

Doi: 10.20535/kpissn.2022.1-2.262072

УДК 621.3

А.О. Найдьонов*, В.М. Коваль
КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна
*corresponding author: naidoffinc@gmail.com

СЕНСОРИ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ БІОРОЗКЛАДНОЇ, ГНУЧКОЇ, ОДНОРАЗОВОЇ І НОСИМОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Проблематика. Швидкий технічний прогрес призвів до зниження терміну експлуатації побутової електроніки. Впровадження приладів зеленої гнучкої електроніки, що здатні біологічно розкладатися, дозволять запобігти екологічній катастрофі. Останнім часом все більшої популярності набуває використання органічних матеріалів замість неорганічних аналогів, що дає змогу перейти від жорстких твердотільних сенсорів багаторазового використання, що потребують утилізації, до гнучких, одноразових сенсорів, що придатні до носіння людиною на тілі або одязі й до самочинного розкладання у природі після використання. Одним із таких перспективних органічних матеріалів є наноцелюлоза.

Мета дослідження. Вивчення можливості використання наноцелюлози для виготовлення гнучких, носимих, одноразових сенсорів різних видів фізичних та хімічних величин.

Методика реалізації. У статті проаналізовано, класифіковано та здійснено порівняння різних технологій і особливостей синтезу, а також основних характеристик гнучких сенсорів, виготовлених на основі наноцелюлози. Також у роботі було зіставлено основні параметри гнучких сенсорів на основі наноцелюлози з відповідними аналогами сенсорів на основі штучних полімерів.

Результати дослідження. У роботі було встановлено фізичні та технологічні особливості використання наноцелюлози для виготовлення сенсорів різних видів фізичних та хімічних величин з метою покращення їх робочих характеристик. Встановлено, що наноцелюлоза може використовуватися як у якості підкладки, так і у якості чутливого елемента сенсора. Також було показано, що наноцелюлоза може використовуватися як у сенсорах, що ґрунтуються на електричних фізичних явищах, так і на оптичних ефектах.

Висновки. Наноцелюлоза є перспективним біорозкладним матеріалом, на основі якого можна створювати гнучкі, одноразові, носимі сенсори. Технологія виготовлення таких сенсорів має містити лише низькотемпературні та сухі процеси обробки. Для ефективного застосування в певних видах сенсорів доцільно виготовляти наноцелюлозу з модифікованою поверхнею або у вигляді композитів з іншими наноматеріалами. На основі одержаних результатів можна вдосконалювати наявні та розробляти нові методи створення гнучких носимих одноразових сенсорів, які не потребують утилізації.

Ключові слова: гнучкий носимий одноразовий сенсор, біорозкладна електроніка, наноцелюлоза.

Вступ

Швидкий технічний прогрес призвів до зниження терміну експлуатації побутової електроніки (в середньому мобільні телефони використовуються протягом 18 місяців, а комп'ютери — 3 роки до заміни на більш сучасні). Щодня тільки у США понад 426 000 мобільних телефонів і 112 000 комп'ютерів відправляється на сміттєзвалище [1]. Впровадження приладів зеленої гнучкої електроніки, що здатні біологічно розкладатися, дозволять запобігти еколо-

гічній катастрофі. Останнім часом все більшої популярності набуває використання органічних матеріалів замість неорганічних аналогів, що дає змогу перейти від жорстких твердотільних сенсорів багаторазового використання, що потребують утилізації, до гнучких, одноразових сенсорів, що придатні до носіння людиною на тілі або одязі й до самочинного розкладання у природі після використання. Одним із таких перспективних органічних матеріалів є наноцелюлоза. Наноцелюлоза — це наноструктурований біополімер. Залежно від методу одержання наноце-

Пропозиція для цитування цієї статті: А. О. Найдьонов, В. М. Коваль, «Сенсори на основі наноцелюлози для біорозкладної, гнучкої, одноразової і носимої електроніки», *Наукові вісті КПІ*, № 1–2, с. 26–41, 2022. doi: 10.20535/kpissn.2022.1-2.262072

Offer a citation for this article: A.O. Naidonov, V.M. Koval, "Sensors based on nanocellulose for biodegradable, flexible, disposable and wearable electronics", *KPI Science News*, no. 1–2, pp. 26–41, 2022. doi: 10.20535/kpissn.2022.1-2.262072.

люлозу поділяють на три види: нанокристалічну целюлозу (CNC), нанофібрильовану целюлозу (CNF) та бактеріальну целюлозу (BNC). Наноцелюлозу екстрагують з деревної [2] та недеревної сировини (солома пшениці, очерет, міскантус, кенаф тощо [3]) різними методами: методом гідролізу (наприклад, під дією сульфатної кислоти) або методом окислення (наприклад, у системі 2,2,6,6-тетраметилпєридин-1-оксил (TEMPO)) [3]. Використовують цей матеріал у сенсориці або у вигляді суспензії з подальшим нанесенням на поверхню сенсора у якості чутливого шару [4], або у вигляді окремої гнучкої плівки, що сама слугує підкладкою для подальшого нанесення наступних функціональних шарів [5].

Наноцелюлоза відповідає вимогам сучасних напрямів (трендів) розвитку електроніки – біорозкладності, гнучкості, одноразовості та носимості. Біорозкладний (biodegradable) матеріал – це матеріал, який здатний розкладатися внаслідок дії ферментативної активності мікроорганізмів (грибів, дріжджів та бактерій) без забруднення довкілля. Використання таких матеріалів для виготовлення електронних приладів може значно спростити процес їх утилізації, а також скоротити токсичні відходи, що не розкладаються у природних умовах самочинно [6]. Перевагою наноцелюлози як матеріалу для підкладок біорозкладних сенсорів є те, що вона розкладається у навколишньому середовищі за доволі невеликий проміжок часу. Зразок наноцелюлози під впливом зовнішніх факторів втрачає від 40 до 90 % своєї маси за 75 діб на відміну від штучних полімерів, втрата маси яких займає сотні й навіть тисячі років [7].

Гнучким вважається прилад (flexible sensor), який може змінювати свою форму на величину, що є більшою за його лінійне температурне розширення без втрати своїх властивостей та без руйнування. Протягом останніх десятиліть у суспільстві зростає інтерес до гнучких електронних пристроїв, які мають унікальні механічні властивості, а саме: здатність до деформації, скручування, повного згинання чи навіть розтягнення, чого традиційна твердотіла електроніка забезпечити не може. Завдяки таким властивостям пристрої гнучкої електроніки можуть набувати різних форм, повторюючи форму поверхні, на яку їх монтують. Перспективною сферою застосування пристроїв гнучкої електроніки є портативні пристрої моніторингу здоров'я людини, системи віддаленого спостереження за пацієн-

том і віддаленої діагностики захворювань [7]. Матеріалами для виготовлення гнучкої електроніки є неорганічні матеріали, органічні синтетичні полімери та органічні природні полімери. До неорганічних гнучких підкладок належить ультратонкий кремній – монокристалічний кремній завтовшки менш, як 100 мкм. Однак такий матеріал є достатньо крихким. Синтетичні полімерні плівки (поліімід, полівінілхлорид, полістирол) є нині найпоширенішими матеріалами для виготовлення гнучких сенсорів. Однак такі прилади потребують спеціальної утилізації. Особливістю природних полімерних матеріалів (папір, CNC, CNF, BNC тощо) є здатність розкладатися за природних умов і не спричиняти забруднення довкілля [7].

Одноразові сенсори (disposable sensors) – це прилади, використання яких більше одного разу однією людиною не передбачено. З кожним днем використання подібних сенсорів стає все більш актуальним, тому що проблеми гігієни та зупинення розповсюдження різного роду вірусних захворювань (таких як COVID-19 тощо) стає все більш актуальним. Наразі як матеріали для одноразової електроніки частіше за все використовують синтетичні полімери, які не руйнуються в навколишньому середовищі, і постає проблема їх подальшої утилізації. Наноцелюлоза добре підходить для виготовлення саме одноразових сенсорів, тому що вона повністю руйнується у навколишньому середовищі з часом і має низьку вартість.

Носимі сенсори (wearable sensors) – сенсори, які кріпляться безпосередньо до людського тіла або є частиною одягу. Носима електроніка розкриває багато можливостей для моніторингу стану людського організму в реальному часі, наприклад моніторинг пульсу, температури тіла, вологості шкіри, вмісту цукру в крові та солі в потових виділеннях [8]. Також за допомогою носимих сенсорів можна здійснювати моніторинг просторового положення кожної з кінцівок, якщо ці сенсори розміщуються на суглобах людини [11]. Зазвичай для сенсорів носимої електроніки зараз використовуються синтетичні підкладки, полімери, такі як поліімід, полівінілхлорид та інші його похідні. Оскільки наноцелюлоза є природним матеріалом, вона є повністю безпечною для шкіри людини, тому її можна використовувати у якості підкладки для носимих сенсорів, які можна кріпити безпосередньо на тіло людини або використовувати наноцелюлозу у якості модифікатора для інших тканин.

