

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Марко В. Бошковић

РАЗВОЈ, ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА  
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ОПТИМИЗАЦИЈА  
САМОНАПАЈАЈУЋЕГ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ  
СЕНЗОРА ВЛАЖНОСТИ ВАЗДУХА НА БАЗИ  
ТАНКΟΣЛОЈНОГ АЛУМИНИЈУМА

докторска дисертација

Београд, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marko V. Bošković

DEVELOPMENT, PHYSICOCHEMICAL  
CHARACTERIZATION, AND OPTIMIZATION OF  
SELF-POWERED ELECTROCHEMICAL  
HUMIDITY SENSOR BASED ON THIN-FILM  
ALUMINUM  
Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

## Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације

### **Ментори:**

1. др Милија Сарајлић, виши научни сарадник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду
2. др Биљана Шљукић Паунковић, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

### **Чланови комисије:**

1. др Љиљана Дамјановић Василић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
2. др Дана Васиљевић Радовић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду
3. др Немања Гаврилов, доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

Датум одбране:

## Захвалница

Дисертација је урађена на Институту за хемију, технологију и металургију, у Центру за микроелектронске технологије Универзитета у Београду, као и на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Средства су обезбеђена од стране пројеката МПНТР број TR 32008, као и уговора о институционалном финансирању број 451-03-9/2021-14/200026 и 451-03-9/2021-14/200168. Део опреме који је коришћен приликом израде дисертације обезбеђен је средствима Фонда за науку Републике Србије, програм ПРОМИС, пројекат Грамулсен (6057070)

Највећу захвалност дугујем менторима, др Милији Сарајлићу, вишем научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију, за неизмерну помоћ и вођство приликом израде ове дисертације, и др Биљани Шљукић Паунковић, ванредном професору Факултета за физичку хемију, за подршку и практичне савете за превазилажење потешкоћа.

Искрену захвалност дугујем и др Дани Васиљевић Радовић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију за помоћ у карактеризацији микроскопијом атомских сила, као и на подршци и корисним саветима приликом израде дисертације.

Анализа електрохемијских резултата је употпуњена саветима др Немање Гаврилова, доцента Факултета за физичку хемију.

Захвалност дугујем и др Љиљани Дамјановић Василић, редовном професору Факултета за физичку хемију, за корисне савете и коментаре приликом писања дисертације и Специјалног курса, и др Николи Цвјетићанину, редовном професору Факултета за физичку хемију, за корисне коментаре приликом писања и одбране Специјалног курса.

Квантно хемијски прорачуни приказани у дисертацији не би били могући без сазнања стечених приликом сарадње са др Миленом Петковић, редовним професором Факултета за физичку хемију.

Такође, огромну захвалност дугујем и колегама из Центра за микроелектронске технологије, Института за хемију, технологију и металургију за помоћ око технолошких процеса приликом израде дисертације: др Катарини Цветановић, др Милени Рашљић Рафајиловић, Евгенији Милинковић, др Милче Смиљанић, Жарку Лазићу и Јелени Стевановић. Велику захвалност дугујем и Лидији Новаковић за помоћ око бондовања чипова и лепљења на кућиште, и Богдану Поповићу за помоћ око реализације апаратура за тестирање сензора. Значајну помоћ приликом снимања инфрацрвених спектра пружила је и др Катарина Радуловић. Захвалност дугујем и др Милошу Франтловићу за помоћ око електричних мерења и ревизију енглеског језика приликом писања радова.

Снимања методом рендгеноструктурне анализе извршена су уз помоћ др Стевана Стојадиновића, редовног професора Физичког факултета Универзитета у Београду.

Развој, физичкохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума

## Сажетак

Циљ дисертације је развој новог типа сензора влажности ваздуха. Развијени сензор има структуру интердигиталног кондензатора, израђеног од алуминијума, димензија реда величине  $1 \text{ mm}^2$ . Сензор је израђен фотолитографским процесом. Приказан је нови начин за активирање алуминијума, применом једносмерне струје. Оптичком и микроскопијом атомских сила су одређене морфолошке карактеристике структуре. Скенирајућом електронском микроскопијом са енергијски дисперзивном спектроскопијом верификована је геометрија структуре и извршена је елементна анализа.

Рендгеноструктурном анализом је утврђено да алуминијум има поликристалну структуру. Инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом је утврђено да се приликом реакције формирају хидроксиди алуминијума. Извршен је и прорачун енергије адсорпције воде на алуминијуму. Електрохемијском импедансном спектроскопијом је одређено еквивалентно коло сензора. Показано је да се рад сензора заснива на корозији алуминијума. Електричним мерењима одређена је временска резолуција одзива сензора (време одзива је  $10 \text{ ms}$ , време опоравка је  $55 \text{ ms}$ ). Показано је да је сигнал пропорционалан локалној влажности, у опсегу од  $30\%$  -  $70\%$ , уз температурску зависност. Закључено је да је зависност напона од температуре последица промене адсорпционе равнотеже. Показано је да је мерење релативне влажности ваздуха највероватније омогућено спрезањем радиофреквентних и електрохемијских сигнала.

Приказани су начини мерења са бољим односом сигнал шум.

Практична примена сензора приказана је у експерименту у којем је коришћен као уређај за праћење дусања.

Најзначајнији допринос дисертације је развој самонапајајућег сензора влаге, односно уређаја који функционише без спољашњег напајања. Резултат дисертације је иновативан уређај, први пут публикован на светском нивоу.

**Кључне речи:** самонапајајући сензори, сензори влажности ваздуха, алуминијум-ваздух батерије, електрохемијска корозија

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Физичка хемија материјала, физичка хемија - електрохемија

**УДК број:**

# Development, physicochemical characterization, and optimization of self-powered electrochemical humidity sensor based on thin-film aluminum

## Abstract

The aim of this dissertation is the development of a new type of humidity sensor. The sensor is designed as an interdigitated capacitor, made out of aluminum, dimensions are of the order of  $1 \text{ mm}^2$ . It was fabricated using a photolithographic process. A novel procedure for aluminum activation by applying direct current is presented. Morphological characteristics of the structure were revealed by optical and atomic force microscopy. By employing scanning electron microscopy with energy dispersive microscopy, geometry of the structure was verified and elemental analysis was performed. X-ray diffraction showed that aluminum has a polycrystalline structure. Fourier transform Infrared spectroscopy showed that aluminum hydroxides are formed during reaction. Adsorption energy was also calculated. The equivalent circuit of the sensor was revealed by electrochemical impedance spectroscopy. It was shown that working principle is based on corrosion of aluminum. The time response of the sensor was obtained by electrical measurements (response and recovery time were found to be 10 ms and 55 ms, respectively). It was shown that the response is proportional to the local humidity, in the range of 30 % to 70 % with temperature dependence. This dependence is a consequence of changes in the adsorption equilibrium. It was concluded that humidity measurement was provided by coupling RF and electrochemical signals.

Measurement configurations for signal with a higher signal-to-noise ratio were presented. Practical application of sensor was demonstrated through its usage as human breath detection device.

The most significant contribution is the development of a full self-powered humidity sensor. The result of the dissertation is a completely innovative device, published for the first time worldwide.

**Keywords:** self-powered sensors, humidity sensors, aluminum-air battery, electrochemical corrosion

**Scientific field:** Physical chemistry

**Scientific subfield:** Physical chemistry of materials, Physical chemistry - Electrochemistry

**UDC number:**

# Садржај

|  |    |
|--|----|
| 1. Мотивација.....   | 1  |
| 2. Теоријски увод.....   | 2  |
| 2.1 Вода.....  | 2  |
| 2.2 Влажност ваздуха .....   | 3  |
| 2.2.1 Значај мерења влажности ваздуха.....   | 6  |
| 2.3 Сензори.....   | 8  |
| 2.3.1 Самонапајајући сензори и Интернет ствари.....                                    | 9  |
| 2.4 Сензори влажности ваздуха.....   | 12 |
| 2.4.1 Електрични сензори влажности ваздуха.....  | 14 |
| 2.4.1.1 Капацитивни сензори .....  | 14 |
| 2.4.1.2 Сензори засновани на промени електричне проводљивости .....                    | 16 |
| 2.4.2 Оптички сензори .....  | 17 |
| 2.4.3 Масено-осетљиви сензори .....  | 18 |
| 2.4.3.1 Сензор са пиезо осцилатором.....   | 18 |
| 2.4.3.2 Сензори са површинским акустичним таласима .....                               | 19 |
| 2.4.3.3 Сензори са мембраном и микрогредицом .....                                     | 19 |
| 2.5 Сензори дисања.....  | 20 |
| 3. Самонапајајући сензори и пратећи преглед литературе .....                           | 22 |
| 3.1 Пиезоелектрични наногенератори – PENG ( <i>Piezoelectric Nanogenerator</i> ).....  | 22 |
| 3.2 Трибоелектрични наногенератори – TENG ( <i>Triboelectric Nanogenerator</i> ) ..... | 23 |
| 3.3 Сензори засновани на хидронапонском ефекту .....                                   | 24 |
| 3.4 Електромагнетни и радиофреквентни генератори .....                                 | 24 |
| 3.5 Поређење сензора влажности ваздуха према основним карактеристикама .....           | 25 |
| 4. Алуминијум-ваздух батерије .....  | 27 |
| 5. Циљ рада .....  | 33 |
| 6. Експериментални део.....  | 34 |
| 6.1 Дизајн сензора.....  | 34 |
| 6.2 Израда сензора .....   | 36 |
| 6.2.1 Оксидација и катодно распршивање.....  | 36 |
| 6.2.2 Фотолитографија.....   | 36 |
| 6.2.3 Активација површине сензора.....   | 38 |
| 6.3 Методе карактеризације сензора.....  | 38 |
| 6.3.1 Оптичка микроскопија .....   | 38 |

|  |    |
|--|----|
| 6.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија .....                                 | 39 |
| 6.3.3 Микроскопија атомских сила .....   | 39 |
| 6.3.4 Рендгеноструктурна анализа .....   | 39 |
| 6.3.5 Електрохемијска импедансна спектроскопија .....                            | 39 |
| 6.3.6 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом.....              | 40 |
| 6.3.7 Прорачун енергије адсорпције .....   | 40 |
| 6.4 Тестирање сензора.....   | 41 |
| 6.4.1 Одзив на високу влажност ваздуха .....                                     | 41 |
| 6.4.2 Утицај геометрије на одзив сензора.....                                    | 42 |
| 6.4.3 Радиофреквентне и електромагнетне интерференције .....                     | 42 |
| 6.4.4 Мерења са исправљањем сигнала .....  | 43 |
| 6.4.5. Утицај концентрације кисеоника .....                                      | 45 |
| 6.4.6 Разматрање електрохемијске реакције одговорне за механизам детекције ..... | 45 |
| 6.5 Сакупљање радиофреквентне енергије .....                                     | 45 |
| 7. Резултати и дискусија .....   | 46 |
| 7.1 Израда сензора .....   | 46 |
| 7.2 Активација површине сензора .....  | 46 |
| 7.3 Карактеризација сензора.....   | 47 |
| 7.3.1 Фотографије са оптичког микроскопа .....                                   | 47 |
| 7.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија .....                                 | 48 |
| 7.3.3 Микроскопија атомских сила .....   | 49 |
| 7.3.4 Рендгеноструктурна анализа .....   | 50 |
| 7.3.5 Електрохемијска импедансна спектроскопија .....                            | 51 |
| 7.3.6 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом.....              | 52 |
| 7.3.7 Прорачун енергије адсорпције .....   | 53 |
| 7.4 Тестирање сензора.....   | 54 |
| 7.4.1 Резултати одзива сензора на високу влажност ваздуха .....                  | 54 |
| 7.4.2 Утицај геометрије на одзив сензора.....                                    | 55 |
| 7.4.3 Радиофреквентне и електромагнетне интерференције .....                     | 56 |
| 7.4.4 Мерења са исправљањем сигнала .....  | 57 |
| 7.4.5 Утицај концентрације кисеоника .....                                       | 62 |
| 7.5 Разматрање електрохемијске реакције одговорне за механизам детекције.....    | 65 |
| 7.6 Сакупљање радиофреквентне енергије .....                                     | 67 |



|  |    |
|--|----|
| 8. Упоредна анализа карактеристика развијеног сензора са потпуно самонапајајућим сензорима пронађеним у литератури ..... | 68 |
| 9. Закључак.....   | 69 |
| 10. Литература .....   | 70 |
| Изјава о ауторству.....  | 84 |
| Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....  | 85 |
| Изјава о коришћењу.....  | 86 |

## 1. Мотивација

Тежња савременог друштва усмерена је ка аутоматизацији различитих аспеката људске делатности у циљу побољшања квалитета живота и оптимизације потрошње енергетских ресурса.

Побољшање квалитета живота подразумева контролисање амбијенталних услова (температуре и влажности ваздуха), праћење здравственог стања (пулс, притисак, температура, zasiћеност крви кисеоником) и параметара животне средине (квалитета воде и ваздуха).

Савремени живот је ослоњен на потрошњу велике количине енергије. Контрола потрошње енергетских ресурса има за циљ повећање ефикасности индустријских процеса и оптимизацију потрошње у свакодневном животу (осветљење и грејање). С обзиром да се највећа количина енергије добија из фосилних горива, одговорно коришћење енергије би резултовало смањењем емисије продуката који имају негативан утицај на животну средину.

Као један од одговора на наведене захтеве, савремена наука и техника су развиле концепт Интернета ствари, IoT (*Internet of Things*). Овај концепт подразумева умрежавање уређаја који међусобно комуницирају у циљу аутономног праћења и одржавања унапред дефинисаних услова. Интернет ствари се практично реализује коришћењем великог броја сензора којима се континуално прате параметри од интереса.

Један од веома важних параметара јесте влажност ваздуха, с обзиром да утиче на готово све физичке, хемијске и биолошке процесе. Влажност ваздуха у великој мери утиче на ефикасност и сигурност многих производних процеса, на производњу и складиштење производа, психофизичко стање људи и животиња.

Мерење влажности ваздуха је неопходан корак за анализу и предвиђање метеоролошких процеса, као и за студије климатских промена. У области медицине, контрола влажности ваздуха је потребна у респираторној опреми, стерилизаторима, инкубаторима. Осим наведеног, контрола влажности ваздуха је од изузетног значаја на пољу науке и технике, хемијске и фармацеутске индустрије, као и у свакодневном животу. Наведено разматрање показује да су мерење и контрола влажности ваздуха од изузетне важности и да практично постају неопходни у свим пољима људске делатности, од индустрије до формирања угодног окружења за живот.

Приликом разматрања сензора влажности ваздуха (и сензора уопште) треба узети у обзир енергетски и еколошки аспект. Наиме, типична снага сензора влажности ваздуха је реда величине 10 mW, чиме се могу декларисати као мали потрошачи енергије. Међутим, с обзиром на заступљеност сензора, њихов допринос глобалној потрошњи енергије није занемарљив.

Други аспект који треба узети у обзир јесте еколошки. Глобална тенденција јесте тежња ка дизајну и синтези материјала и производа помоћу такозване *зелене хемије* која подразумева коришћење нетоксичних реагенаса, минимално трошење ресурса, коришћење обновљивих и рециклабилних сировина уз максималну ефикасност и искоришћеност. Употреба спољашњих извора за напајање сензора није пожељна с обзиром да тренутни начин њихове производње има негативне последице по животну средину. У случају снабдевања енергијом коришћењем градске енергетске мреже проблем јесте начин њене производње, што је за сада, доминантно, коришћење хемијске енергије фосилних горива. Када су у питању батерије, проблем је у процесу њихове производње, од ископавања и прераде одговарајућих руда, преко употребе токсичних електролита, до складиштења након престанка функционалности.

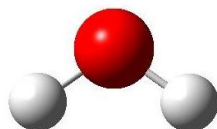
Из наведеног се може закључити да ће развој сензора бити праћен све израженијом тенденцијом ка развоју уређаја чији рад неће зависити од спољашњих извора напајања, односно уређаја који ће се напајати конверзијом локално доступне енергије, уз коришћење еколошки прихватљивих и рециклабилних реагенаса.

## 2. Теоријски увод

### 2.1 Вода

Вода је једина супстанца која се при нормалним условима у природи може наћи у сва три агрегатна стања. При нормалним условима вода је у течном стању и представља најзаступљенију течност на Земљи.

Молекул воде чине два атома водоника и један атом кисеоника који су повезани еквивалентним ковалентним О-Н везама. Структурна формула је приказана на слици 1. Дужина О-Н везе износи 95,72 pm, док је угао везе (H-O-H) 104,52° [1]. Најважније физичкохемијске особине воде приказане су у табели 1.

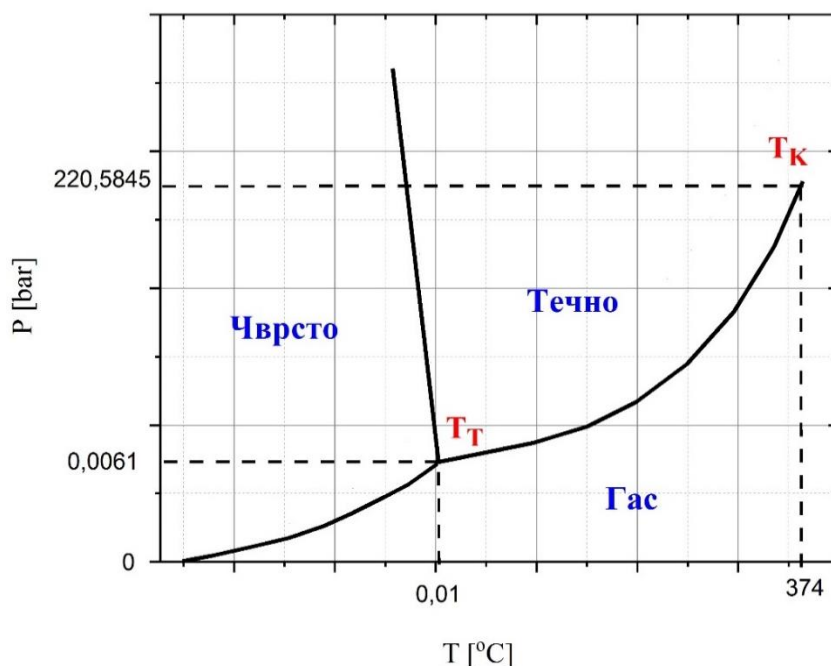


Слика 1. Структурна формула молекула воде

На стандардном притиску, температура топљења воде (леда) износи 0 °С, док је температура кључања 100 °С. На основу ових вредности је и формирана Целзијусова температурска скала. Фазни дијаграм воде приказан је на слици 2 [2].

