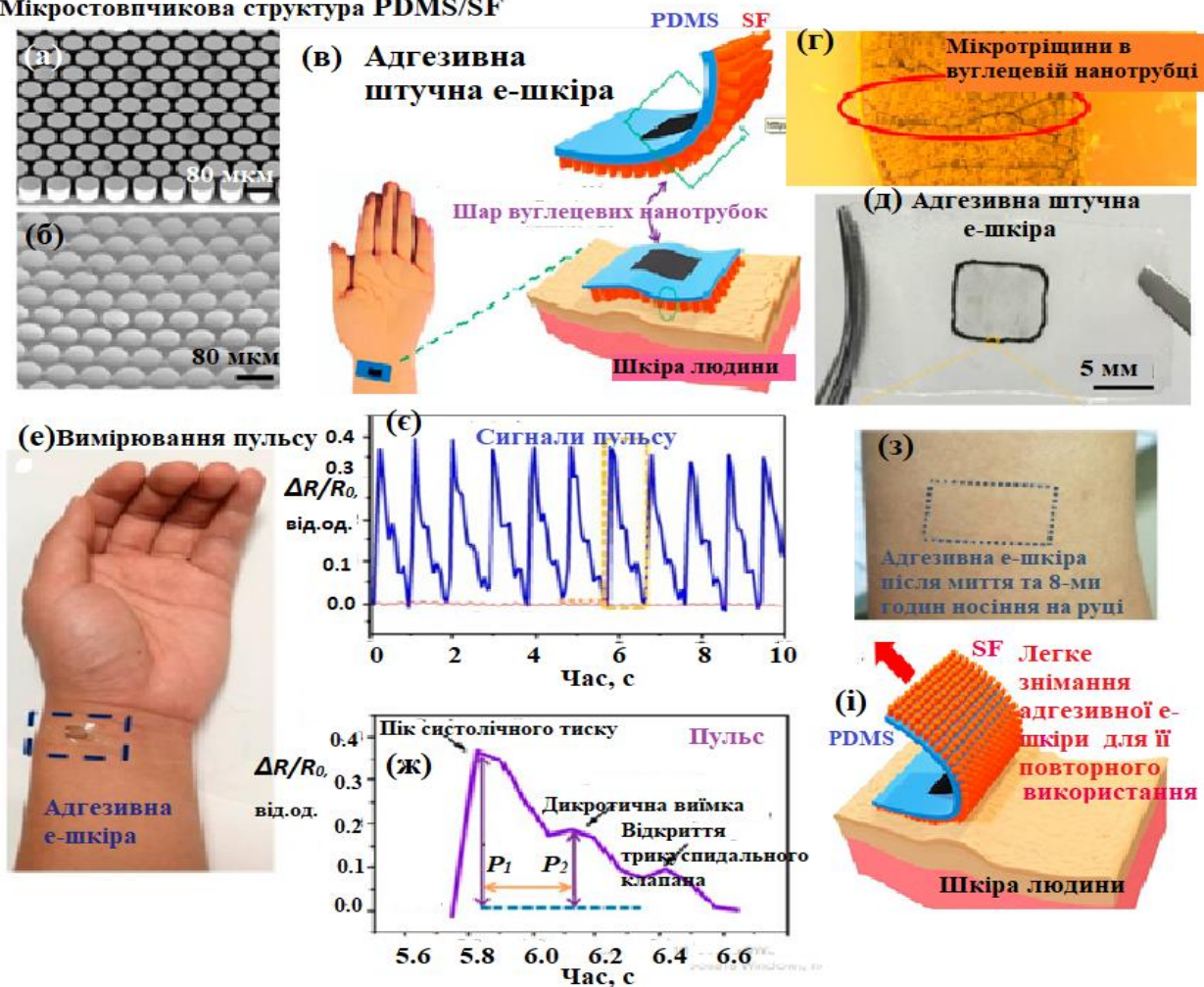


Рисунок 3.11 – Зображення СЕМ мікростовпчикового масиву із полідиметилсилоксану (а) та його, вкритого шовковим фіброїном (б); будова адгезивної штучної е-шкіри та її використання для реєстрації пульсу (в); ТЕМ зображення вуглецевої нанотрубки із спеціально створеними в ній мікротріщинами (г); фотографія штучної адгезивної е-шкіри (д) та штучної адгезивної електронної шкіри, яку приєднано до радіальної артерії зап'ястя для вимірювання пульсу (е); циклічні вихідні сигнали пульсу від датчика деформації прикріпленої до зап'ястя адгезивної е-шкіри (е); сигнали датчика деформації адгезивної е-шкіри, які надають детальну медичну інформацію в межах одного серцевого циклу (ж); фотографія ділянки шкіри людини, до якої прикріплено штучну адгезивну е-шкіру, після миття та 8-ми годин носіння (з); схематичне зображення придатності штучної адгезивної е-шкіри для повторного використання (і)

Як можна бачити на рис. 3.11 (б), покриття мікростовпчиків PDMS фіброїном шовку дещо збільшувало їх діаметр, але в цілому не порушувало морфології мікростовпчикового масиву. Разом з тим, фіброїнове покриття PDMS значно покращувало прикріплення мікростовпчикової структури PDMS/SF до шкіри зап'ястка або передпліччя та зберігало адгезію після таких деформацій як скручування, розтягування, стиснення та напружені рухи людини. Міцність приклеювання до тіла пояснюється тим, що на додаток до впливу мікростовпчикової морфології, SF завдяки гідроксильним групам і аміногрупам у своїй структурі здатний утворювати водневі зв'язки з поверхнею шкіри людини. Крім того, в'язкопружні властивості протеїну фіброїну шовку в присутності іонів Ca^{2+} забезпечують хороший контакт на межі розділу.

Як показано на рис. 3.11 (в), на протилежну сторону плівки PDMS/SF було нанесено електропровідний шар із мережі одностінних вуглецевих нанотрубок. Для цього на верхню поверхню плівки із мікростовпчиковою структурою PDMS/SF після киснево-плазмової обробки для підвищення гідрофільності поверхні PDMS крапельним способом крізь маску у вигляді порожнистого прямокутника ($0.6 \text{ см} \times 0.8 \text{ см}$) наносили 20 мкл диспергованих у воді вуглецевих нанотрубок (1 мг/мл) із домішкою 1.0–3.0 ат.% карбонових кислот і висушували при кімнатній температурі. Створення показаного на рис. 3.11 (г) стабільного візерунку мікротріщин у вуглецевих нанотрубках досягали шляхом 200 циклів розтягування/відпускання виготовленої таким способом адгезивної штучної е-шкіри, фотографію якої показано на рис. 3.11 (д). Для реєстрації електричних відгуків на деформацію ϵ до шару вуглецевих нанотрубок адгезивної штучної е-шкіри за допомогою рідкого металу (галій-індієвої евтектики) приєднували мідні дроти від приладу для вимірювання електричного опору R . Адгезивна е-шкіра працювала як довговічний епідермальний датчик деформації розтягування/звільнення. Відносне збільшення її опору $\Delta R/R_0$ при розтягненні пояснювалося відкриттям/закриттям мікротріщин в сітчастому шарі вуглецевих нанотрубок. У разі невеликого збільшення ϵ від 0% до 1%, його значення $\Delta R/R_0$ зростали лінійно з високим коефіцієнтом тензорезистора $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon \approx 392$,

що є важливим для точного вимірювання невеликих деформацій, наприклад пульсу. Важливо, що завдяки надійному інтерфейсу між шкірою людини та цим епідермальним датчиком деформації значення $\Delta R/R_0$ адгезивної е-шкіри при певних ε не змінилися навіть після десяти тестів із відшаруванням е-шкіри від шкіри людини, та виявили хорошу циклічну довговічність е-шкіри при більш ніж 1700 циклів розтягувань/звільнень. На рисунку 3.11 (е) показано фотографію штучної адгезивної електронної шкіри, яку приєднано до радіальної артерії зап'ястя для вимірювання пульсу. Циклічні вихідні сигнали пульсу від датчика деформації прикріпленої до зап'ястя адгезивної е-шкіри є відтворюваними, добре ідентифікованими і деталізованими (рис. 3.11 (є)). Сигнали датчика деформації адгезивної е-шкіри на рис. 3.11 (ж) надають детальну медичну інформацію в межах одного серцевого циклу навіть в умовах великого фізичного навантаження людини, в тому числі дані про пік систолічного тиску, дикротичну виїмку та відкривання трикуспідального клапана. Висока чутливість адгезивної е-шкіри пов'язана, головним чином, із відмінною гнучкістю і з її ідеальним інтерфейсом зі шкірою людини.

На фотографії на рис. 3.11 (з) і на схемі на рис. 3.11 (і) можна бачити, що завдяки помірному зчепленню адгезивної е-шкіри зі шкірою людини та її безболісному відшаруванню без руйнування адгезивного фіброїнового шару або виривання андрогенного волосся і пошкодження шкіри людини, у разі потреби забезпечується можливість повторного використання адгезивної е-шкіри шляхом зняття зі шкіри людини та повторного прикріплення. Експерименти довели можливість використання адгезивної е-шкіри в умовах високої вологості і її відмінну довговічність, оскільки після 10 циклів її енергія адгезії знижувалася лише приблизно на 30%. Під час зняття адгезивної е-шкіри були відсутніми явні деформації поверхні шкіри людини або біль і відчуття дискомфорту. Ще одна дуже важлива перевага адгезивної е-шкіри – це її біосумісність. На фотографії на рис. 3.11 (з) можна бачити, що ділянка шкіри людини, до якої прикріплено штучну е-шкіру, візуально не відрізняється від інших частин шкіри. Після використання більше ніж 8 годин, не спостерігалось ніякої гіперчутливості, в

тому числі завдяки газопроникності фіброїну шовку та PDMS. В подальшому така адгезивна штучна електронна шкіра може бути налаштованою для формування різних епідермальних пристроїв, наприклад, для датчиків температури або датчиків для хімічного аналізу поту людини, насамперед, вмісту в ньому глюкози, що дуже важливо для хворих діабетом.