Основними передумовами для використання наноцелюлози в сенсоріці є її доступність, біорозкладність, стабільність поверхні, гнучкість, високий модуль Юнга та міцність на розрив. Нині наноцелюлоза та її композити були використані в різноманітних сенсорних пристроях: датчиках фізичних параметрів навколишнього середовища (температури [9], вологості [10], концентрації важких токсичних металів у стічних водах [11], газових забруднювачів навколишнього повітря [12]), біосенсорах рідин, зокрема фізіологічних рідин та харчових продуктів (для виявлення глюкози [12], гуаніну та аденіну [12], нейтрофілів еластази, диклофенаку натрію [13], іонів металів [12], біомаркерів, свіжості їжі тощо) та у зручній для людини інтерактивній сенсорній електроніці, включаючи електронні шкірні пристрої (датчики деформації та вібрації) [14, 15]. Однак для різних видів сенсорів є свої вимоги, яким має задовольняти наноцелюлоза, та свої експлуатаційні обмеження. Крім того, під час роботи з біополімерами у стандартній інтегральній технології виникають певні технологічні проблеми, пов'язані з використанням високих температур, водних та кислотних розчинів тощо. Тому огляд наявних розробок сенсорних приладів на основі наноцелюлози є вкрай актуальною задачею.

Постановка задачі

Встановити фізичні та технологічні особливості використання наноцелюлози для виготовлення сенсорів різних видів фізичних та хімічних величин з метою покращення їх робочих характеристик.

Сенсори механічних полів

Актуальність використання сенсорів механічних полів зростає з кожним роком. Сфери їх використання сягають від космонавтики до медицини, від будівництва до мікроелектроніки: їх використовують для моніторингу стану та навантаження на металоконструкції, у транспортних засобах, у кутах повороту вузлів механізмів, вимірювання механічного напруження у друкованих платах та маси товарів на вагах, моніторингу м'язової активності людини та тестування рухів у робототехніці тощо. В основі роботи таких сенсорів лежить тензодатчик, що призначений для вимірювання величини механічного навантаження чи деформації. Тензорезистор змі-

нює свій опір залежно від прикладеного механічного поля [16].

Найпростіший тип сенсора вигину складається з діелектричної гнучкої підкладки, на якій знаходиться тензорезистор з металевої фольги. Датчик прикріплюється до об'єкта за допомогою спеціального клею, наприклад ціанакрилату. Коли об'єкт деформується, фольга деформується разом з ним, у результаті чого змінюється її електричний опір.

Нині в якості матеріалу підкладки використовуються такі матеріали: поліімід, полівінілхлорид, полістирол, поліуретан [17]. Однак виробництво та використання більшості з них не відповідає критеріям екологічності та біорозкладності. Наноцелюлоза розглядається як екологічно-дружній матеріал для заміни штучних полімерів у сенсорах механічних полів.

Датчики механічних полів зазвичай розділяють на гнучкі (еластичні) (коефіцієнт деформації 1–10 %) та високоеластичні (коефіцієнт деформації 10–100 %) [18]. Гнучкі сенсори використовуються для вимірювання деформацій, у сенсорах сили, тиску, переміщення, вібрації, прискорення, також вони застосовуються для моніторингу стану окремих елементів кузовів автомобілів, літаків, ракет тощо. Високоеластичні датчики мають потенціал для нанесення на м'які поверхні неправильної форми, такі як шкіра людини або текстильні тканини. Це сприяє застосуванню в галузях, таких як розумні татування, штучна шкіра та м'яка робототехніка [19]. Наноцелюлоза використовується в обох видах сенсорів механічних полів.

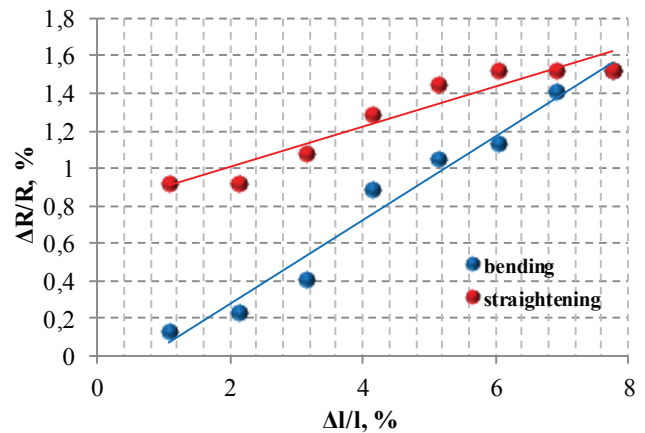
Сенсори вигину (*bending sensors*). Для створення гнучких сенсорів може використовуватись наноцелюлоза в чистому вигляді, без модифікаторів чи домішок. Вхідним матеріалом для екстракції наноцелюлози може бути целюлоза із різної рослинної сировини (бажано з мінімальним вмістом лігніну і мінеральних речовин), для прикладу, органосольвентна целюлоза зі стебел очерету, яку отримують екологічно чистим способом із застосуванням суміші оцтової кислоти та пероксиду водню [5]. Наноцелюлозу (НЦ) отримують за допомогою окисника 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) в системі ТЕМПО/NaBr/NaOCl з подальшою ультразвуковою обробкою [5]. Отриману суспензію наноцелюлози розливають у чашки Петрі і сушать на повітрі за кімнатної температури для отримання наноцелюлозних плівок, які використовують для виготовлення сенсорів вигину.

Чутливий елемент такого сенсора зазвичай являє собою тонкі доріжки з металу, осаджені через спеціальну маску вакуумним методом на підкладці з НЦ (рис. 1, а) [5]. Для створення тонких плівок металів на nanoцелюлозній підкладці використовують реактивне високо-частотне магнетронне розпилення в середовищі аргону. Також під плівкою робочого металу (наприклад Ni) розміщують підшар проміжного металу (Ti, Cr тощо) для забезпечення адгезії до біополімеру. Омичні контакти до сенсора кріпляться за допомогою струмопровідних адгезивних паст на основі срібла або золота, оскільки під час припаювання виводів nanoцелюлоза зазнавала пошкоджень.

На рис.1, б наведено типові п'єзорезистивні характеристики датчиків деформації на основі НЦ. Як видно із даних рисунка, робочі характеристики тензорезисторів є переважно лінійними як під час згинання, так і під час випрямлення [5]. Для оцінювання ефективності датчиків визначають коефіцієнт чутливості, який розраховують як відношення відносної зміни опору до відносного видовження провідника. Найкраще отримане значення коефіцієнта чутливості становить $195,8 \cdot 10^{-3} \%$, що є більше ніж середня чутливість сенсорів, що виробляється серійно ($33,5 \cdot 10^{-3} \%$) [5]. Реверсивність датчиків деформації визначається як відносна зміна опору після одного циклу згинання-випрямлення. Більшість отриманих датчиків деформації добре відновлюються після одного робочого циклу. Відносна зміна опору становить лише $0,002-0,004 \%$, що в кілька разів менше ніж для промислового зразка ($0,008 \%$) [5].



а



б

Рис. 1. Зображення сенсора вигину на основі nanoцелюлози (а) та його п'єзорезистивні характеристики [5]

Щоб встановити часову стабільність роботи приладу в умовах статичного вигину, датчики піддавали деформації з відносним подовженням 5% протягом 5 хв. Усі отримані датчики поступаються промислового зразку за цим параметром: $0,07 \%/хв$ проти $0,17 \%/хв$ [5]. Механічна міцність тензодатчиків оцінюється на основі сили розриву та міцності на розрив. Після нанесення тонкої плівки Ni завширшки усього 1 мм міцність структури Ni-NC підвищується на 40% : з $13,8$ МПа для чистої NC до $19,5-19,6$ МПа для структури Ni-NC. Нанесення тонкої плівки металу на всю ширину підкладки приводить до значного підвищення механічної міцності (у $2-3$ рази залежно від товщини Ni-шинопроводу) [5].

Високоеластичні сенсори вигину (high-strain sensors). Наявні гнучкі сенсори механічних полів дають змогу вимірювати невеликі деформації (до 10%). Однак нині досить затребуваними є сенсори, здатні вимірювати великі розтягнення (більше 50%), які є в орієнтованій на людину інтерактивній електроніці (human-friendly interactive electronics). Наприклад, рухи суглобів людини викликають деформації до 55% , що значно перевищує робочий діапазон гнучких сенсорів. Прикладами використання високоеластичних сенсорів є: носимий пластир для моніторингу здоров'я людини, сенсорна шкіра роботизованого пристрою та електронні рукавички для телехірургічних операцій.

Для високоеластичних сенсорів використовуються нанокомпозити на основі nanoцелюлози з використанням еластомерів [20]. Послідовність

технологічних операцій виготовлення таких сенсорів наведено на рис. 2. Спершу синтезують гнучкий нанопapір на основі зім'ятого графену та НЦ, а тоді його занурюють в матрицю еластомера для одержання нанопapеру, здатного до розтягнення. Наприклад, гнучкий нанопapір може бути просочений поліметилсилоксаном (PDMS). Одержаний нанопapір характеризується значно вищою механічною міцністю, ніж окремо чистий графен чи чиста НЦ, яка схильна до розтріскування.

Оптимальне співвідношення графену та НЦ у суміші такого композиту становить 1:1. Порівняння механічних властивостей одержаних сенсорів на основі гнучкого нанопapеру (графен та НЦ), еластичного нанопapеру (графен, НЦ та PDMS) та 1D наноматеріалів (вуглецеві нанотрубки) показало, що допустиме відносне видовження гнучкого нанопapеру на основі НЦ та графену становить 6 %, а еластичного нанопapеру – 100 %, як і 1D матеріалів. Якщо ж порівняти сенсори за чутливістю (відносній зміні опору у разі видовження на 1 %), то видно, що високоеластичні сенсори на основі композитного матеріалу демонструють відносну зміну опору на рівні 710 % за 100 %-видовження, тоді як 1D матеріали за того ж 100 % видовження зазнають лише 60 % зміни опору чутливого елемента. Таким чином, сенсори механічних полів, виготовле-

ні на основі композитного матеріалу за участі НЦ, характеризуються негіршою еластичністю, ніж 1D матеріал, але на порядок вищою чутливістю [4].

