

УДК 621.38

ЄМНІСНІ ТА РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ ГНУЧКОЇ ПЛІВКИ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ НОСИМОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

В. А. ЛАПШУДА, В. М. КОВАЛЬ, М. Г. ДУШЕЙКО, В. А. БАРБАШ,
О. В. ЯЩЕНКО, С. В. МАЛЮТА

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Україна, Київ, пр-т Берестейський, 37

Анотація. Описано методи отримання наноцелюлози із стебел місантусу екологічно чистим способом методом гідролізу. Досліджено параметри наноцелюлози для застосування її в ємнісних та резистивних сенсорах вологості. Досліджено вплив параметрів електродної системи та робочої частоти на характеристики сенсора. Встановлено, що чутливість приладу зростає зі зменшенням відстані між електродами та робочої частоти. Застосовано дві моделі сорбційних процесів на межі поділу газ–тверді тіло — ізотерму Фрейндліха та ізотерму Ленгмюра — для опису механізму вологопоглинання сенсорами вологості на основі наноцелюлози. Досліджено довготривалу стабільність роботи таких приладів.

Ключові слова: наноцелюлоза; сенсори вологості; носима електроніка

1. ВСТУП

У сучасному світі люди використовують велику кількість різноманітних електронних пристрій, які спрощують життя. Вони бувають стаціонарні, портативні або носимі, серед яких останні є дуже перспективними. Носимі пристрої кріпляться на поверхні шкіри або близько до неї, наприклад, на одязі. До цих пристрій відносяться розумні годинники та сенсорні пристрої для моніторингу показників стану людського організму в режимі реального часу.

Носимі пристрої можуть бути твердотільними, гнучкими або еластичними [1–4]. Сучасним напрямом розвитку носимої електроніки є перехід від твердотільних до гнучких підкладок. Гнучкі електронні пристрої мають ряд переваг на відміну від твердотільних аналогів: вони здатні скручуватися, згинатися або навіть розтягуватися. Тому гнучкі електронні при-

строї можуть приймати різну форму та є зручними для носіння на тілі людини.

Останнім часом розроблено велику кількість носимих медичних сенсорів, які вимірюють різні параметри людини, зокрема: потовиділення [5], температуру тіла [6], частоту дихання людини [7], освітленості [8], згинання кінцівок [9], механічного руху [10] тощо. Такі прилади можна використовувати для моніторингу медичної реабілітації спортсменів або фізичних навантажень під час спортивних тренувань.

Зокрема значний інтерес викликають датчики вологості. Вимірювання відносної вологості є необхідним в багатьох сферах життя людини: сільському господарстві, харчовій промисловості, медицині, автомобілебудуванні, електроніці та побуті. Для комфорного проживання людини відносна вологість повітря має зберігатись на рівні 50–60%, а в харчовій промисловості необхідно підтримувати

DOI: [10.20535/S0021347022120019](https://doi.org/10.20535/S0021347022120019)

© В. А. Лапшуда, В. М. Коваль, М. Г. Душейко, В. А. Барбаш, О. В. Ященко, С. В. Малюта, 2022

вологість на рівні 85–90%. Для зберігання приладів електроніки відносна вологість має бути менше 1%, щоб запобігти окисленню та корозії клем. Однак для деяких виробничих процесів, наприклад, термічного окислення кремнію, може знадобитися більш високий рівень вологості. У медицині гнучкі датчики вологості можуть використовуватися для аналізу дихання та потовиділення пацієнта [5, 7].

Конструктивно датчик вологості складається з вологочутливого матеріалу і перетворювача. В даний час розроблено датчики вологості, які працюють на різних фізичних явищах: резистивні, ємнісні, оптичні, кондуктометричні та акустичні [11–14]. У таких пристроях часто використовують штучні полімерні матеріали (PI, PET, CNC, CHF, GO, rGO та ін.). Однак з точки зору захисту навколошнього середовища, перехід від полімерів на основі вичерпних джерел нафти та газу до екологічно чистих біорозкладаних аналогів є загальносвітовою тенденцією, особливо для виробництва електронних пристройів з малим терміном служби, що не потребуватимуть спеціальної утилізації.

Зокрема пристрої, виготовлені з наноцелюлози (НЦ), можуть відносно швидко розкладатися в ґрунті без виділення шкідливих речовин [15]. Крім того, даний біополімер має ряд цікавих і унікальних властивостей, які роблять його придатним для використання в електроніці. Наноцелюлозні плівки мають більшу механічну міцність, високу прозорість і низький коефіцієнт теплового розширення, завдяки чому НЦ може використовуватись як чутливий елемент або підкладка електронних пристройів.

Через значну гідрофільність, НЦ використовується для створення твердотільних датчиків вологості [11]. Тому дана робота присвячена розробці гнучких сенсорів вологості на основі наноцелюлозної плівки, що є підкладкою та чутливим елементом приладу одночасно.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Підготовка наноцелюлози

Як джерело для екстракції наноцелюлози використовувалися другорічні стебла міскантусу (*Miscanthus x giganteus*) Київської області врожаю 2018 року. Перед дослідженням стебла міскантусу подрібнювали до 5–7 мм і зберігалися в ексикаторі для підтримки постійної вологості та хімічного складу. Міскантус мав такий хімічний склад: целюлоза — 49,7%; лігнін — 27,7%; смоли, жири, віск — 1,8%; геміцелюлоза — 12,2%; золи — 1,1%; інше — 7,5 % від маси абсолютно сухої сировини.

Приготування наноцелюлози з міскантусу здійснювалося в 3 етапи. На першому етапі в скляну колбу завантажувалися подрібнені частинки міскантусу, додавався варильний розчин у співвідношенні рідина : тверда речовина 10:1, що містить крижану оцтову кислоту і пероксид водню (концентрація 35%) за об'ємного співвідношення 70 : 30%, і проводилося варіння целюлози за температури 95 ± 2 °C протягом 90 хв. На другому етапі проводилася лужна обробка целюлози із міскантусу розчином NaOH концентрацією 7% протягом 240 хв при співвідношенні рідина : тверда речовина 12:1 за температури 95 ± 2 °C. Органосольвентна міскантусова целюлоза (ОМЦ) промивалася гарячою дистильованою водою до нейтрального pH.

На третій стадії проводився гідроліз отриманої ОМЦ. Для отримання наноцелюлози проводився гідроліз невисушеної ОМЦ розчином сульфатної кислоти концентрацією 43% при співвідношенні рідина : тверда речовина 10:1 за температури 60 °C протягом 60 хв. Після закінчення часу реакції, гідроліз зупинявся десятикратним розведенням дистильованою водою та охолодженням суспензії до кімнатної температури. Наноцелюлоза тричі промивалася дистильованою водою за допомогою центрифугування при 4000 об/хв з подальшим діалізом до досягнення нейтрального pH.