Електронне татуювання, яке можна щільно приєднати до тіла людини з метою високоточного зондування кількох параметрів її стану, і до того ж є здатним до самозагоювання подібно до шкіри людини, є привабливим варіантом штучної е-шкіри. На рис. 3.12 (а) показано процес виготовлення багатофункціонального е- татуювання на основі композиту графену і фіброїну шовку з катіонами кальцію, позначеного як $G/SF/Ca^{2+}$, яке реагує на деформацію, вологість повітря та коливання температури, і тому є перспективним матеріалом для епідермальної електроніки. Завдяки видатним механічним властивостям шовкової мембрани, яку зміцнено за допомогою водневих та координаційних зв'язків SF з іонами кальцію, ультратонкі та розтяжні е-татуювання $G/SF/Ca^{2+}$ забезпечують конформну адгезію до шкіри людини. В тонкоплівковому композиті $G/SF/Ca^{2+}$ нанолусочки графену товщиною від трьох до восьми атомних шарів і 5–20 мкм в діаметрі є механічно міцними, електрохімічно стабільними і біосумісними електропровідними компонентами. Для створення водного розчину SF/Ca^{2+} змішували розчини шовкового фіброїну та хлориду кальцію і мурашиної кислоти. В процесі приготування суспензії $G/SF/Ca^{2+}$ в розчин SF/Ca^{2+} додавали графенове чорнило до отримання концентрації графену 40 ваг.%, після чого здійснювали ультразвукову обробку суспензії при кімнатній температурі. Для створення малюнку е-татуювання, на виготовлену із використанням технології золь-гель тонку прозору і повітропроникну еластичну мембрану SF/Ca^{2+} наносили малюнок із електропровідної суспензії $G/SF/Ca^{2+}$ за допомогою трафаретного друку або шляхом малювання пензлем. Стійкий малюнок формувався після витримки при кімнатній температурі протягом 2-х год. Щоб прикріпити е-татуювання $G/SF/Ca^{2+}$ на потрібну ділянку шкіри людини наносили краплю води і притискали е-татуювання до цього місця.

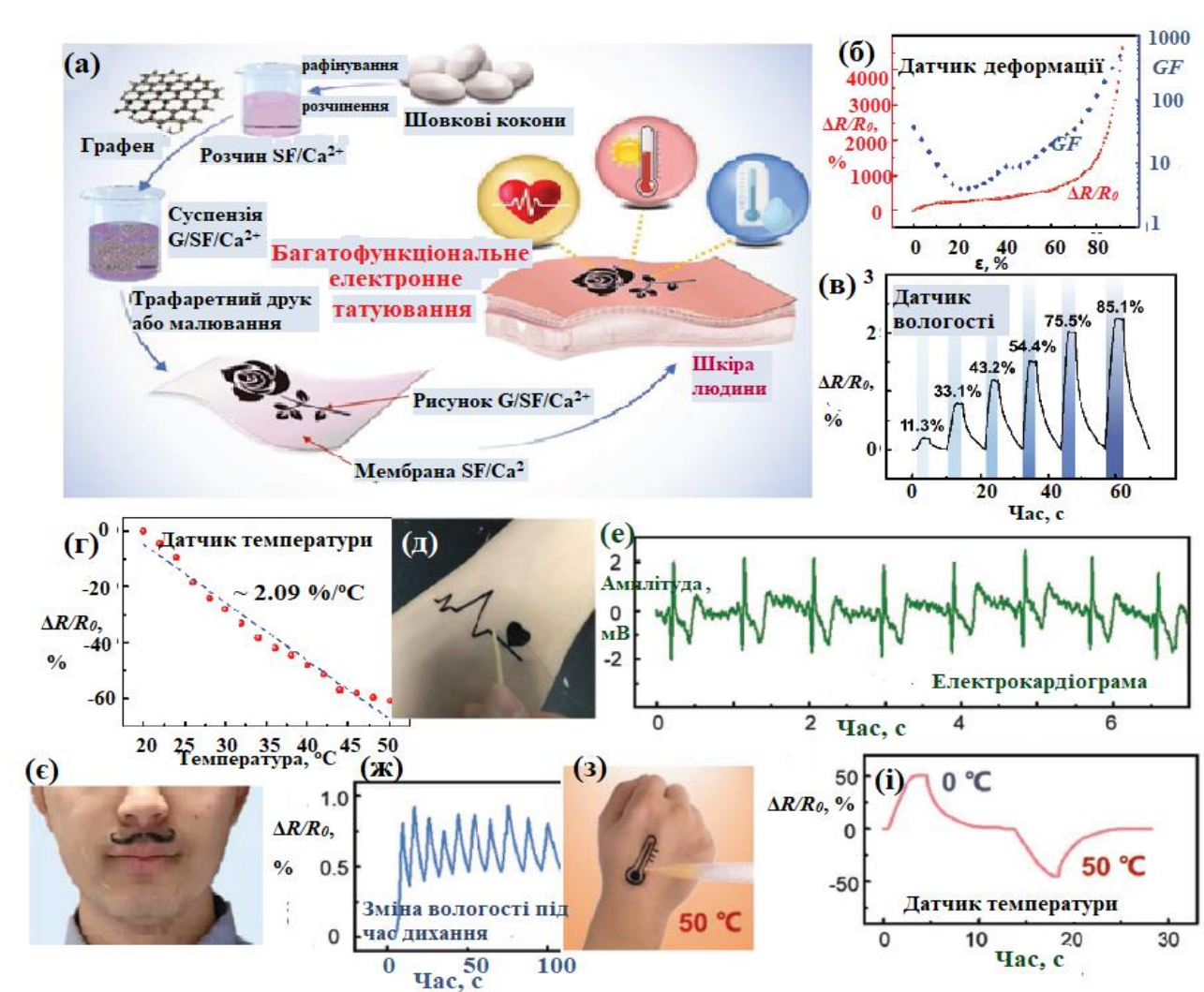


Рисунок 3.12 – Процес виготовлення е-татуювання на основі композиту графену і фіброїну шовку з катіонами кальцію (а); зміна відносного опору $\Delta R/R_0$ і коефіцієнта тензорезистора GF е-татуювання $G/SF/Ca^{2+}$ залежно від прикладеної деформації ϵ (б) і внаслідок коливань відносної вологості повітря RH (в); використання е-татуювання для моніторингу температури (г); фотографія е-татуювання, яке прикріплено до руки людини для моніторингу електричної активності роботи серцевого м'яза (д); сигнали ЕКГ, отримані за допомогою е-татуювання (е); фотографія е-татуювання, яке прикріплено під носом волонтера для відстеження зміни кількості вологи у видиху (є); відгуки е-татуювання на періодичну зміну вологості повітря (ж); фотографія е-татуювання у вигляді термометра, прикріпленого безпосередньо до руки людини як епідермального пристрою для визначення температури (з); динамічні відгуки е-татуювання $G/SF/Ca^{2+}$ при нанесенні на нього крапель крижаної (0°C) та теплої (50°C) води (и)

Ідеальне прикріплення до шкіри здійснювалося без використання будь-якого клею, а лише завдяки адгезії модифікованого іонами кальцію фіброїну шовку через формування водневих і координаційних зв'язків матеріалу SF/Ca^{2+} зі шкірою людини. Розподілені в шовковій матриці нанолусочки графену утворювали електропровідні шляхи, які реагували на деформацію, вологість і коливання температури. Для збору і запису сигналів про зміну електричного опору е-татуювання $\text{G}/\text{SF}/\text{Ca}^{2+}$ використовували бездротову мережу радіозв'язку Bluetooth, а саме модуль BMD 101 ECG Bluetooth.

На рис. 3.12 (б) показано зміну відносного опору $\Delta R/R_0$ е-татуювання $\text{G}/\text{SF}/\text{Ca}^{2+}$ як функцію прикладеної деформації ϵ . Тут R_0 відноситься до опору $\text{G}/\text{SF}/\text{Ca}^{2+}$ за відсутності деформації. На цьому ж рисунку наведено залежність від деформації коефіцієнта тензорезистора $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$. Ці дані підтверджують спроможність е-татуювання $\text{G}/\text{SF}/\text{Ca}^{2+}$ служити датчиком деформації. Можна бачити, що при застосуванні деформації нижче 70% GF знаходився в діапазоні 4–34, а при вищих ϵ (в діапазоні 70–90 %) GF зростав з 34 до 470. Залежність електричного опору від прикладеної деформації можна пояснити відносним ковзанням сусідніх графенових нанолусочок у діапазоні менших деформацій та повне відокремлення деяких сусідніх нанолусочок графену при великих деформаціях. Довговічність датчика деформації було підтверджено випробуваннями із використанням понад 10000 циклів деформації розтягнення/звільнення із $\epsilon = 50\%$.

Епідермальні електронні пристрої під час своєї роботи постійно піддаються зовнішнім механічним впливам, а саме згинанню, скручуванню, розтягненню, стисненню та ін., що може призвести до механічних пошкоджень і, як наслідок, до втрати функціональності. Тому важливою властивістю е-татуювання $\text{G}/\text{SF}/\text{Ca}^{2+}$ є його здатність до самозагоєння, яка імітує властивість людської шкіри. Експеримент показав, що після розрізання із утворенням зазору шириною ≈ 30 мкм вдалося відновити електропровідність е-татуювання $\text{G}/\text{SF}/\text{Ca}^{2+}$ простим нанесенням на місце розрізу краплі води. Механізм, що лежить в основі загоювального ефекту води включає в себе набряк матриці

SF/Ca²⁺ із зростанням її в'язкопружності через перебудову водневих і координаційних зв'язків, що забезпечує з'єднання розділених частин композиту G/SF/Ca²⁺. Завдяки динамічній природі водневих і координаційних зв'язків між полярними групами компонентів композиту, ці зв'язки на ділянці розрізу поновлюються, через що механічні та електричні властивості е-татуювання G/SF/Ca²⁺ швидко відновлюються до початкового рівня протягом 0.3 с.