Табела 1. Физичкохемијске особине воде на температури од 25 °С и притиску од 101325 Pa [3]

|                              |  |
|------------------------------|--|
| Моларна маса                 | 18,015 g/mol                           |
| Густина                      | 0.998 kg/m <sup>3</sup>                |
| Површински напон             | 71.98 mN/m                             |
| Напон паре                   | 3,17 kPa                               |
| Електрична проводљивост      | 0,055 μs/cm                            |
| Диелектрична константа       | 78,2                                   |
| Диполни момент               | 6,18·10 <sup>-30</sup> C·m             |
| Коефицијент поларизабилности | 1,494·10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> |
| Топлотни капацитет           | 4,186 kJ/(kg·K)                        |



Слика 2. Фазни дијаграм воде

С обзиром на разлику у електронегативности кисеоника (3,44 на Паулинговој скали) и водоника (2,20), и на чињеницу да молекула воде није линеаран, резултујући диполни момент воде је различит од нуле [4,5]. Последица тога је да молекули воде могу да формирају водоничне везе. Овај феномен даје води низ својстава по којима се у много чему разликује од осталих течности. Вероватно најзначајнија последица формирања водоничних веза у води јесте густина воде. Наиме, у чврстом стању молекули воде образују тетраедарску мрежу водоничних веза, при чему је сваки молекул воде окружен са по четири суседа. Повећање кинетичке енергије молекула (повећањем температуре) доводи до раскидања и слабљења појединих водоничних веза, услед чега се молекули могу наћи на мањим међусобним растојањима. Последица је гушће паковање молекула воде, што резултује тиме да је густина течне воде већа од густине леда.

При стандардним условима у води је растворено 8 mg/l кисеоника [6]. Растворљивост кисеоника у води покорава се Хенријевом закону:

$$C_{O_2} = k_H^{O_2} \cdot p_{O_2} \quad (1)$$

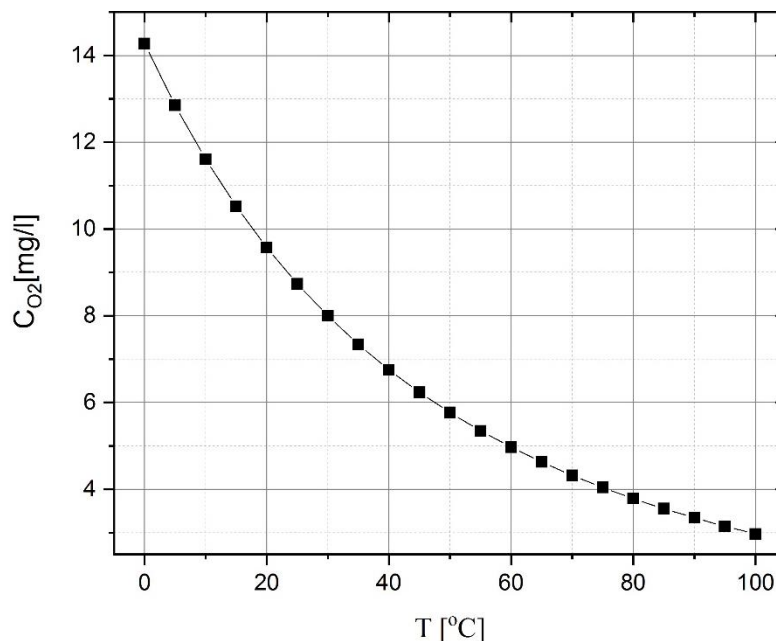
где је  $k_H^{O_2}$  Хенријева константа, док је  $p_{O_2}$  парцијални притисак кисеоника. Хенријева константа зависи од температуре преко Ван'т Хофове једначине [7,8]:

$$\frac{d(\ln(k_H))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{sol}}{R} \quad (2)$$

где је  $H_{sol}$  енталпија растварања. Интеграљењем претходне једначине добија се:

$$k_H(T) = k_H^0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] \quad (3)$$

где је  $k_H^0$  Хенријева константа на собној температури,  $k_H^0 = 0.0013 \frac{\text{mol}}{\text{kg}\cdot\text{bar}}$ , док је  $\frac{\Delta H_{sol}}{R} = 1500$  К [9]. Графичка зависност концентрације раствореног кисеоника у води у зависности од температуре приказана је на слици 3.



Слика 3. Зависност масене концентрације кисеоника у води од температуре

## 2.2 Влажност ваздуха

Влажност ваздуха у ширем смислу се може дефинисати као *количина* водене паре у ваздуху. Појам *количина* је у претходној дефиницији употребљен у квантитативном смислу, дакле, не треба га схватити као хемијску количину (mol). У принципу, дефиниција се може односити и

на број молова воде, али и на друге физичке величине (као што је маса). Водена пара ће се појавити у сваком систему у којем се налази вода у течном стању. Наиме, услед хаотичног кретања молекула у течности, одређени број молекула који се креће у смеру површине имаће довољну енергију да надвлада кохезионе силе и да пређе у простор изнад течности. Уколико је суд затворен, број молекула у парној фази ће се повећавати. Међутим, с обзиром да се и одређени број молекула из гасне фазе враћа у течност, у одређеном тренутку ће се успоставити стање равнотеже. Притисак паре изнад течности (напон паре) биће константан на одређеној температури. Однос броја молова у пари и течности може се одредити коришћењем једначине:

$$\frac{n_p}{n_t} = \exp\left(\frac{-L}{RT}\right) \quad (4)$$

где су  $n_p$  и  $n_t$  број молова у парној и течној фази, редом,  $R$  је универзална гасна константа, док је  $L$  разлика потенцијалне енергије у гасу и течности. Са повећањем температуре повећава се и број молова у гасној фази, док број молова у течној фази остаје приближно константан [7]. У зависности од начина на који се изражава, постоји неколико дефиниција влажности ваздуха. У наставку су приказане најчешће коришћене.

### 1. Апсолутна влажност ваздуха

Апсолутна влажност ваздуха, АН (енг. *Absolute Humidity*), дефинисана је као однос масе водене паре,  $m_{H_2O}$ , и запремине у којој се она налази,  $V$ :

$$AH = \frac{m_{H_2O}}{V} \quad (5)$$

Апсолутна влажност се обично изражава у  $g/cm^3$ , а ређе у  $g/m^3$ .

Уколико се претпостави да се водена пара понаша по једначини идеалног гасног стања, може се наћи веза између апсолутне влажности ваздуха и напона паре воде.

На основу једначине идеалног гасног стања,

$$pV = nRT \quad (6)$$

где је  $p$  напон засићене паре,  $V$  запремина,  $n$  број молова, а  $R$  универзална гасна константа, може се извести релација:

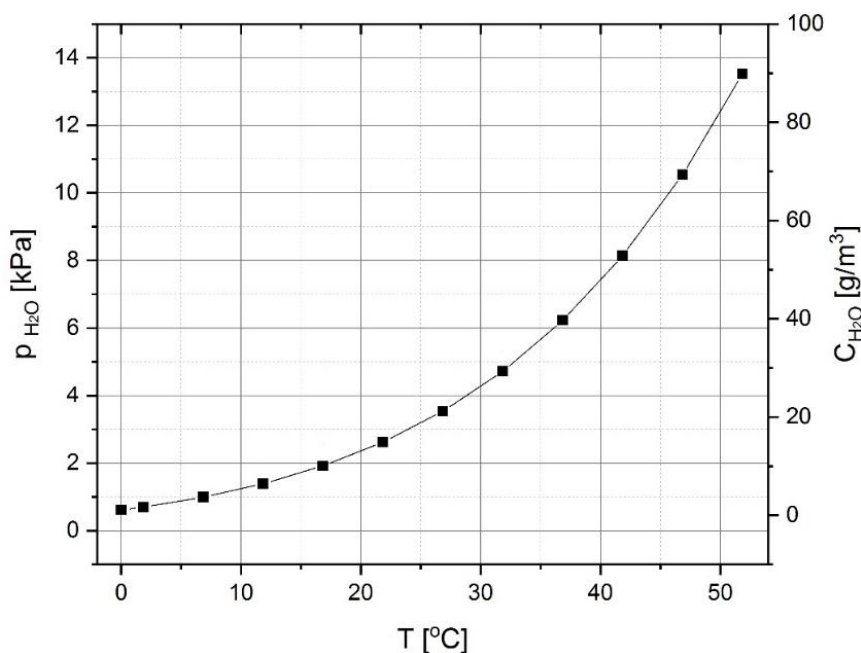
$$\frac{m_{H_2O}}{V} = \frac{Mp}{RT} \quad (7)$$

Претходна једначина се може написати у другачијем облику:

$$\frac{m_{H_2O}}{V} = C \cdot \frac{p}{T} \quad (8)$$

где је  $C$  константа дефинисана односом моларне масе воде и универзалне гасне константе,  $C = 2,165 [g \cdot K/J]$ .

Крива зависности апсолутне влажности ваздуха од температуре, конструисана коришћењем једначине 8 и литературних података дата је на слици 4 [10].



Слика 4. Зависност напона паре воде и апсолутне влажности ваздуха од температуре

## 2. Релативна влажност ваздуха

Релативна влажност ваздуха, RH (енг. *Relative Humidity*) дефинисана је као однос парцијалног притиска водене паре у посматраној смеси гасова,  $p_{H_2O}$ , и притиска засићене водене паре,  $p_{H_2O}^{sat}$ , на датој температури:

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{sat}} \times 100\% \quad (9)$$

Релативна влажност ваздуха се изражава у процентима.

Претходна једначина је валидна у свим областима притиска и температуре, с тим што се изнад температуре кључања и испод температуре мржњења не може достићи 100 % релативне влажности. Релативна влажност ваздуха од 100 % заправо значи да је достигнута максимална апсолутна влажност ваздуха за дату температуру и притисак.

## 3. Температура тачке росе

Температура тачке росе (познатија као само Тачка росе или росиште),  $T_d$ , се дефинише на два начина. Према првој дефиницији, температура тачке росе је дефинисана као температура на којој би дошло до кондензације водене паре при тренутним вредностима релативне влажности ваздуха и притиска.

Према другој дефиницији, тачка росе је дефинисана као температура до које би требало изобарски охладити ваздух како би релативна влажност била 100 %. Даљим смањењем температуре дошло би до кондензације.

У овој дисертацији биће коришћена друга дефиниција, иако се једноставним разматрањем може показати да су дефиниције врло сличне. Наиме, RH од 100 % значи да је вода у равнотежи са паром, односно да је брзина кондензације једнака брзини испаравања. Инфинитезимално смањење температуре резултоваће нарушавањем ове равнотеже, тако да ће одређени број молекула воде морати да се кондензује. Дакле, температуре дефинисане помоћу претходне две дефиниције се инфинитезимално разликују.

Како би се израчунала вредност температуре тачке росе потребно је наћи релацију која повезује температуру и равнотежни напон паре воде. До сада је развијен велики број модела, емпиријских и аналитичких, којима се може описати ова зависност. У наставку су приказане две једначине које се најчешће користе.

Прва једначина је изведена на основу емпиријског модела. Позната је и под називом Магнусова формула [11]:

$$T_d = \frac{B \cdot \left[ \ln\left(\frac{RH}{100}\right) + \frac{A \cdot T}{B + T} \right]}{A - \ln\left(\frac{RH}{100}\right) - \frac{A \cdot T}{B + T}} \quad (10)$$

где су  $A$  и  $B$  емпиријске константе и њихове вредности су  $A = 17,625$ ,  $B = 243,04$  °C [12].

Друга једначина је развијена на основу аналитичког модела, коришћењем Клаузијус-Клапејронове једначине [11]:

$$T_d = T \left[ 1 - \frac{R_v \cdot T \cdot \ln\left(\frac{RH}{100}\right)}{L} \right]^{-1} \quad (11)$$

где је  $R_v$  специфична гасна константа водене паре (количник универзалне гасне константе и моларне масе воде,  $R_v = \frac{R}{M_{H_2O}}$ ) а  $L$  енталпија испаравања. С обзиром да узима у обзир и температуру и влажност ваздуха, температура тачке росе је најмеродавнији показатељ угодности амбијенталних услова. Осим тога, од изузетног је значаја у авијацији, где се користи за израчунавање могућности појаве магле и формирања леда.

Осим приказаних, постоји још неколико начина за изражавање влажности ваздуха, као што су однос мешања и специфична влажност ваздуха. У овој дисертацији они неће бити детаљније разматрани, с обзиром да су подручја у којима се влажност ваздуха изражава на такав начин изузетно ретка.

Важно је напоменути да је приликом извођења претходних једначина претпостављено да је водена пара једини гас у систему. У реалним случајевима, напон паре воде ће се разликовати за одређену вредност, услед присуства других гасова. У том случају потребно је увести додатни корекциони члан:

$$f = \frac{x_{H_2O} \cdot P}{p_{H_2O}} \quad (12)$$

где је  $x_{H_2O}$  молски удео водене паре у смеси, док  $P$  представља укупни притисак. При стандардном притиску вредност фактора  $f$  је блиска јединици тако да се често занемарује.

### 2.2.1 Значај мерења влажности ваздуха

У уводном делу је речено да је влажност ваздуха од изузетног значаја у готово свим подручјима људске делатности. Први забележени подаци о мерењу влажности ваздуха потичу из древне Кине, из периода династије Шанг (1600. пне – 1046. пне) [13]. Влажност ваздуха је мерена тако што је упоређивана маса суве земље (или угља) са масом земље која је била изложена атмосферском ваздуху током одређеног временског периода. Данас су мерачи влажности ваздуха познати под називом **хигрометри**. Овај термин потиче из 15. века, забележен први пут од стране немачког филозофа Николе Кузанског. Осим овог назива, уређаји за мерење влажности ваздуха су били познати и под називом **хигроскопи**. Овај термин се данас ретко среће, иако је његова изведеница (хигроскопност) и даље у употреби.

С обзиром да је подручје примене ових инструмената изузетно широко, јасно је да су и захтеви које је потребно да испуне разнолики (функционалност у широким опсезима температуре и притиска, отпорност на потенцијалне корозивне супстанце), уз очувану тачност и стабилност током дужег временског периода. За сада није доступан уређај који испуњава све потребне критеријуме, пре свега јер је тешко постићи очувану осетљивост уз широк динамички опсег. У овом поглављу ће бити детаљније приказан значај мерења и контроле влажности ваздуха у најзначајнијим областима.

За почетак, требало би истаћи значај контроле и праћења влажности ваздуха у медицини. Са техничко-технолошке стране, контрола влажности ваздуха је значајна приликом стерилизације медицинске опреме [14]. Поред тога, показано је да постоји оптималан опсег





## 2.3 Сензори

Сензор се дефинише као уређај који даје употребљив излазни сигнал као одговор на одређени стимуланс. Излазни сигнал може бити директно повезан са мерном величином (аналогни уређаји) или се преводи у употребљиву информацију коришћењем додатних уређаја (код дигиталних уређаја) [29].

Сензори се могу класификовати у различите категорије, према критеријумима као што су [30]:

- физичка величина коју мере: акустични, оптички, електрични, биолошки, магнетни, механички, хемијски, термални
- неопходност коришћења спољашњег извора енергије: активни (захтевају додатни извор енергије) и пасивни (сама интеракција сензора и анализата је извор енергије)
- природа интеракције одговорна за детекцију: хемијски, физички и биолошки
- тип излазног сигнала: напонски, струјни, капацитивни

Класификација сензора приказана је на слици 6 [30].



Слика 6. Класификација сензора

Перформансе сензора, односно квалитет мерења сензором дефинисан је вредностима одређених параметара. Дефиниције ових параметара биће приказане у наставку. У сврхе

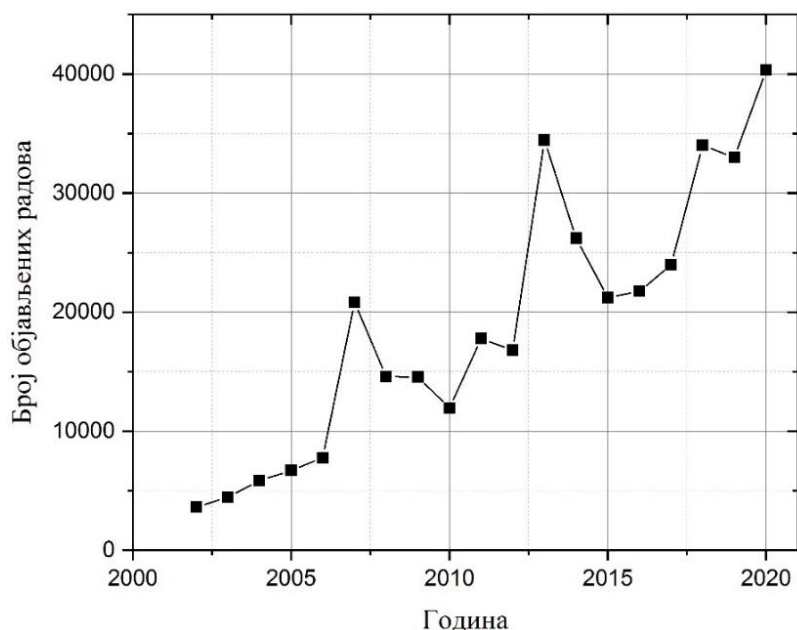
јаснијег дефинисања, биће разматрано хипотетичко мерење величине  $x$ , чијим мерењем се добија сигнал  $y$ .