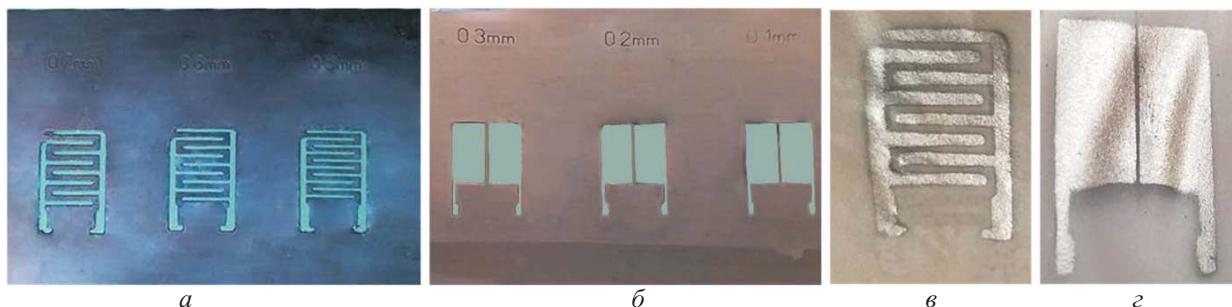


Рис. 1. Технологічні маски для осадження металу та отримані за їх допомоги електроди відповідно для резистивних (а, в) і ємнісних (б, г) сенсорів.

Ультразвукова обробка наноцелюлози проводилася на ультразвуковому дезінтеграторі УЗДН-А при 22 кГц протягом 60 хв. Дисперсія наноцелюлози розміщувалася в крижаній бані, щоб запобігти перегріванню під час обробки. Суспензія наноцелюлози розливалася в чашки Петрі та сушилася при кімнатній температурі для отримання плівок, які використовувалися для виготовлення сенсорів [16]. Загальна товщина наноцелюлози становила 30 ± 1 мкм.

2.2. Виготовлення сенсорів

Гнучкі сенсори вологості з двома різними конфігураціями електродів виготовлені за допомогою високочастотного магнетронного розпилення. У якості електродів для сенсора резистивного типу використовувалася зустрічно-штирева гратка (ЗШГ) через те, що вона забезпечує збільшену активну складову імпедансу датчика порівняно з реактивною складовою при вимірюванні змінним струмом. Для датчика ємісного типу обрана конфігурація електродів у вигляді розгорнутого конденсатора. Данія конфігурація забезпечує зниження активної складової та збільшення реактивної складової під час вимірювань змінним струмом.

Оскільки наноцелюлозний матеріал можна розчинити в хімічних розчинах, стандартний процес фотолітографії не можна застосувати. Для отримання заданої конфігурації

електродів використовувалося вакуумне осадження металу на наноцелюлозну плівку через спеціально підготовлені маски. Технологічні маски виготовлялись з пермалою за допомогою процесу двохсторонньої фотолітографії. Для цього застосовувалася фоторезистивна плівка Ristone 215 (DuPont). Розчин для травлення фоторезисту містить FeCl_3 , HCl і HNO_3 . В результаті отримано 2 набори технологічних масок з різною міжелектродною відстанню (рис. 1).

Нікелеві електроди нанесені на гнучку плівку наноцелюлози за допомогою методу високочастотного магнетронного розпилення в атмосфері аргону за методикою [17]. Для покращення адгезії плівки Ni (товщина 0,25 мкм) до підкладки НЦ, нанесено проміжний шар Cr товщиною 300 Å. Результати дослідження гнучкості НЦ-плівок з Ni шинами наведено в [15].

Ще одніє особливістю НЦ є те, що даний матеріал потребує низьких температур обробки, тому операція припаювання дротів до електродів замінена на приkleювання до електродів мідного скотчу, до якого у подальшому здійснювалось припаювання дротів (рис. 2).

2.3. Дослідження сенсорів

Морфологія поверхні електродів на поверхні наноцелюлозної плівки досліджувалася за допомогою оптичного мікроскопа NU-2E (Carl Zeiss), оснащеного цифровою камерою Canon (8 мегапікселів). Зйомка зразків сенсорів проводилася в режимі відбитого світла,

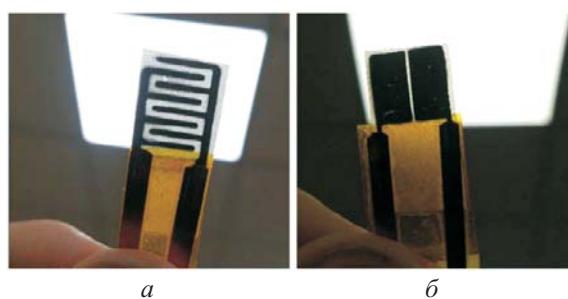
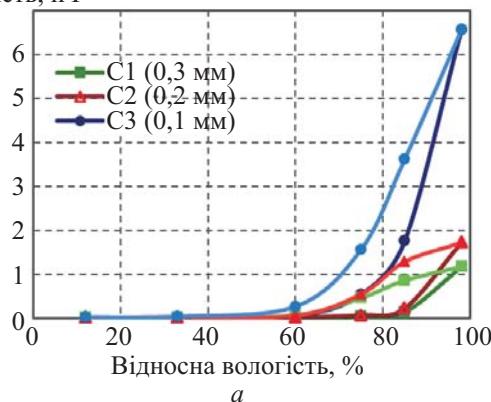


Рис. 2. Отримані гнучкі резистивний (а) і ємнісний (б) сенсори вологості на основі НЦ.

Ємність, нФ



а

Рис. 4. Петлі гістерезису (а) та короткочасна стабільність (б) ємнісних сенсорів вологи на основі НЦ.

для чого попередньо проведено калібрування за допомогою спеціально виготовленого предметного мікрометра.

Вимірювання параметрів вологості датчиків проводилося в гігростаті, що складається з різних насичених сольових розчинів: LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, KCl і H₂O, які генерують 12, 33, 60, 75, 85 і 98% відносної вологості (RH) відповідно. Відносна вологість у сольових гігростатах калібрувалася термогігрометром EZODO HT-390. Ємність та опір вимірювалися за допомогою RCL-метра P5030 на двох різних частотах тестового сигналу 100 Гц і 1000 Гц.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Морфологія поверхні та хімічний склад наноцелюлозної плівки

Поверхня отриманої наноцелюлозної плівки та металеві електроди на ній досліджували-

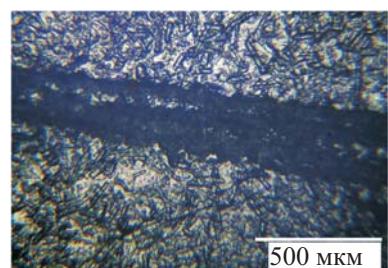
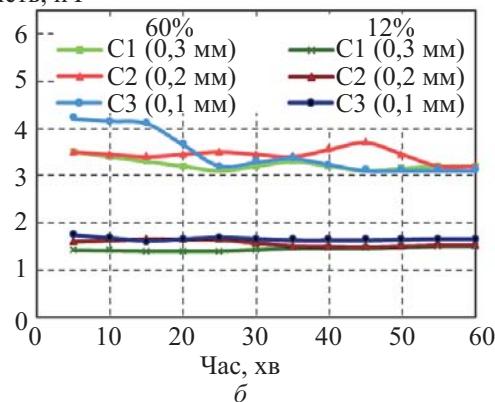


Рис. 3. Зображення у оптичному мікроскопі металевих електродів на поверхні НЦ.