Цей ефект загоювання водою повністю повторювався навіть після п'яти циклів розрізання та загоювання. Рис. 3.12 (в) демонструє ефективність е-татуювання G/SF/Ca²⁺ для моніторингу відносної вологості повітря RH шляхом реєстрації зміни відносного електричного опору $\Delta R/R_0$ (R_0 в даному випадку відповідає опору при $RH = 10\%$). Згідно рис. 3.12 (в), е-татуювання G/SF/Ca²⁺ може виявляти RH із високою чутливістю і в широкому діапазоні, тобто бути датчиком вологості повітря. Механізм роботи датчика вологості пов'язаний із взаємодією композиту G/SF/Ca²⁺ з молекулами води. Цей композит може захоплювати воду із навколишнього середовища через здатність іону Ca²⁺ координувати через атоми кисню від шести до восьми молекул води. В результаті зі збільшенням RH е-татуювання G/SF/Ca²⁺ захоплюватиме все більше води, що призводитиме до його набухання і, як наслідок, до зменшення електропровідних шляхів між нанолусочками графену. Цей процес оборотний. Коли RH повертатиметься до його початкового значення, опір датчика також відновлюватиметься до початкового стану. Сигнали е-татуювання G/SF/Ca²⁺ у ролі датчика вологості не тільки стабільні і відтворювані, але також, як можна бачити на рис. 3.12 (в), є надзвичайно швидкими. Відповідь датчика вологості, тобто досягнення 90% від стійкого значення $\Delta R/R_0$, триває 3 с, а швидкість відновлення не перевищує 6 с.

Ефективність е-татуювання G/SF/Ca²⁺ для моніторингу температури підтверджено на рис. 3.12 (г). Механізм, що лежить в основі зменшення електричного опору G/SF/Ca²⁺ зі зростанням температури, можна пояснити стрибковою електропровідністю, тобто термічною активацією електронів для здійснення стрибків між сусідніми графеновими нанолусочками, яка зумовлює

підвищену електропровідність композиту. Результати вимірів температури є швидкими (протягом 13 с) і відтворюваними. Графік зміни відносного опору $\Delta R/R_0$ від температури є лінійним, його нахил $\sim 2.09 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ відповідає високій термочутливості е-татування G/SF/Ca^{2+} (рис. 3.12 г).

Оскільки е-татування G/SF/Ca^{2+} чутливе одночасно до деформації, температури та вологості повітря, для поділу трьох сигналів необхідно використовувати додаткову постобробку. З метою усунення впливу вологості е-татування G/SF/Ca^{2+} можна покрити водонепроникною плівкою. Ефект деформації можна усунути шляхом нанесення малюнку із G/SF/Ca^{2+} на підкладку, яка не розтягується. Крім того, зміна температури в основному впливає на базову лінію вихідного сигналу е-татування G/SF/Ca^{2+} , тоді як зміни деформації та вологості головним чином позначаються на формі вихідного сигналу. Таким чином, сигнал температури можна виділити шляхом аналітичної обробки вихідних даних е-татування G/SF/Ca^{2+} .

На рис. 3.12 (д) показано фотографію е-татування G/SF/Ca^{2+} , яке прикріплено до руки людини для моніторингу електричної активності роботи серцевого м'яза з метою виявлення важливих особливостей серцевої недостатності, таких як аритмія. Як можна бачити на рис. 3.12 (е), контакт е-татування G/SF/Ca^{2+} зі шкірою людини має низький контактний електричний опір і велике відношення сигнал/шум, що сприяє успішним електрофізіологічним вимірюванням електрокардіограми (ЕКГ), запис якої здійснено за допомогою модуля Bluetooth. Майже ідентичні сигнали ЕКГ відтворювалися протягом 10 годин моніторингу, демонструючи таким чином довготривалу стійкість е-татування G/SF/Ca^{2+} .

Завдяки високій чутливості та швидкій реакції е-татування G/SF/Ca^{2+} до зміни вологості, ефективним є його застосування для моніторингу дихання, яке продемонстровано на рис. 3.12 (е) і (ж). Для цього, як показано на фотографії на рис. 3.12 (е), е-татування G/SF/Ca^{2+} було прикріплено під носом волонтера для відстеження зміни кількості води у видиху. На графіку на рис. 3.12 (ж) представлено швидкий відгук е-татування G/SF/Ca^{2+} на зміну вологості і його

здатність безперервно працювати в реальному часі, відстежуючи частоту дихання протягом тривалого періоду. Моніторинг дихання є затребуваним, наприклад, для уникнення апное уві сні, яке є потенційно смертельним, але складним для діагностування станом.

Рис. 3.12 (з) демонструє фотографію е-татування $G/SF/Ca^{2+}$ у вигляді термометра, яке прикріплено безпосередньо до руки людини у якості епідермального пристрою для визначення температури. Перш ніж нанести на е-татування $G/SF/Ca^{2+}$ краплі води, його було закрито водонепроникною рідкою пов'язкою. На рис. 3.12 (і) зображено динамічні відгуки е-татування $G/SF/Ca^{2+}$ при нанесенні на нього крапель крижаної (0°C) та теплої (50°C) води. Таким чином, е-татування $G/SF/Ca^{2+}$ здатне допомогти користувачеві у швидкому сприйнятті температури навколишнього середовища.

В цілому, завдяки своїм унікальним властивостям і чудовим характеристикам електронне татування $G/SF/Ca^{2+}$ є перспективним матеріалом для біосумісної епідермальної електроніки для моніторингу стану здоров'я, навколишнього середовища та для біомедичних застосувань.

3.3 Моніторинг навколишнього середовища

Моніторинг навколишнього середовища – це широке поняття, яке включає в себе моніторинг різних видів параметрів у навколишньому середовищі, таких як рівень вологості, температура, леткі органічні сполуки (VOC), вітер тощо. Тому потрібні різні датчики, які зможуть перетворювати фізичні або хімічні подразники на вимірювані сигнали, а також необхідними є джерела електричного живлення таких датчиків. Для усунення потрапляння в довкілля викликаних великою кількістю відпрацьованих датчиків для моніторингу навколишнього середовища електронних відходів, широко використовуються натуральні матеріали біологічного походження, які забезпечують виробництво екологічно чистої і водночас функціональної електроніки.

На рис. 3.13 показано реалізацію ідеї використання живого листя дерев і енергії вітру для отримання електроенергії, яку можна використовувати, наприклад для живлення світлодіодів та для моніторингу погодних умов, зокрема для визначення швидкості вітру. Пропонується використовувати вітер для функціонування великої кількості розташованих між листям дерев малопотужних TENG одноелектродного типу, які одночасно сенсорами швидкості вітру із автономним живленням. Древа із вбудованими в них сотнями трибоелектричних наногенераторів було названо деревами TENG.

Зображене на рис. 3.13 (а), (б) і (в) живе листя шовковиці є електропозитивним трибоелектричним матеріалом із доволі шорсткою розвиненою поверхнею. Це листя шелестить (тобто коливається) під вітром. Відомо, що для покращення ефективності TENG необхідно збільшувати площу трибоелектричних поверхонь і частоту актів тертя. Саме такі умови складаються при рухах листя на дереві у вітряну погоду. На рис. 3.13 (г) схематично представлено дерево TENG. На ньому окрім натурального листя є також штучне листя, яке вкрите електронегативним трибоелектричним шаром полівініліденфториду PVDF. На рис. 3.13 (д) схематично показано поперечний переріз одноелектродного TENG, в якому тонку мідну плівку на підкладці із гнучкої плівки поліетилентерефталату вкрито ще одною плівкою PET, після чого на обидві сторони створеного таким способом штучного листка методом центрифугування нанесено трибоелектричні шари PVDF. Штучне листя закріплено на дереві між двома живими листами. Мідний електрод TENG приєднано за допомогою тонких дротів до зовнішнього навантаження, наприклад до світлодіоду, і заземлено.

У разі фізичного контакту між натуральним і штучним листям поверхня останнього заряджається негативно, тоді як живе листя заряджається позитивно. Коли завдяки вітру в наступний момент натуральне і штучне листя перестануть контактувати, заряди на їх поверхнях стануть незбалансованими, тому зайві електрони перетікатимуть через навантаження заземленого дроту на землю.