Розроблені високоеластичні датчики деформації на основі НЦ були застосовані для аналізу руху суглобів пальців на руці людини. Пристрій включає п'ять незалежних датчиків, імплантованих на рукавичку для виявлення згинання та розгинання пальців (рис. 3). Датчики були виготовлені U-подібної форми для полегшення зняття електричних сигналів. Показано відгук датчиків деформації, коли пальці неодноразово згиналися та розгиналися з частотою 1 Гц. Виміряні деформації для п'яти незалежних датчиків деформації під час рухів пальців перебували в діапазоні 35–45 % [4].

Також були розроблені сенсори вигину на основі nanoцелюлози для моніторингу згинання-розгинання ліктя, зап'ястя, коліна та тиску на стопу (рис. 3) [13].

Сенсори тиску та дотику (pressure/touch sensors). Для виготовлення таких сенсорів використовуються графенові нанопластики, які вбудовуються в товщу nanoцелюлози, при цьому матеріал графену відіграє роль чутливого шару, опір якого змінюється під дією деформації, а целюлозний матеріал являє собою гнучку матрицю, в якій розподілені графенові нанопластики.

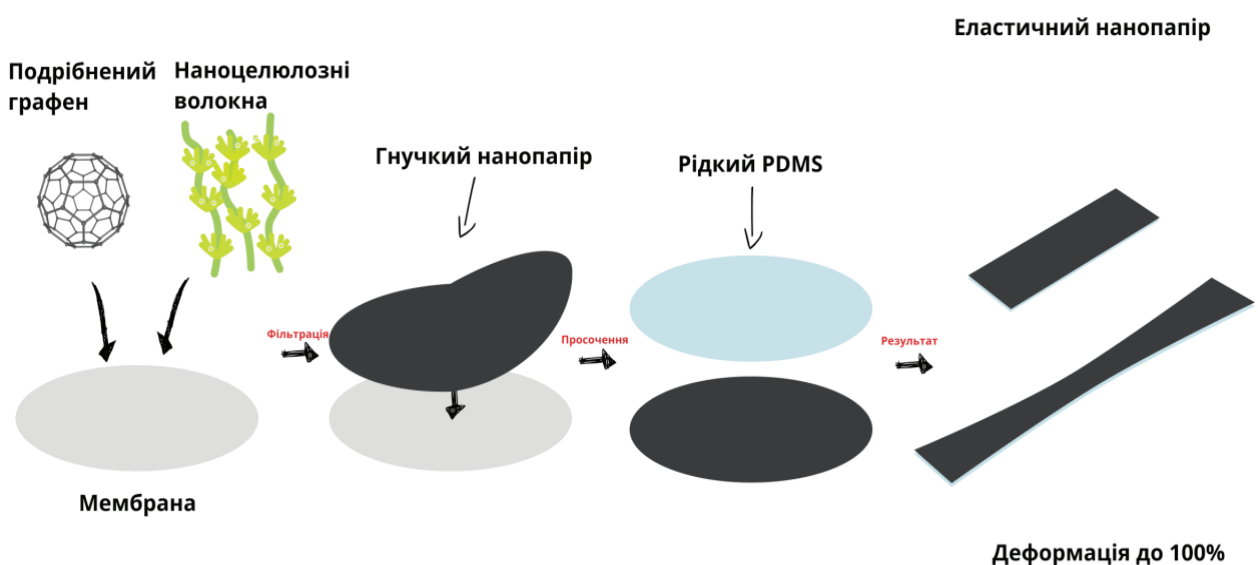


Рис. 2. Схематична ілюстрація процесу виготовлення високоеластичного графенового нанопapеру

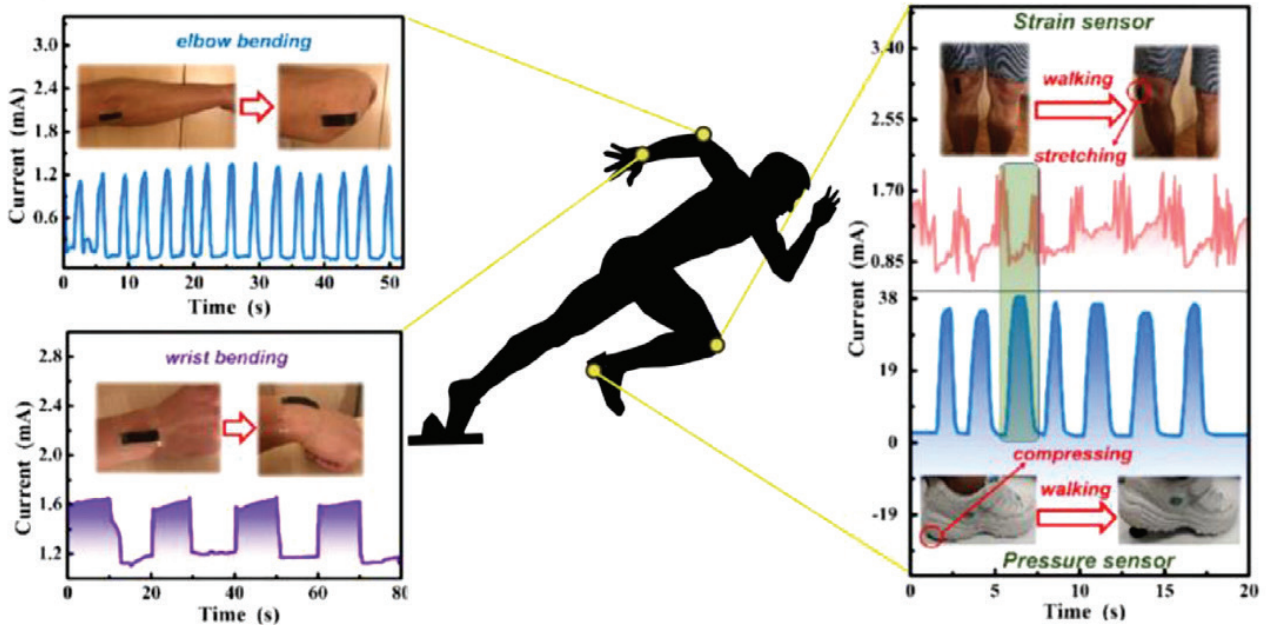


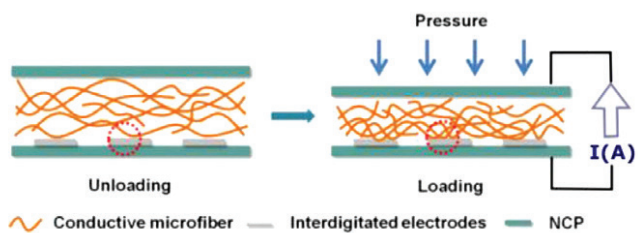
Рис. 3. Сенсори вигину прикріплені до суглобів пальців для моніторингу кута згину [13]

Існує декілька способів введення графену до складу наноцелюлозної підкладки: метод занурення та метод вакуумної фільтрації. В методі занурення целюлозний папір занурюють у суміш етанолу та графену на певний час (30–300 с), після чого сушать в печі за 40 °С протягом 30 хв. Для стандартного процесу вакуумної фільтрації всередину воронки Бюхнера поміщують підкладку НЦ і заливають однорідну суміш етанолу та графену. Графен затримується в порах паперової підкладки, а етанол випаровується. Далі отриманий папір сушать у сушильній шафі за 40 °С протягом 30 хв.

Датчик дотику конструктивно являє собою шарувату структуру з мідних електродів, між якими розміщений шар наноцелюлози з розподіленими в ній графеновими нанопластинками. Принцип дії такого сенсора полягає у тому, що під час механічного навантаження на верхній електрод, наприклад, натисканням пальцем, целюлоза деформується, що приводить до зменшення відстані між графеновими нанопластинками та утворення провідних (перколяційних) доріжок, що призводить до зростання провідності. Датчики показали високу п'єзорезистивну ефективність: відносна зміна опору становила 125 % та 250 % для різних методів нанесення графену (методом занурення та методом вакуумної фільтрації). Крім того, сенсори демонструють швидкий від-

гук та відновлення (менше 0,1 с), а також відмінні характеристики повторюваності під дією механічного навантаження 0,5 Н, а також значний відгук під час зростання механічного навантаження від 0,05 до 0,62 Н. Результати тестування одержаних датчиків показали, що ці прилади дають відгук на дотик пальцем досить швидко (час спрацювання не перевищував 5–6 с), після чого відбувалося швидке відновлення, при цьому зміна опору сенсора під час дотику становила 25 %, що забезпечує достатню чутливість таким приладам. Таким чином, наноцелюлозний папір з низькою вартістю, легкістю та біосумісністю в поєднанні з графеном може бути багатообіцяючим матеріалом для розумних носимих електронних пристроїв [21].

На рис. 4 зображено структуру сенсора та відгук сенсора на пульс людини. Як видно із рис. 4, під час деформації провідні волокна ущільнюються, що збільшує провідність сенсора [13].