- Тачност – одступање средње вредности резултата мерења,  $\bar{x}$ , од тачне вредности мерене величине;
- Прецизност – мера одступања појединачних вредности мерења,  $x_n$ , од средње вредности мерења,  $\bar{x}$ ;
- Линеарност – генерално, пожељно је да постоји линеарна зависност између сигнала и мерене величине,  $y = k \cdot x + n$ . Линеарност се дефинише као максимално одступање измерене вредности од праве  $y = f(x)$ , декларисане од стране произвођача;
- Померај (*офсет*) – вредност сигнала при нултој вредности мерене величине;
- Динамички опсег – интервал између минималне и максималне вредности мерене величине за који и даље важе дефинисана тачност и прецизност;
- Осетљивост – однос промене сигнала и промене мерене величине,  $S = \frac{dy}{dx}$ ;
- Граница детекције – минимална вредност мерене величине која се може детектовати;
- Хистерезис – неподударане криве  $y = f(x)$  приликом растуће и опадајуће промене вредности мерене величине;
- Брзина одзива – време које протекне између нагле промене вредности мерене величине и достизања стабилног одзива. Према неким ауторима, време одзива се одређује када сигнал достигне 90 % крајње вредности;
- Брзина опоравка – време које протекне од смањења вредности мерене величине до враћања сигнала до базне линије. Према неким ауторима, брзина опоравка се одређује када сигнал достигне 90 % почетне вредности;
- Селективност – параметар који показује да ли сигнал потиче искључиво од мерене величине [31,32];

### 2.3.1 Самонапајајући сензори и Интернет ствари

Поред параметара наведених у претходном поглављу, у последњих неколико година на пољу развоја сензора појављује се још један захтев чији је значај све већи. То је тенденција ка развоју сензора који могу да функционишу без спољашњег извора напајања. Ови сензори познати су под називом **самонапајајући сензори** (енг. *Self-powered sensors*). У литератури се термин самонапајајући односи на систем који чине сензор и додатни уређај који служи за сакупљање локално доступне енергије (енг. *Energy Harvesting*) [33]. Постоји и мања група сензора за чије функционисање није потребан додатни уређај за сакупљање енергије већ се енергија генерише у интеракцији сензора и анализата. Ови сензори су у литератури познати под називом **потпуно самонапајајући сензори** (енг. *Full(y)-self-powered sensors*) [34].

Пажња великог броја истраживача је окренута ка истраживањима везаним за самонапајајуће сензоре. На слици 7 дат је приказ броја објављених радова који се баве развојем и усавршавањем самонапајајућих сензора, за период од 2000. до 2020. године. Подаци су преузети из базе Web of Science [35].



Слика 7. Број објављених радова о самонапајајућим сензорима у последњих 20 година (извор: *Web of Science*)

Са слике 7 се може закључити да број објављених радова који се баве овом проблематиком има изражен растући тренд. Година која је посебно важна за развој самонапајајућих уређаја јесте 2006. Ванг и сарадници су те године приказали резултате пиезоелектричног наногенератора направљеног од нано жица цинк оксида [36]. Резултати овог рада су довели до разматрања самонапајајућих сензора као конкурената класичним сензорима.

Оправданост истраживања и развоја самонапајајућих сензора најлакше се може видети кроз разматрање концепта **Интернета ствари**, IoT (енг. *Internet of Things*).

Према дефиницији, Интернет ствари је свеобухватна мрежа објеката који имају способност размене информација, аутоматске организације, као и реаговања у различитим ситуацијама и променама у окружењу [37]. Може се рећи да се уређајима додељује такозвана *дигитална интелигенција* захваљујући којој сами могу да регулишу свој рад [38,39]. Развој Интернета ствари назива се и четвртом индустријском револуцијом [40,41]. Разлог за овакав став према Интернету ствари јесте добробит који ће донети човечанству након потпуног развоја. Према садашњим плановима, крајњи циљ развоја Интернета ствари биће његово имплементирање у све области људске делатности, попут личних примена (аутоматизација стамбеног и радног простора), примена у здравству, индустрији, животној средини, енергетским системима, пољопривреди, роботизици, саобраћају, трговини, образовању [42,43].

Вероватно најзначајнији допринос интернета ствари биће уштеда енергије. Уштеда се може квантитативно проценити разматрањем сектора Интернета ствари који подразумева развој такозваних паметних зграда. Развој паметних зграда представља њихову аутоматизацију коришћењем технологије за ефикасну и економичну употребу ресурса. Конкретно, у зграде би била инсталирана мрежа сензора (влажности ваздуха, кретања, светлости, температуре, квалитета ваздуха). Ови сензори би комуницирали међусобно и са контролером, који би на основу тренутног стања слао сигнал о корацима које је потребно предузети. Уколико је, на пример, у зграду уграђен систем који детектује присуство људи, осветљење и климатизација просторија би могли бити аутоматизовани. Анализе показују да се у традиционалним стамбеним објектима 20 % електричне енергије потроши на осветљавање, док се готово 40 % троши на климатизацију [44]. Зграде које би биле опремљене системом за аутоматизацију осветљења и климатизације довеле би до уштеде енергије од 20 % [42,45]. С обзиром да је учешће стамбеног простора у укупној потрошњи енергије 40 %, глобални развој паметних зграда би довео до смањења потрошње енергије од 8 %. Будући да је 2019. године на глобалном

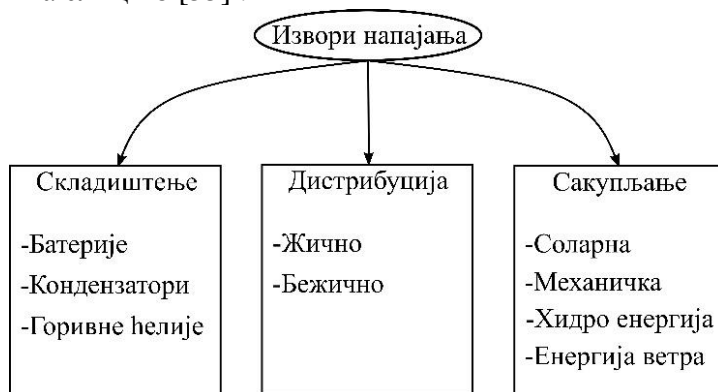
нивоу потрошено 25 PWh електричне енергије, паметне зграде би смањиле потрошњу енергије за 2 PWh [46]. Просечна цена електричне енергије у Европи 2019. године била је 0,213 долара [47]. Дакле, аутоматизација осветљења и климатизације на годишњем нивоу би смањила трошкове за готово 230 милијарди долара.

Поред економске користи, Интернет ствари би у великој мери допринео и очувању животне средине. Наиме, разматране 2019. године, 80 % електричне енергије је произведено коришћењем фосилних горива [48]. Приликом производње 1 kWh електричне енергије конверзијом хемијске енергије фосилних горива ослободи се и око 400 g угљен диоксида. Дакле, потпуни прелазак са традиционалних на паметне зграде би на годишњем нивоу довео до смањења емисије угљен диоксида за 600 милиона тона [49].

Концепт Интернета ствари је још увек у почетном делу развоја, тако да и даље постоји неколико крупних техничко-технолошких, безбедносних и сигурносних питања на које је потребно наћи адекватан одговор [50]. Једно од питања јесте напајање компоненти.

Како би се створила одговарајућа слика о адекватности разматраног извора напајања потребно је узети у обзир и заступљеност сензора и места на којима ће они бити примењивани.

Примера ради, у шпанском граду Сантандер (који је један од градова који учествује у програму *паметних градова*) од 2010. до 2015. године инсталирано је 20 хиљада сензора [51,52]. Према проценама, до 2025. године очекује се да ће неколико стотина милијарди уређаја бити повезано на интернет [53,54]. Што се тиче простора на који се уграђују сензори, он обухвата широк дијапазон, од стамбених зграда, превозних средстава, одећа, до индустријских постројења, димњака и спољашње средине (шуме, реке, паркови). Потенцијални извори напајања за сензоре су приказани на слици 8 [55].



Слика 8. Извори напајања за сензоре

Типична снага сензора се креће у опсегу између 10 mW и 100 mW [56]. Дакле, у континуалном режиму рада за напајање свих сензора биће потребно око 10 GW, што би на годишњем нивоу одговарало потрошњи енергије од 80 TWh. Претходни прорачун је урађен за оптималну ситуацију, у којој је снага свих сензора 10 mW, при чему је ефикасност 100 % (без губитака приликом транспорта и конверзије). Поређења ради, Србија је 2019. године потрошила 33,5 TWh енергије [57].

Уколико би се за напајање сензора користила градска дистрибутивна мрежа допринос целокупног ЈоТ добробити човечанства био би умањен. Наиме, производња 80 TWh електричне енергије (уз тренутну процентуалну заступљеност извора) праћена је ослобађањем додатних 32 милиона тона угљен диоксида. Чињеница је да је ова количина свега 5 % уштеде која би била остварена развојем паметних зграда. Међутим, с обзиром да је концентрација гасова стаклене баште већ критична, требало би, тамо где ситуација дозвољава, тежити максималном могућем смањењу њихове емисије. Овај проблем би могао бити решен коришћењем енергије обновљивих извора, као што су соларна енергија, енергија ветра, хидро и термална енергија. Са еколошког аспекта, ово решење је прихватљиво. Међутим, као што је познато, доступност обновљивих извора енергије је у великој мери одређена географским

подручјем, тако да се поставља питање допремања енергије до потрошача. Директна дистрибуција енергије коришћењем електричних каблова била би изузетно комплексна. Првенствено, реализација би била логистички и практично компликована (можда и немогућа), уз огроман утрошак ресурса [58,59]. Друга опција јесте коришћење уређаја за складиштење енергије као што су батерије и суперкондензатори. Перформансе тренутно доступних батерија (пре свега густина енергије и животни век) их чине неадекватним изворима напајања у неприступачним и опасним теренима. Замена (или пуњење) батерија би у овом случају стварала економске и логистичке потешкоће [60]. Додатни проблем је процес њихове производње, од ископавања и прераде потребних руда, преко употребе токсичних и штетних електролита, до складиштења након престанка функционалности. За 80 TWh енергије била би потребна маса од 400 милиона тона литијум-јонских батерија (уколико је густина енергије 200 Wh/kg [61]). С обзиром на тренутне начине производње, употреба батерија би имала врло негативне последице по животну средину.

Из наведеног се може закључити да би најбоље решење, како са еколошког, тако и са практичног и енергетског аспекта, био развој уређаја који су у стању да функционишу без спољашњег извора напајања. На овај начин би био решен проблем додатног загађења животне средине кроз сагоревање фосилних горива, припрему материјала за батерије и суперкондензаторе, ископавање и обраду руда бакра за жично повезивање уређаја. Већ познати примери самонапајајућих уређаја су уређаји за мерење температуре засновани на термоелектричном ефекту и соларна ћелија као сензор интензитета светлости [62,63].

Још један концепт Интернета ствари јесте развој носивих сензора којима би се континуално пратило здравствено стање. Овај концепт подразумева праћење срчаног пулса и притиска, брзине дисања, уноса течности, кретања, температуре [64]. Јасно је да у овом случају жично напајање није прихватљиво. Напајање коришћењем традиционалних батерија би такође било непрактично, с обзиром да је тренутни правац развоја сензора окренут ка развоју минијатуризованих уређаја који су интегрисани у одећу [65]. Од уређаја се захтевају минималне димензије и маса, уз могућност бежичне комуникације.

Извори кинетичке енергије су због широке доступности најинтересантнији за напајање носивих сензора [66,67]. У принципу, ови извори се могу поделити на механичке и биомеханичке. Механички извори обухватају све амбијенталне изворе (вибрације клима уређаја, аутомобила, разних индустријских машина, ветар, море, реке), док се под биомеханичким подразумевају извори које производе жива бића (услед покрета, дисања, контракције мишића, откуцаја срца) [68]. Људско тело је извор велике количине биомеханичке енергије, укључујући покрете руку (3W), дисање (0,8 W), ходање (67 W) [69].

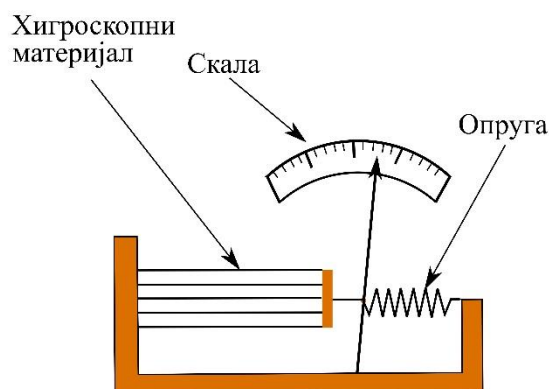
Принцип конверзије механичке енергије у електричну је исти и код механичке и код биомеханичке енергије. Конверзија се врши коришћењем трибоелектричних, пиезоелектричних, и електромагнетних (нано)генератора [58,68,70].

## 2.4 Сензори влажности ваздуха

Значај мерења влажности ваздуха довео је до развоја великог броја сензора. У наставку је дат приказ историјски значајних метода мерења влажности ваздуха, а затим приказ најзаступљенијих савремених сензора, разврстаних према физичкохемијском принципу на коме се заснива њихов рад.

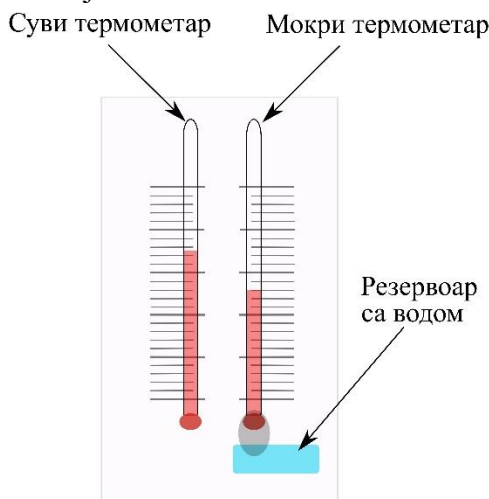
За почетак биће приказан **механички сензор** влажности ваздуха. Основна шема механичких хигрометара приказана је на слици 9. Принцип рада ових уређаја заснован је на чињеници да код одређених хигроскопних материјала долази до промене димензија са променом влажности ваздуха. Један од првих материјала који је коришћен у овим сензорима јесте длака. Услед промене влажности ваздуха долази до кидања и формирања водоничних веза у кератину. Као последица тога, дужина длаке се мења, типично за 2-2,5 % приликом промене RH од 0 % до 100 %. Као хигроскопни материјали коришћени су и папир, дрво, кожа, пластика, различити

полимери (најлон, полиимид, целулоза) [71]. Механички сензори влажности ваздуха данас немају ширу примену.



Слика 9. Принципи рада механичког хигрометра

Још један уређај за мерење влажности ваздуха који је био широко заступљен јесте **психрометар**. Принципи рада овог уређаја заснива се на поређењу температуре сувог и мокрог термометра. Шематски приказ дат је на слици 10.



Слика 10. Шематски приказ психрометра

Мерење температуре мокрог термометра је реализовано коришћењем мокре крпе која се поставља преко једног од термометара. Одређивање влажности ваздуха психрометром заснива се на промени температуре услед испаравања воде. Наиме, вода са мокре крпе ће испаравати све док се не достигне равнотежни напон паре за дату температуру и притисак, при чему брзина испаравања зависи од релативне влажности околног ваздуха. Након одређивања температуре мокрог,  $T_m$ , и температуре сувог термометра,  $T_s$ , релативна влажност ваздуха се може одредити коришћењем једначине (9) и једначине:

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^{sat}(T_m) - \lambda \cdot (T_s - T_m) \quad (13)$$

где је  $p_{H_2O}^{sat}(T_m)$  равнотежни напон паре воде на температури која је једнака температури мокрог термометра, док је  $\lambda$  психрометријски коефицијент који се може израчунати коришћењем једначине [72] :

$$\lambda = \frac{c_{H_2O} \cdot P}{L \cdot W} \quad (14)$$

где је  $c_{H_2O}$  специфични топлотни капацитет воде,  $P$  атмосферски притисак,  $L$  латентна топлота испаравања воде, док је  $W$  однос моларне масе воде и моларне масе сувог ваздуха,  $W = 0,622$ .

Предности психрометра су ниска цена, једноставност употребе (коришћењем таблица), независност одговора од кондензације, могућност рада у различитим атмосферама. На тачност мерења влажности ваздуха коришћењем психрометра утиче низ фактора, као што су релативни положај термометара, струјање ваздуха (мора бити строго контролисано, са прописаним брзинама протока), амбијентална температура, тачност термометара. Поред тога, искуство корисника је неопходно за задовољавајући квалитет мерења.

Психрометри данас немају широку употребу, али се и даље могу наћи у лабораторијама за калибрацију сензора влажности ваздуха, с обзиром да се у строго контролисаним условима помоћу њих могу постићи квалитетна мерења [73–75].

#### 2.4.1 Електрични сензори влажности ваздуха

У ову групу спадају сензори чији се принцип рада заснива на промени одређене електричне величине услед промене релативне влажности ваздуха. Могу се поделити на капацитивне сензоре и сензоре засноване на промени електричног отпора, односно проводљивости.