Ємність, нФ



б

ся за допомогою зображень в оптичному мікроскопі (рис. 3). Як видно з рис. 3, наноцелюлоза складається з мікро- та нанофібріл, що утворюють неоднорідну поверхню. Металеві електроди, нанесені на наноцелюлозну плівку, відтворюють малюнок підкладки (світла ділянка зображення). Відстань між електродами виглядає як темна смуга на рис. 3. Помічено деякі пошкодження смуги та шорсткі краї під час процесу виробництва сенсору. Ймовірно, це пов'язано з недостатньою затиненістю маски поверхні, особливо під тонкими елементами маски, враховуючи неоднорідність поверхні НЦ.

3.2. Ємнісні сенсори вологості на основі наноцелюлози

Принцип дії ємнісних сенсорів вологості полягає в тому, що з підвищенням відносної вологості має місце збільшення ємності приладу. Це явище можна пояснити наступним чи-

Таблиця 1. Параметри одержаних ємнісних сенсорів

Параметр	Сенсор C1 (0,3 мм)		Сенсор C2 (0,2 мм)		Сенсор C3 (0,1 мм)	
	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
Чутливість, $(\%RH)^{-1}$	0,05	0,026	0,056	0,033	0,094	0,062
Відгук, нФ	20,6	1,15	30,9	1,71	102	6,55
Гістерезис, %	75,4	62,6	67,4	61,9	38,7	28,4
Час відгуку, с	—	420	—	500	—	200
Час відновлення, с	—	330	—	360	—	360
Короткочасна стабільність (при RH 60%), %	8,1	4,5	7,6	5,4	21,2	5,0
Повторюваність, %	18,9	22,8	29,3	15,6	25,5	15,0

ном: вода адсорбується чутливим матеріалом (nanoцелюлозою), збільшуючи його діелектричну проникність через те, що $\epsilon_{\text{води}}$ є набагато більшою, аніж $\epsilon_{\text{НЦ}}$.

Згідно відомого співвідношення для ємності плоского конденсатора, зі зростанням відносної діелектричної проникності вологочутливого шару зростає ємність сенсора:

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / d, \quad (1)$$

де d — відстань між електродами, ϵ — відносна діелектрична проникність НЦ, ϵ_0 — електрична стала, S — площа обгорток конденсатора.

Залежність ємності сенсора від відносної вологості зображена на рис. 4а. Наведені графіки апроксимуються експоненціальними залежностями, а величина чутливості визначалася як числовий показник експоненти. При цьому відгук сенсора являє собою зміну ємності в межах досліджуваного діапазону RH. Робочі параметри одержаних сенсорів наведено в табл. 1.

Відповідно до (1) видно, що зі зменшенням відстані між електродами відгук та чутливість зростають для обох частот. Зокрема чутливість зростає від $0,05$ до $0,094 (\%RH)^{-1}$ на 100 Гц, і від

0,026 до $0,062 (\%RH)^{-1}$ на 1000 Гц. При цьому відгук зростає від 20,6 до 102 нФ на частоті 100 Гц, і від 1,15 до 6,55 нФ на частоті 1000 Гц.

Таким чином, зі збільшенням частоти тестового сигналу відгук датчиків падає від 20,6 до 1,15 нФ. Це відбувається через частотну дисперсію діелектричної проникності плівки НЦ. Так, за високої частоти тестового сигналу поляризація молекул води не встигає за зміною електричного поля, що призводить до зменшення відносної діелектричної проникності НЦ, а відтак і ємності сенсора.

Для визначення реверсивності сенсорів вимірювалася зміна величини їх ємності з поступовим збільшенням RH, а потім поступовим зменшенням RH в межах 12–98%. Зразки витримували протягом 15 хв у кожній точці вимірювання. У результаті виявлені петлі гістерезису в таких датчиках (рис. 4а). Очевидно, що гістерезис виникає через різну швидкість процесів адсорбції та десорбції.

Величина гістерезису розрахована за допомогою рівняння:

$$H = \pm \left(\frac{\Delta C_{\max}}{C_{\max} - C_{\min}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

де ΔC_{\max} — максимальна різниця між точками на кривих адсорбції та десорбції за однакового рівня відносної вологості, C_{\max} і C_{\min} — максимальне і мінімальне вимірюване значення ємності (або опору у резистивних сенсорах), відповідно.

Виявлено, що зі зменшенням зазору між електродами зменшується величина гістерезису. Так, гістерезис зменшився з 75,4 до 38,4% на частоті 100 Гц, і з 62,6 до 28,4% на частоті 1000 Гц (табл. 1). Це пояснюється тим, що зі зменшеннем відстані між електродами збільшується щільність енергії електричного поля. Крім того, як видно із даних табл. 1, гістерезис зменшується зі збільшенням частоти тестового сигналу, що можна пояснити виключенням повільних процесів десорбції на вищих частотах.

Час відгуку вимірювався як відгук датчика на зміну відносної вологості від 12 до 60%. Час відновлення вимірювався як відгук датчика на зміну відносної вологості від 60 до 12%. Для даних сенсорів час відгуку становив від 500 до 200 с, а час відновлення — від 330 до 360 с (табл. 1). Більший час відгуку пов'язаний з тим, що в процесі адсорбції об'єм НЦ розширяється, що призводить до утворення нових центрів адсорбції [18].

З отриманих даних видно, що зі зменшеннем проміжку між електродами час відгуку зменшується у два рази. Для використаної конструкції (розгорнутий конденсатор) електричне поле розподіляється у тонкому шарі між електродами, і чим більше знаходиться електроди, тим сильнішим напруженістю електричного поля. Відповідно до цього відгук такого сенсора швидше у порівнянні із сенсором з більшим прорізом.

Повторюваність датчиків визначалась на основі зміни ємності за циклічної зміни RH (12–60–12–60%). Цей параметр показує максимальну зміну ємності після кількох циклів вимірювання. Мінімальне значення зміни ємності під час циклювання для даних сенсорів ста-

новило 15% для мінімальної відстані між електродами на частоті тестового сигналу 1000 Гц. Загалом, зі зменшенням міжелектродної відстані повторюваність датчиків на цій частоті покращується (табл. 1).

Короткочасна стабільність датчиків оцінюється за допомогою вимірювання ємності протягом однієї години при фіксованому рівні відносної вологості (RH 12% або 60%). Графіки короткочасної стабільності представлени на рис. 4б. Як видно, отримані датчики більш стабільні за рівня RH 12% на відміну від RH 60%, за якого спостерігаються коливання вимірюваної ємності на кривих. Величина короткочасної стабільності датчиків розраховується як відхилення ємності в різний момент часу від середнього значення за RH 60%. Слід зазначити, що цей параметр для всіх сенсорів переважно менше 10%. Найбільш стабільні результати спостерігалися за частоти тестового сигналу 1000 Гц: 4,5–5% залежно від відстані між електродами (табл. 1).

Старіння сенсорів протягом 1 року оцінювалось шляхом порівняння відгуку і чутливості сенсорів, вимірюваних з певною періодичністю в часі: щойно виготовлених сенсорів та через 2, 6, 12 місяців (табл. 2).

На рис. 5а наведено криві відгуку, вимірюні протягом року зберігання, з яких видно, що чутливість сенсора зазнавала змін, що проявляється у зміні форми даних залежностей. Зміну чутливості даного сенсора з часом зображенено на рис. 5б, з якого видно, що даний параметр помітно зменшується, особливо після півроку зберігання.