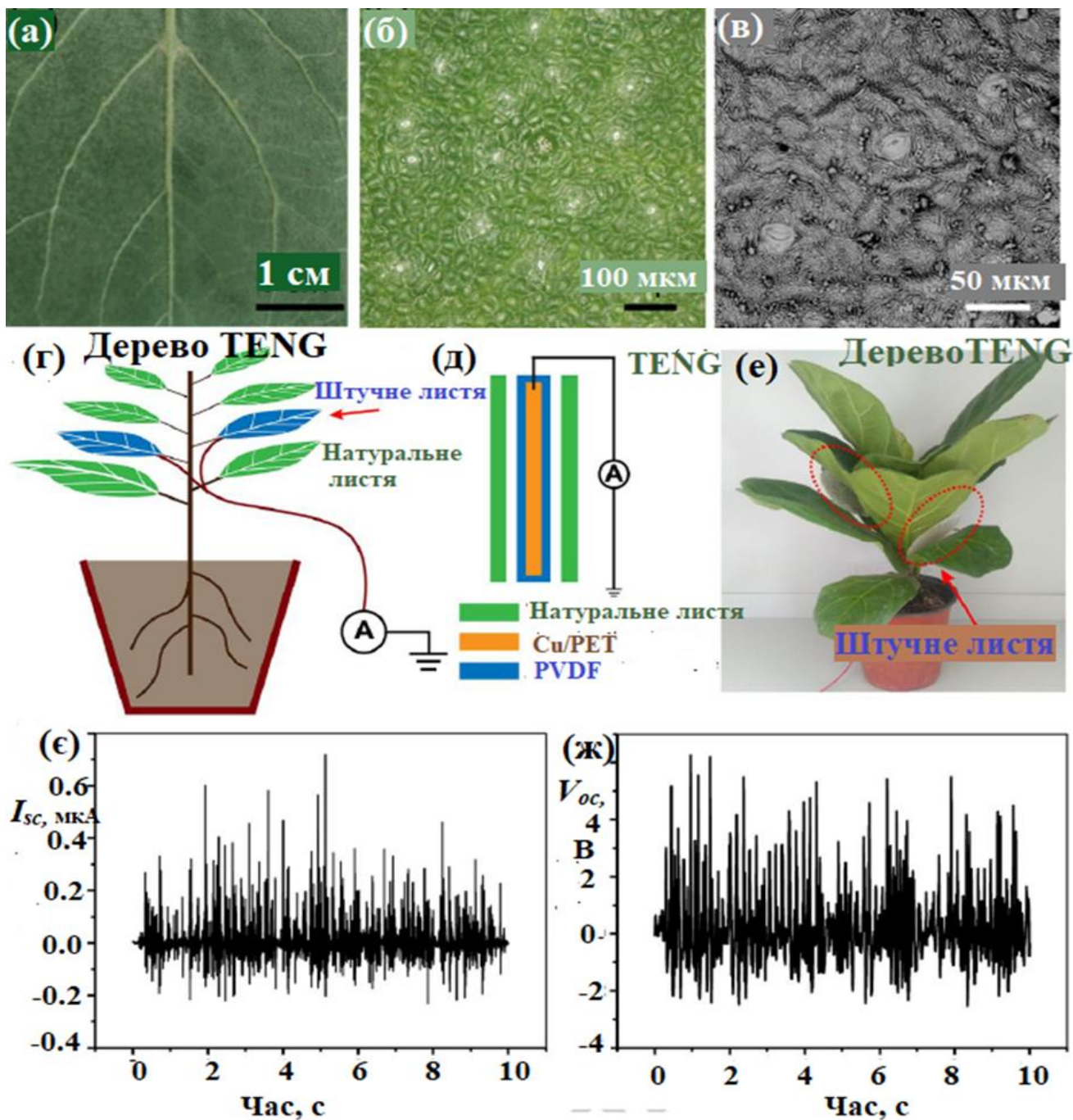


Рисунок 3.13 – Фотографія поверхні свіжого листа шовковиці (а); мікрофотографія поверхні свіжого листа шовковиці (б); зображення СЕМ поверхні свіжого листа шовковиці (в); схематичне зображення дерева TENG (г); схематичне зображення поперечного перерізу одноелектродного TENG (д); фотографія живої домашньої квітки як моделі дерева TENG (е); зміна у часі струму короткого замикання I_{sc} , який виникає в TENG завдяки вітру (є); зміна у часі напруги розімкненого кола V_{oc} , яка виникає в TENG завдяки вітру(ж)

При повторному спричиненому вітром контакті цього листа електрони перетікатимуть у протилежному напрямку. Механізм роботи одноелектродного TENG більш детально описано в підрозділі 2.1 і показано на рис. 2.11. На рис. 3.13 (е) подано фотографію моделі дерева TENG для імітації процесу збирання енергії вітру. Рис. 3.13 (є) і (ж) демонструє експериментально отримані вихідні характеристики одного штучного листка дерева TENG в режимі реального часу, а саме, напругу розімкненого кола V_{oc} і струм короткого замикання I_{sc} , відповідно. Дані рис. 3.13 (є) і (ж) підтверджують, що вихідні електричні напруга і струм можуть генеруватися, коли дерево обдувається вітром, що вказує на потенціал трибоелектризації із використанням екологічно розкладаного природного листа дерев у віддалених регіонах, таких як гори або острови, для живлення світлових індикаторів та для раннього попередження про стихійні лиха.

Рівень вологості повітря є важливим параметром для моніторингу навколишнього середовища. На рис. 3.14 показано датчик для визначення відносної вологості повітря RH на основі пористої аерогелевої мембрани із асиметричними властивостями (мембрани Януса). Ця асиметрична мембрана містила два шари із аерогелів модифікованої нанофібрильної целюлози. Перший шар, названий TEMPO-CNF, був отриманий із целюлози деревини із використанням 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду. Для створення другого аерогелевого шару, який названо Quatern-CNF, використано модифікацію целюлози 2,3-епоксипропілтриметиламоній хлоридом. Хімічні формули молекул Quatern-CNF і TEMPO-CNF показано на рис. 3.14 (а). Із вологого повітря асиметрична мембрана із цих нанофібрильних аерогелів захоплювала вологу та знерухомлювала молекули води за допомогою водневих зв'язків (наприклад, TEMPO-CNF-O $\cdots$ H-OH та Quatern-CNF-N $\cdots$ H-OH). Всередині нанорозмірних пор аерогелів неминуче відбувалася капілярна конденсація води. Нанофібрили целюлози не тільки мали ультратонкі діаметри <10 нм і велику питому поверхню, але також містили гідрофільні групи, наприклад гідроксильні і карбоксильні в TEMPO-CNFs і четвертинний амоній в Quatern-CNFs.

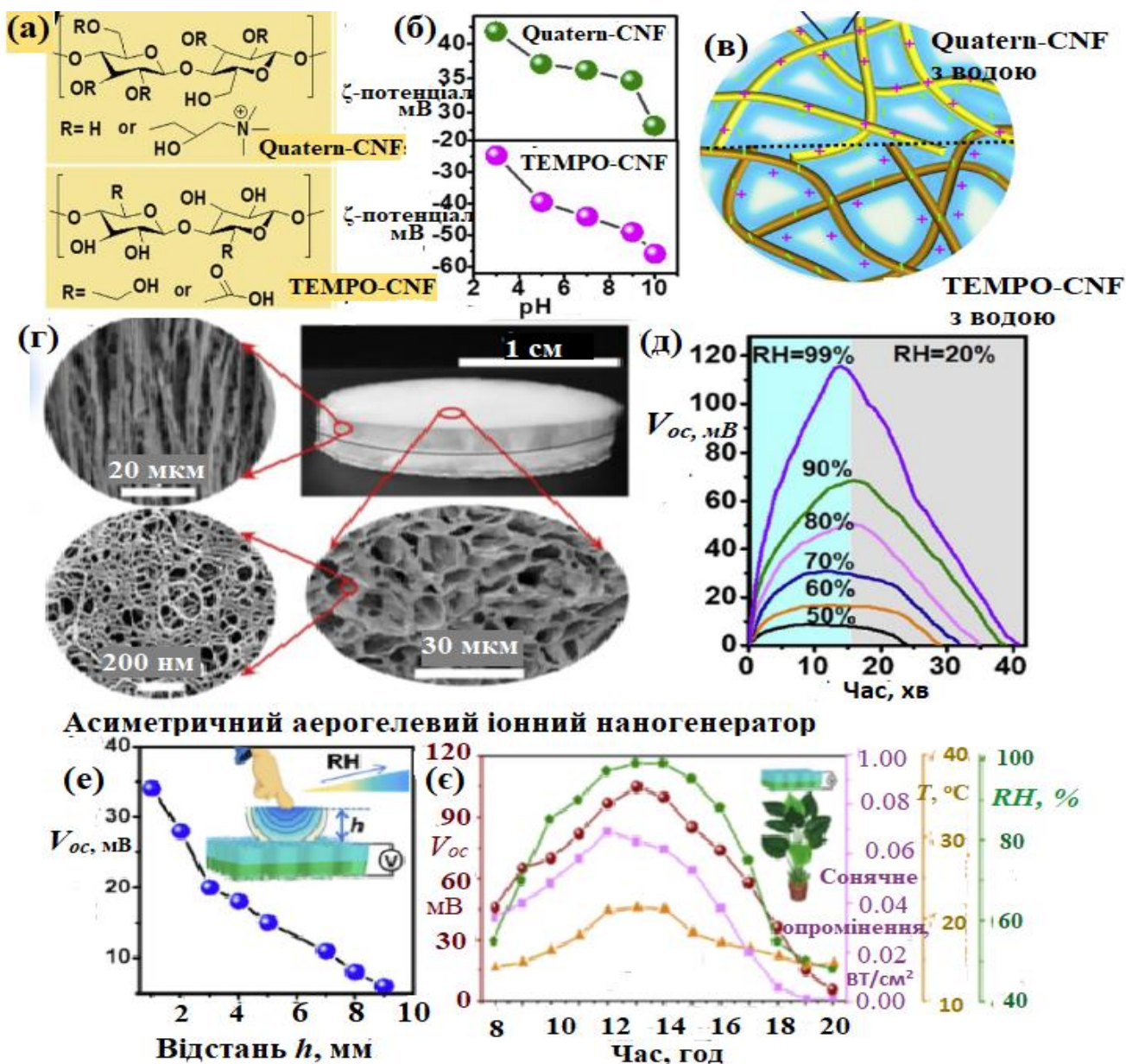


Рисунок 3.14 – Хімічні формули молекул аерогелів Quatern-CNF і TEMPO-CNF (а); графіки залежності ζ -потенціалів TEMPO-CNF і Quatern-CNF від показника pH (б); розподіл електричних зарядів в мембрані із шарів зволжених аерогелів Quatern-CNF і TEMPO-CNF асиметричного аерогелевого іонного наногенератора (в); фотографія мембрани асиметричного аерогелевого іонного наногенератора і зображення СЕМ фронтальної поверхні і поперечного перерізу аерогелю із мікро- та нанопорами (г); зміна V_{oc} асиметричного аерогелевого іонного наногенератора залежно від RH (д) та його застосування для визначення відстані до пальця за вмістом вологи у повітрі (е); електричні сигнали асиметричного іонного аерогелевого наногенератора (ж)

Завдяки капілярній конденсації вологи із повітря і її взаємодії з функціональними групами TEMPO-CNF і Quatern-CNF на поверхні нанофібрилів виникали протилежні за знаком поверхневі електричні заряди. ζ -потенціал TEMPO-CNF був негативним, а ζ -потенціал Quatern-CNF був позитивним. На рис. 3.14 (б) наведено графіки залежності ζ -потенціалів TEMPO-CNF і Quatern-CNF від показника pH. Щільність зарядів збільшувалася із кількістю води в капілярах аерогелів, які одночасно служили зарядженими наноканалами для потоку вологого повітря. На рис. 3.14 (в) схематично представлено розподіл електричних зарядів у зволоженому асиметричному двошаровому аерогелі.