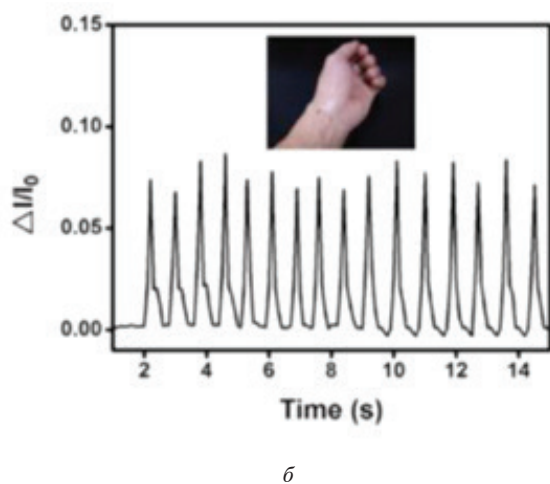


Рис. 4. Ілюстрація принципу дії сенсора тиску на основі наноцелюлози (а) та реакція сенсора на циклічне навантаження під час вимірювання пульсу (б) [13]

Також існують розробки датчиків тиску на основі двовимірного шаруватого матеріалу MXene (Ti_3C_2Tx), до складу якого вводять бактеріальну наноцелюлозу у міжшарові проміжки. Бактеріальна целюлоза складається з надтонких, з'єднаних між собою нановолокон з великою кількістю оксигеновмісних функціональних груп у полімерних ланцюгах. Завдяки високій міцності на розтяг, цей вид НЦ служить відмінним буферним матеріалом, що реагує на механічний тиск. Завдяки оптимізації вмісту бактеріальної наноцелюлози та міжшарової відстані в MXene, отриманий сенсор демонструє високу механічну міцність (225 МПа), широкий діапазон чутливості з низькою межею виявлення (0,4 Па), високу чутливість (до $95,2 \text{ кПа}^{-1}$), швидкий відгук (95 мс) і значну повторюваність (25 000 циклів), а також низьку робочу напругу 0,1 В. Цей сенсор був апробований у медичній сенсориці як для реєстрації незначного тиску (наприклад, під час ковтання, серцебиття та пульсу), так і для моніторингу рухів на згин великої амплітуди (наприклад, згинання рук, рух колін тощо) [22].

Сенсори вологості

Датчик вологості – це електронний пристрій, який вимірює вологість у навколишньому середовищі та перетворює отримані результати у відповідний електричний сигнал. Датчики вологості зазвичай використовують у метеорологічній, медичній, автомобільній, виробничій промисловості та системах кондиціонування. Датчики вологості можна знайти в портативних

пристроях (наприклад, смартфонах), а інші інтегровані в більші вбудовані системи (наприклад, системи моніторингу якості повітря в технології «Розумний дім»). Сучасними прикладами використання сенсорів вологості є: оцінювання частоти дихання, безконтактний інтерфейс, безконтактне перемикачання, дихання/вологість шкіри [23, 24, 34].

Двома найпоширенішими датчиками відносної вологості є ємнісний і резистивний датчики. Ємнісні датчики використовують два електроди для контролю ємності тонкого повітряного прошарку або діелектричного матеріалу, розміщеного між ними. Ємність повітря (діелектрика) збільшується або зменшується зі зміною вологості навколишнього середовища. Резистивні датчики вологості працюють за іншим принципом. У цих датчиках змінюється опір вологочутливого шару згідно з протонною теорією провідності, а металева гребінка використовується у якості електродів для зняття електричного сигналу. До робочих параметрів сенсорів належать: чутливість і відгук, реверсивність та повторюваність, час відгуку та відновлення, коротко- та довготривала стабільність.

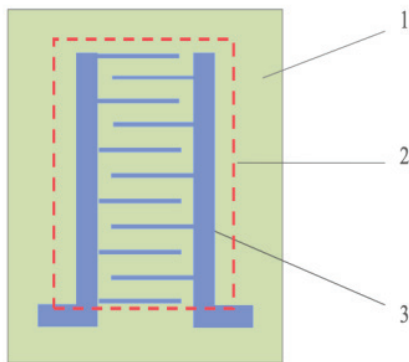
Сенсори вологості атмосферного повітря (humidity sensors). Найчастіше сенсори виготовляють на твердій ситаловій або гнучкій підкладці з паперу чи штучних полімерів PET, PI тощо, а в якості вологочутливої плівки використовують металооксидні матеріали, оксид графену або композити на його основі [25]. Завдяки гідрофільності наноцелюлоза також застосовується в сенсорах вологості як ємнісного, так резистивного типу [26], у якості вологочутливого шару [26], а також гнучкої підкладки [27] як в чистому вигляді [28], так і в складі композитів [29].

Зокрема розроблено сенсор вологості на основі чистої НЦ як ємнісного, так і резистивного типу. Конструктивно такі датчики являють собою ситалову підкладку з зустрічно-штирвовою гребінкою з Ti/Ni, зверху на яку нанесено шар НЦ. Структуру датчика показано на рис.5, а.

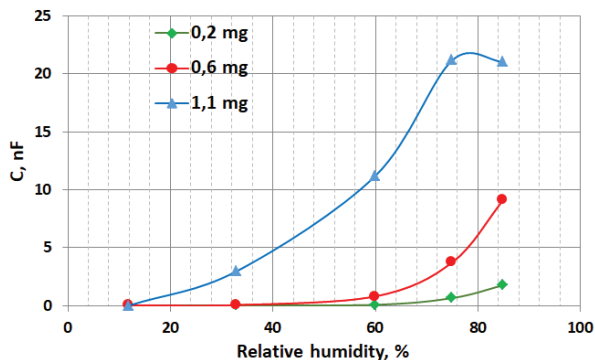
Механізм роботи ємнісного датчика вологості на основі наноцелюлози полягає в такому: гідрофільні функціональні групи на поверхні НЦ притягують молекули води, збільшуючи її діелектричну проникність, а отже, і ємність датчика (рис. 5, б). Оскільки діелектрична проникність води досить велика, ємність датчика помітно змінюється під час адсорбції води [30]. Крім того, залежність ємності сенсора від відносної вологості апроксимується експоненційною функцією. Залежно від вихідної рослинної

сировини для екстракції НЦ (очерет, міскантус, солома тощо) та її кількості на чутливій поверхні (0,2–1,3 мг) відгук датчика змінювався від 0,61 до 78,3 нФ, а чутливість до вологості – від 0,036 до 0,142 (%RH)⁻¹. Встановлено, що кращою серед досліджених видів nanoцелюлози для сенсорів вологості є nanoцелюлоза із стебел очерету. Так, максимальна чутливість такого сенсора спостерігалась для НЦ масою 0,6 мг (0,142 (%RH)⁻¹), що майже вдвічі перевищує чутливість сенсора на основі НЦ з соломи пшениці.

В основі роботи резистивних сенсорів вологи лежить протонна теорія провідності, яка полягає у зменшенні опору чутливого елемента приладу зі зростанням рівня вологості, внаслідок зменшення енергії активації стрибкового механізму руху носіїв заряду (протонів) (рис. 5, в). Залежно від виду nanoцелюлози (вихідна сировина – очерет, міскантус, солома тощо) та її кількості на чутливій поверхні (0,2–1,3 мг) відгук датчика змінюється від $8,6 \cdot 10^3$ до $2,1 \cdot 10^4$, а чутливість до вологості – від 0,034 до 0,143 (%RH)⁻¹. Найкращі параметри сенсор вологості резистивного типу показав для nanoцелюлози, одержаної з соломи пшениці, масою 0,6 мг (чутливість 0,143 (%RH)⁻¹).



а



б

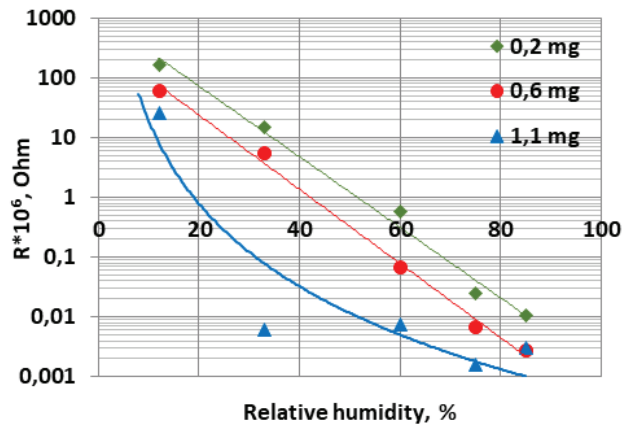


Рис. 5. Структура датчика вологості (а) на основі nanoцелюлози (1 – сіталова підкладка; 2 – вологочутлива плівка nanoцелюлози; 3 – Ti/Ni зустрічно-штирвова гребінка), та зміна його ємності (б) та опору (в) зі зміною відносної вологості вологості для різної маси вологочутливої плівки НЦ [30]

Також для виготовлення сенсорів вологості використовувались композити на основі nanoцелюлози з додаванням оксиду графену чи вуглецевих нанотрубок. Зокрема був розроблений резистивний сенсор на основі композиту nanoцелюлози та вуглецевих нанотрубок, отриманого за допомогою вакуумної фільтрації. Величина відгуку (відносна зміна струму) становила 87 % та час відгуку/відновлення 333 с/ 523 с [31]. Ємнісний сенсор на основі композиту nanoцелюлози та оксиду графену продемонстрував рекордну величину відгуку (відносна зміна ємності) 1000 % [32]. Слід зазначити, що ємнісний сенсор вологості на основі оксиду графену без додавання nanoцелюлози характеризується відгуком на рівні лише 25 % [33].