##### 2.4.1.1 Капацитивни сензори

Капацитивни сензори представљају најзаступљенију групу сензора влажности ваздуха. Према проценама, готово 75 % сензора влажности ваздуха на тржишту припада овој групи [76].

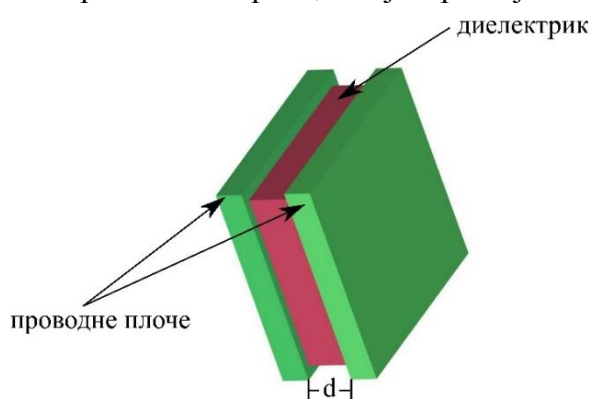
Иако готово сви капацитивни сензори влажности ваздуха имају структуру интердигиталног кондензатора, на почетку ће бити дат приказ механизма рада капацитивног сензора са плочастим електродама. Овај сензор је приказан ради јаснијег увида у принцип рада капацитивних сензора.

Код сензора који имају структуру плочастог кондензатора амбијентални ваздух има улогу диелектрика. Принцип рада заснован је на промени диелектричне константе ваздуха са променом релативне влажности [77].

Веза између влажности ваздуха и диелектричне константе може се добити коришћењем једначине (15) за израчунавање капацитета плочастог кондензатора (слика 11):

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (15)$$

где је  $C$  капацитет,  $\varepsilon_0$  диелектрична константа вакуума,  $\varepsilon_0=8,84 \cdot 10^{-12}$  [F·m<sup>-2</sup>],  $\varepsilon_r$  релативна диелектрична константа,  $S$  површина електрода, док је  $d$  растојање између електрода.



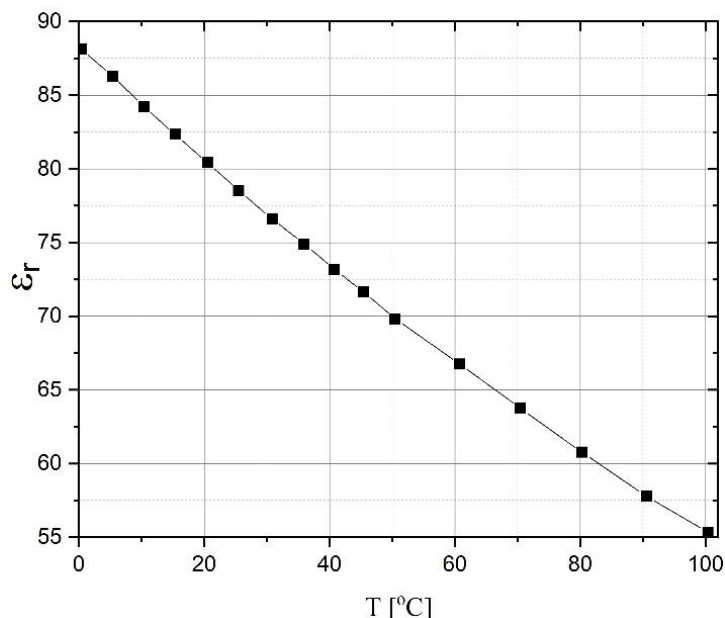
Слика 11. Плочасти кондензатор

Дакле, уколико је геометрија кондензатора непроменљива, капацитет ће зависити искључиво од релативне диелектричне константе међуелектродног материјала [78].

Анализом је показано да би сензор који има структуру плочастог кондензатора могао имати веома брз одзив и да би мерења била веома поуздана [79]. Међутим, с обзиром да се при промени RH од 0 % до 100 %, релативна диелектрична константа ваздуха мења са 1,00058 на 1,00064 (за 0,001 %) оваква структура би имала изузетно малу осетљивост. Други проблем јесте мала вредност диелектричне константе ваздуха, што значи да би површина електрода

морала бити велика уз врло мало међусобно растојање, како би се добила мерљива вредност капацитета.

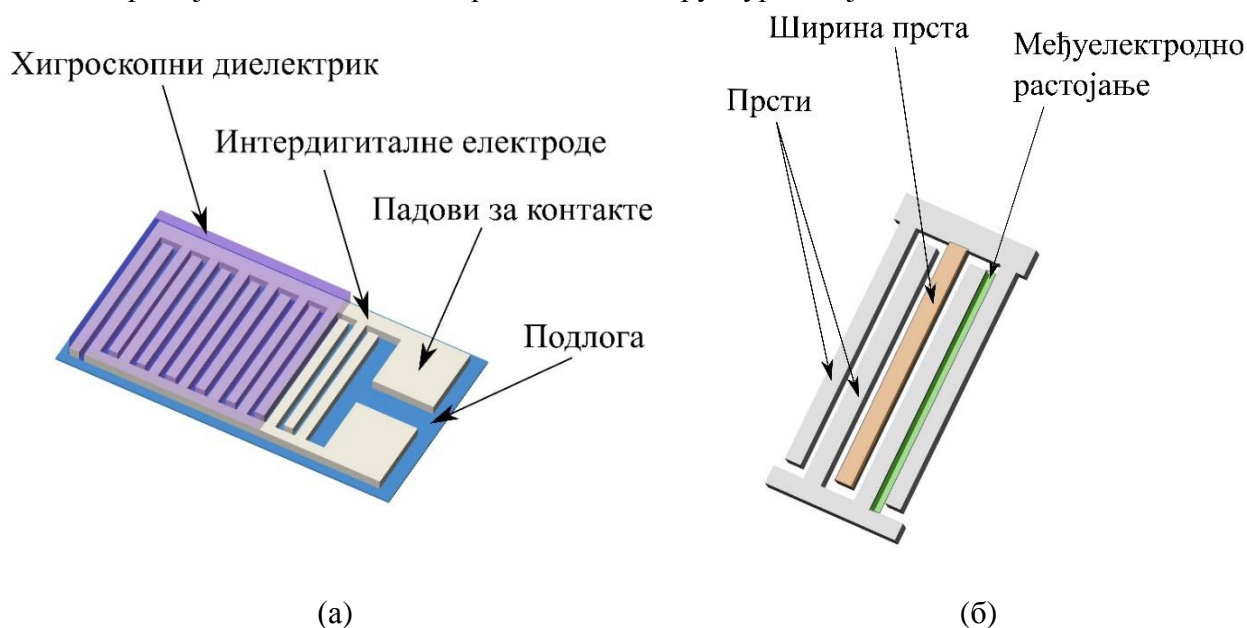
Поред наведеног, недостатак капацитивног сензора са ваздухом као диелектриком, јесте изражена зависност капацитета од температуре, која је првенствено последица зависности диелектричне константе воде од температуре. Графички приказ зависности релативне диелектричне константе ваздуха од температуре дат је на слици 12 [80].



Слика 12. Зависност релативне диелектричне константе воде од температуре [80]

Претходно разматрање је разлог због којег се кондензатори са ваздушним диелектриком не користе као сензори влажности ваздуха.

Данас се најчешће користе интердигитални кондензатори са танким филмом као диелектриком. Принцип рада заснива се на промени диелектричне константе танких филмова услед адсорпције воде. Шематски приказ овакве структуре дат је на слици 13.



Слика 13. (а) Шематски приказ сензора са интердигиталним електродама; (б) увећани детаљ



У овом случају, веза између капацитета и диелектричне константе је нешто комплекснија и зависи од параметара интердигиталних електрода, као што су ширина и дебљина електрода, међуелектродно растојање, дебљина и тип подлоге, као и дебљина диелектричног материјала [81,82].

Према материјалима који се користе као диелектрици, капацитивни сензори се могу поделити на [83,84]:

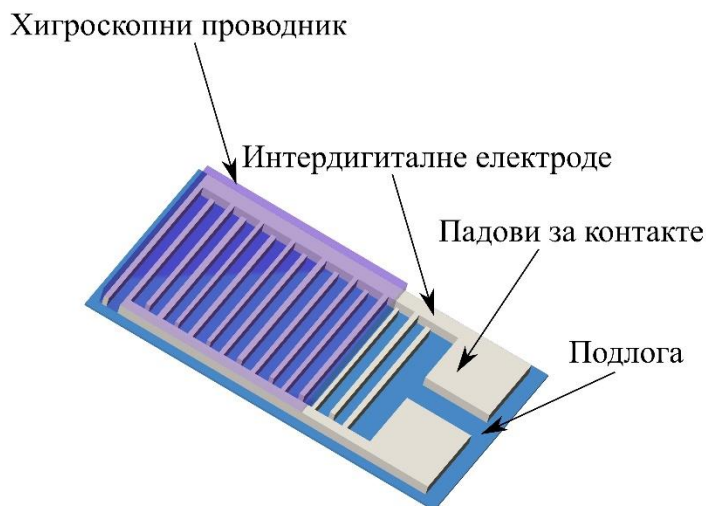
- Полимерне: најчешће се користе полимери као што су полиимид, поли(метил метакрилат) (PMMA), целулозни ацетат-бутират (СAB), поли (етилен терефталат) (PETT). Предности ових материјала су ниска цена, једноставно наношење на површину електрода, могућност производње флексибилних сензора, добра стабилност [85]
- Керамички: најчешће коришћени материјали су алуминијум оксид ( $Al_2O_3$ ), титанијум диоксид ( $TiO_2$ ), силицијум диоксид ( $SiO_2$ ) и спинелна једињења опште формуле  $AB_2O_4$ . Предности ових материјала су висока механичка стабилност, широк опсег радне температуре, отпорност на хемикалије [84,86].

Недостатак капацитивних сензора је дуго време опоравка сигнала, што је последица споре дифузије молекула воде из диелектричног материјала. Као последица, постојање хистерезиса је уобичајено. Осим тога, капацитет је релативно низак (реда величине pF), изражена је температурска зависност, потребно је често вршити калибрацију [74,87]. Код ових сензора је најчешће присутна и нелинеарност одзива [88].

Данас је пажња великог броја истраживача усмерена на развој капацитивних сензора са 2Д материјалима као активним слојем [89,90].

#### 2.4.1.2 Сензори засновани на промени електричне проводљивости

Принцип рада ових сензора заснива се на промени електричног отпора активног слоја услед промене влажности ваздуха [88]. Сензори засновани на промени електричног отпора најчешће имају структуру интердигиталних електрода, с тим што се уместо изолатора користе проводни материјали, слика 14.



Слика 14. Сензор заснован на промени електричног отпора

До промене отпора долази услед интеракција воде и активног слоја које укључују адсорпцију, дифузију и/или хемијске реакције. Подлога је најчешће израђена од материјала као што су стакло, силицијум и керамика, док су електроде израђене од племенитих метала (најчешће злато). Активни материјали се могу поделити на керамичке, полимерне и чврсте електролите [87]. Заправо, сензор са литијум хлоридом као електролитом је био први комерцијално доступан електрични сензор влажности ваздуха, направљен од стране Френсиса Данмора 1938. године [91].

Принцип мерења влажности ваздуха овим сензорима се заснива на Омовом закону. Мерење влажности ваздуха се врши мерењем струје,  $I$ , при константном напону,  $U$ , или мерењем напона при константној струји.

$$I(RH) = \frac{U}{R(RH)} \quad (16)$$

Данас су најзаступљенији такозвани хибридни сензори који као активну средину користе композитна једињења као што је полианилин са волфрам оксидом (PANI/WO<sub>3</sub>), полипирол са наночестицама титанијум диоксида (PPY/TiO<sub>2</sub>), полипирол са гвожђе оксидом (PPY/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [92]. На овај начин се хемијским инжењерством синтетише композитни материјал чије особине надмашују својства полазних материјала.

Предности сензора влажности ваздуха заснованих на промени електричног отпора јесу ниска цена и једноставност производње. Недостаци су ограничен динамички опсег (типично 15 % до 95 % RH), зависност од температуре, осетљивост на кондензацију, лоша селективност [93]

У принципу, мерење влажности ваздуха коришћењем отпорних и капацитивних сензора се може извршити и мерењем електричне импедансе, коришћењем наизменичних сигнала [94]. Међутим, анализа импедансе, која је неопходан корак како би се одредила влажност ваздуха, је углавном захтевна, тако да овакви системи немају ширу примену [94].

Заједничке особине капацитивних и отпорних сензора влажности ваздуха јесу ниска цена, мала потрошња енергије, функционалност у широком опсегу релативне влажности ваздуха са добром поновљивошћу. Са друге стране, заједнички недостатак им је температурска зависност сигнала и неселективност [95].

#### 2.4.2 Оптички сензори

Мерење влажности ваздуха оптичким методама заснива се на зависности оптичких особина ваздуха од количине водене паре коју он садржи. Прво мерење влажности ваздуха спектроскопским техникама урађено је још 1912. године од стране америчког научника Фредерика Фовлеа [96]. Влажност ваздуха је одређена мерењем апсорпционих трака на 1,13  $\mu\text{m}$  и 1,47  $\mu\text{m}$ . Међутим, тек је од осамдесетих година прошлог века дошло до значајнијег развоја оптичких метода за мерење влажности ваздуха, првенствено због развоја лако доступних диода, фотодетектора и система за аквизицију и обраду података [77].

У гасовитом стању, у молекулу воде могуће су три врсте прелаза, електронски, вибрациони и ротациони. Спектралне области којима припадају ови прелази приказане су у табели 2.

Табела 2. Прелази молекула воде

| Врста прелаза | Спектрална област                 | Таласна дужина        |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Електронски   | Вакуумска ултраљубичаста          | 10-200 nm             |
| Вибрациони    | Блиска и средња инфрацрвена       | 0,78-50 $\mu\text{m}$ |
| Ротациони     | Микроталасна и далека инфрацрвена | 1-1000 nm             |

Принцип рада оптичких хигрометара биће разјашњен разматрањем апсорпционих оптичких хигрометара. Оптичко мерење влажности ваздуха засновано је на мерењу апсорпције електромагнетног зрачења од стране молекула воде.

Приликом излагања узорка електромагнетном зрачењу, може доћи до интеракције са узорком у виду апсорпције и рефлексије, или до пропуштања (трансмисије) зрачења. Нека је  $I_0$  интензитет упадног зрачења које пада на узорак концентрације  $c$ . Смањење интензитета светлосног снопа услед интеракције са узорком може се одредити помоћу Ламбер-Беровог закона. У диференцијалном облику он гласи [97]:

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha(\lambda) \cdot c \cdot I \quad (17)$$

где је  $\alpha(\lambda)$  апсорпциони коефицијент, док је  $l$  дужина оптичког пута. Интеграљењем једначине 17 у границама од  $I_0$  до  $I$  добија се:

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha(\lambda) \cdot c \cdot l} \quad (18)$$

Логаритмовањем претходне једначине добија се једначина за израчунавање апсорбанције,  $A$ :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha(\lambda) \cdot c \cdot l \quad (19)$$

Дакле, за одређивање количине водене паре у ваздуху потребно је знати апсорпциони коефицијент, дужину оптичког пута и интензитет упадне и пропуштене светлости. Вредности апсорпционог коефицијента се могу пронаћи у литератури, дужина оптичког пута је одређена геометријом инструмента, док су  $I$  и  $I_0$  величине које се мере [98].

Осим поменутог начина, постоје и друге оптичке методе за мерење влажности ваздуха, као што су мерења заснована на промени индекса преламања, интерферометријска мерења, мерења заснована на расејању светлости, флуоресцентна мерења.

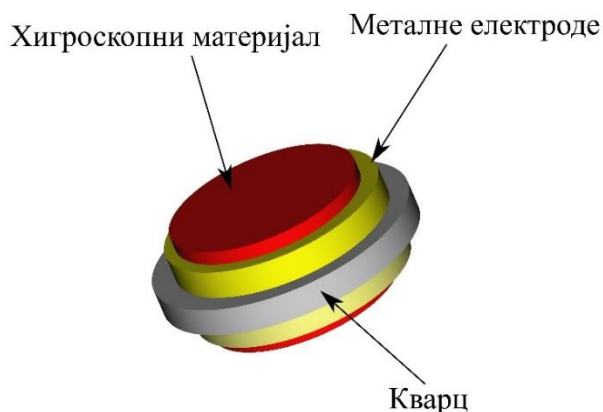
Главна предност оптичких сензора у односу на електричне јесте то што на њих не утичу електромагнетне интерференције [99]. Ову групу сензора карактерише висока осетљивост, добра селективност (избором карактеристичне таласне дужине), мало време одзива и опоравка сигнала [87,93,94].

### 2.4.3 Масено-осетљиви сензори

Гравиметријски или масено-осетљиви сензори влажности ваздуха обухватају велику групу уређаја којима је заједничко да се влажност ваздуха одређује на основу промене масе активног материјала услед адсорпције воде.

#### 2.4.3.1 Сензор са пиезо осцилатором

Најпознатији представник ове групе јесте сензор са пиезо осцилатором, најчешће кварцом. Ови уређаји су у литератури познати под акронимом QCM (енг. *Quartz Crystal Microbalance*). Шематски приказ оваквог сензора дат је на слици 15.