Для виготовлення асиметричного аерогелевого іонного наногенератора і одночасно датчика вологості на основі двошарового нанофібрильного аерогелю з односпрямовано орієнтованою структурою мікро- і нанопор використано метод спрямованого заморожування суспензій (freeze-casting). Спочатку у форму із діаметром 2 см виливали і одночасно заморожували рідким азотом суспензію TEMPO-CNF. Згодом на поверхню TEMPO-CNF виливали і односпрямовано заморожували суспензію Quatern-CNF. Після цього здійснювалася сублімаційна сушка при -55°C , в результаті якої утворювалася асиметрична мембрана із ієрархічною пористістю завтовшки 2–10 мм. На рис. 3.14 (г) представлено фотографію асиметричної аерогелевої мембрани і зображення СЕМ аерогелів із мікромасштабними порами (тобто, із шириною каналів 1–10 мкм) та нанорозмірними порами (із шириною каналів <100 нм). Після сублімаційної сушки асиметричну аерогелеву мембрану з обох сторін вкривали платиновими сітками з розміром осередків 0.25 мм і діаметром платинових дротів 0.1 мм, які виконували роль збирачів зарядів і електродів для з'єднання із зовнішнім колом. Зі збільшенням відносної вологості повітря здатність аерогелів до поглинання вологи різко зростала та досягала максимального значення $\sim 0,9$ г/г при RH = 99%. Таким чином, на поверхні нанофібрилів утворювалася двошарова гідратована оболонка: внутрішній шар із іммобілізованих молекул води та зовнішній шар із вільних молекул води (рис. 3.14 в). Полярні групи TEMPO-CNF

і Quatern-CNF створювали подвійні електричні шари, вивільняючи велику кількість протиіонів (наприклад, H^+ , Na^+ і Cl^-). Таким чином, на гідратованій поверхні та в каналах нанофібрильних аерогелів утворювалася іонопровідна мережа. Відповідно, внутрішній електричний опір асиметричної аерогелевої мембрани різко зменшувався від ~ 100 МОм до $0,8$ МОм при збільшенні RH від 55% до 99%. В двошаровій структурі аерогелевої мембрани вільні катіони в основному утворювалися в шарі аерогелю TEMPO-CNF, тоді як вільні аніони утворювалися в основному в шарі аерогелю Quatern-CNF. Завдяки осмотичному тиску напрямлений рух іонів викликав пропорційну RH електричну напругу V_{oc} між двома сторонами асиметричної мембрани, яку можна використовувати для визначення вологості повітря і для автономного живлення датчика вологості за рахунок збору енергії із потоку вологого повітря. Як показано на рис. 3.14 (д), під впливом вологого повітря трансмембранна електрична напруга розімкнутого ланцюга V_o сягала ~ 115 мВ з максимальним струмом короткого замикання $I_{sc} \approx 45$ нА. При переключенні на знижену відносну вологість ($RH < 10\%$) вивільнені іони поверталися на поверхню нанофібрилів, тому напруга V_o швидко зменшувалася.

Завдяки стійкості і біосумісності представлений асиметричний аерогелевий іонний наногенератор може стати основою недорогої та високоефективної стратегії збору електроенергії з вологого повітря, будучи здатним служити носимим мініатюрним електронним пристроєм з автономним живленням із чутливістю до вологи на рівні 2.35 мВ на 1% зміни RH. Крім того, цей наногенератор був повністю розкладений у природному ґрунтовому фільтраті протягом 25 діб. Оскільки волога є присутньою як в природі (наприклад, випаровування води та транспірація рослин), так і в промисловості та побуті, асиметричний аерогелевий іонний наногенератор може знайти різноманітні застосування. Наприклад, завдяки залежному від відстані до шкіри людини розподілу вологи, цей генератор, згідно показаному на рис. 3.14 (е), може визначати відстань, що є перспективним для безконтактного керування та попередження про контакт.

Крім того, асиметричний аерогелевий іонний наногенератор можна встановлювати поблизу рослин для моніторингу та кількісного визначення процесу транспірації, тобто вивільнення в повітря $>99\%$ спожитої рослинами води. Як показано на рис. 3.14 (е), електричний сигнал цього наногенератора, який було розташовано над вирощуваною методом гідропоніки рослиною, відображав у реальному часі інтенсивність її транспірації, забезпечуючи стійкий інтелектуальний моніторинг. Отримана інформація є корисною для потенційного створення автономної системи «розумного сільського господарства».

Леткі органічні сполуки є токсичними забруднювачами повітря, тому їхній моніторинг привертає пильну увагу засобів контролю безпеки навколишнього середовища. Властивості ієрархічної архітектури природних наноструктурованих біологічних матеріалів використовуються для створення високоефективних сенсорів. На рис. 3.15 представлено гнучкий і міцний надчутливий хемосенсор ацетону з тривимірною біоміметичною структурою, який побудовано на основі тривимірного біокомпозиту хітозану CS та відновленого оксиду графену rGO. Цей хемосенсор назвали 3D-CS@rGO. Для його виготовлення природний хітин був одержаний із крилець тропічного метелика *Lebadea martha*, фотографію якого наведено на рис. 3.15 (а). Спочатку необроблені крильця метелика, які на 83% складаються із хітину, занурювали на 15 хв в етанол, після чого ретельно промивали в 3%-ній HCl. Потім крила замочували в 5%-гному розчині KOH на 5 хв і промивали етанолом. Спеціальні етапи підготовки були виконані для забезпечення ефективного видалення з матеріалу мінеральних складових, білків і пігментів. Як показано на рис. 3.15 (б), природний хітин має унікальну квазі-стільникову структуру, яка є міцною і повітропроникною. Нарешті, N-деацетилювання хітину шляхом його обробки при 40°C в 40%-ному розчині KOH протягом 30 хв. перетворювало хітин на хітозан зі збереженням характерної для біоматеріалу хітину тривимірною квазі-стільниковою морфологією. На рис. 3.15 (в) наведено зображення СЕМ поверхні отриманого із крилець метелика хітозану, яке виявило масиви вирівняних

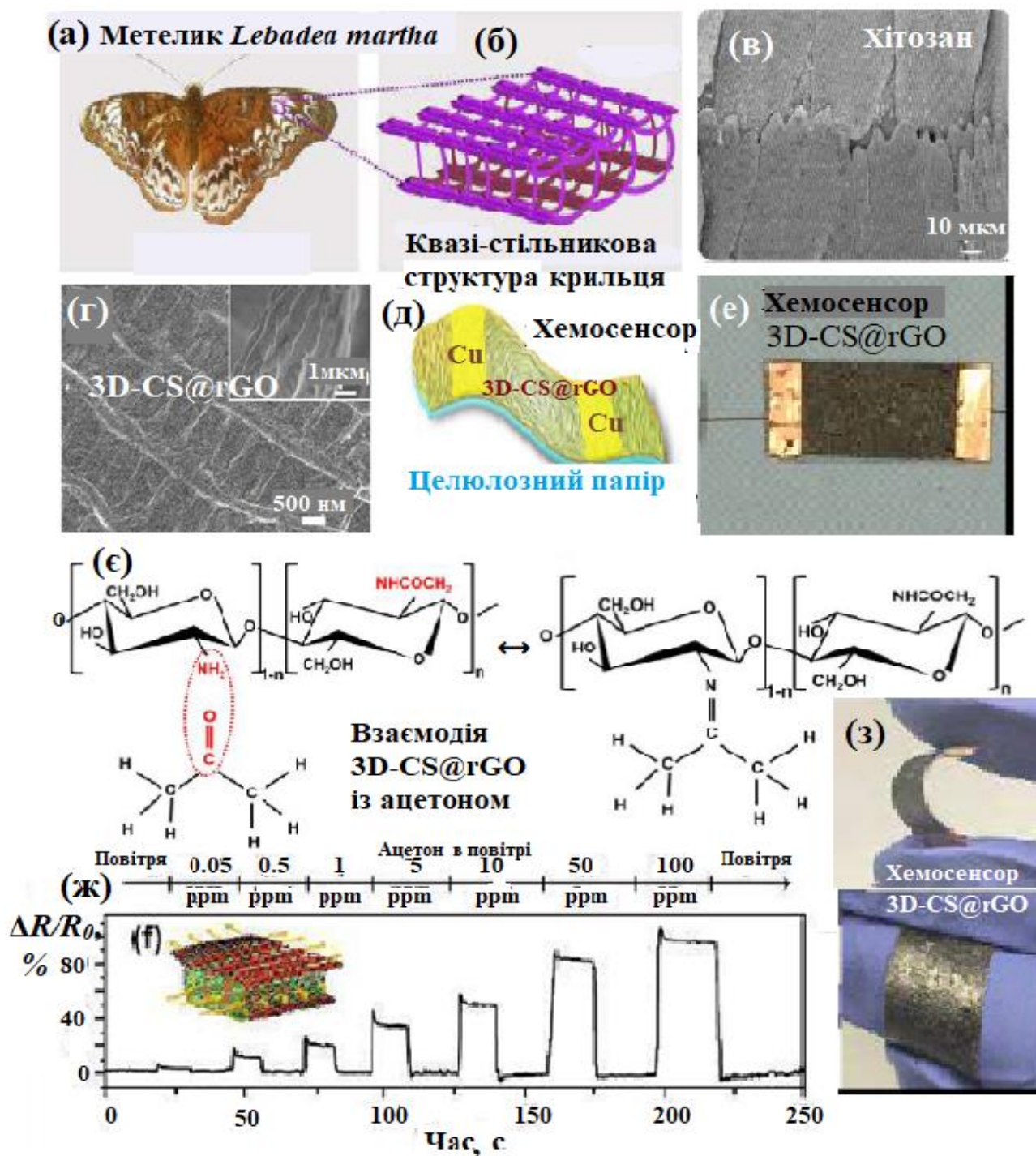


Рисунок 3.15 – Фотографія тропічного метелика *Lebadea martha* (а); унікальна квазі-стілїникова структура хітинового крильця (б); зображення СЕМ поверхні отриманого із крилець метелика хітозану (в) і біокompозиту 3D-CS@rGO (г); схема хемосенсора на основі 3D-CS@rGO (д) та його фотографія (е); оборотна хімічна реакція між аміногрупою CS і карбонільною групою ацетону (є); хемочутливість сенсора за кімнатної температури як функція концентрації ацетону в повітрі (ж); гнучкість хемосенсора на основі 3D-CS@rGO (з)