Сенсори подиху (breath sensors). Також відомі сенсори вологості на основі композитів з НЦ, які використовуються для аналізу частоти дихання людини. Структурно сенсор складається з плівки поліетиленнафталату (PEN-плівка) у якості підкладки, композитного чорнила, що містить nanoцелюлозу (CNF) та графенові нанопластинки (GNP) у якості вологочутливого шару, та срібних електродів для зняття електричного сигналу. Електроди виготовляють за допомогою трафаретного друку срібної пасти на плівці PEN з подальшим відпалом. Для синтезу композитних чорнил CNF змішують з різними кількостями GNP та деіонізованою водою. Розроблені композитні фарби наносять на електроди

за допомогою трафаретного друку з наступним відпалом. У друкованих композитних плівках за допомогою графенових нанопластинок утворюються провідні канали, а CNF служить вологопоглинаючою матрицею. Коли вологість у навколишньому середовищі підвищується, CNF набухає і перешкоджає провідній мережі GNP, збільшуючи тим самим опір композитної плівки. Коли вологість у навколишньому середовищі знижується, CNF віддає вологу за допомогою десорбції, зменшуючись у розмірі, що відновлює провідні канали GNP та зменшує опір плівки.

Такі сенсори вологи можна використовувати в багатьох сферах: для моніторингу швидкості дихання людини, для моніторингу вологості дитячих підгузків, а також вологості пальців рук людини. Зокрема моніторинг фізичних показників стану дихання людини (наприклад, безперервності, частоти) тісно пов'язаний з індивідуальним психологічним стресом, спричиненим серцевою та артеріально-судинною дисфункцією. Крім того, частота дихання є важливим показником моніторингу здоров'я людини, оскільки зміни в динаміці дихання можуть свідчити про різні захворювання: апное уві сні, астму, зупинку серця та рак легенів [34]. Кріпляться такі сенсори на внутрішню сторону медичної маски або безпосередньо на тілі людини (наприклад, над верхню губу). Зміна частоти дихання людини призводить до зміни опору сенсора з такою самою частотою [34], а зміна глибини дихання – до зміни величини зміни опору (амплітуди сигналу) [34].

Сенсори фізіологічних рідин

Фізіологічними рідинами вважають рідини, що наявні в організмі людини: кров, лімфа, піт, слина, сеча, травний сік, жовч тощо. Сенсори фізіологічних рідин можуть бути електрохімічного [36], колориметричного [37] або флуоресцентного типу [39]. Найбільш поширеними серед них є електрохімічні сенсори, в яких аналітичний сигнал забезпечується проходженням електрохімічного процесу. Електрохімічні сенсори призначені для кількісного та якісного аналізу хімічних сполук у газоподібних та рідких середовищах. Електрохімічний сенсор являє собою систему провідників: індикаторний електрод, який поміщається в досліджуваний розчин та електрод порівняння, щодо якого вимірюється потенціал індикаторного електроду. Електрохімічні процеси в досліджуваному розчині супроводжуються

появою/зміною ЕРС або зміною величини струму, що проходить через розчин. За принципом дії електрохімічні сенсори поділяються на три основні групи: потенціометричні, амперометричні та кондуктометричні.

Сенсори важких металів у поті людини (sensor of heavy metals in sweat). Відомо, що шкіра є інтерфейсом для неінвазивного виявлення життєво важливих параметрів людського організму, таких як кров'яний тиск, споживання кисню, електрошкірна активність і температура. Крім того, піт містить бібліотеку біомаркерів, таких як електроліти, цукри, амінокислоти, білки, гормони та метаболіти, величина яких може використовуватись для дослідження працездатності спортсмена, діагностики генетичних розладів та інфекцій, а також ідентифікувати наявність в організмі заборонених наркотиків. Використання поту для неінвазивного виявлення не є новим, але традиційні аналізи все ще покладаються на складну процедуру збору біоматеріалу (наприклад, протирання шкіри або збирання рідини за допомогою мікрошприца під час потовиділення). Нині розроблено гнучкі носимі датчики для аналізу поту, в тому числі на основі наноцелюлози.

Зокрема був розроблений гнучкий носимий сенсор для виявлення іонів важких металів у поті [35]. Потрапивши в організм важкі метали можуть накопичуватись у кістках та різних органах, спричиняючи їх дисфункцію. Велика концентрація важких металів в організмі може призводити до таких захворювань: гостра та хронічна ниркова недостатність, хвороби серцево-судинної та нервової систем, порушення обміну речовин.

Такий сенсор являє собою плівку наноцелюлози (підкладка), на поверхню якої нанесені вуглецеві робочий та проти електроди, а також електричні контакти. Мікробну наноцелюлозу (MNC) вирощували в середовищі дріжджового екстракту, після чого мембрани НЦ зберігали зануреними в дистильованій воді за температури 5 °С. Перед використанням мембрани злегка розтягують за допомогою тримачів і просушують у печі. Електроди виготовляли за допомогою напівавтоматичного трафаретного принтера. Шар вуглецевої пасти наносили на MNC крізь трафарет (маску), що задає конфігурацію контактів та електродів [35].

Криві вольт-амперометрії для виявлення іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} у штучному поті, а також залежність анодного пікового струму від концентрації

іонів металів описується лінійною апроксимацією. Мінімальна межа виявлення іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} за одночасної наявності обох іонів становить 1,01 і 0,43 мкМ відповідно, при цьому величина чутливості сенсора до іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} становить 0,07 і 0,3 $\text{A} \cdot \text{M}^{-1}$ відповідно. Отже, nanoцелюлоза придатна для виготовлення на її основі ефективних сенсорів поту людини, навіть з огляду на низький фізіологічний рівень важких металів у ньому (менше $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) [35].

Сенсори речовин у крові та сечі (sensors of blood and urine). Також був розроблений гнучкий носимий вольт-амперометричний біосенсор із використанням нановолокнистої целюлози (CNF) і наночастинок срібла (AgNPs) для одночасного визначення аскорбінової кислоти (AA), дофаміну (DA) і парацетамолу (PA) у людській сечі та сироватці крові. Виявлення AA, DA та PA в фізіологічних рідинах потрібне для контролю дозування лікарських препаратів. Відомо, що аскорбінова кислота є водорозчинним вітаміном, який відіграє важливу роль в організмі людини. Передозування AA може пошкодити клітини людського організму, викликати шлунково-кишковий розлад, головний біль та інші захворювання. Парацетамол є нестероїдним анальгетиком, який зазвичай використовується для зняття болю та підвищеної температури. Його передозування може призвести до печінкової та ниркової недостатності, що в кінцевому підсумку може призвести до летального кінця. Дофамін, є важливим нейромедіатором у центральній нервовій системі та наявний у рідинах організму і нервовій системі у вигляді великих катіонів. Аномальний рівень дофаміну може призвести до неврологічних розладів, таких як хвороба Паркінсона, шизофренія та хвороба Альцгеймера.

Структурно сенсор складається з графітового електрода, нанокомпозитного розчину CNF-AgNPs, нанесеного на нього, та мідного дроту, який виступає у якості електрода порівняння. CNF отримують з цукрової тростини, сушать у вакуумі і використовують для приготування нанокомпозиту. Нанокомпозит CNF-AgNPs готують таким чином: нітрат срібла додають до гідрогелю целюлози, суміш піддають ультразвуковій обробці, що призводить до утворення наночастинок срібла, які адсорбуються на поверхні CNF. Нанокомпозитний розчин крапають на графітовий електрод для отримання його модифікованого аналога Gr/CNF-AgNPs.

Електрокаталітичні властивості розробленого датчика Gr/CNF-AgNPs досліджують за допомогою вимірювання вольтамперометричних харак-

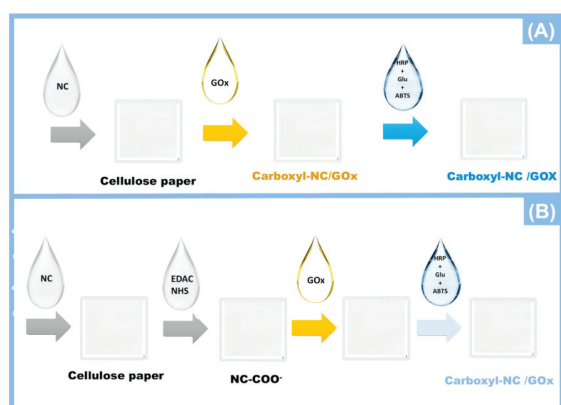
теристик для різних концентрацій речовин AA, DA та PA в буферному розчині. Піковий струм окислення зростає за лінійним законом з підвищенням концентрації AA, DA та PA в буферному розчині, що є додатковою перевагою для побудови сенсорів.

Нанокомпозитний електрод Gr/CNF-AgNPs продемонстрував гарний лінійний відгук з дуже низькими межами визначення 0,029, 0,034 та 0,019 мкмоль/моль для AA, DA і PA відповідно, при цьому величина чутливості розробленого сенсора до AA, DA та PA становила 0,7, 0,81 та 0,012 $\mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ відповідно [36].