Слика 15. Сензор са пиезо осцилатором

Сензор је израђен од пиезоелектричног кристала (најчешће кварц, облика диска), на чијим основама је нанесен метал како би се извукли електрични контакти. Додатно, на површину је нанесен и хигроскопни материјал. Принцип рада се заснива на промени резонантне фреквенције кристала кварца због промене масе која је последица адсорпције воде на хигроскопном слоју. Промена резонантне фреквенције,  $\Delta f$ , са променом масе,  $\Delta m$ , може се наћи коришћењем једначине:

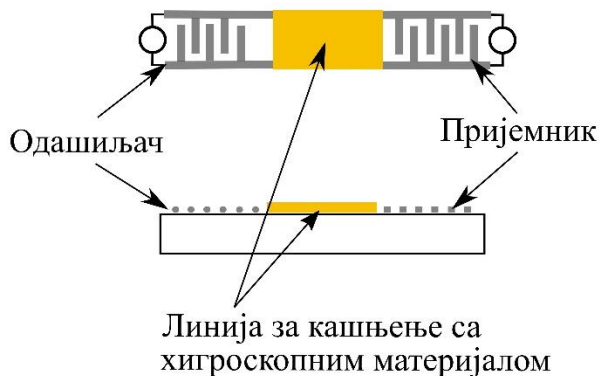
$$\Delta f = -\gamma \cdot \Delta m \quad (20)$$

где је  $\gamma$  константа која зависи од природе самог пиезо кристала [100,101]. Карактеристике сензора у највећој мери зависе од материјала који је нанесен на површину. Задовољавајући резултати су добијени са фулереном, полиимидом, и порозним алуминијум оксидом [76,102].

### 2.4.3.2 Сензори са површинским акустичним таласима

Површински акустични таласи, познатији као Рејлијеви таласи, су звучни таласи који путују паралелно површини еластичног материјала. Уређаји чији се рад заснива на овим таласима су у литератури познати под називом SAW (енг. *Surface Acoustic Wave*) сензори.

Структура сензора са површинским акустичним таласима шематски је приказана на слици 16.



Слика 16. Сензор са површинским акустичним таласима

Систем је израђен од три дела: одашиљача, линије за кашњење и пријемника, који се налазе на пиезо материјалу, најчешће кварцу. Одашиљач и пријемник најчешће имају структуру интердигиталних електрода израђених од инертног метала. На одашиљач се доводи одређени наизменични сигнал који генерише површинске акустичне таласе. Затим, након проласка кроз линију за кашњење, механички таласи се на пријемнику поново конвертују у електрични сигнал. Линија за кашњење је простор између одашиљача и пријемника на који је нанесен хигроскопни материјал. Услед адсорпције воде из ваздуха доћи ће до промене својстава материјала, услед чега ће се променити и брзина, фаза и/или амплитуда акустичног таласа (у односу на вредности које имају када путују кроз суви материјал) [103,104].

Одређивање влажности ваздуха заснива се на одређивању фреквентног помераја,  $\Delta f$ :

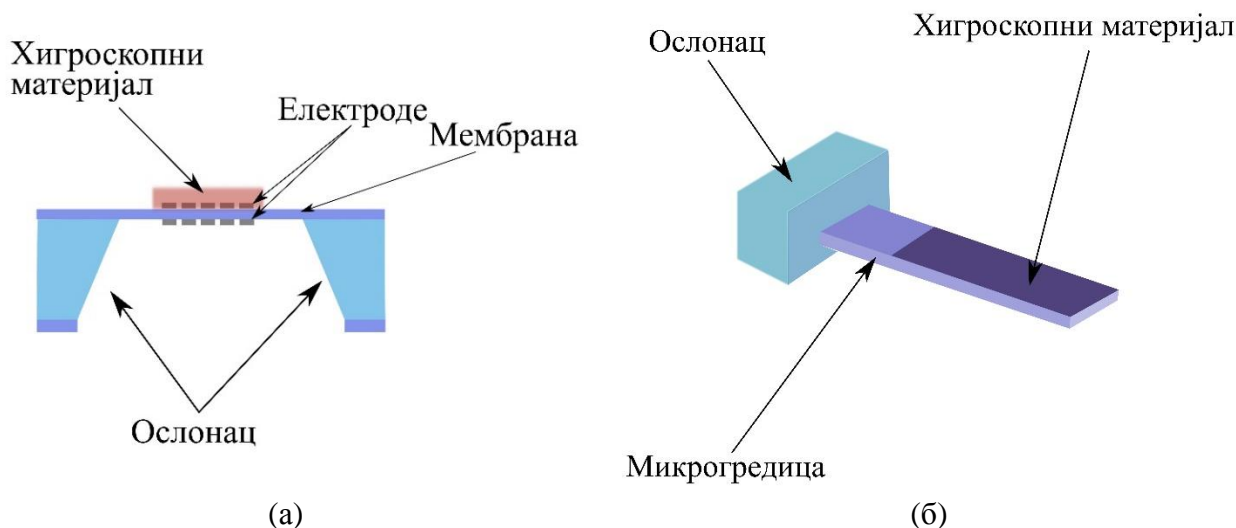
$$\Delta f = k^2 \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (21)$$

где је  $k$  константа (зависи од пиезо материјала),  $f_0$  је непертурбована фреквенција, док је  $A$  површина активног слоја [105].

Перформансе SAW сензора у највећој мери зависе од активног материјала. Најчешће се користе материјали на бази полимера и керамике, с обзиром да имају добру хемијску и механичку стабилност. Порозни керамички материјали су у широкој употреби с обзиром на велику специфичну површину за адсорпцију воде [105,106]. Одличне перформансе постигнуте су коришћењем наночестица сребра и графен оксида [107,108]. Предности ових сензора су мале димензије, висока осетљивост, широк динамички опсег [108].

### 2.4.3.3 Сензори са мембраном и микрогредицом

Принцип рада сензора са микрогредицом и мембраном сличан је принципу функционисања сензора са пиезо осцилатором. Шематски приказ ових структура дат је на слици 17.



Слика 17. (а) Сензор са мембраном; (б) Сензор са микрогредицом

Разлика између микрогредица и мембрана је у геометрији. Микрогредице су облика призме, типичне дужине до 200  $\mu\text{m}$ , ширине 20-40  $\mu\text{m}$  и дебљине до 1  $\mu\text{m}$ . У највећем броју случајева израђене су од силицијум диоксида на силицијумској подлози, коришћењем фотолитографског процеса [109]. Један крај микрогредице је ослоњен на носач, док је други крај слободан. На слободан крај се наноси хигроскопни материјал.

Сензори са микрогредицом могу да раде у два режима. У првом, статичком режиму, мери се отклон гредице који је последица промене масе узроковане адсорпцијом воде. У динамичком режиму прати се промена резонантне фреквенције гредице, која је опет последица промене масе услед адсорпције воде [110]. Мерење отклона врши се оптичким или електричним методама.

Код мембрана дебљина је реда величине 1  $\mu\text{m}$ , док су ширина и дужина углавном веће, реда величине 1 mm. На једну страну мембране наноси се хигроскопни материјал. Принцип рада сензора са мембраном аналоган је принципу рада сензора са микро гредом.

Предности ове групе сензора су мале димензије и маса, ниска цена, рад са малом количином анализата [111].

## 2.5 Сензори дисања

Брзина дисања је један од најзначајнијих виталних знакова. У студији из 1993. године показано је да је брзина дисања већа од 27 удаха по минути параметар на основу којег се са највећом сигурношћу може предвидети срчани удар код пацијената [112]. Студијом из 2003. године је показано да је промена брзине дисања меродавнија од срчаног пулса и притиска за одређивање стабилности пацијената [113]. Брзина дисања је одличан индикатор поремећаја као што су апнеа током спавања, поремећаји дисања након хирушких интервенција и коришћења опиоида [114,115]. Поред наведеног, праћењем брзине дисања се могу открити и друга патолошка стања, као што је дијабетесна кетоацидоза, сепса, стрес, астма, алергијске реакције, дехидратација, хроничне плућне болести [116,117].

Сензори за праћење брзине дисања, могу се класификовати на основу физичкохемијске појаве на којој се заснива њихов рад [116,118]:

- Сензори засновани на протоку ваздуха
- Сензори засновани на звучним таласима
- Сензори засновани на разлици температуре
- Хемијски сензори (пре свега  $\text{CO}_2$ )
- Сензори засновани на покретима грудног коша
- Сензори засновани на влажности ваздуха

С обзиром да је предмет овог рада сензор влажности ваздуха, фокус разматрања ће бити на сензорима дисања чији се рад заснива на праћењу промене влажности ваздуха.

Релативна влажност издахнутог ваздуха већа је од 95 %. Температура издахнутог ваздуха је између 32 и 34 °С, тако да је апсолутна количина водене паре у издахнутом ваздуху приближно 40 mg/dm<sup>3</sup> [119]. У табели 3 дате су процентуалне вредности најзаступљенијих хемијских једињења у удахнутом (атмосферском) и издахнутом ваздуху, на собној температури при релативној влажности ваздуха од 50 % [120]. Поред наведених, у издахнутом ваздуху се налази још око 900 различитих хемијских једињења присутних у траговима (испод 1 дела у милион) [121].

Табела 3. Хемијски састав издахнутог и удахнутог ваздуха

| Једињење         | Удахнути ваздух [%v/v] | Издахнути ваздух [%v/v] |
|------------------|------------------------|-------------------------|
| O <sub>2</sub>   | 20,8                   | 13-15                   |
| CO <sub>2</sub>  | 0,03                   | 4-6                     |
| H <sub>2</sub> O | 0,2-0,5                | 3-6                     |
| N <sub>2</sub>   | 78,6                   | 74,9                    |

Генерално гледано, сензори дисања би требало да у што већој мери испуне критеријуме приказане у одељку 2.3. Међутим, параметри као што су време одзива и опоравка и стабилност при високим вредностима влажности ваздуха су значајнији од осталих, с обзиром да њихове вредности директно одређују применљивост сензора за праћење дисања [122]. Наравно, материјали од којих су сензори израђени морају бити неиспарљива и нетоксична једињења. Додатно, потребно је да сензори буду што мањих димензија, компактни и мале масе, како би у што мањој мери ометали корисника.

### 3. Самонапајајући сензори и пратећи преглед литературе

У наставку је дат приказ тренутних достигнућа на пољу сензора влажности ваздуха и дисања. Фокус прегледа ће бити на (потпуно) самонапајајућим сензорима, као и на класичним сензорима који се истичу према карактеристикама.

#### 3.1 Пиезоелектрични наногенератори – PENG (*Piezoelectric Nanogenerator*)

Пиезоелектрични ефекат представља појаву електричног напона на површини одређених материјала приликом деформације изазване механичким притиском [123]. Уређаји који се користе за конверзију енергије механичких вибрација у електричну енергију на основу пиезоелектричног ефекта познати су под називом пиезоелектрични генератори. Уколико су израђени од нано материјала онда се називају пиезоелектрични наногенератори, PENG (енг. *Piezoelectric Nanogenerator*). Након рада Чанга Ванга (Zhang Lin Wang) и сарадника из 2006. године, којим је показано да се пиезоелектричним наногенераторима на бази цинк оксида може сакупити значајна количина енергије, развијен је велики број оваквих уређаја [124]. У наставку је приказано неколико представника.

Синју Сјуе (Xinyu Xue) и сарадници су представили наногенератор направљен од нано жица цинк оксида са церијум оксидом. Аутори су показали да излазни напон овог система зависи од количине адсорбоване воде, а самим тим и од релативне влажности ваздуха. Сензор је функционалан у опсегу RH од 5 % до 85 % [125].

Ли Гу (Li Gu) и сарадници су развили генератор заснован на нано влакнима  $\text{NaNbO}_3$ . Овај систем је показивао линеаран одзив на промену RH од 5 % до 80 % са временом одзива од око 15 секунди [126].

Вејли Цанг (Weili Zang) и сарадници су користили нано жице цинк оксида допиране алуминијумом као пиезоелектрични генератор осетљив на релативну влажност ваздуха. Како би била измерена вредност излазног напона било је неопходно користити појачавач. При вибрацијама чија је фреквенција 2,7 Hz вредност напона је била 819 mV (RH=15 %), односно 50 mV (RH=60 %) [127].

Елхам Модаресинезад (Elham Modaresinezhad) и сарадници су развили наногенератор направљен од нано плоча цинк оксида на алуминијуму као једном, и никлу као другом контакту. Контакт Ni/ZnO представља Шоткијев контакт и одговоран је за пиезоелектрични ефекат. Одређивање влажности ваздуха овим уређајем засновано је на промени полупроводничких особина цинк оксида услед адсорпције воде. Време одзива и опоравка овог система су 11 минута и 25 минута, редом. Аутори су предложили коришћење порозних материјала, чиме би се време одзива смањило на око 70 секунди [128].

Јунгминг Фу (Yongming Fu) и сарадници су предложили пиезоелектрични наногенератор израђен од нано жица цинк оксида допираних бакром. Перформансе сензора су испитане у експерименту у којем је праћен напонски одзив услед побудних вибрација фреквенције 1 Hz, приликом промене RH од 20 % до 70 %. Напон се мењао са 1,004 V на 0,181 V [129].

Хаосјуен Хе (Haoshuan He) и сарадници су представили PENG заснован на осетљивости полианилина на различита хемијска једињења и пиезоелектричним особинама поливинил дифлуорида (PANI/PVDF). Аутори су искористили могућност функционализације полианилина у сврхе постизања селективности на различита хемијска једињења. Конкретно, разматрани су метан, етанол, угљен моноксид, оксиди азота и ацетон. Селективност сензора на водену пару није постигнута. Показано је да количина водене паре у великој мери утиче на одзив овог сензора [130].

Ангалакурти Рамбабу (Angalakurthi Rambabu) и сарадници су развили сензор влажности ваздуха користећи нано слој калај сулфида,  $\text{SnS}_2$ , на којем су формиране електроде од хрома и злата. Првобитна замисао аутора је била да сензор не буде самонапајајући, односно да функционише као сензор заснован на промени електричног отпора. Међутим, испоставило се да овакав систем може да генерише сигнал и при нулој вредности задатог напона. Аутори су

претпоставили да је ово последица постојања асиметрије у геометрији електрода, услед чега се јавља разлика контактеног потенцијала. Време одзива и опоравка сигнала је 23,2 s и 0,15 s, редом [131].

### 3.2 Трибоелектрични наногенератори – TENG (*Triboelectric Nanogenerator*)

Трибоелектрични ефекат представља процес наелектрисавања два претходно ненаелектрисана тела, након што су доведени у контакт, а затим раздвојени [132]. Неопходан услов за појаву трибоелектричног ефекта јесте да материјали имају различит трибоелектрични коефицијент [133]. Уређаји код којих се конверзија механичке енергије у електричну врши посредством трибоелектричног ефекта називају се трибоелектрични генератори. С обзиром да је конструкција ових уређаја једноставна и да амбијентални услови обилују механичком енергијом, развој трибоелектричних генератора је предмет великог интересовања [134]. У наставку је приказано неколико достигнућа на овом пољу.

Гуо и сарадници су развили трибоелектрични самонапајајући сензор протока ваздуха, чији одзив уједно зависи и од влажности ваздуха. При константном протоку ваздуха (што је неопходан услов за поновљивост мерења), сензор је генерисао струју кратког споја од 0,5  $\mu\text{A}$  при RH=100 %, односно 4,1  $\mu\text{A}$  при RH=20 %. Перформансе сензора нису приказане у раду [135].

Елхам Фарахани и сарадници су развили трибоелектрични наногенератор израђен од суперхидрофилних, флексибилних нано цевчица титанијум диоксида. Овакав систем се показао као погодан за мерење релативне влажности ваздуха у опсегу између 20 % и 80 % [136].

Тинг Ђуен (Ting Quan) и сарадници су развили хибридни систем који чине 5 електромагнетних и 4 трибоелектрична генератора. Електромагнетни генератори су производили напон од 0,8 V и струју од 500 mA. Трибоелектрични генератор је производио напон од 24 V и струју од 20  $\mu\text{A}$ . Уређајем су успешно напајани комерцијални сензори температуре и влажности ваздуха [70].

Мингјуен Ма (Mingyuan Ma) и сарадници су развили TENG израђен од алуминијумске фолије и тефлона. За функционисање овог уређаја неопходно је обезбедити константан проток гаса. Аутори су показали да се уређај може користити као сензор дисања, протока гасова и кретања. Карактеристике уређаја као сензора влажности ваздуха испитане су у експерименту у којем је обезбеђен проток аргона од 7 l/min. Сензор је имао задовољавајуће време одзива и опоравка сигнала, и то 18 ms и 80 ms, редом. Приликом промене RH од 20 % до 80 % напон се мењао са 162,5 V на 65,5 V. Недостатак оваквог уређаја као мултипараметарског сензора јесте непостојање једнозначног одзива. Наиме, различитим комбинацијама протока гаса и влажности ваздуха може се добити иста вредност излазног напона. Из тог разлога је примена овог система као самонапајајућег сензора влажности ваздуха доведена у питање [137].

Кеђуен Сја (Kequan Xia) и сарадници су развили TENG израђен од бакарне траке, папира и силиконског уља. Додатно, на једну од електрода је нанесен литијум хлорид. Литијум хлорид је изабран као хидрофилни материјал, који има улогу адсорбенса. Количина адсорбоване воде ће зависити од релативне влажности околног ваздуха. Ова зависност се може искористити за индиректно мерење влажности ваздуха, с обзиром да количина адсорбоване воде директно утиче на перформансе TENG-а. Перформансе сензора нису приказане у публикованом раду. Аутори су показали да при константној вредности влажности ваздуха напонски одзив зависи од амплитуде и фреквенције побудних вибрација [138].

Јуенђе Су (Yuanjie Su) и сарадници су развили систем сачињен од уређаја за сакупљање енергије заснованог на трибоелектричном ефекту и сензора влажности ваздуха заснованог на промени проводљивости. Сензор је реализован у структури интердигиталних електрода са хибридним филмом редукованог графен оксида и поли(винил пиролидона). Показано је да се пад напона кроз овај слој може са довољном тачношћу измерити у опсегу RH од 7 % до 97,3 %. Време одзива и опоравка сигнала су 2,8 s и 3,5 s, редом [139].