У табл. 2 також показана зміна ємності сенсорів з часом, звідки видно чітку кореляцію у зміні ємності та чутливості. Згідно (1) можна зробити висновок, що оскільки фізичні розміри приладу (площа обгорток конденсатора та товщина діелектричного прошарку) не змінюються, то причиною зменшення ємності з часом є зменшення діелектричної сталої матеріалу. Це, в свою чергу, може бути пояснене

Таблиця 2. Старіння сенсорів вологості протягом року

Параметр	Час дослідження, місяці	Сенсор C1 (0,3 мм)		Сенсор C2 (0,2 мм)		Сенсор C3 (0,1 мм)	
		100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
Чутливість, $(\%RH)^{-1}$	0	0,05	0,026	0,056	0,033	0,094	0,062
	2	0,046	0,024	0,055	0,025	0,008	0,013
	6	0,041	0,025	0,083	0,066	0,011	0,015
	12	0,013	0,004	0,055	0,02	0,079	0,049
Ємність, нФ (при RH = 60%)	0	8,20	2,23	7,70	2,55	5,29	5,51
	2	5,00	2,27	6,20	2,57	5,40	2,54
	6	5,70	2,53	6,33	47,8	6,50	2,73
	12	3,60	2,40	4,30	2,70	5,10	3,80

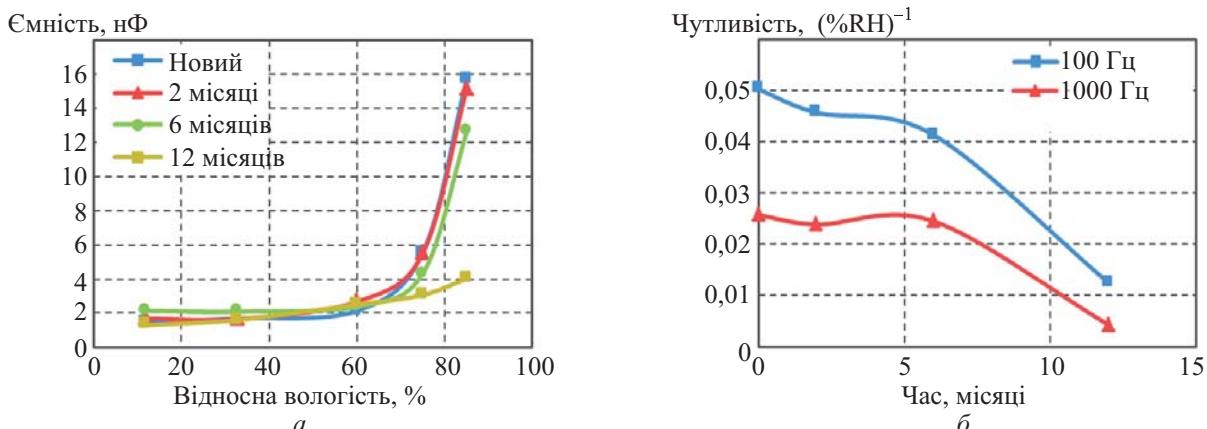


Рис. 5. Криві відгуку (а) та зміна чутливості (б) мнісного сенсора вологості, виміряні протягом року.

тим, що з часом наноцелюлоза втрачає здатність до поглинання вологи.

Проведеними дослідженнями встановлено, що зі зменшенням відстані між електродами зменшується величина старіння сенсора. Так, наприклад, якщо для зразку з відстанню між електродами 0,3 мм річна зміна чутливості становить 75–83%, то для зразку з міжелектродною відстанню 0,1 мм дана зміна становить 16–21%, що є у 4 рази кращим показником. Це може бути пояснене тим, що зі зменшенням відстані між електродами зменшується об’єм наноцелюлози, який знаходить-

ся в електричному полі максимальної напруженості (область між електродами), що вносить головний вклад у величину ємності.

Також в роботі показано, що на частоті тестового сигналу 100 Гц для усіх зразків спостерігається більше падіння ємності з часом, аніж на частоті тестового сигналу 1000 Гц. Така поведінка може бути пояснена тим, що в результаті хімічних або структурних змін у чутливому шарі наноцелюлози сенсора утворюються комплексні сполуки, які не встигають переполяризовуватися за високочастотним тестовим сигналом. Тому на вищій частоті (1

Таблиця 3. Параметри одержаних резистивних сенсорів

Параметр	Сенсор R1 (0,7 мм)		Сенсор R2 (0,6 мм)	
	100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
Чутливість, $(\%RH)^{-1}$	0,027	0,023	0,068	0,067
Відгук	54,9	51,3	1023	1118,9
Гістерезис, %	37,7	38,2	21,7	19,4
Час відгуку, с	—	250	—	250
Час відновлення, с	—	500	—	500
Короткочасна стабільність (на RH 60%), %	35,4	52,6	37,5	33,6
Повторюваність, %	50	44	36,6	34,4

кГц) величина старіння сенсорів є значно меншою (в середньому на 40–50%), аніж на частоті 100 Гц.

3.3. Резистивні сенсори вологості на основі наноцелюзоди

Принцип дії сенсорів вологості резистивного типу полягає в тому, що зі збільшенням відносної вологості має місце зниження опору сенсорів R . Це явище можна пояснити на основі протонної теорії провідності [19]. Залежності опору сенсорів від відносної вологості наведено на рис. 6. Чутливість датчиків визначалася як показник експоненти апроксимуючої кривої. Відгук датчика розраховувався як R_{\max}/R_{\min} .

В роботі встановлено, що зі зменшенням відстані між електродами від 0,7 до 0,6 мм обидва параметри покращуються (табл. 3). Відгук датчиків різко зросла з 54,9 до 1023 на частоті 100 Гц і з 51,3 до 1118,9 на частоті 1000 Гц. При цьому зросла чутливість датчиків: з 0,027 до 0,068 $(\%RH)^{-1}$ на частоті 100 Гц і з 0,023 до 0,067 $(\%RH)^{-1}$ на частоті 1000 Гц. Таким чином, тестова частота впливає на параметри резистивного приладу набагато менше, ніж у ємнісних сенсорах.

Визначення інших параметрів сенсорів резистивного типу (реверсивність, час відгуку та відновлення, повторюваність, короткочасна та довготривала стабільності) здійснювалось аналогічним чином, що й для ємнісних сенсорів вологості. На рис. 6а наведено петлі гістерезису, які спостерігаються для резистивних сенсорів вологості на основі НЦ. Як видно з табл. 3, реверсивність приладів покращується зі зменшенням відстані між електродами, змінюючись від 38,2 до 19,4%.