лускоподібних скелетних структур. Для виготовлення біокомпозиту хітозан просочували розчином оксиду графену, в результаті чого здійснювалася самозбірка GO в біюшаблоні CS через водневі зв'язки між аміногрупами хітозану і карбоксильними групами оксиду графену. Потім композит 3D-CS@GO хімічно відновлювали обробкою в розчині гідразину і в результаті синергетичного ефекту отримували електропровідний і вибірково чутливий до парів ацетону біокомпозит із тривимірною структурою 3D-CS@rGO, який наносили на целюлозний папір і висушували. На рис. 3.15 (г) наведено зображення СЕМ біокомпозиту 3D-CS@rGO із квазі-стільниковою структурою, в якій міжпросторові порожнечі між сітчастими хребтами 3D-CS заповнено пористими шарами відновленого оксиду графену. Створений на його основі хемосенсор мав звичайну двохелектродну систему. Його схематично показано на рис. 3.15 (д). Електроди із мідної фольги були розташовані на відстані 1.0 см один від одного на поверхні шару 3D-CS@rGO на підкладці із біорозкладного і біосумісного целюлозного паперу розміром 1.5 см × 0.5 см. Для забезпечення омичного електричного контакту електродів із 3D-CS@rGO з дротами зовнішнього кола використовували срібну пасту. На рис. 3.15 (е) наведено фотографію хемосенсора на основі 3D-CS@rGO. Завдяки оборотній хімічній реакції між аміногрупами CS і карбонільними групами ацетону (рис. 3.15 (є)), біокомпозитний матеріал 3D-CS@rGO був вибірково чутливим до ацетону. Крім того, пориста тривимірна квазі-стільникова структура хітозану мала велику площу поверхні, що ефективно підвищувало хемочутливість S , тобто відносну зміну електричного опору хемосенсора в залежності від концентрації парів ацетону ($S = \Delta R/R_0$, де R_0 – опір хемосенсора в чистому повітрі, $\Delta R = R - R_0$). Як показали представлені на рис. 3.15 (ж) експериментальні результати, хемочутливість сенсора на основі 3D-CS@rGO за умов кімнатної температури в діапазоні концентрацій ацетону в повітрі від 0.05 ppm до 100 ppm становила від 3.5 % до 96.7 %. Що ще важливіше, хемосенсор продемонстрував високу стабільність, швидку реакцію відновлення близько 0.1 с, а також вибірковість, гнучкість, легкість, м'якість, міцність і біосумісність (рис. 3.15 з), що

забезпечувало йому можливість моніторингу хімічного забруднення повітря в режимі реального часу.

Для моніторингу навколишнього середовища важливим є багатофункціональне зондування із використанням мультимодальних сенсорів. На рис. 3.16 представлено стратегію виробництва гнучкого та багатофункціонального електронного текстилю з використанням ниток на основі фіброїну шовку. Як показано на рис. 3.16 (а), розроблений двохшаровий електронний текстиль витканий так, що він має верхній шар із масиву датчиків температури, а нижній шар являє собою масив датчиків тиску. Показана на рис. 3.16 (б) нитка для вимірювання температури має основою волокна поліестеру PET, які обмотано композитними нитками із фіброїну шовку просоченого суспензією із електропровідних вуглецевих нанотрубок CNT і іонної рідини IL, в якості якої використано 1-етил-3-метилімідазолію біс(трифторметансульфонімід) ($\text{EMIM}[\text{Tf}_2\text{N}]$). Інкапсуляцію ниток здійснено шляхом нанесення на їх поверхню гелю діелектричного еластомеру Ecoflex, який після затвердіння утворював суцільні шари товщиною приблизно 100 мкм. Функціональною частиною термочутливої нитки є намотаний на волокна PET композит на основі шовкового волокна. Волокно SF є біосумісним, міцним, і зносостійким діелектричним матеріалом із високою теплопровідністю, воно використовується у якості матриці композиту. Наповнювач композиту із вуглецевих нанотрубок і іонної рідини $\text{EMIM}[\text{Tf}_2\text{N}]$ відповідає за зменшення електричного опору верхнього шару е-текстилю із підвищенням температури. Таким чином, на основі композиту SF, CNT і $\text{EMIM}[\text{Tf}_2\text{N}]$ утворюються текстильні термодатчики резистивного типу. Можливість вимірювання температури текстильними термодатчиками пояснюються як температурними залежностями електропровідності самих матеріалів CNT і $\text{EMIM}[\text{Tf}_2\text{N}]$, так і температурною активацією процесів перенесення електронів між вуглецевими нанотрубками при посередництві іонної рідини або за допомогою стрибкового механізму, згідно зображенням у вставках в рис. 3.16 (б). Розрахований за рівнянням (3.4) температурний коефіцієнт опору TCR текстильного датчика

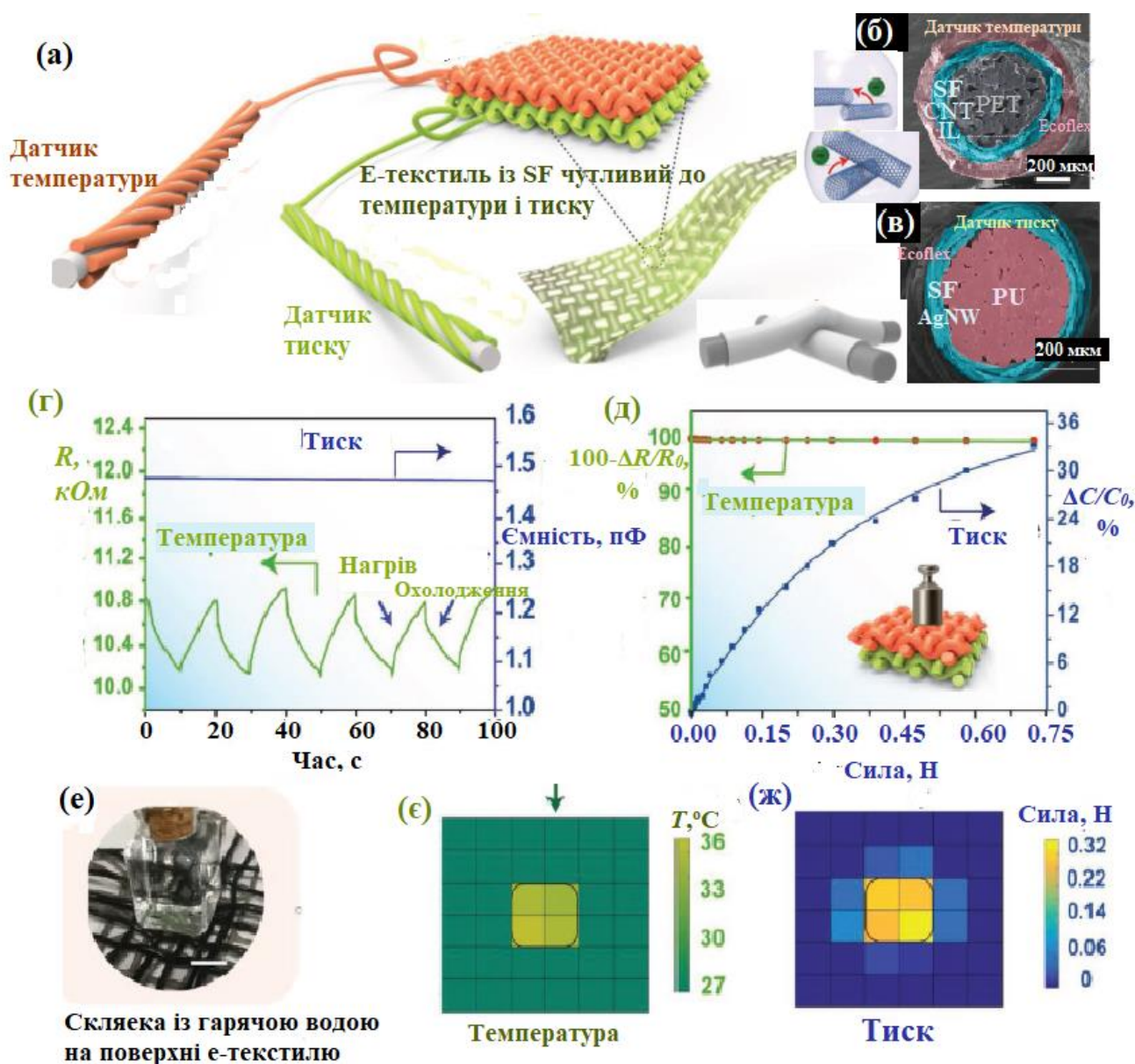


Рисунок 3.16 – Схематичне зображення двошарового електронного текстилю на основі фіброїну шовку, верхній шар якого складається із масиву датчиків температури, а нижній шар являє собою масив датчиків тиску (а); зображення СЕМ поперечного перерізу нитки датчика температури е-текстилю (б) та датчика тиску е-текстилю (в); результати експерименту, в якому двошаровий е-текстиль піддавався циклам нагріву/охолодження (г) та на поверхні якого розміщено вантаж, що мав таку ж температуру (д); фотографія наповненої гарячою водою чашки квадратної форми, яка розміщена на поверхні е-текстилю із двошаровим масивом 6×6 датчиків температури і тиску (е); на один край чашки натискали рукою; відповідні відгуки масиву датчиків температури (є) і відповідні відгуки масиву датчиків тиску (ж)

температури сягав $1.23\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Таким чином, для зчитування ним температури не потрібні були підсилювачі із високим коефіцієнтом підсилення у вигляді високоточних аналого-цифрових перетворювачів, що зробило датчик зручним для інтеграції, а також зменшило загальну вартість процесу виготовлення. Час відгуку текстильного датчика температури при нагріванні та охолодженні між 30°C і 65°C становив лише 16.5 с. Його електричний відгук залишався стабільним протягом 400 циклів, підтверджуючи відтворюваність сигналів.