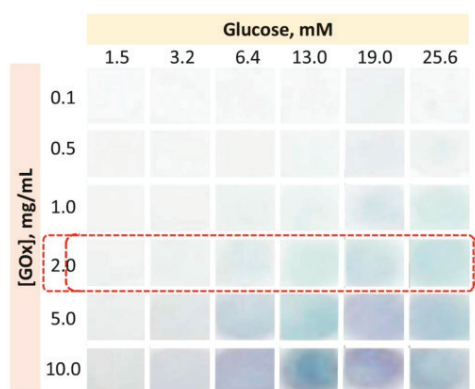
Із літературних даних відомо про розробку біосенсора на основі nanoцелюлози для виявлення глюкози в сечі, що потрібно для раннього визначення різних патологій нирок або ендокринної системи [37]. Зокрема такий сенсор дає змогу визначити цукор, що з'являється в сечі через прийом ліків, отруєння або порушення під час вагітності. Розроблений сенсор є колориметричного типу і являє собою тест-смужку з паперу, на поверхню якого нанесено карбокси-nanoцелюлозу, фермент для виявлення глюкози (глюкозооксидаза) та хромогенні реагенти (пероксидаза хрому та 2,2'-азино-біс (3-етилбензотіазолін-6-сульфонові кислоти) діамонійної солі) (рис. 6, a).

Принцип дії чутливого елемента полягає у зміні забарвлення смужки залежно від концентрації глюкози в сечі. Для цього на поверхні карбокси-nanoцелюлози іммобілізують фермент, що каталізує селективне окиснення глюкози (глюкозооксидазу), в результаті чого утворюється перекис водню, який змінює колір безбарвної смужки у різні відтінки блакитного кольору залежно від концентрації глюкози (рис.6, б), при цьому nanoцелюлоза відіграє роль ефективного матеріалу для іммобілізації аналіту через велику площу її поверхні [37].

Тест-смужку з різною концентрацією глюкозооксидази калібрували за допомогою занурення в розчин з різною концентрацією глюкози (рис. 6, б). Отримані кольори на різних ділянках тест-смужки аналізували з використанням програмного забезпечення для обробки зображень, при цьому для розробленого сенсора спостерігався лінійний відгук на глюкозу для концентрацій, що змінювались в межах від 1,5 до 13,0 мМ [37]. Наявність целюлозних матеріалів під час створення цього сенсора обумовлює такі переваги: біорозкладність, можливість виготовляти одноразові смужки, а також карбокси-nanoцелюлоза забезпечує однорідність забарвлення зони смужки після реакції на глюкозу.



а



б

Рис. 6. Процес виготовлення колориметричних тест-смужок на основі наноцелюлози (а) та калібрувальні зображення зміни кольору тест-смужок за різної концентрації глюкози [37]

Сенсори вибухових та шкідливих речовин у навколишньому середовищі

Сенсори тротилу (TNT sensors). Виявлення слідів вибухових речовин є важливою задачею як для забезпечення безпеки громадських місць та об'єктів критичної інфраструктури, так і для екологічної безпеки підземних вод і ґрунту. Зокрема існує гостра потреба в розробленні сенсорів, які швидко та з високою точністю визначають 2, 4, 6-тринітролуол (тротил), що є однією з найнебезпечніших штучних вибухових речовин. Наявні методи аналізу значною мірою покладаються на мас-спектрометрію, рентгенівські методи, спектрометрію іонної рухливості та терагерцову спектроскопію, які передбачають використання дорогавартісного обладнання та складних методик вимірювання. Був запропонований сенсор на основі бактеріальної наноцелюлози, в якому наявність тротилу визначається методом Раманівського розсіювання. Структурно такий сенсор складається з підкладки на основі бактеріальної наноцелюлози, яка містить нанострижні золота (AuNRs) та срібні нанокуби (AgNCs). Процес виготовлення сенсора починається з приготування наночастинок AuNRs, вкритих оболонкою AgNCs методом центрифугування. Після цього плазмонні наночастинок AuNR@AgNCs були модифіковані р-амінобензентіолом (РАТР) для утворення комплексу Мейзенгеймера між тротилом та поверхнею сенсора. Для цього наночастинок AuNR@AgNCs замочували у водному розчині модифікатора РАТР на ніч. У результаті модифікатор хімічно адсорбувався на поверхні наночастинок AuNR@AgNCs через зв'язки Ag-S. Завершувався процес виготовлення такого сенсора зануренням підкладки з наноцелюлози в готовий нанокompatитний розчин AuNR@AgNCs@РАТР, просочуванням підкладки ним та просушуванням у вакуумній печі за температури 50 °С протягом 8 годин (рис. 7) [38].

У цьому сенсорі підкладка з наноцелюлози відіграє роль не лише фізичного носія чутливого шару, а й 3D-середовища для розподілу плазмонних наночастинок з високою щільністю. Для підвищення ефективності Раманівського розсіювання, тобто величини сигналу сенсора, використовують електромагнітні та хімічні ефекти. Зокрема для електромагнітного підсилення Раманівського розсіювання фотонів використовують поверхневий плазмонний резонанс на наночастинках золота або срібла.

Останнім часом спостерігається тренд до використання біметалевих НЧ, наприклад, наночастинок золота, вкриті оболонкою срібла, що дає змогу з'ясувати положення максимуму плазмонного резонансу у видимий діапазон. Для хімічного підсилення Раманівського розсіювання використовують модифікатор РАТР, що забезпечує утворення комплексу Мейзенгеймера між утвореними плазмонними наночастинками та тротилом. У результаті в об'ємі наноцелюлози сформована щільна сукупність модифікованих наночастинок AuNR@AgNCs@РАТР, що є чутливими елементами до поглинання слідів тротилу і які значно посилюють сигнал сенсора. Розроблений сенсор демонструє відмінну ефективність у виявленні слідів тротилу з мінімальною межею виявлення $8 \cdot 10^{-12}$ г/л і коефіцієнтом підсилення $1,87 \cdot 10^8$. Крім того, спостерігається лінійна залежність між максимальною інтенсивністю Раманівського розсіювання і концентрацією тротилу в діапазоні $1,25 \cdot 10^{-11}$ – $2,5 \cdot 10^{-9}$ г/л [38].

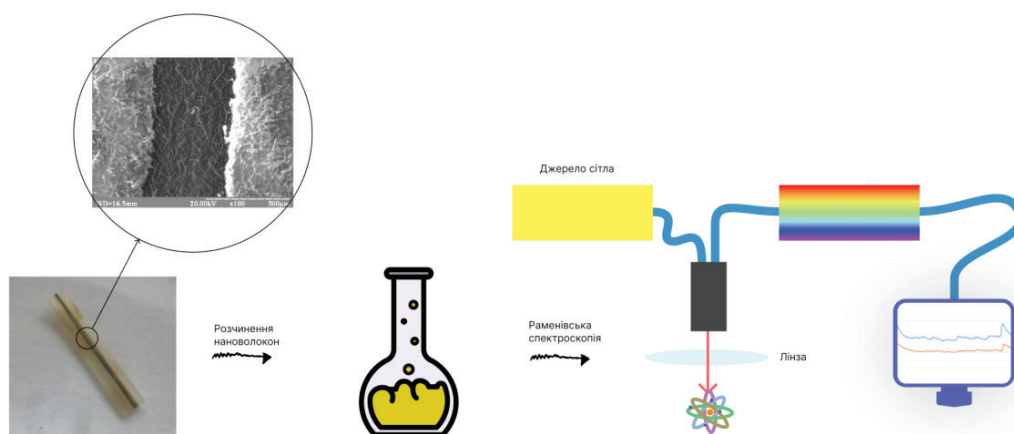


Рис. 7. Виготовлення композитної підкладки на основі аерогелю бактеріальної наноцелюлози та виявлення за її допомогою тротилу методом Раманівської спектроскопії

Сенсори металевих наночастинок (sensors of metal NPs). Найбільш широко використовуваним матеріалом металевих наночастинок є срібло завдяки його антимікробній та біоцидній дії. Зокрема AgNPs міститься в електроприладах, харчових продуктах та харчових упаковках, виробках медичного призначення, косметичці, аерозольних спреях та текстилі. Утилізація цих продуктів спричиняє потрапляння AgNPs в навколишнє середовище і накопичення їх в біологічних організмах завдяки великій проникаючій здатності наночастинок [39]. Тому виникає гостра необхідність у розробленні сенсорів для визначення вмісту наночастинок металів у різних речовинах чи продуктах.

Авторами роботи [39] розроблено сенсор наночастинок срібла флуоресцентного типу на основі наноцелюлози. Використання наноцелюлози в такого типу сенсорах обумовлено її унікальними структурними та оптичними властивостями: велика площа питомої поверхні та висока оптична прозорість. Чутливий елемент сенсора для виявлення AgNPs складається з наноцелюлозного гелю з доданими у нього частинками люмінофора, який являє собою комплекс поліпіридин-Ru(II) [39]. Включення цього люмінофора у тривимірну целюлозну матрицю призвело до значного посилення флуоресценції порівняно з введенням цього комплексу у водний розчин. Крім того, електростатична взаємодія катіонних аміних груп люмінофора з карбоксильними аніонами наноцелюлози значно підсилюють чутливість композитного гелю до наявності наночастинок срібла.

Для одержаного гелю НЦ-Ru (II) було проведено дослідження флуоресцентного відгуку під час додавання до складу гелю AgNPs у різній концентрації, при цьому було встановлено, що максимум інтенсивності флуоресценції лінійно падав у разі збільшення вмісту наночастинок срібла в діапазоні концентрацій від $1,85 \cdot 10^{-5}$ до $1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Мінімальна межа виявлення наночастинок срібла становила $1,11 \cdot 10^{-5}$ моль/л [39]. Розроблені флуоресцентні гідрогелі на основі наноцелюлози як сенсорні зонди успішно апробовані для аналізу вмісту наночастинок срібла в косметичних та текстильних товарах [39].