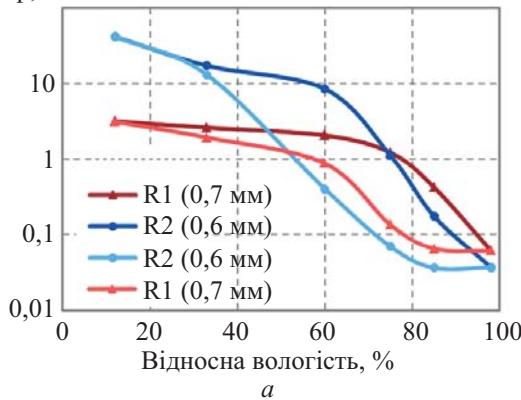
Час відгуку становив 250 с, тоді як час відновлення — 500 с для обох міжелектродних відстаней. Різницю між часом відгуку та часом відновлення можна пояснити різною швидкістю адсорбції (екзотермічний процес) та десорбції (ендотермічний процес) [18]. Встановлено, що повторюваність резистивних сенсорів вологості, як і для ємнісних аналогів, покращується зі зменшенням міжелектродної відстані та збільшенням частоти сигналу: від 50 до 36,6% при 100 Гц, і від 44 до 34,4% при 1000 Гц (табл. 3).

Графіки короткочасної стабільності резистивних сенсорів вологи на основі НЦ наведено на рис. 6б. Слід зазначити, що для всіх резистивних датчиків величина нестабільності сигналу під час неперервного вимірювання протя-

Таблиця 4. Старіння резистивних сенсорів вологості протягом року

Параметр	Час дослідження, місяці	Сенсор R1 (0,7 мм)		Сенсор R2 (0,6 мм)	
		100 Гц	1000 Гц	100 Гц	1000 Гц
Чутливість, $(\%RH)^{-1}$	0	-0,035	-0,031	-0,083	-0,084
	2	-0,116	-0,083	-0,115	-0,129
	6	-0,111	-0,102	-0,147	-0,102
	12	-0,06	-0,05	-0,059	-0,058
Опір, МОм (при RH = 60%)	0	2,36	2,06	10,3	8,46
	2	33,5	23,4	20,6	17,5
	6	15,7	12,1	11,9	10,4
	12	67,7	58,1	500	400

Опір, МОм

*a*

Опір, МОм

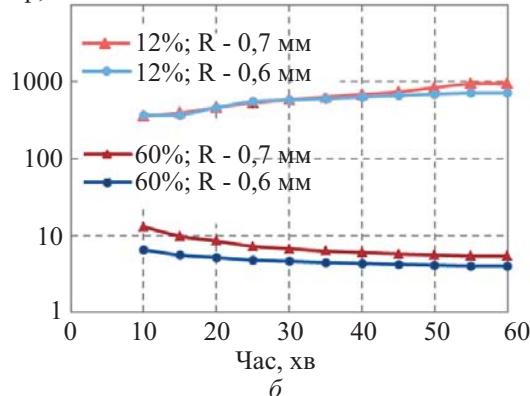
*b*

Рис. 6. Петлі гістерезису (а) та короткочасна стабільність (б) резистивних сенсорів вологи на основі НЦ.

том 1 год знаходилась в межах 33–53% (табл. 3). Це істотно гірше, ніж для ємнісних датчиків, що може бути пов’язано з тим, що більша частина підкладки НЦ брала участь в поглинанні вологи. Крім того, короткочасна стабільність не має чіткої залежності від відстані між електродами та частоти тестового сигналу.

Результати дослідження старіння резистивних сенсорів вологи на основі НЦ протягом року наведено у табл. 4 та на рис. 7.

Як видно із наведених даних, чутливість сенсорів значним чином зростає на короткому проміжку часу (2–6 місяців) і далі майже повертається до значень, вимірюваних для щойно одержаних сенсорів. Аналіз сигналів сенсорів показав, що за перші місяці значним чином зрос опір приладів за низьких значень вологості (на 1–2 порядки) і при цьому слабко змінився за високих RH. Це збільшило відгук і, відповідно, чутливість сенсорів. У подальший період часу спостерігалося рівномірне зростання опору у всьому діапазоні вологості, що змен-

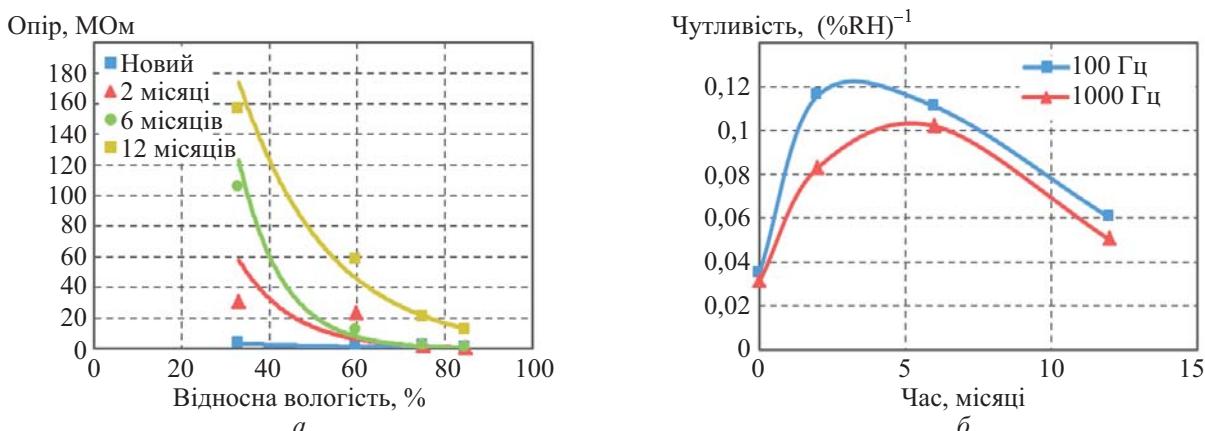


Рис. 7. Криві відгуку (а) та зміна чутливості (б) резистивного сенсора вологості, виміряні протягом року.

шувало відгук і відповідно зменшувало чутливість.

Отже, процес старіння резистивних сенсорів можна розділити на два періоди. Перший період — це швидкий процес, який може бути обумовлений тим, що в наноцелюлозі відбулися певні хімічні перетворення, які призвели до зменшення кількості вільних носіїв заряду. На другому етапі свій вклад зробив процес окиснення контактів Cr/Ni на поверхні наноцелюлози, що призвело до зростання опору сенсора. Даний етап старіння можна усунути за умови використання золотих електродів. Також для резистивних сенсорів практично відсутня частотна залежність зміни чутливості з часом (рис. 7).

3.4. Механізм вологочутливості сенсорів

Для визначення фізичного механізму поглинання вологи в сенсорах на основі наноцелюлози застосовано дві моделі адсорбції — ізотерму Фрейндліха та ізотерму Ленгмюра. Спершу розглянемо найбільш поширену в теорії сенсорів модель — ізотерму Фрейндліха. В даній моделі вважається, що адсорбція відбувається на гетерогенній поверхні, адсорбційні центри за енергетичним розподілом розташовані експоненціально, і молекули адсорбату можуть взаємодіяти між собою.

Для розрахунку використаємо рівняння Фрейндліха у логарифмічній формі [2–4]:

$$\ln(\Gamma) = \frac{1}{n} \ln(P) + \ln(K), \quad (3)$$

де Γ — величина адсорбції, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту [$\text{кмоль}/\text{м}^2$]; P — рівноважний тиск адсорбату; $1/n$ та K — константи Фрейндліха, які характеризують інтенсивність та максимальну ємність адсорбції [20, 24].