Експериментально доведено відсутність явної зміни електричного опору текстильного датчика температури при згинанні під кутами до 360° (ΔR менше 1%). Текстильний датчик для вимірювання тиску був витканий із ниток, композиція яких показана на рис. 3.16 (в). Еластичні поліуретанові волокна були щільно обмотані волокнами із шовкового фіброїну і просочені етанольною суспензією срібних нанодротів AgNW (~ 25 мкм у довжину та діаметром ~ 50 нм). Після повного випаровування етанолу нитки було інкапсульовано за допомогою вискоеластичного і біосумісного гелю Ecoflex. Принцип дії текстильного датчика тиску ємнісного типу полягав у реєстрації електричної ємності кожної точки перетину двох ниток. Згідно показаному у вставці в рис. 3.16 (в), в точці перетину між електропровідними нитками із вкритими AgNW шовковими волокнами знаходився діелектричний шар із еластичного покриття Ecoflex, товщину якого можна було ефективно змінювати шляхом механічного навантаження на текстиль. Зменшення товщини шару діелектричного еластомеру зумовлювало зростання електричної ємності текстилю C . Визначена згідно рівняння (2.20) чутливість ємнісного сенсора тиску S_p дорівнювала 0.136 кПа^{-1} . В е-текстилі інкапсульовані срібні електроди зібрані в багатоканальний масив датчиків тиску, в якому вимірювання ємності локалізовано в точках перетину, де застосовується тиск, без подальшого поширення на сусідні ділянки. Датчики тиску продемонстрували швидку та стабільну реакцію на навантаження/розвантаження із тиском 0.05 кПа протягом 5000 циклів: час відгуку із стабільною відтворюваністю сигналів дорівнював 0.25 с. Як виявилось, текстильні датчики тиску можна також застосовувати для визначення

кутів вигину, оскільки при згинанні точки перетину двох ниток її електрична ємність збільшується через зменшення товщини шару діелектрика Ecoflex і збільшення площі контактуючих на перехрещенні двох ниток ділянок із AgNW. Отримані експериментальні результати підтвердили високу якість датчиків тиску на текстильній основі, яка пояснюється міцністю шовку і будовою текстильного датчика тиску в цілому.

Комбіновані матриці датчиків температури та тиску в наведеному на рис. 3.16 (а) е-текстилі здатні незалежно і з точністю позиціювання 1 мм² відчувати температуру і тиск. На рис. 3.16 (г) показано, що коли двошаровий е-текстиль піддавався циклам нагріву/охолодження, змінювався опір датчиків температури без очевидної зміни вихідних сигналів ємнісних датчиків тиску. Рис. 3.16 (д) демонструє, що при розміщенні на поверхні е-текстилю вантажу, який мав таку ж температуру, не спостерігалось очевидної зміни відносного опору датчика температури, при цьому ємність датчика тиску збільшувалася зі збільшенням навантажень. На рис. 3.16 (е) зображена наповнена гарячою водою чашка квадратної форми, яка розміщена на поверхні е-текстилю із двошаровим масивом 6 × 6 датчиків температури і тиску. На один край чашки натискали рукою. Рис. 3.16 (є) демонструє відповідні відгуки масиву датчиків температури, а рис. 3.16 (ж) показує відгуки масиву датчиків тиску. Можна бачити чіткий розподіл сигналів від датчиків обох типів на завантаження гарячого предмета і на натискання на нього, тобто здатність е-текстилю до розпізнавання навколишніх об'єктів і їх впливів.

Тести на водонепроникність і стійкість до прання із використанням справжньої пральної машини і комерційного миючого засобу «Tide» додатково підтвердили витривалість е-текстилю. Ємність масиву датчиків тиску залишалася незмінною протягом 3-х циклів прання, і її було зменшено лише на 14% після десяти разів прання. Так само, чутливість датчика температури залишилася на рівні 95% після 3-х разів прання та продемонструвала тенденцію до зменшення після десяти разів прання. Результати тестів пояснюються

незначними пошкодженнями покриття Escoflex після тривалих механічних перемішувань в миючих розчинах.

Виходячи із зазначених переваг чутливого до температури і тиску електронного текстилю із масивами багатофункціональних і багатовимірних датчиків із високою роздільною здатністю, передбачається його потенційне застосування у якості смарт-тканини. Така тканина використовуватиметься для моніторингу екстремальних випадків у навколишньому середовищі, наприклад у якості елемента одягу працівників служб надзвичайних ситуацій у зонах землетрусів, повеней, пожеж тощо.

Контрольні запитання до розділу 3

- 1. Охарактеризуйте будову біомедичного імпланту – електронного пластиру на основі окисленого крохмалю.*
- 2. Наведіть численні тимчасові активні і пасивні імпланти водорозчинної плівки шовкового фіброїну для тісної інтеграції тонких електродних систем з живою тканиною.*
- 3. Надайте схему біорозкладного гальванічного елемента на основі електрохімічної системи із магнієвим анодом, біополімерним гідрогелевим електролітом із біополімеру альгінату кальцію і катодом із триоксиду молібдену на поверхні молібденової фольги для електричного живлення біоімплантів.*
- 4. Перерахуйте натуральні матеріали біологічного походження, які забезпечують перспективні основи для штучної електронної шкіри, та їх порівняльні властивості.*
- 5. Наведіть схеми чутливих матеріалів біорозкладних і водорозчинних мультимодальних гнучких датчиків температури та деформації резистивного типу.*
- 6. Покажіть вигляд мікроструктур Тьюринга в динамічному гелі для створення прозорої багатофункціональної штучної електронної шкіри, яка залежно від*

вологості навколишнього середовища здатна змінювати свою іонну електропровідність і механічні властивості, а також міцність і в'язкопружність, самозагоюватися після пошкоджень.

7. Наведіть приклади використання адгезивної штучної електронної шкіри для датчиків температури або датчиків хімічного аналізу поту людини.

8. Прокоментуйте процес виготовлення багатофункціонального е-татуювання на основі композиту графену і фіброїну шовку з катіонами кальцію, яке реагує на деформацію, вологість повітря та коливання температури, що є перспективним матеріалом для епідермальної електроніки.

9. Охарактеризуйте електронне татуювання як перспективний матеріал для біосумісної епідермальної електроніки для моніторингу стану здоров'я, навколишнього середовища та для біомедичних застосувань.

10. Покажіть схематично приклад реалізації ідеї використання живого листа дерев та енергії вітру для отримання електроенергії, яку можна використовувати для визначення швидкості вітру.

11. Дайте характеристику пристроїв бездротового зв'язку на основі біоматеріалів.

12. Поясніть принцип дії асиметричного аерогелевого іонного наногенератора для моніторингу та кількісного визначення процесу транспірації (вивільнення в повітря спожитої рослинами води).

13. Наведіть конструкцію гнучкого надчутливого хемосенсору ацетону з тривимірною біоміметичною структурою, який побудованою на основі тривимірного біокомпозиту хітозану CS та відновленого оксиду графену rGO.

14. Покажіть схему двошарового електронного текстилю на основі фіброїну шовку, верхній шар якого складається із масиву датчиків температури, а нижній шар являє собою масив датчиків тиску.

15. Порівняйте характеристики приладів і пристроїв на основі біоматеріалів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lan L., Ping J., Xiong J., Ying Y. Sustainable natural bio-origin materials for future flexible devices. *Adv. Sci.* 2022. V. 9. No. 15. P. 2200560-1–2200560-34. doi.org/10.1002/advs.202200560
2. Miyashiro D., Hamano R., Umemura K. A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes. *Nanomaterials*. 2020. V. 10. No. 2. P. 186-1–186-23. doi.org/10.3390/nano10020186
3. Henriksson M, Berglund LA. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *J Appl Polym Sci.* 2007;106:2817-2824. doi.org/10.1002/app.26946
4. Барбаш В.А. Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів. Навч. посібник. За редакцією В.А. Барбаша – Київ: Каравела, 2018 – 440 с.
5. Dufresne A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored. materials. De Gruyter; 2012. 460 p. doi.org/10.1515/9783110254600
6. Ifuku S., Saimoto H. Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications. *Nanoscale* 2012, 4, 3308. doi.org/10.1039/c2nr30383c
7. Lee H.-R., Jung S. M., Yoon S. Immobilization of planktonic algal spores by inkjet printing. *Sci. Rep.* 2019, 9, 12357.
8. Wang Y., Kim B. J., Peng B., Li W. Controlling silk fibroin conformation for dynamic, responsive, multifunctional, micropatterned surfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2019, 116, 21361-1-21361-8
9. A. T. Nguyen, Q. L. Huang, Z. Yang, N. Lin, G. Xu, X. Y. Liu, Crystal Networks in Silk Fibrous Materials: From Hierarchical Structure to Ultra Performance. *Small* 2015, 11, No. 9-10, 1039-1054.
10. K. Lin, D. Zhang, M. H. Macedo, W. Cui, B. Sarmento, G. Shen, Advanced Collagen-Based Biomaterials for Regenerative Biomedicine. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1804943. P.1 – 16.
11. A. Duconseille, T. Astruc, N. Quintana, F. Meersman, V. Sante- Lhoutellier, Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: a review. *Food Hydrocolloids* 2015, 43, 360-376.
12. S. Bertella, J. S. Luterbacher, Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. *Trends Chem.* 2020, 2, 440.
13. K. Ma, Y. Qiu, Y. Fu, Q.-Q. Ni, Improved shellac mediated nanoscale application drug release effect in a gastric-site drug delivery system. *RSC Adv.* 2017, 7, 53401–53406
14. Z.L. Wang, A.C. Wang, On the origin of contact-electrification. *Materials Today*, (2019), Vol. 30, P. 34-51. doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.016