Сенсори іонів важких металів у воді (sensors of heavy metal ions in water). Діяльність виробничих об'єктів металургійної та хімічної промисловості викликає забруднення водойм, спричинене іонами важких металів, такими як свинець (Pb^{2+}), кадмій (Cd^{2+}) або ртуть (Hg^{2+}) [39, 40]. Наявність значних кількостей цих іонів в організмі людини може викликати серйозні захворювання, такі як рак, гостра ниркова недостатність, хвороби серцево-судинної системи, порушення обміну речовин тощо. Тому виявлення іонів важких металів у промислових стічних водах, природних водоймах та питній воді має вкрай важливе значення. Зазвичай для виявлення іонів важких металів використовують складне вимірювальне обладнання високої вартості, переважно стаціонарне, яке потребує спеціально навченого персоналу, хоча при цьому забезпечує проведення хімічного аналізу з високою точністю (рентгенівська флуоресцентна спектроскопія,

мас-спектрометрія, атомна абсорбційна/емісійна спектрометрія тощо) [40, 41]. Проте для визначення вмісту таких небезпечних забруднювачів є потреба у розробленні портативних сенсорів, що дають змогу робити швидкий аналіз на місці, навіть з дещо меншою точністю. Останнім часом зроблено спроби застосувати наноцелюлозу в портативних сенсорах іонів важких металів завдяки її великій площі поверхні, гідрофільності, гнучкості, біорозкладності та придатності до відносно легкої хімічної модифікації. Зокрема розроблено сенсор на основі наноцелюлози та срібних нанокристалів (Ag-NCs/CNFs), що працює у двох режимах: для візуального та кількісного ультрачутливого детектування іонів ртуті (II) з використанням колориметричного методу та ефекту Раманівського розсіювання [40].

Плівку Ag-NCs/CNFs одержують за допомогою змішування розчину наноцелюлози з розчином срібних нанокристалів та наступною вакуумною фільтрацією. Далі плівка занурюється в розчин 3,3',5,5'-тетраметилбензидин, що відіграє роль хромогенної речовини в колориметричному методі та роль буфера в методі Раманівської спектроскопії. Колориметричний режим роботи сенсора полягає у зміні забарвлення хромогенної речовини під дією різної концентрації іонів ртуті. Так, 3,3',5,5'-тетраметилбензидин є безбарвною рідиною, до якої додають перекис водню і занурюють плівку Ag-NCs/CNFs. У результаті каталізу під дією наночастинок срібла перекис водню розпадається з утворенням іонів гідроксонію, які призводять до окислення хромогенної речовини зі зміною кольору з безбарвного на різні відтінки блакитного залежно від концентрації Hg^{2+} . У режимі роботи Раманівського розсіювання плівка Ag-NCs/CNF використовується як підкладка, а розчин хромогенної речовини як буферний розчин. Відомо, що наночастинок благородних металів завдяки поверхневому плазмонному резонансу викликають появу піків на спектрах Раманівського розсіювання. Однак додавання іонів ртуті викликає зменшення інтенсивності таких піків на величину, що визначається їх концентрацією. Лінійний діапазон виявлення Hg^{2+} колориметричним методом становить 100 нМ – 1 мМ, а мінімальна межа виявлення – 33 нМ [40]. Чутливість методу Раманівського розсіювання в 10 разів вище, ніж колориметрії [40]. Зокрема, відомо, що максимально допустимий рівень іонів ртуті у воді становить 10 нМ, що потрапляє в діапазон чутливості цього сенсора в режимі Рама-

нівського розсіювання. Отже, одержані сенсори на основі плівки Ag NCs/CNF дають змогу реалізувати швидке виявлення забруднюючих речовин на місці, що важливо в моніторингу стану навколишнього середовища чи питної води.

Також були розроблені інші сенсори на основі наноцелюлози, що використовуються для виявлення іонів важких металів: іонів свинцю (нанокристалічна целюлоза, флуоресцентний тип сенсора, діапазон відгуку від 0,15 до 50 мкМ) [42], іонів заліза (бактеріальна наноцелюлоза, флуоресцентний тип сенсора, діапазон відгуку від 0,5 до 600 мкМ) [43], іонів кадмію (нановолокниста целюлоза, вольтамперометричний тип сенсора, мінімальна межа виявлення 5 нМ) [44], іонів міді (нановолокниста целюлоза, флуоресцентний тип сенсора, діапазон відгуку від 0,1 до 10 мкМ) [45] та іонів нікелю (нанокристалічна целюлоза, сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу, діапазон відгуку від 0,01 до 0,1 мг/л) [46].

Висновки

У роботі здійснено огляд розроблених на сьогодні сенсорів на основі наноцелюлози. Аналіз наявних розробок дав змогу визначити фізико-технологічні особливості виготовлення та застосування наноцелюлози в різноманітних видах сенсорів фізичних та хімічних величин. Зокрема показано, що використання наноцелюлози в сенсорних приладах обумовлене такими її перевагами: велика площа поверхні, гідрофільність, гнучкість, біорозкладність, носимість та придатність до хімічної модифікації. Встановлено, що наноцелюлоза може використовуватися як у якості підкладки, так і у якості чутливого елемента сенсора. Також показано, що наноцелюлоза підходить для використання її як у сенсорах, робота яких ґрунтується на електричних фізичних явищах, так і на оптичних ефектах. До технологічних обмежень наноцелюлози належать виключення високотемпературних процесів та рідинних процесів обробки. З погляду стабільності роботи сенсорів на основі наноцелюлози її поверхню або хімічний склад доцільно модифікувати, що призводить до деякого зменшення чутливості приладу. На основі одержаних результатів можна вдосконалювати наявні та розробляти нові методи створення гнучких носимих одноразових сенсорів, які не потребують утилізації. Крім екологічного моніторингу, одержані в роботі результати продемонстрували

потенційну можливість створення мульти-параметричних сенсорних систем для дистанційної медицини в режимі 24/7, що особливо важливо для постійного догляду за літніми людьми або людьми, що мають хронічні захворювання,

які не мають доступу до лікарняних закладів. Також носимі сенсори є незамінними для моніторингу показників здоров'я в реальному часі під час медичної реабілітації пацієнтів та тренувань спортсменів чи військових.

Література

- [1] D. N. Perkins, M. N. Brune Drisse, T. Nxele and P. D. Sly, "E-waste: A global hazard," *Ann. Glob. Heal.*, vol. 80, no. 4, pp. 286–295, 2014, doi: 10.1016/j.aogh.2014.10.001.
- [2] M. Рдкко *et al.*, "Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1934–1941, 2007, doi: 10.1021/bm061215p.
- [3] N. P. Klochko *et al.*, "Use of biomass for a development of nanocellulose-based biodegradable flexible thin film thermoelectric material," *Sol. Energy*, vol. 201, no. January, pp. 21–27, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.02.091.
- [4] C. Yan *et al.*, "Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 13, pp. 2022–2027, 2014, doi: 10.1002/adma.201304742.
- [5] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko and 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.
- [6] V. A. Lapshuda, Ya. O. Linevych, M. H. Dusheiko, V. M. Koval, V. A. Barbash, "Capacitive moisture sensors based on nanocellulose films for biodegradable electronics," *Microsystems, Electronics and Acoustics*, no. 27, no. 1, 2022, p. 255990–1–255990–8, doi: 10.20535/2523-4455.me.255990.
- [7] B. P. Frank *et al.*, "Biodegradation of Functionalized Nanocellulose," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 15, pp. 10744–10757, 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c07253.
- [8] J. ZHOU, D. MEN and X. E. ZHANG, "Progress in wearable sweat sensors and their applications," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 87–96, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CJAC.2021.11.004.
- [9] Z. Candan *et al.*, "Nanocellulose: Sustainable biomaterial for developing novel adhesives and composites," *Ind. Appl. Nanocellulose Its Nanocomposites*, pp. 49–137, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-89909-3.00015-8.
- [10] L. Huang, Y. Yang, P. Ti, G. Su and Q. Yuan, "Graphene oxide quantum dots attached on wood-derived nanocellulose to fabricate a highly sensitive humidity sensor," *Carbohydr. Polym.*, vol. 288, p. 119312, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.119312.
- [11] M. M. Langari, M. M. Antxustegi and J. Labidi, "Nanocellulose-based sensing platforms for heavy metal ions detection: A comprehensive review," *Chemosphere*, vol. 302, p. 134823, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134823.
- [12] M. S. M. Misenan, Z. N. Akhlishah, A. H. Shaffie, M. A. M. Saad and M. N. F. Norrrahim, "Nanocellulose in sensors," *Ind. Appl. Nanocellulose Its Nanocomposites*, pp. 213–243, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-89909-3.00005-5.
- [13] A. Horta-Velázquez and E. Morales-Narvóz, "Nanocellulose in wearable sensors," *Green Anal. Chem.*, vol. 1, p. 100009, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.GREEAC.2022.100009.
- [14] Y. Wu *et al.*, "Using TEMPO-oxidized-nanocellulose stabilized carbon nanotubes to make pigskin hydrogel conductive as flexible sensor and supercapacitor electrode: Inspired from a Chinese cuisine," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 196, no. January, p. 108226, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108226.
- [15] A. Maekawa, M. Noda, M. Shintani and M. Suzuki, "Influential factors for noncontact measurement method of vibration stress using multiple laser displacement sensors," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 151, p. 106942, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.OPTLASENG.2021.106942.
- [16] E. Copertaro, "Assessment of resistive strain gauges measurement performances in experimental modal analysis and their application to the diagnostics of abrasive waterjet cutting machinery," *Measurement*, vol. 188, p. 110626, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MEASUREMENT.2021.110626.
- [17] Z. Ma, H. Li, X. Jing, Y. Liu and H. Y. Mi, "Recent advancements in self-healing composite elastomers for flexible strain sensors: Materials, healing systems and features," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 329, p. 112800, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SNA.2021.112800.
- [18] J. C. Costa, F. Spina, P. Lugoda, L. Garcia-Garcia, D. Roggen and N. Мьнzenrieder, "Flexible Sensors – From Materials to Applications," *Technologies*, vol. 7, no. 2, p. 35, 2019, doi: 10.3390/technologies7020035.
- [19] L. Donaldson, "Smart tattoo: Electronic materials," *Mater. Today*, vol. 14, no. 10, p. 461, Oct. 2011, doi: 10.1016/S1369-7021(11)70208-5.
- [20] J. Han *et al.*, "Nanocellulose-templated assembly of polyaniline in natural rubber-based hybrid elastomers toward flexible electronic conductors," *Ind. Crops Prod.*, vol. 128, pp. 94–107, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.INDCROP.2018.11.004.
- [21] M. Khalifa, G. Wuzella, H. Lammer and A. R. Mahendran, "Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor," *Synth. Met.*, vol. 266, no. April, p. 116420, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116420.