Згідно з даними [2–4], зміна ємності сенсорів пов’язана зі зміною кількості поглинутої речовини ($C \sim \Gamma$). Для резистивних сенсорів маємо схожу залежність, але для електропровідності ($G \sim \Gamma$), оскільки провідність наноцелюлози зростає зі зростанням кількості адсорбованої речовини за рахунок збільшення кількості носіїв заряду (протонів) згідно протонної теорії провідності [19].

Парціальний тиск адсорбату P є пропорційний відносній вологості RH [23]. На основі (3) побудовані залежності $\ln(C)$ від $\ln(RH)$ для ємнісних сенсорів, та $\ln(G)$ від $\ln(RH)$ для резистивних сенсорів. Проведена лінеаризація побудованих залежностей за допомогою методу найменших квадратів, і визначені коефіцієнти K та n . Також оцінено коефіцієнт кореляції (відхилення) R^2 експериментальних результатів від лінійної ізотерми Фрейндліха. У

Таблиця 5. Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Фрейндліха

Сенсор	Рівняння	n	K	R^2	Час відгуку, с	Чутливість, $(\%RH)^{-1}$
R1 (0,7 мм)	$\ln(G) = 2,92\ln(\text{RH}) + 1,52$	0,34	4,61	0,68	250	0,027
R2 (0,6 мм)	$\ln(G) = 5,31\ln(\text{RH}) + 2,06$	0,19	7,86	0,78	250	0,068
C1 (0,3 мм)	$\ln(C) = 4,85\ln(\text{RH}) + 6,02$	0,21	413	0,68	420	0,05
C2 (0,2 мм)	$\ln(C) = 5,67\ln(\text{RH}) + 6,72$	0,18	830	0,77	500	0,056
C3 (0,1 мм)	$\ln(C) = 7,15\ln(\text{RH}) + 8,81$	0,14	6715	0,95	200	0,094

табл. 5 наведено отримані апроксимаційні рівняння, а також визначені коефіцієнти n , K , та R^2 .

Як відомо, у випадку, коли R^2 є більшим 0,5, але меншим за 0,75, модель є допустимою. Якщо $R^2 > 0,75$, модель прогнозує поведінку системи з досить високою точністю. Як видно із даних табл. 5, коефіцієнт кореляції при моделюванні ізотермою Фрейндліха становить від 0,68 до 0,95, тобто дана модель описує роботу сенсорів вологості на основі наноцелюлози з допустимою або високою точністю.

Крім того, для обох типів сенсорів спостерігається залежність чутливості приладу від параметра $1/n$, що свідчить про інтенсивність адсорбції, а саме: при зростанні $1/n$ чутливість зростає. Так, для резистивних сенсорів при зростанні параметра $1/n$ з 2,92 до 5,31 чутливість зростає з 0,027 до 0,068 $(\%RH)^{-1}$. Для ємнісних аналогічно: при зростанні параметра $1/n$ з 4,85 до 7,15 чутливість зростає з 0,05 до 0,094 $(\%RH)^{-1}$.

Параметр, що характеризує інтенсивність адсорбції, також впливає на час відгуку, оскільки для ємнісних сенсорів при зміні $1/n$ з 4,85 до 7,15 час відгуку спадає з 420–500 до 200 с.

Також має місце кореляція величини чутливості сенсорів з параметром K . Так, для ємнісних сенсорів K змінюється з 413 до 6714, для резистивних сенсорів — з 4,61 до 7,86. При цьому чутливість обох видів сенсорів зростає приблизно у два рази.

У випадку застосування ізотерми Ленгмюра, згідно якої речовина адсорбується однорідно поверхнею в один шар, молекули адсорбату не взаємодіють між собою і адсорбційні центри розподілені по поверхні рівномірно.

Використаємо наступну форму математичного запису ізотерми Ленгмюра [24]:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K_l} \frac{1}{P} + \frac{1}{\Gamma_\infty}, \quad (4)$$

де Γ — величина адсорбції, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту [$\text{кмоль}/\text{м}^2$], Γ_∞ — границя величина адсорбції, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту, яка відповідає повному заповненню всіх активних центрів [$\text{кмоль}/\text{м}^2$]; P — рівноважний тиск адсорбтиву [Па]; K_l — константа адсорбційної рівноваги [Па^{-1}].

Аналогічно до попереднього випадку, на основі рівняння (4) побудуємо залежності $1/C$ від $1/\text{RH}$ та $1/G$ від $1/\text{RH}$, та апроксимуємо їх лінійними залежностями. В результаті із отриманого рівняння лінії визначимо коефіцієнти Γ_∞ та K_l , а також коефіцієнт кореляції R^2 (табл. 6) [20, 21]. На основі значення коефіцієнта R^2 можна зробити висновок, що ізотерма Ленгмюра описує поведінку як резистивних, так і ємнісних сенсорів вологості на основі НЦ з високою точністю, оскільки лежить в межах від 0,82 до 0,95.

Таблиця 6. Параметри процесу адсорбції, отримані при апроксимації ізотермою Ленгмюра

Сенсор	Рівняння	K_l	Γ_∞	R^2	Час відгуку, с	Чутливість, $(\%RH)^{-1}$
R1 (0,7 мм)	$1/G = 1,44/(RH) - 1$	-0,69	-0,998	0,82	250	0,027
R2 (0,6 мм)	$1/G = 9,88/(RH) - 10,1$	-1,02	-0,099	0,92	250	0,068
C1 (0,3 мм)	$1/C = 0,1/(RH) - 0,09$	-0,91	-10,8	0,90	420	0,05
C2 (0,2 мм)	$1/C = 0,13/(RH) - 0,13$	-1,03	-7,6	0,92	500	0,056
C3 (0,1 мм)	$1/C = 0,13/(RH) - 0,16$	-1,23	-6,31	0,95	200	0,094

Згідно з даними табл. 6, спостерігається кореляція між граничною адсорбцією Γ_∞ та чутливістю ємнісного сенсора: при зростанні Γ_∞ з -10,8 до -6,31 чутливість приладів зростає з 0,05 до 0,094 $(\%RH)^{-1}$. При цьому константа адсорбційної рівноваги K_l корелює з часом відгуку сенсорів: зменшення параметра адсорбції K_l з -0,91 до -1,23 призводить до зростання швидкодії приладу вдвічі (зменшення часу відгуку з 420–500 до 200 с). Схожі кореляційні залежності мають місце і для резистивних сенсорів вологості.

4. ВИСНОВКИ

В даній роботі наноцелюлоза отримана гідролізом органосольвентної целюлози із стебел місантусу, та наноцелюлозна плівка застосована в гнучких сенсорах вологості. Досліджено вплив різної конфігурації електродів на статичні та динамічні характеристики сенсорів вологості на основі НЦ. Встановлено, що зі зменшенням відстані між електродами відгук і чутливість зростає для обох тестових частот 100 і 1000 Гц. Причому ця залежність спостерігається як у ємнісному, так і в резистивному типі отриманих сенсорів. Максимальне значення чутливості ємнісного сенсору становило 0,094 $(\%RH)^{-1}$.

Апроксимація кривих відгуку відомими сорбційними моделями Фрейндліха та Ленгмюра показала, що механізм вологопоглинання в сенсорах вологості на основі наноцелюло-

зи описується ізотермою Ленгмюра з високою точністю з коефіцієнтом кореляції до 0,95.