Важно је напоменути да је у свим горенаведеним експериментима тестирање вршено у лабораторијским условима, при чему је извор вибрација био строго контролисан. С обзиром да је напонски одзив генератора директно пропорционалан интензитету и фреквенцији побудних вибрација, очекивано је да би репродукција резултата у реалним условима, у којима се јављају вибрације променљиве амплитуде и фреквенције била доведена у питање [140].

### 3.3 Сензори засновани на хидронапонском ефекту

Важна група потпуно самонапајајућих сензора јесу сензори чији се рад заснива на такозваном хидронапонском ефекту (енг. *Hydrovoltaic effect*). Овај ефекат је у литератури познат и под називима **производња електричне енергије омогућена влагом**, МЕЕГ (енг. *Moisture Enabled Electricity Generation*), као и **трансформација влаге у електричну енергију**, МЕЕТ (енг. *Moisture-Electric Energy Transformation*) [141,142]. Наиме, показано је да угљенични нано материјали (пре свега нано цевчице и графен) генеришу одређени напон приликом излагања воденој пари [142,143]. Тачан физичкохемијски принцип који лежи иза овог ефекта још увек није потпуно разјашњен, мада је понуђено неколико потенцијалних објашњења. Ђуенци Јуен (Quanzi Yuan) и сарадници су урадили анализу интеракције воде и угљеничних нано цевчица, користећи теорију функционала густине и молекулску динамику. Студија је показала да је за хидронапонски ефекат одговорно спрезање диполног момента воде и носилаца наелектрисања у нано цевчицама [144]. Резултати ове студије су прихваћени од стране научне заједнице те је тако и утемељен назив **Хидронапонски ефекат**. Међутим, касније је показано да се овај ефекат јавља и при интеракцији са неполарним флуидима (као што су аргон, азот и кисеоник), што се не може објаснити претходном студијом [145,146].

Ју Сјао (Yu Xiao) и сарадници су развили потпуно самонапајајући сензор влажности ваздуха израђен од нано жица титанијум диоксида. Принцип рада овог сензора заснива се на чињеници да је површина нано жица титанијум диоксида негативно наелектрисана. Услед истоименог наелектрисања, дифузија хидроксилне групе  $he$ , за разлику од дифузије протона, бити инхибирана, тако да  $he$  се јавити одређена разлика потенцијала. Овим сензором се може мерити релативна влажност ваздуха у опсегу од 30 % до 75 %, уз време одзива и опоравка од 3,6 s, односно 14 s [147].

Даоци Шен (Daozhi Shen) и сарадници су развили самонапајајући сензор израђен од нано жица титанијум диоксида на поли (етилен терефталату). Аутори су показали да је напонски одзив уређаја пропорционалан количини водене паре у околном ваздуху (у опсегу RH од 20 % до 90 %) са временом одзива и опоравка од 4,5 s, односно 2,8 s [148].

Јасин Хуанг (Jasin Huang) и сарадници су развили хидронапонски наногенератор заснован на квантним тачкама графена (монослој графена нанометарских латералних димензија). Аутори су показали да напонски одзив оваквог система у великој мери зависи од релативне влажности ваздуха (250 mV на RH=70 % и 50 mV на RH=30 %). Експеримент у којем би биле испитане карактеристике уређаја као сензора влажности ваздуха није реализован [149].

### 3.4 Електромагнетни и радиофреквентни генератори

На пољу електромагнетних и радиофреквентних уређаја пажња истраживача није усмерена ка развоју потпуно самонапајајућих (*full(y) self-powered*), већ ка развоју самонапајајућих сензора (*self-powered*). Ради се на развоју система за сакупљање енергије која се затим користи за напајање већ развијених сензора.

Амбијентални услови обилују великом количином електромагнетне енергије која се може користити за напајање уређаја [150]. Највећи део енергије припада радиофреквентном делу спектра (првенствено од телекомуникационих уређаја). Литература која се бави разматрањем радиофреквентних самонапајајућих сензора окренута је ка развоју антена, система за прилагођавање импедансе, исправљачких и појачавачких кола [151,152]. Код електромагнетних уређаја ради се на развоју система који конвертују енергију вибрација у електричну енергију коришћењем електромагнетне индукције. Конкретно, развијају се

минијатуризовани уређаји и врши се оптимизација постојећих, у циљу повећања њихове ефикасности [153].

### 3.5 Поређење сензора влажности ваздуха према основним карактеристикама

У наставку су приказани сензори који се по карактеристикама издвајају од осталих пронађених у литератури. Поређење сензора описаних у литератури према времену одзива и опоравка сигнала дато је у табели 4.

Табела 4. Поређење сензора према временима одзива и опоравка

| Материјал                                       | Механизам | Време одзива/опоравка [s] | Референца |
|---|-----------|---------------------------|-----------|
| графен оксид/полимер                            | капацитет | 150/50                    | [154]     |
| калај оксид                                     | отпор     | 120/20                    | [155]     |
| ванадијум сулфид                                | отпор     | 30/12                     | [156]     |
| калај сулфид                                    | МЕЕГ      | 23,2/0,15                 | [131]     |
| графен оксид                                    | отпор     | 10,5/41                   | [157]     |
| алуминијум оксид                                | капацитет | 10/20                     | [158]     |
| графен оксид/ AlN/Si                            | SAW       | 8,13/22                   | [108]     |
| ванадијум оксид                                 | отпор     | 8/20                      | [159]     |
| графен  | отпор     | 6/20                      | [160]     |
| титанијум диоксид                               | импеданса | 5/8                       | [161]     |
| титанијум диоксид                               | МЕЕГ      | 4,5/2,8                   | [162]     |
| MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                | отпор     | 4/6                       | [163]     |
| Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> O <sub>7</sub> | импеданса | 4/5                       | [164]     |
| титанијум диоксид                               | МЕЕГ      | 3,6/14                    | [147]     |
| цинк оксид                                      | отпор     | 3/20                      | [165]     |
| церијум оксид                                   | отпор     | 3/3                       | [166]     |
| титанијум диоксид                               | импеданса | 1/4                       | [167]     |
| TiO <sub>2</sub> /LiCl                          | SAW       | 0,75/1                    | [168]     |
| титанијум диоксид                               | капацитет | 0,275/0,297               | [169]     |
| титанијум диоксид                               | капацитет | 0,22/0,4                  | [170]     |
| молибден сулфид                                 | оптички   | 0,07/2,4                  | [171]     |
| титанијум диоксид                               | капацитет | 0,064/1,44                | [172]     |
| PtSe <sub>2</sub>                               | отпор     | 0,06/0,07                 | [173]     |
| нафион/ Au(Rh)                                  | импеданса | 0,03/0,05                 | [174]     |
| графен оксид                                    | импеданса | 0,03/0,03                 | [175]     |
| коронен тетракарбоксилат                        | отпор     | 0,008/0,024               | [176]     |

Борини и сарадници су направили сензор на бази графен оксида са сребрним интердигиталним електродама, на поли (етилен нафталату) као подлози (PEN). Одзив сензора на релативну влажност ваздуха је одређен мерењем електрохемијске импедансе. Сензор је имао време одзива и опоравка од 30 ms. Осетљивост и брзина сензора су испитане у експерименту у којем је добровољац певао мелодију. Показано је да карактеристике сензора омогућавају његову примену за препознавање мелодије [175].

Умеша Могера (Umeha Mogera) и сарадници су представили сензор влажности ваздуха заснован на супрамолекуларним нановлакнима натријумове соли коронен тетракарбоксилата. Овај сензор припада групи електричних сензора чији је принцип рада заснован на промени електричног отпора. Време одзива и опоравка су 8 ms и 24 ms, редом [176].

Петр Кубан (Petr Kuban) и сарадници су развили сензор влажности ваздуха са нафионом као активном средином на златним интердигиталним електродама. Тестирање сензора је вршено применом једносмерне струје и правоугаоног сигнала фреквенције 5 Hz. Време одзива и опоравка сензора је у великој мери зависило од напона примењеног једносмерног сигнала. У најбољем случају добијено је време одзива од око 30 ms, при вредности напона од 2 V. При овој вредности напона долази до оштећења електрода и до електролизе воде, што након 24 часа доводи до трајног оштећења сензора. Аутори су као решење предложили коришћење правоугаоног наизменичног сигнала и електроде израђене од родијума. Заиста, на овај начин је трајност сензора значајно продужена (више од три месеца). Међутим, анализа сигнала захтева знатно компликованију електронику [174].

Бобо Ду (Bobo Du) и сарадници су развили оптички сензор влажности ваздуха са молибден дисулфидом ( $\text{MoS}_2$ ) као активним слојем. Мерење RH засновано је на промени индекса преламања материјала услед адсорпције воде. Постигнуто је време одзива од 70 ms са временом опоравка од 2,4 s [171].

Сјенхао Ле (Xianhao Le) и сарадници су развили сензор влажности ваздуха заснован на површинским акустичким таласима. Као активна средина коришћен је графен оксид, док су електроде израђене од алуминијум нитрида на силицијуму. Време одзива и опоравка сигнала су 8,13 s и 22 s. Аутори су истакли да је предност ове структуре у односу на друге SAW сензоре слабо изражена температурска зависност [108].

#### 4. Алуминијум-ваздух батерије

У овој дисертацији је показано да се принцип рада алуминијум-ваздух батерија може искористити и за израду самонапајајућег сензора влажности ваздуха. У наставку су разматране електрохемијске особине алуминијума, алуминијум-ваздух батерија и процес електрохемијске корозије.

Метал-ваздух батерије су електрохемијски уређаји који припадају групи галванских елемената. Код ових уређаја анода је израђена од чистог метала или његове легуре, док је реактант на катоди кисеоник из ваздуха. Осим кисеоника, постоје и друге метал-гас батерије, где су реактанти на катоди угљен диоксид, сумпор диоксид, сумпор хексафлуорид, азот (III) флуорид [177]. Као анодни материјали за метал-ваздух батерије могу се користити метали као што су литијум, магнезијум, натријум, алуминијум, цинк, гвожђе, силицијум [178].

Алуминијум-ваздух батерија је један тип метал-ваздух батерија код којих је анода метални алуминијум (чист или легиран са другим металима) док је реактант катодне реакције кисеоник из ваздуха.

Алуминијум је други најзаступљенији метал у Земљиној кори (8,23 масених процената) и трећи најзаступљенији елемент (након кисеоника и силицијума) [179]. У природи се најчешће јавља у облику руде боксита, која је се састоји од минерала гибсита ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), боемита ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) и дијаспора,  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  [180]. Први корак у издвајању алуминијума из руде боксита јесте Бајеров процес, чији је крајњи производ алуминијум оксид [181]. Затим се врши електролиза растопа оксида, и на тај начин се добија алуминијум. Овај процес је познат под називом Хол-Херолтов процес [182]. Осим из руде, алуминијум се добија и рециклирањем, што је процес који захтева 95 % мање средстава од Бајеровог процеса [183]. Решетка металног алуминијума је површински центрирана кубна решетка са параметром  $a = 404 \text{ pm}$  [184]. Густина металног алуминијума износи  $2,7 \text{ g/cm}^3$  [185].

Стандардни електродни потенцијал и мала густина метала дају алуминијум ваздух батеријама теоријску гравиметријску густину енергије од  $8,1 \text{ kWh/kg}$ . Према густини енергије алуминијум ваздух батерије су треће по реду у категорији метал ваздух батерија. Већу густину енергије имају литијум ваздух ( $11,8 \text{ kWh/kg}$ ) и силицијум ваздух ( $8,5 \text{ kWh/kg}$ ) батерије [186].

Електродне реакције које се одигравају у алуминијум ваздух батеријама зависе од рН вредности електролита. Дијаграм зависности електродног потенцијала од рН вредности, познат и под називом Пурбеов дијаграм (*Pourbaix*) приказан је на слици 18 [187]. Дијаграм је конструисан на основу Нернстове једначине електродног потенцијала,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (22)$$

где је  $E_0$  стандардни електродни потенцијал,  $n$  број размењених електрона,  $F$  Фарадејева константа, док су  $a_O$  и  $a_R$  активности оксидованог и редукованог облика дате врсте, редом. Из једначине (22) се може извести једначина за електромоторну силу галванског елемента:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (22a)$$

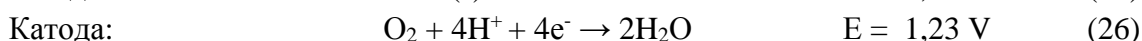
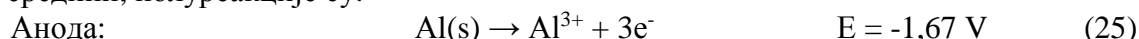
где је  $\varepsilon_0$  стандардна електромоторна сила, док су  $a_O$  и  $a_R$  сада активности оксидоване и редуковане врсте, редом. Уколико су све величине осим рН вредности константе, једначина је облика (на  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

$$E = E_0 + \frac{0,087}{n} \cdot \ln[\text{H}^+] \quad (23)$$

односно, преласком на декадни логаритам, како би концентрација водоничних јона била изражена преко рН вредности:

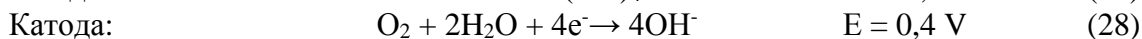
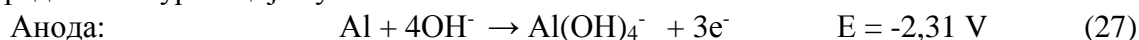
$$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \text{pH} \quad (24)$$

У киселој средини, полуреакције су:



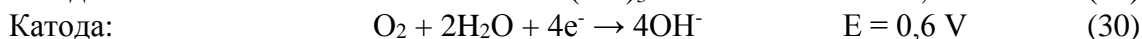
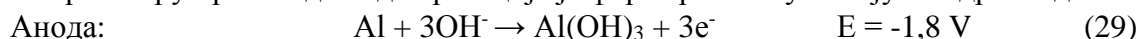
Електромоторна сила овог спрега је 2,9 V.

У базној средини полуреакције су:

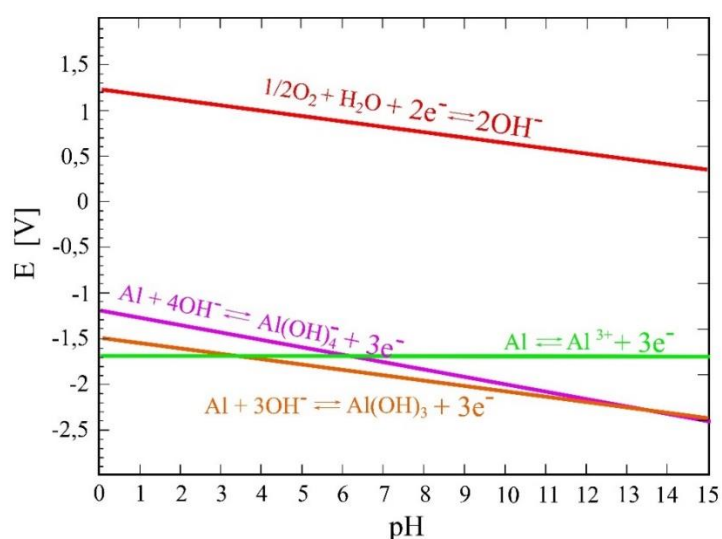


Електромоторна сила је 2,7 V.

У неутралном раствору производ анодне реакције је формирање алуминијум хидроксида:

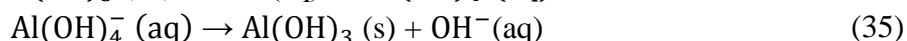
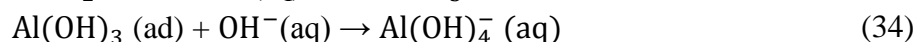
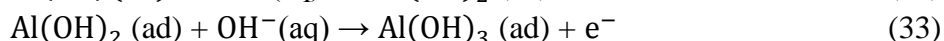
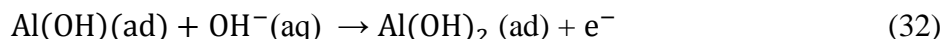
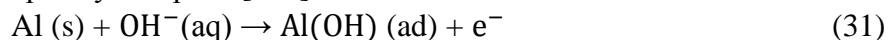


Катодна реакција у овом случају није строго дефинисана, већ се може одиграти и према једначини 26, при чему је фаворизована реакција као у базној средини, с обзиром да нема вишка протона. Електромоторна сила би у овом случају била 2,4 V.



Слика 18. Потенцијал-рН дијаграм за алуминијум-ваздух батерије. Вредности потенцијала су изражене у односу на стандардну водоничну скалу.

Теоријске вредности за електромоторну силу се у пракси не могу постићи. Према једначинама 27 и 28 електромоторна сила алуминијум-ваздух батерија би у алкалној средини требало да износи 2,7 V. Теоријска студија алуминијум-ваздух батерија је показала да се процес анодног растварања алуминијума одиграва у 5 корака [187]:



Додатни корак који подразумева формирање алуминатног јона ( $\text{Al(OH)}_4^-$ ) и његову дисоцијацију на алуминијум хидроксид и хидроксилну групу је чисто хемијски процес. Промена Гибсове слободне енергије хемијског процеса није доступна електрохемијском процесу већ се ослобађа у виду топлоте. Из овог разлога је електродни потенцијал алуминијума у односу на стандардну водоничну електроду -1,87 V, за разлику од -2,31 V који одговара потенцијалу одређеном на основу разлике Гибсове слободне енергије почетног и крајњег стања. Дакле, максимални напон отвореног кола алуминијум-ваздух батерија је 2,27 V [187]. Међутим, у пракси до сада нису постигнуте ни ове вредности. Разлози за одступање напона отвореног кола од теоријске вредности су двоструки.