- [22] Y. Ma *et al.*, “Flexible and highly-sensitive pressure sensor based on controllably oxidized MXene,” *InfoMat*, no. February, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1002/inf2.12328.
- [23] H. Tai, S. Wang, Z. Duan and Y. Jiang, “Evolution of breath analysis based on humidity and gas sensors: Potential and challenges,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 318, p. 128104, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.SNB.2020.128104.
- [24] X. Guan *et al.*, “Flexible humidity sensor based on modified cellulose paper,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 339, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129879.
- [25] Lapshuda V. A., Koval V. M. “Flexible and biodegradable sensors: materials, manufacturing technology and devices based on it”, *KPI Sci. News.*, № 2, pp. 16–27, 2021, doi:10.20535/kpism.2021.2.229964.
- [26] A. Kafy, A. Akther, M. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun and J. Kim, “Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 247, pp. 221–226, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.SNA.2016.05.045.
- [27] L. Huang, Y. Yang, P. Ti, G. Su and Q. Yuan, “Graphene oxide quantum dots attached on wood-derived nanocellulose to fabricate a highly sensitive humidity sensor,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 288, p. 119312, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.119312.
- [28] X. Meng, J. Yang, Z. Liu, W. Lu, Y. Sun and Y. Dai, “Non-contact, fibrous cellulose acetate/aluminum flexible electronic-sensor for humidity detecting,” *Compos. Commun.*, vol. 20, p. 100347, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.COCO.2020.04.013.
- [29] B. Wang, J. Zhou, Z. Wang, S. Mu, R. Wu and Z. Wang, “Cellulose nanocrystal/plant oil polymer composites with hydrophobicity, humidity-sensitivity and high wet strength,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 231, p. 115739, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2019.115739.
- [30] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko and Y. Yakimenko, “Application of Nanocellulose in Humidity Sensors for Biodegradable Electronics,” *Proc. 2020 IEEE 10th Int. Conf. “Nanomaterials Appl. Prop. N. 2020*, pp. 9–13, 2020, doi: 10.1109/NAP51477.2020.9309598.
- [31] P. Zhu *et al.*, “Electrostatic self-assembly enabled flexible paper-based humidity sensor with high sensitivity and superior durability,” *Chem. Eng. J.*, vol. 404, p. 127105, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.127105.
- [32] A. Kafy, A. Akther, M. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun and J. Kim, “Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 247, pp. 221–226, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.SNA.2016.05.045.
- [33] D. H. Ho, Q. Sun, S. Y. Kim, J. T. Han, D. H. Kim and J. H. Cho, “Stretchable and Multimodal All Graphene Electronic Skin,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 2601–2608, 2016, doi: 10.1002/adma.201505739.
- [34] H. Tai, S. Wang, Z. Duan and Y. Jiang, “Evolution of breath analysis based on humidity and gas sensors: Potential and challenges,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 318, p. 128104, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.SNB.2020.128104.
- [35] R. R. Silva *et al.*, “Microbial nanocellulose adherent to human skin used in electrochemical sensors to detect metal ions and biomarkers in sweat,” *Talanta*, vol. 218, no. January, p. 121153, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121153.
- [36] A. S. Santhosh *et al.*, “A multianalyte electrochemical sensor based on cellulose fibers with silver nanoparticles composite as an innovative nano-framework for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and paracetamol,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 26, p. 101377, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101377.
- [37] K. Neubauerova, M. C. C. G. Carneiro, L. R. Rodrigues, F. T. C. Moreira and M. G. F. Sales, “Nanocellulose- based biosensor for colorimetric detection of glucose,” *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 29, no. July, p. 100368, 2020, doi: 10.1016/j.sbsr.2020.100368.
- [38] J. Wu, Y. Feng, L. Zhang and W. Wu, “Nanocellulose-based Surface-enhanced Raman spectroscopy sensor for highly sensitive detection of TNT,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 248, no. July, p. 116766, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116766.
- [39] C. Ruiz-Palmero, M. L. Soriano and M. Valc6rcel, “Gels based on nanocellulose with photosensitive ruthenium bipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real samples,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 229, pp. 31–37, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.SNB.2016.01.098.
- [40] F. Hu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Li, H. Li and S. Ai, “Flexible Ag NCs/CNFs film for colorimetric and SERS dual-mode ultrasensitive detection of mercury ions (II),” *Vib. Spectrosc.*, vol. 118, p. 103342, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2022.103342.
- [41] M. M. Langari, M. M. Antxustegi and J. Labidi, “Nanocellulose-based sensing platforms for heavy metal ions detection: A comprehensive review,” *Chemosphere*, vol. 302, p. 134823, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134823.
- [42] R. Song, Q. Zhang, Y. Chu, L. Zhang, H. Dai and W. Wu, “Fluorescent cellulose nanocrystals for the detection of lead ions in complete aqueous solution,” *Cellulose*, vol. 26, no. 18, pp. 9553–9565, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02760-y.
- [43] P. Lv *et al.*, “Self-assembly of nitrogen-doped carbon dots anchored on bacterial cellulose and their application in iron ion detection,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 172, pp. 93–101, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2017.04.086.
- [44] K. Zinoubi, H. Majdoub, H. Barhoumi, S. Boufi and N. Jaffrezic-Renault, “Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 799, pp. 70–77, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.05.039.
- [45] Y. Yue, J. Gu, J. Han, Q. Wu and J. Jiang, “Effects of cellulose/salicylaldehyde thiosemicarbazone complexes on PVA based hydrogels: Portable, reusable and high-precision luminescence sensing of Cu²⁺,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, p. 123798, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.123798.

- [46] W. M. E. M. M. Daniyal, Y. W. Fen, J. Abdullah, A. R. Sadrolhosseini, S. Saleviter and N. A. S. Omar, "Label-free optical spectroscopy for characterizing binding properties of highly sensitive nanocrystalline cellulose-graphene oxide based nanocomposite towards nickel ion," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 212, pp. 25–31, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.SAA.2018.12.031.

A.O. Naidonov, V.M. Koval

SENSORS BASED ON NANOCELLULOSE FOR BIODEGRADABLE, FLEXIBLE, DISPOSABLE AND WEARABLE ELECTRONICS

Problems. Rapid technical progress has led to a reduction in the useful life of consumer electronics. The introduction of green, flexible, biodegradable electronic devices will prevent an environmental catastrophe. Recently, the use of organic materials instead of inorganic analogues has become increasingly popular, which makes it possible to move from rigid solid-state sensors for multiple use that require disposal to flexible, disposable sensors that are suitable for human wear on the body or clothing and for spontaneous decomposition in nature after using. One of such promising organic materials is nanocellulose.

The aim of the study. Studying the possibility of nanocellulose application for the manufacture of flexible, wearable, disposable sensors of various types of physical and chemical quantities.

Methodology of implementation. In the article the analysis, classification and comparison of various technologies and features of synthesis, as well as the main characteristics of flexible sensors made on the basis of nanocellulose were fulfilled. Also the main parameters of flexible sensors based on nanocellulose were being compared with corresponding analogs of sensors based on artificial polymers.

Research results. The paper established the physical and technological features of using nanocellulose for the manufacture of sensors of various types of physical and chemical quantities in order to improve their performance. It has been established that nanocellulose can be used both as a substrate and as a sensitive element of a sensor. It has also been shown that nanocellulose is suitable for use in sensors based on both electrical physical phenomena and optical effects.

Conclusions. Nanocellulose is a promising biodegradable material on the basis of which flexible, disposable, wearable sensors can be created. The manufacturing technology of such sensors should contain only low-temperature and dry processing processes. For effective use in certain types of sensors, it is advisable to manufacture nanocellulose with a modified surface or in the form of composites with other nanomaterials. Based on the obtained results, it is possible to improve existing and develop new methods of creating flexible wearable disposable sensors that do not require disposal.

Keywords: flexible wearable disposable sensor, biodegradable electronic, nanocellulose.

Рекомендована Радою
факультету електроніки
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
20 січня 2022 року

Прийнята до публікації
27 червня 2022 року