Із досліджень довготривалої стабільності можна зробити висновок про те, що для даних сенсорів має місце старіння чутливого матеріалу (наноцелюлоза), що дещо обмежує довготривалий термін використання таких приладів. Однак для одноразового або короткочасного використання, такі сенсори цілком придатні, наприклад, у медицині для використання у вигляді одноразових носимих сенсорів дихання, потовиділення, температури, тощо.

Дане дослідження показало потенційну можливість застосування наноцелюлози в гнучких датчиках вологості, процес виробництва яких є екологічно безпечним, а використані сенсори мають короткий термін розкладання у природних умовах.

ПОДЯКА

Видання вийшло за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. H. S. Nishad, V. Sapner, B. M. Patil, B. R. Sathe, and P. S. Walke, "Flexible and wearable electrochemical biosensors based on 2D materials," *2D Materials-Based Electrochemical Sensors*, Elsevier, pp. 355-373, 2023.
2. S. Kwon, H. Kim, W. H. Yeo, "Recent advances in wearable sensors and portable electronics for sleep monitoring," *iScience*, vol. 24, no. 5, p. 102461, 2021, doi: [10.1016/j.ISCI.2021.102461](https://doi.org/10.1016/j.ISCI.2021.102461).

3. Z. Tian et al., "Ultra-stable strain/humidity dual-functional flexible wearable sensor based on brush-like AgNPs/CNTs/TPU heterogeneous structure," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 670, p. 131398, Aug. 2023, DOI: [10.1016/j.colsurfa.2023.131398](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131398).
4. V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, A. Naidonov, "Nickel-based piezoresistive sensors obtained on flexible nanocellulose substrate," *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, pp. 1–5, doi: [10.1109/NAP51885.2021.9568610](https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568610).
5. Z. Xu et al., "A conducting polymer PEDOT:PSS hydrogel based wearable sensor for accurate uric acid detection in human sweat," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 348, p. 130674, 2021, doi: [10.1016/j.snb.2021.130674](https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130674).
6. S. J. Park, J. Y. Jeon, B. C. Kang, T. J. Ha, "Wearable temperature sensors based on lanthanum-doped aluminum-oxide dielectrics operating at low-voltage and high-frequency for healthcare monitoring systems," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 4, pp. 4579–4586, 2021, doi: [10.1016/J.CERAMINT.2020.10.023](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.10.023).
7. H. Zhao, Z. Wang, Y. Li, M. Yang, "Single-sided and integrated polyaniline/ poly(vinylidene fluoride) flexible membrane with micro/nanostructures as breathable, nontoxic and fast response wearable humidity sensor," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 607, pp. 367–377, 2022, doi: [10.1016/j.jcis.2021.08.214](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.214).
8. V. Koval et al., "Reactive ion beam sputtered molybdenum oxide thin films for optoelectronic application," *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2020, pp. 246–250, doi: [10.1109/ELNANO50318.2020.9088736](https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088736).
9. W. He, F. Xu, S. Lu, Y. Zhang, and H. Fan, "Flexible and recoverable ion-conductive hydrogels with cross-linked triple network for highly sensitive wearable Motion-monitoring sensors," *Next Materials*, vol. 1, no. 3, p. 100027, Sep. 2023, DOI: [10.1016/j.nxmate.2023.100027](https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2023.100027).
10. А.Т. Орлов, В.А. Ульянова, А.И. Зазерин, А.В. Богдан, Г.А. Пашкевич, Ю.И. Якименко, "Активный элемент на основе наностержней ZnO для устройств сбора энергии," *Известия вузов. Радиоэлектроника*, Т. 59, № 2, с. 14, 2016, doi: [10.20535/S0021347016020023](https://doi.org/10.20535/S0021347016020023).
11. V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, Y. Yakimenko, "Application of nanocellulose in humidity sensors for biodegradable electronics," *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2020, pp. 02NS01-1-02NS01-5, doi: [10.1109/NAP51477.2020.9309598](https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309598).
12. J. L. Eddaf and A. Shaban, "Fundamentals of sensor technology," *Advanced Sensor Technology*, Elsevier, pp. 17–49, 2023.
13. C. Zinge, B. Kandasubramanian, "Nanocellulose based biodegradable polymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 133, p. 109758, 2020, doi: [10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109758](https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109758).
14. V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, S. Malyuta, "Flexible humidity sensors based on nanocellulose," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2022, pp. 208–212, doi: [10.1109/ELNANO54667.2022.9927092](https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927092).
15. A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, O. Yakymenko, "Nanocellulose-based biodegradable bend sensors," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2022, pp. 292–297, doi: [10.1109/ELNANO54667.2022.9927070](https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927070).
16. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. A. Vasylieva, "Preparation and properties of nanocellulose from miscanthus x giganteus," *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–8, 2019, doi: [10.1155/2019/3241968](https://doi.org/10.1155/2019/3241968).
17. В.М. Коваль et al., "Использование пленкиnanostructuredированного серебра в многослойной контактной системе Ti/Mo/Ag кремниевых ФЭП," *Известия вузов. Радиоэлектроника*, Т. 59, № 2, с. 4, 2016, doi: [10.20535/S0021347016020011](https://doi.org/10.20535/S0021347016020011).
18. S. Xu, W. Yu, X. Yao, Q. Zhang, Q. Fu, "Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 131, pp. 67–76, 2016, doi: [10.1016/j.compscitech.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.014).
19. X. Li et al., "Facile fabrication of laser-scribed-graphene humidity sensors by a commercial DVD drive," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 321, p. 128483, 2020, doi: [10.1016/j.snb.2020.128483](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128483).
20. H. Li, J. Zhang, B. Tao, L. Wan, W. Gong, "Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 4, pp. 600–604, 2009, doi: [10.1016/j.physe.2008.10.016](https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.10.016).
21. A. Kumar, G. Gupta, K. Bapna, D. D. Shivagan, "Semiconductor-metal-oxide-based nano-composites for humidity sensing applications," *Mater. Res. Bull.*, vol. 158, p. 112053, 2023, doi: [10.1016/j.materresbull.2022.112053](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112053).
22. R. Kecili, C. M. Hussain, "Mechanism of adsorption on nanomaterials," in *Nanomaterials in Chromatography*, Elsevier, 2018, pp. 89–115.
23. A. O. Dada, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk," *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012, doi: [10.9790/5736-0313845](https://doi.org/10.9790/5736-0313845).
24. B. Tao, J. Zhang, F. Miao, H. Li, L. Wan, Y. Wang, "Capacitive humidity sensors based on Ni/SiNWs nanocomposites," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 136, no. 1, pp. 144–150, 2009, doi: [10.1016/j.snb.2008.10.039](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.039).