15. Dong, K.; Peng, X.; Cheng, R.; Wang, Z.L. Smart textile triboelectric nanogenerators: prospective strategies for improving electricity output performance. *Nanoenergy Adv.* 2022, 2, 133–164. doi.org/10.3390/nanoenergyadv2010006
16. Mao, Y., Zhang, N., Tang, Y., Wang, M., Chao, M., & Liang, E. (2017). A paper triboelectric nanogenerator for self-powered electronic systems. *Nanoscale*, 9(38), 14499–14505. doi.org/10.1039/c7nr05222g
17. He, X., Zou, H., Geng, Z., Wang, X., Ding, W., Hu, F., Yunlong Zi. (2018). A Hierarchically Nanostructured Cellulose Fiber-Based Triboelectric Nanogenerator for Self-Powered Healthcare Products. *Advanced Functional Materials*, 1805540. doi.org/10.1002/adfm.201805540
18. Zhu Z., Xia K., Xu Z., Lou H., Zhang H. Starch paper-based triboelectric nanogenerator for human perspiration sensing. *Nanoscale Research Letters*. 2018. V. 13. P. 365-1–365-6. doi.org/10.1186/s11671-018-2786-9
19. Поплавко Ю. М. П'єзоелектрики: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, Ю. І. Якименко. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 328 с.
20. Zhao X., Han W., Jiang Y., Zhao C., Ji X., Kong F., Xu W., Zhang X. Honeycomb-like paper-based thermoelectric generator based on Bi₂Te₃/bacterial cellulose nanofiber coating. *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 17725-17735. doi:10.1039/c9nr06197e
21. Klochko N.P., Barbash V.A., Klepikova K.S., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Yashchenko O.V., Zhadan D.O., Petrushenko S.I., Dukarovd S.V., Lyubov V.M., Khrypunova A.L. Use of biomass for a development of nanocellulose-based biodegradable flexible thin film thermoelectric material. *Solar Energy*. 2020. V. 201. P. 21–27.
22. Klochko N.P., Barbash V.A., Klepikova K.S., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Yashchenko O.V., Zhadan D.O., Petrushenko S.I., Dukarovd S.V., Sukhov V.M., Khrypunova A.L. Efficient biodegradable flexible hydrophobic thermoelectric material based on biomass-derived nanocellulose film and copper iodide thin nanostructured layer. *Solar Energy*. 2020. V. 212. P. 231–240.
23. Klochko N.P., Barbash V.A., Petrushenko S.I., Kopach V.R., Klepikova K.S., Zhadan D.O., Yashchenko O.V., Dukarov S.V., Sukhov V.M., Khrypunova A.L. Thermoelectric textile devices with thin films of nanocellulose and copper iodide. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2021. V. 32. P. 23246–23265.
24. Klochko N.P., Barbash V.A., Klepikova K.S., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Yashchenko O.V., Zhadan D.O., Petrushenko S.I., Dukarov S.V., Sukhov V.M., Khrypunova A.L. Biodegradable flexible transparent films with copper iodide and biomass-derived nanocellulose for ultraviolet and high energy visible light

- protection. *Solar Energy*, Volume 220, 15 May 2021, pp. 852-863. doi.org/10.1016/j.solener.2021.04.014
25. Zhang X., Lin Z., Chen B., Zhang W., Sharma S., Gu W., Deng Y. Solid-state flexible polyaniline/silver cellulose nanofibrils aerogel supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2014. V. 246. P. 283–289. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.080
28. Pereira R.F.P., Brito-Pereira R., Gonçalves R., Silva M.P., Costa C.M., Silva, M.M., Costa C.M., Silva M.M., de Zea Bermudez V., Lanceros-Méndez S. Silk fibroin separators: a step toward lithium-ion batteries with enhanced sustainability. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 10. No. 6. P. 5385–5394. doi.org/10.1021/acsami.7b13802
29. Zhang S., Liu H., Yang S., Shi X., Zhang D., Shan C., Mi L., Liu C., Shen C., Guo Z. Ultrasensitive and highly compressible piezoresistive sensor based on polyurethane sponge coated with a cracked cellulose nanofibril/silver nanowire layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 10922–10932. doi.org/10.1021/acsami.9b00900.
30. Meng L., Mahpeykar S.M., Xiong Q., Ahvazi B., Wang X. Strain sensors on water-soluble cellulose nanofibril paper by polydimethylsiloxane (PDMS) stencil lithography. *RSC Adv.* 2016, V. 6. P. 85427-1– 85427-11. doi.org/10.1039/x0xx00000x
31. Xu H., Lu Y.F., Xiang J.X., Zhang M.K., Zhao Y.J., Xie Z.Y., Gu Z. Z. A multifunctional wearable sensor based on a graphene/inverse opal cellulose film for simultaneous, in situ monitoring of human motion and sweat. *Nanoscale*, 2018. V. 10. No. 4. P. 2090–2098. doi.org/10.1039/c7nr07225b
32. Лапшуда В. А., Коваль В.М., Душейко М.Г., Барбаш В. А. Гнучкі сенсори вологості на основі наноцелюлози для носимої електроніки //Вісник КПІ. Серія Приладобудування, Вип. 64(2), 2022, с. 42-50.
33. Найдьонов А.О., Душейко М.Г., Коваль В.М., Барбаш В. А. Одноразові носимі сенсори на основі наноцелюлози для біомедичних застосувань// *Microsystems, Electronics and Acoustics*, 2022-12-26. doi.org/10.20535/2523-4455.me.264043
34. Лапшуда В. А., Ліневич Я.О., Душейко М.Г., Коваль В.М., Барбаш В.А. Резистивні сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози для біорозкладної електроніки// *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, 2022, № 4–6. doi.org/10.15222/TKEA2022.4-6.03
35. Lee J., Cho H.R., Cha G.D., Seo H., Lee S., Park C.-K., Kim J.W., Qiao S., Wang L., Kang D. Flexible, sticky, and biodegradable wireless device for drug delivery to brain tumors. *Nat Commun.* 2019. V. 10. P. 5205-1–5205-9. doi.org/10.1038/s41467-019-13198-y

36. Kim D.-H., Viventi J., Amsden J.J., Xiao J., Vigeland L., Kim, Y.-S., Blanco J.A.. Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics. *Nature Materials*. 2010. V. 9. No. 6. P. 511–517. doi.org/10.1038/nmat2745
37. Huang X., Wang D., Yuan Z., Xie W., Wu Y., Li R., Zhao Y., Luo D., Cen L., Chen B., Wu H., Xu H., Sheng X., Zhang M., Zhao L., Yin L. A fully biodegradable battery for self-powered transient implants. *Small*. 2018. V. 14. No. 28. P. 1800994-1–1800994-8. doi.org/10.1002/sml.201800994
38. Liu, X., Liu, J., Wang, J., Wang, T., Jiang, Y., Hu, J., ... Yu, J. Bio-inspired, Micro-structured Silk Fibroin Adhesives for Flexible Skin Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 5601. doi.org/10.1021/acsami.9b21197
39. Subhedar A., Bhadauria S., Ahankari S., Kargarzadeh H. Nanocellulose in biomedical and biosensing applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, V. 166. P. 587–600. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.217
40. Chen S., Song Y., Ding D., Ling Z., Xu F., Chen S., Song Y., Ding D., Ling Z., Xu F. Flexible and anisotropic strain sensor based on carbonized crepe paper with aligned cellulose fibers. *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. No. 42. P. 1802547-1–1802547-9. doi:10.1002/adfm.201802547
41. Song A., Huang Y., Zhong X., Cao H., Liu B., Lin Y., Wang M., Li X. Novel lignocellulose based gel polymer electrolyte with higher comprehensive performances for rechargeable lithium–sulfur battery. *Journal of Membrane Science*. 2018. V. 556. P. 203–213. doi:10.1016/j.memsci.2018.04.003
42. Wang Y., Yan C., Cheng S.Y., Xu Z.Q., Sun X., Xu Y.H., Chen J.J., Jiang Z., Liang K., Feng Z.S. Flexible RFID tag metal antenna on paper-based substrate by inkjet printing technology// *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. No. 29. P. 1902579-1–1902579-11. doi:10.1002/adfm.201902579
43. Yang W., Li X., Han X., Zhang W., Wang Z., Ma X., Li M., Li C. Asymmetric ionic aerogel of biologic nanofibrils for harvesting electricity from moisture. *Nano Energy*. 2020. V. 71. P. 104610-1–104610-7. doi:10.1016/j.nanoen.2020.104610
44. Wang L., Jackman J.A., Park J.H., Tan E.-L., Cho N.-J. A flexible, ultra-sensitive chemical sensor with 3D biomimetic templating for diabetes-related acetone detection. *J. Mater. Chem. B*. 2017. V. 5. No. 22. P. 4019–4024. doi:10.1039/c7tb00787f
45. Wu R., Ma L., Hou C., Meng Z., Guo W., Yu W., Yu R., Hu F., Liu X.Y. Silk composite electronic textile sensor for high space precision 2D combo temperature–pressure sensing. *Small*, 2019. V. 15. No. 31. P. 151901558-1–151901558-1. doi:10.1002/sml.201901558

ЗМІСТ

ВСТУП	3
Перелік умовних скорочень	5
Розділ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ	
БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ	6
1.1 Полісахариди	6
1.1.1 Целюлоза та її похідні	7
1.1.2 Крохмаль	13
1.1.3 Хітин і хітозан	16
1.1.4 Альгінати	18
1.2. Білки	21
1.2.1 Шовковий фіброїн	21
1.2.2 Колаген	24
1.2.3 Желатин	25
1.3. Інші натуральні матеріали біологічного	
походження	28
1.3.1 Лігнін	28
1.3.2 Шелак	30
<i>Контрольні запитання до розділу 1</i>	<i>33</i>
Розділ 2. ВИКОРИСТАННЯ БІОМАТЕРІАЛІВ У	
ГНУЧКИХ ПРИЛАДАХ І ПРИСТРОЯХ	34
2.1. Збирачі енергії на основі біоматеріалів	34
2.1.1 Трибоелектричні наногенератори (TENG)	34
2.1.2 П'єзоелектричні наногенератори (PENG)	60
2.1.3 Термоелектричні генератори (TEG)	86
2.1.4 Сонячні елементи (SE)	107

2.2 Пристрої накопичення енергії на основі біоматеріалів	131
2.2.1 Суперконденсатори	131
2.2.2 Батареї та акумулятори	158
2.3 Сенсори на основі біоматеріалів	187
2.3.1 Сенсори тиску	189
2.3.2 Сенсори деформації	201
2.3.3 Сенсори вологості	219
2.4 Пристрої бездротового зв'язку на основі біоматеріалів	235
2.4.1 Пристрої радіочастотної ідентифікації	235
2.4.2 Прилади зв'язку ближнього поля	248
<i>Контрольні запитання до розділу 2</i>	256
Розділ 3. ЗАСТОСУВАННЯ МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОННИХ ПРИЛАДІВ І ПРИСТРОЇВ НА ОСНОВІ БІОМАТЕРІАЛІВ	
3.1 Біомедичні імпланти	258
3.2. Штучна електронна шкіра	274
3.3 Моніторинг навколишнього середовища	306
<i>Контрольні запитання до розділу 3</i>	320
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	322