1. Први разлог јесте **пасивизација површине**. Наиме, производ укупне електрохемијске реакције је алуминијум хидроксид или алуминијум оксид. Ова једињења су електрични изолатори, те могу резултовати пасивизацијом електроде уколико се не отклоне у довољној мери [188].

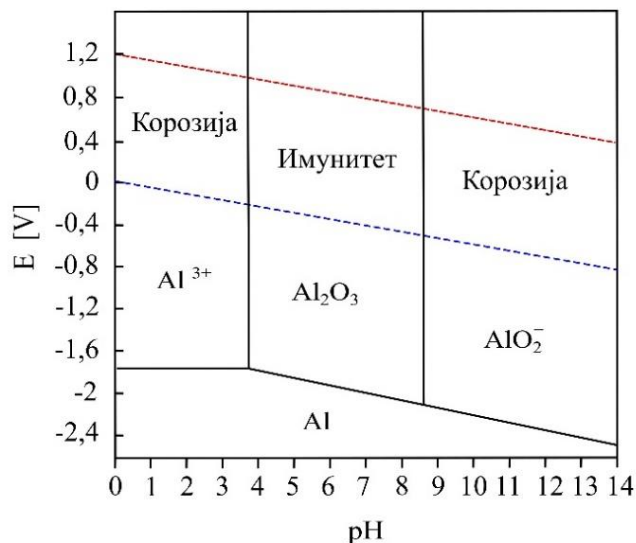
Побољшање карактеристика алуминијум-ваздух батерија и приближавање термодинамичкој вредности електромоторне силе може се остварити оптимизовањем компонената ћелије – катоде, аноде и електролита. Најчешће коришћени електролити у алуминијум-ваздух батеријама су раствори јаких база као што су натријум хидроксид и калијум хидроксид. У јако алкалним растворима долази до растварања слоја алуминијум хидроксида услед реакције са хидроксилном групом [189]:



На овај начин површина алуминијума остаје откривена те је решен проблем пасивизације површине. Међутим, при високим вредностима рН (у овом случају око 14) електродни потенцијал алуминијум је око -2,3 V. На овом потенцијалу долази до изражене водоничне **корозије** алуминијума, што је други разлог за одступање електромоторне силе од теоријске вредности. Реакција издвајања водоника (реакција корозије) има негативан утицај на карактеристике алуминијум-ваздух батерија. У наставку ће бити детаљније размотрена електрохемијска корозија метала а затим ће бити приказани начини за њено превазилажење.

2. **Електрохемијска корозија** представља трансформацију метала у соли или оксиде под утицајем околне средине [190]. Са електрохемијског аспекта, корозија представља процес паралелног одигравања катодне и анодне реакције на металној електроди.

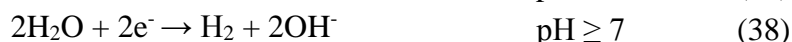
Дијаграм стабилности алуминијума (E-pH) приказан је на слици 19 [191]. Црвеном и плавом испрекиданом линијом приказани су равнотежни потенцијали кисеоничне и водоничне електроде, редом.



Слика 19. Пурбеов дијаграм за систем алуминијум-вода

Према приказаном дијаграму, до пасивизације површине алуминијума долази у области рН између 4 и 8,8, при чему долази до формирања слоја алуминијум оксида. Оксид је нестабилан изван наведеног опсега рН вредности. У киселим растворима се раствара до тровалентног јона алуминијума, док се у базним растворима раствара до алуминатног јона. Области инертности алуминијума су при потенцијалима нижим од -1,7 V (рН < 4) и при потенцијалима нижим од -2,4 V (на вишим рН вредностима). У овој области долази до катодног издвајања алуминијума. У случају корозије алуминијума, анодна реакција је реакција растварања алуминијума, приказана једначинама 25, 27 и 29 (у зависности од рН вредности).

Катодна реакција може бити двојака. У првом случају, катодна реакција је реакција издвајања водоника, HER (енг. *Hydrogen Evolution Reaction*) [192,193]:



Уколико је у електролиту који је у контакту са металом растворен кисеоник, катодна реакција је реакција редукције кисеоника, ORR (енг. *Oxygen Reduction Reaction*) :



Реакција редукције кисеоника и реакција издвајања водоника су паралелне корозионе реакције. Допринос једне од њих укупној корозији може се проценити разматрањем система. Фактори који утичу на фаворизовање једног од наведених начина корозије су pH вредност електролита, количина раствореног кисеоника и потенцијал електроде на којој долази до корозије. Доминантно издвајање водоника у односу на редукцију кисеоника јавља се на електродама које имају изражено негативне електродне потенцијале (магнезијум, алуминијум, калцијум) [194]. Други фактор јесте доступност кисеоника, под чим се подразумева растворљивост кисеоника и дифузија кисеоника у разматраном електролиту.

С обзиром да се обе електродне реакције одигравају на површини метала, посматрани метал ће бити на потенцијалу који се налази између потенцијала катодне и анодне реакције. Ова вредност потенцијала се зове **корозиони** потенцијал или **мешани** потенцијал [190,193].

Увид у одређивање корозионог потенцијала може се добити разматрањем катодне и анодне реакције у случају корозије водоничног типа. Електродни потенцијали анодне и катодне реакције су према Нернстовој једначини [190]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{M^+} \quad (41)$$

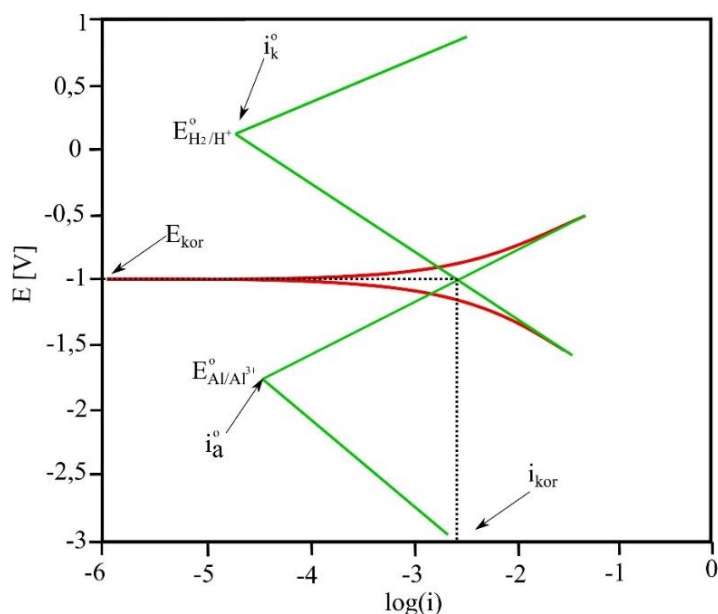
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} \quad (42)$$

где је  $p_{\text{H}_2}$  парцијални притисак водоника. С обзиром да се обе полуреакције одигравају на истој електроди њихова брзина мора бити једнака, што значи да ће струје катодног и анодног процеса бити једнаке. На графику зависности потенцијала од логаритма струје (такозвани Евансов дијаграм) корозиони потенцијал одговара тачки на којој су катодна и анодна струја једнаке, слика 20.

Одређивање параметара корозије заснива се на поларизацији испитиване електроде. У зависности од смера поларизације, једна од реакција (катодна или анодна) ће бити фаворизирана. Дакле, систем се поларизује применом одређеног потенцијала:

$$\eta = E_{kor} \pm E \quad (43)$$

где је  $\eta$  наднапон, а  $E_{kor}$  корозиони потенцијал. Његова вредност се директно одређује, мерењем потенцијала у односу на референтну электроду. Поларизационе криве хипотетичке водоничне корозије алуминијума приказане су на слици 20, црвеном бојом. Овај дијаграм се назива и Штернов дијаграм [195]. Струја корозије одговара тачки у којој се секу праве екстраполације линеарних делова поларизационих кривих (катодне и анодне). Потенцијал у овој тачки мора да буде једнак корозионом потенцијалу. Катодна струја измене одговара одсечку на x-оси, у тачки у којој се секу екстраполациона права катодне криве и крива електродног потенцијала пратеће катодне реакције. Одређивање анодне струје измене је аналогно – њена вредност одговара одсечку на x-оси у тачки у којој се секу екстраполациона права анодне поларизационе криве и крива електродног потенцијала пратеће анодне реакције.



Слика 20. Хипотетички случај корозије алуминијума: Евансов (зелене линије) и Штернов дијаграм (црвене линије)

Приликом излагања алуминијума воденом раствору долази и до водоничне и до кисеоничне корозије [196]. Хагјард и сарадници су извршили експеримент у којем су пратили вредност електродног потенцијала алуминијума (чистоће 99,99 %) у односу на водоничну электроду [197]. Вредност електродног потенцијала је праћена са временском резолуцијом од 1  $\mu$ s, коришћењем осцилоскопа високе улазне импедансе ( $G\Omega$ ). Експеримент је показао да се догађају три процеса:

- У првих 10  $\mu$ s након урањања електроде измерен је електродни потенцијал од -1,6 V, што одговара електродном потенцијалу алуминијума
- Након 1 ms од урањања, потенцијал се повећава на -1,2 V до -1,5 V, што одговара успостављању мешаног потенцијала услед водоничне корозије
- Уколико је кисеоник присутан у раствору, потенцијал се додатно повећава на око -0,5 V, услед успостављања мешаног потенцијала услед кисеоничне корозије.

Аутори су у следећем раду приказали резултате сличног експеримента, у којем је потенцијал праћен током дужег временског периода (30 минута). Резултати показују да електродни потенцијал у испитиваном систему нема константну вредност [197]. Према вредностима електродних потенцијала који су измерени, аутори су закључили да систем пролази кроз стања приказана у првом експерименту. Образац којим би се могли објаснити периоди између промена потенцијала није пронађен, што говори да је процес статистичке природе. Важно је напоменути и да су аутори закључили да је брзина растварања алуминијума знатно већа од брзине катодних реакција [197].

У литератури која се бави разматрањем корозије алуминијума углавном се закључује да доминантан утицај има корозија водоничног типа [198–200].

С обзиром да је реакција издвајања водоника један од фактора који ограничава ефикасност алуминијум-ваздух батерија, у наставку су приказани начини на који се она може инхибирати. Наиме, реакција издвајања водоника на површини алуминијума и реакција редукције кисеоника на катоди су компетитивне реакције [201]. Струја која протиче кроз спољашње електрично коло једнака је разлици струје анодног растварања алуминијума,  $I_a$  и корозионе струје,  $I_{kor}$ :

$$I = I_a - I_{kor} \quad (44)$$

Уколико се издвајање водоника не инхибира у довољној мери може доћи до потпуног самопражњења батерије [200,202,203].



Смањење брзине корозије може се остварити коришћењем других електролита уместо најчешће коришћених водених раствора јаких база. Захтеви које електролити треба да испуне су велика јонска проводљивост, велика брзина дифузије кисеоника, мала вискозност, при чему треба да инхибирају пасивизацију површине и издвајање водоника.

Као алтернатива базним електролитима, испитано је коришћење јаких неорганских киселина. Примера ради, показано је да коришћење сумпорне киселине у великој мери инхибира издвајање водоника [204]. Међутим, у раствору сумпорне киселине се на алуминијуму формира слој оксида. Како би се он растворио потребно је додати хлороводоничну или флуороводоничну киселину. У највећем броју случајева на катода је депонована платина као катализатор реакције редукције кисеоника. Уколико су у електролиту присутни јони хлора или флуора доћи ће до њихове адсорпције на платини што резултује смањењем каталитичке активности а самим тим и нарушавањем карактеристика батерија.

Инхибиција издвајања водоника се може постићи и коришћењем неводених електролита, као што су јонске течности и полимерни електролити. Недостатак ових електролита јесу испарљивост, токсичност, нестабилност услед растварања кисеоника и висока цена [205].

Побољшање карактеристика алуминијум ваздух батерија може се остварити и коришћењем адитива који инхибирају корозију. Задовољавајући резултати су постигнути коришћењем катјонских сурфактанта као што је цетил триметил амонијум бромид, карбоксиметил целулоза, дикарбоксилне киселине, L-цистеин и церијум-нитрат [186,206]. У последњих неколико година све већа пажња је посвећена коришћењу природних инхибитора као што је екстракт хибискуса и амброзије [206,207]. Додатак воденог екстракта листа хибискуса концентрације 1,5 g/l резултовао је инхибицијом корозије за 80 % [207].

Побољшање карактеристика батерија може се постићи и модификацијом анодног материјала. Испитивањем утицаја кристалне структуре алуминијума показано је да монокристални алуминијум оријентације <001> има најмању брзину корозије и највећи напон отвореног кола [208]. Анализа је показала и да зрнаста структура алуминијума утиче на брзину издвајања водоника, при чему смањење димензија честица резултује смањењем брзине [209].

Додатно смањење брзине корозије може се постићи и легирањем алуминијума са другим металима као што су магнезијум, цинк, галијум, индијум, калај, манган, титанијум [209]. Задовољавајући резултати су добијени коришћењем галијума, магнезијума и калаја [210]. Испитивањем различитих легура показано је да легирање алуминијума са гвожђем и силицијумом повећава брзину корозије и до 25 % [211,212]. Ови материјали смањују пасивизацију површине тако што онемогућавају формирање континуалног слоја оксида, међутим уједно делују и као центри за издвајање водоника [211]. Дакле, легирање алуминијума са гвожђем и силицијумом резултује повећањем брзине издвајања водоника уз инхибицију пасивизације површине.

## 5. Циљ рада

Циљ ове докторске дисертације је развој потпуно новог типа сензора влажности ваздуха. Резултати ове дисертације су иновативни посматрано са два аспекта. Прво, механизам рада је сличан механизму рада метал-ваздух батерија, што до сада није коришћено у сврхе израде сензора влажности ваздуха. Други значајан допринос је чињеница да за функционисање овог сензора није потребно спољашње напајање, већ се сигнал генерише у интеракцији материјала од којег је сензор израђен и водене паре. Ова особина сврстава развијени сензор у потпуно самонапајајуће сензоре (енг. *Full(y) self-powered*), што даје могућност његове примене као носивог уређаја и његово укључивање у Интернет ствари.

Као материјал за израду сензора је изабран алуминијум, као широко доступан, рециклабилан и нетоксичан материјал.

Принцип рада сензора заснован је на реакцији алуминијума и воде у присуству кисеоника, као код алуминијум-ваздух батерија. Улогу електроактивне врсте анодне реакције у овом случају има материјал од којег су израђене електроде, алуминијум. Електроактивна врста катодне реакције је кисеоник растворен у адсорбованој води. Електромоторна сила овог система,  $\varepsilon$ , може се одредити коришћењем Нернстове једначине (22а):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R}$$

где су  $a_O$  и  $a_R$  активности оксидоване (алуминијум) и редуковане врсте (кисеоник), редом.

С обзиром да су израђене од истог материјала, обе електроде би требало да заузму исти потенцијал. Наиме, на обе електроде је алуминијум електроактивна врста анодне реакције, док је електроактивна врста катодне реакције кисеоник растворен у адсорбованој води. Као последица, електромоторна сила би требало да буде једнака нули. Овакво разматрање је валидно у теоријском случају, када су обе електроде потпуно идентичне. Међутим, у реалном случају количина алуминијум оксида којим су прекривене електроде, количина адсорбоване воде (а самим тим и раствореног кисеоника), као и храпавост слоја неће бити исте на електродама. Услед поменутих фактора једна од реакција ће бити фаворизирана на једној од електрода, што ће резултовати разликом потенцијала. Праћење дисања овим сензором засновано је на разлици релативне влажности удахнутог и издахнутог ваздуха. Услед промене релативне влажности ваздуха у околини сензора промениће се и количина адсорбоване воде на његовој површини,  $C_{H_2O}^{ads}$ :

$$C_{H_2O}^{ads} = f(RH) \quad (45)$$

Повећање количине адсорбоване воде на површини сензора ће резултовати повећањем количине доступног кисеоника. Дакле, промена количине водене паре у околини сензора довешће до повећања концентрације електроактивних врста, што ће према Нернстовој једначини резултовати повећањем електромоторне силе система.

Предност дизајна у којем су обе електроде израђене од истог материјала је његова искоришћеност. С обзиром да су обе електроде израђене од алуминијума, обе могу учествовати у реакцији са воденом паром чиме се повећава искоришћеност материјала.

Површина развијеног сензора је реда величине  $1\text{mm}^2$ , што даје могућност његове примене као носивог сензора.

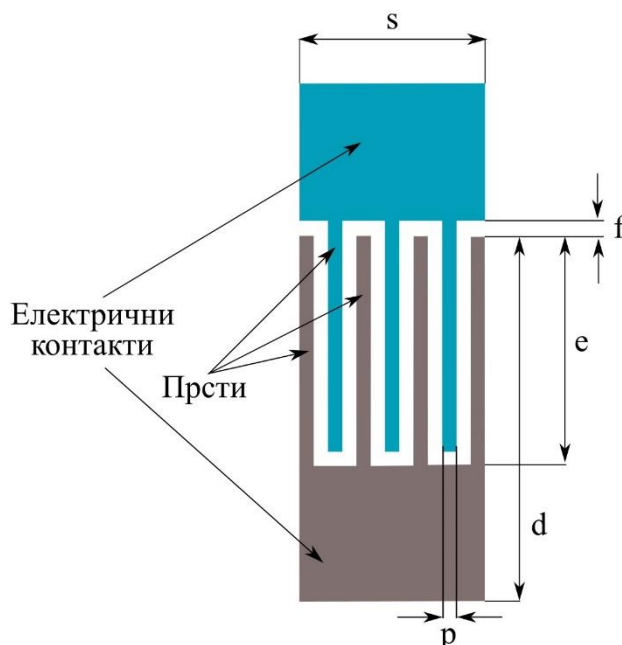
Циљ дисертације је и карактеризација физичкохемијских процеса који се одигравају приликом детекције влажности ваздуха, чиме ће се добити детаљнији увид у механизам детекције.