Подано до редакції 15.10.2022

Після доопрацювання 12.11.2022

Прийнята до публікації 12.11.2022

INFORMATION ON THE ARTICLE

CAPACITIVE AND RESISTIVE HUMIDITY SENSORS BASED ON FLEXIBLE NANOCELLULOSE FILM FOR WEARABLE ELECTRONICS

Vladyslav Lapshuda, ORCID: 0000-0002-1234-3743, vlad.lapshuda@gmail.com, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Viktoria Koval, ORCID: 0000-0002-3898-9163, v.m.koval@kpi.ua, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Mykhailo Dusheiko, ORCID: 0000-0003-3476-4220, mgd61@ukr.net, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Valerii Barbash, ORCID: 0000-0002-7933-6038, v.bashbar@kpi.ua, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Olga Yashchenko, ORCID: 0000-0003-3716-8707, voliav@ukr.net, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Serhii Maliuta, ORCID: 0000-0003-0466-9900, serhiy.malyuta@gmail.com, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

The paper describes methods for obtaining nanocellulose from miscanthus stalks in an environmentally friendly way using the hydrolysis method. The nanocellulose parameters were investigated for applying the nanocellulose in capacitive and resistive humidity sensors. The influence of electrode system parameters and the operating frequency on sensor characteristics was investigated. It was established that the device sensitivity increases with the reduction of distance between electrodes and the operating frequency. Two models of sorption processes at the gas–solid interface were applied, namely, the Freundlich isotherm and Langmuir isotherm, for describing the mechanism of water adsorption by nanocellulose-based humidity sensors. The long-term operation stability of such devices was also investigated.

Keywords: nanocellulose; humidity sensors; wearable electronics

REFERENCES

1. H. S. Nishad, V. Sapner, B. M. Patil, B. R. Sathe, P. S. Walke, “Flexible and wearable electrochemical biosensors based on 2D materials,” *2D Materials-Based Electrochemical Sensors*, Elsevier, 2023, p. 432.
2. S. Kwon, H. Kim, W. H. Yeo, “Recent advances in wearable sensors and portable electronics for sleep monitoring,” *iScience*, vol. 24, no. 5, p. 102461, 2021, doi: [10.1016/j.isci.2021.102461](https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102461).
3. Z. Tian et al., “Ultra-stable strain/humidity dual-functional flexible wearable sensor based on brush-like AgNPs@CNTs@TPU heterogeneous structure,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 670, p. 131398, 2023, doi: [10.1016/j.colsurfa.2023.131398](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131398).
4. V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, A. Naidonov, “Nickel-based piezoresistive sensors obtained on flexible nanocellulose substrate,” *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, pp. 1–5, doi: [10.1109/NAP51885.2021.9568610](https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568610).
5. Z. Xu et al., “A conducting polymer PEDOT:PSS hydrogel based wearable sensor for accurate uric acid detection in human sweat,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 348, p. 130674, 2021, doi: [10.1016/j.snb.2021.130674](https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130674).
6. S. J. Park, J. Y. Jeon, B. C. Kang, T. J. Ha, “Wearable temperature sensors based on lanthanum-doped aluminum-oxide dielectrics operating at low-voltage and high-frequency for healthcare monitoring systems,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 4, pp. 4579–4586, 2021, doi: [10.1016/j.ceramint.2020.10.023](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.023).
7. H. Zhao, Z. Wang, Y. Li, M. Yang, “Single-sided and integrated polyaniline/ poly(vinylidene fluoride) flexible membrane with micro/nanostructures as breathable, nontoxic and fast response wearable humidity sensor,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 607, pp. 367–377, 2022, doi: [10.1016/j.jcis.2021.08.214](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.214).
8. V. Koval et al., “Reactive ion beam sputtered molybdenum oxide thin films for optoelectronic application,” *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2020, pp. 246–250, doi: [10.1109/ELNANO50318.2020.9088736](https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088736).
9. W. He, F. Xu, S. Lu, Y. Zhang, H. Fan, “Flexible and recoverable ion-conductive hydrogels with cross-linked triple network for highly sensitive wearable Motion-monitoring sensors,” *Next Mater.*, vol. 1, no. 3, p. 100027, 2023, doi: [10.1016/j.nxmate.2023.100027](https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2023.100027).
10. A. Orlov, V. Ulianova, A. Zazerin, O. Bogdan, G. Pashkevich, Y. Yakymenko, “Active elements on a basis of ZnO nanorods for energy harvesting devices,” *Radioelectron. Commun. Syst.*, vol. 59, no. 2, pp. 60–65, 2016, doi: [10.3103/S0735272716020023](https://doi.org/10.3103/S0735272716020023).

11. V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, Y. Yakimenko, "Application of nanocellulose in humidity sensors for biodegradable electronics," *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2020, pp. 02NS01-1-02NS01-5, doi: [10.1109/NAP51477.2020.9309598](https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309598).
12. J. L. Eddatif, A. Shaban, "Fundamentals of sensor technology," *Advanced Sensor Technology*, Elsevier, 2022, p. 968.
13. C. Zinge, B. Kandasubramanian, "Nanocellulose based biodegradable polymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 133, p. 109758, 2020, doi: [10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109758](https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109758).
14. V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, S. Malyuta, "Flexible humidity sensors based on nanocellulose," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2022, pp. 208–212, doi: [10.1109/ELNANO54667.2022.9927092](https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927092).
15. A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, O. Yakymenko, "Nanocellulose-based biodegradable bend sensors," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2022, pp. 292–297, doi: [10.1109/ELNANO54667.2022.9927070](https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927070).
16. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. A. Vasylieva, "Preparation and properties of nanocellulose from miscanthus x giganteus," *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–8, 2019, doi: [10.1155/2019/3241968](https://doi.org/10.1155/2019/3241968).
17. V. M. Koval et al., "Application of nanostructured silver film in multilayer contact system of Ti/Mo/Ag silicon photoconverters," *Radioelectron. Commun. Syst.*, vol. 59, no. 2, pp. 53–59, 2016, doi: [10.3103/S0735272716020011](https://doi.org/10.3103/S0735272716020011).
18. S. Xu, W. Yu, X. Yao, Q. Zhang, Q. Fu, "Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 131, pp. 67–76, 2016, doi: [10.1016/j.compscitech.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.014).
19. X. Li et al., "Facile fabrication of laser-scribed-graphene humidity sensors by a commercial DVD drive," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 321, p. 128483, 2020, doi: [10.1016/j.snb.2020.128483](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128483).
20. H. Li, J. Zhang, B. Tao, L. Wan, W. Gong, "Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 4, pp. 600–604, 2009, doi: [10.1016/j.physe.2008.10.016](https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.10.016).
21. A. Kumar, G. Gupta, K. Bapna, D. D. Shivagan, "Semiconductor-metal-oxide-based nano-composites for humidity sensing applications," *Mater. Res. Bull.*, vol. 158, p. 112053, 2023, doi: [10.1016/j.materresbull.2022.112053](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112053).
22. R. Kecili, C. M. Hussain, "Mechanism of adsorption on nanomaterials," *Nanomaterials in Chromatography*, Elsevier, 2018, pp. 89–115.
23. A. O. Dada, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn 2+ unto phosphoric acid modified rice husk," *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012, doi: [10.9790/5736-0313845](https://doi.org/10.9790/5736-0313845).
24. B. Tao, J. Zhang, F. Miao, H. Li, L. Wan, Y. Wang, "Capacitive humidity sensors based on Ni/SiNWs nanocomposites," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 136, no. 1, pp. 144–150, 2009, doi: [10.1016/j.snb.2008.10.039](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.039).

Received October 15, 2022

Revised November 12, 2022

Accepted November 12, 2022