Поред развоја и карактеризације уређаја, циљ је и тестирање практичне примене сензора као уређаја за праћење дисања и мерење релативне влажности ваздуха.

## 6. Експериментални део

### 6.1 Дизајн сензора

Развијени сензор има структуру интердигиталног кондензатора, при чему су обе електроде израђене од алуминијума са 1 % силицијума. У сврхе јаснијег разумевања дизајниране структуре, на слици 21 је дат шематски приказ интердигиталног кондензатора са назначеним параметрима од интереса:  $s$  – ширина електроде,  $p$  – ширина прста,  $d$  – дужина електроде,  $e$  – дужина прста,  $f$  – међуелектродно растојање. На слици су плавом и сивом бојом приказане електроде.



Слика 21. Шематски приказ дизајнираног интердигиталног кондензатора са назначеним параметрима од интереса

Према дизајну, једна електрода има 18 а друга 19 прстију. На слици 21 је ради јаснијег увида у структуру приказан мањи број прстију. Како би се омогућило формирање електричних контаката, спољашњи делови прстију су спојени правоугаоником димензија  $700 \times 740 \mu\text{m}^2$ . У циљу провере утицаја међуелектродног растојања на мерне карактеристике сензора, дизајниране су две структуре са различитом геометријом. Структуре се међусобно разликују по међуелектродном растојању и по ширини прстију. Геометријски параметри ових структура дати су у табели 5. Ширина и дужина електрода су код обе дизајниране структуре једнаке, што даје укупну површину сензора од  $2,2 \text{ mm}^2$ .

Табела 5. Геометријски параметри дизајнираних структура

| Сензор       | $s$ [ $\mu\text{m}$ ] | $p$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d$ [ $\mu\text{m}$ ] | $e$ [ $\mu\text{m}$ ] | $f$ [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>10-10</b> | 740                   | 10                    | 2280                  | 1580                  | 10                    |
| <b>2-18</b>  | 740                   | 17,5                  | 2280                  | 1580                  | 2,5                   |

У првом случају ширина прста је  $10 \mu\text{m}$  са периодом (међуелектродним растојањем) од такође  $10 \mu\text{m}$ , што даје активну површину (површину прстију) од  $0,58 \text{ mm}^2$ . Сензор ове геометрије је у појединим деловима дисертације означен са **10-10**. Други сензор је дизајниран са ширином прстију од  $17,5 \mu\text{m}$  са периодом од  $2,5 \mu\text{m}$ , што даје површину интердигиталних електрода од  $1,02 \text{ mm}^2$ . Сензор ове геометрије је у појединим деловима дисертације означен са **2-18**.

Сензор је дизајниран као интердигитални кондензатор зато што оваква структура има неколико значајних геометријских предности. Ова структура омогућава велику површину наспрамних бочних страна електрода. На пример, у случају сензора геометрије 10-10, уколико би дебљина електрода била 1  $\mu\text{m}$ , укупна површина наспрамних бочних страна електрода би износила 60000  $\mu\text{m}^2$  ( $1 \mu\text{m} \times (2 \times 1580 + 10) \times 19$ ), док су димензије сензора 0,74  $\times$  3  $\text{mm}^2$ . Уколико би сензор био израђен од две планарне електроде, њихова дужина би морала да буде 60  $\text{mm}$ , како би површина наспрамних бочних страна износила 60000  $\mu\text{m}^2$ .

Друга значајна предност интердигиталне структуре је планарност. Наиме, сензор би могао да буде израђен и у структури плочастог кондензатора. Међутим, уколико би међуелектродно растојање било 10  $\mu\text{m}$ , проблем би био у отежаном приступу молекула воде површини електрода. Овај проблем би могао да буде решен израдом плочастог кондензатора са већим међуелектродним растојањем, али би у том случају дошло до повећања електричне отпорности између електрода. Повећање отпорности би се јавило зато што би јони у овом случају прелазили дужи пут кроз електролит, што би за последицу имало смањење напона сензора.

Интердигитални кондензатор омогућава велику површину наспрамних бочних страна на малом међусобном растојању, уз очувану изложеност електрода атмосфери.

С обзиром да је предмет рада сензор чији се рад заснива на електрохемијској реакцији алуминијума, први избор за спатеровање је била мета направљена од чистог алуминијума. Међутим, као што је у теоријском делу речено, површина чистог алуминијума пасивизира формирањем заштитног слоја алуминијум оксида који онемогућава електрохемијску реакцију [188]. У теоријском делу је речено и да се легирањем алуминијума са силицијумом формирају слојеви који мање пасивизирају (у односу на чист алуминијум) [211]. Коришћење легуре алуминијума и силицијума као алтернативе чистом алуминијуму је био предмет истраживања спроведених у Центру за микроелектронске технологије. Визуелним прегледом слојева формираних катодним распршивањем (спатеровањем, енг. *Sputtering*) алуминијума и алуминијума са силицијумом је закључено да слој са силицијумом има знатно већу рефлексију у односу на чист алуминијум. Из наведених експеримената је изведен закључак да слој који не садржи силицијум оксидује у већој мери. Из наведеног разлога је за израду сензора изабран алуминијум са 1 % силицијума.

Други параметар који је разматран приликом дизајна сензора је дебљина слоја алуминијума са силицијумом. Приликом дефинисања дебљине слоја у разматрање су узете две супротне тежње. Наиме, с обзиром да је алуминијум активни материјал, слој веће дебљине би обезбедио већу масу алуминијума, а самим тим и дуже трајање сензора. Са друге стране, како би се формирала интердигитална структура потребно је користити процес влажног хемијског нагризања. У случају алуминијума овај процес је изотропан, што значи да је брзина нагризања једнака у свим правцима. С обзиром да је нагризање изотропно, струкутра ће се, осим вертикално, истом брзином нагризати и са бочних страна (површина изнад којих није уклоњен фоторезист). Ова чињеница има за последицу повећање ширине линије (у односу на осветљену) и то за двоструку дебљину нагризаног материјала [213].

Структура је осветљавана ласерским зрачењем у векторском моду, те је минимална ширина која се може осветлити дефинисана резолуцијом ласерског снопа. Коришћени уређај располаже са четири сочива која дефинишу резолуције од 8  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  и 1  $\mu\text{m}$ . За израду сензора коришћено је сочиво које обезбеђује резолуцију од 1  $\mu\text{m}$ .

Слој дебљине 800  $\text{nm}$  је изабран као компромис између захтева за што већом количином алуминијума и геометријом интердигиталне структуре. С обзиром да је за осветљавање структуре коришћено сочиво које обезбеђује резолуцију од 1  $\mu\text{m}$  и да је дебљина слоја 800  $\text{nm}$ , минимално могуће међуелектродно растојање је 2,6  $\mu\text{m}$ .

## 6.2 Израда сензора

У овом поглављу је детаљно описан поступак израде сензора.

### 6.2.1 Оксидација и катодно распршивање

Као полазни материјал за израду сензора коришћен је силицијумски супстрат, пречника 3 инча (76 mm) и дебљине 380  $\mu\text{m}$  (Wacker, Немачка). Коришћен је једнострано полирани силицијум кристалне оријентације  $\langle 100 \rangle$ , n-типа, специфичног отпора од 3-5  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Први корак у изради сензора јесте прање силицијумског супстрата у раствору *Пирана* (98 % сумпорна киселина и 30 % водоник пероксид у односу 3:1, загрејани на 100 °C), а затим у раствору хлороводоничне киселине и водоник пероксида у односу 1:1, уз загревање до 70 °C. Након прања, супстрат је испран дејонизованом водом (отпора 18 M $\Omega$ ) и осушен. Процес прања супстрата неопходан је приликом фотолитографског процеса како би се отклониле евентуалне органске и неорганске нечистоће.

Следећи корак у изради јесте термичка оксидација силицијума. За оксидацију је коришћен процес влажне термичке оксидације на 1100 °C, током 105 минута у високотемпературској пећи за оксидацију и дифузију (Furnace Centurion Source 4" 103-666, Helmut Seier, Немачка). Дебљина слоја силицијум диоксида измерена је коришћењем профилометра (Talystep, Taylor Hobson, Велика Британија). Измерена је дебљина од 600  $\pm$  20 nm. Слој силицијум диоксида је формиран како би се структура електрично изоловала од силицијума.

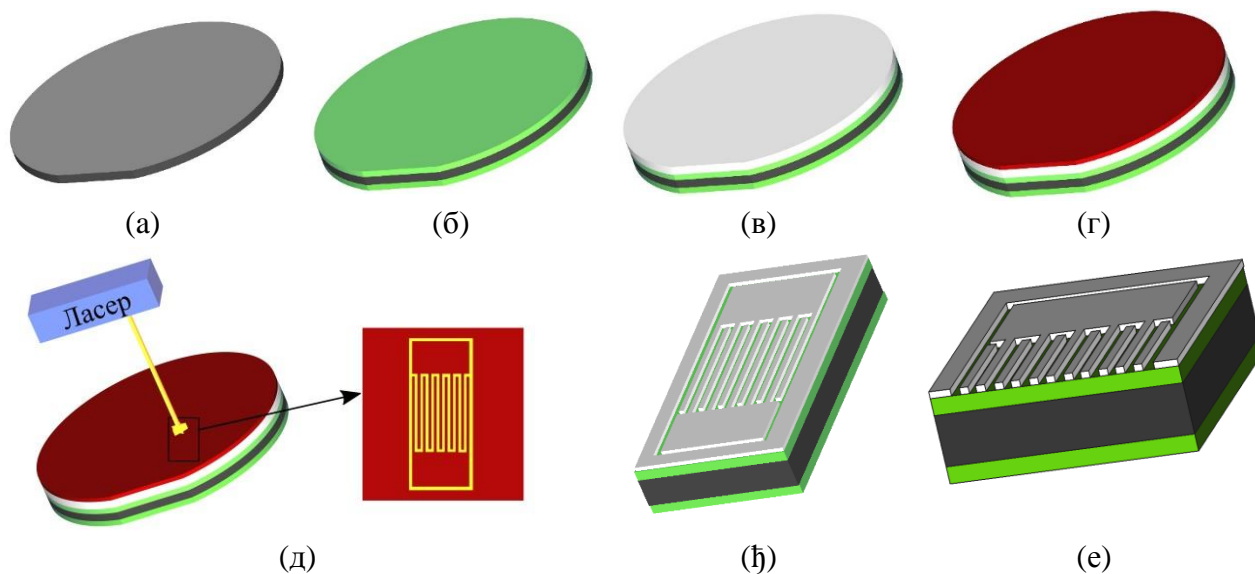
Након оксидације супстрат је још једном опран према процедури описаној у претходном пасусу, а затим је сушен на 100 °C током 1 часа, како би се уклонила вода. Супстрат је затим убачен у комору уређаја за катодно распршивање (SputterSphere 822, Material Research Corporation, САД). Систем је вакумиран до притиска од 3  $\mu\text{torr}$ , како би се у што већој мери отклониле евентуалне нечистоће и како би се обезбедила инертна атмосфера. Следећи корак је било наношење слоја легуре 99 % алуминијум и 1 % силицијум (Materials Research S.A., Француска).

Спатеровање материјала вршено је у атмосфери аргона 5N, при притиску од 5  $\text{mtorr}$ , коришћењем једносмерне струје при напону од 200 V и струји од 3,5 A. Експериментима у којима је проверавана зависност дебљине слоја од времена депозиције показано је да је за наношење 800 nm алуминијума са 1 % силицијума (при горенаведеним параметрима) потребно 9 минута. Експерименти су показали и да приликом спатеровања током дужег времена долази до знатног загревања узорка, што за последицу има формирање дебљег слоја оксида алуминијума. Из наведених разлога спатеровање је вршено у три наврата, у трајању од 3 минута, при чему је након сваког корака прављена пауза у трајању од 10 минута. На овај начин је супстрат припремљен за фотолитографски процес.

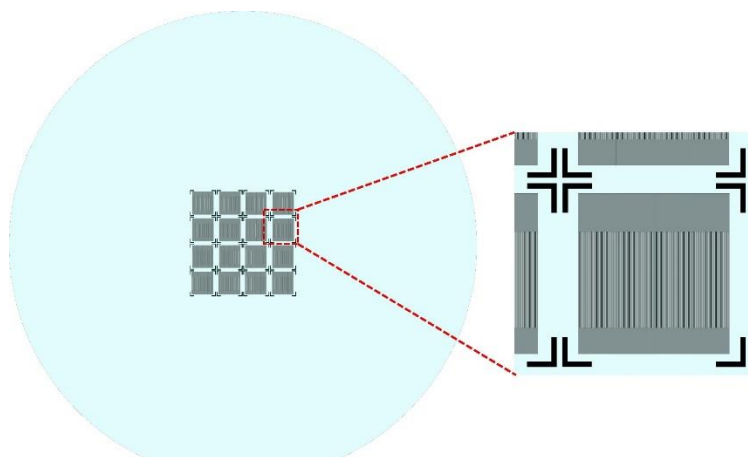
### 6.2.2 Фотолитографија

У наставку је описан фотолитографски процес којим је израђен сензор геометрије **10-10**.

Као фоторезист коришћен је AZ-1505 (Microchemicals, Немачка). Супстрат је сушен током 10 минута на температури од 100 °C а затим је коришћењем спинера нанет фоторезист дебљине 0,5  $\mu\text{m}$ . Према спецификацији произвођача, фоторезист је сушен на 100 °C током 50 секунди. Осветљавање структуре вршено је коришћењем ласерског зрачења таласне дужине 405 nm (LW405, MicroTech, Италија), у векторском моду. Ради веће искоришћености материјала, на силицијумском супстрату је израђено 16 чипова (матрица 4 $\times$ 4), при чему се сваки од чипова састоји од 4 независна, идентична сензора. Процес израде сензора шематски је приказан на слици 22. Ради оријентације приликом сечења чипова, на супстрату су израђени маркери, слика 23.



Слика 22. Шематски приказ процеса израде сензора: (а) силицијумски супстрат; (б) оксидација силицијума; (в) спатеровање алуминијума са 1 % силицијума; (г) наношење фоторезиста; (д) осветљавање фоторезиста коришћењем ласерског зрачења; (ђ) 3Д приказ сензора; (е) попречни пресек сензора



Слика 23. Приказ супстрата са маркерима за сечење

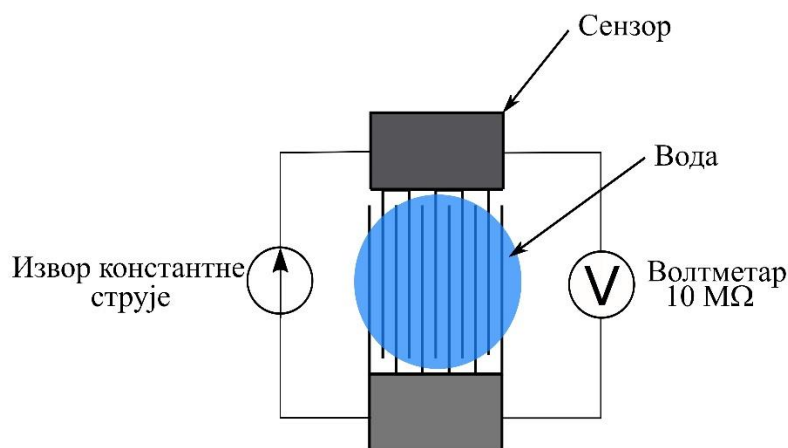
Након излагања ласерском зрачењу осветљени делови фоторезиста су растворени у развијачу MIF 726 (Microchemicals, Немачка). Влажно хемијско нагризање алуминијума урађено је коришћењем воденог раствора направљеног од 10 % сирћетне киселине, 5 % азотне киселине и 75 % фосфорне киселине у трајању од 20 минута. Време трајања нагризања одређено је посматрањем структуре коришћењем оптичког микроскопа. Појава љубичасте боје силицијум диоксида знак је да је алуминијум уклоњен са третиране површине. Љубичаста боја потиче од силицијум диоксида дебљине око 600 nm [214]. Након нагризања алуминијума, растварањем у ацетону уклоњене су и неосветљене површине фоторезиста. Супстрат је затим опран и осушен. Како би било потврђено да је алуминијум заиста у потпуности уклоњен, измерен је електрични отпор између електрода на сваком сензору. Овај процес је реализован коришћењем аутоматског пробера (Karl Suss AP4, Немачка). Чипови су затим исечени на уређају за сечење силицијума (Dicing Saw 602M, GS Microautomation, САД). Чипови за које је мерењем електричног отпора показано да су исправни су затим залепљени за ТО-8 кућиште израђено од ковара (легура гвожђа, кобалта и никла). За лепљење је коришћен Бели скоч (енг. *White*

scotch), лепак који је електрични изолатор. Електрични изводи сензора су остварени кугличним бондовањем жице на површину електрода (ASM PA600 Thermosonic gold wire Bonder, САД). Други крај жице је пунктован на електрични извод кућишта. Коришћена је златна жица пречника 25  $\mu\text{m}$  (Dominco electronic materials, САД).

Сензори геометрије **2-18** су израђени по процедури која се од претходно наведене разликује у времену током којег је нагрисан алуминијум. У овом случају алуминијум је нагрисан током 5 минута, чиме је постигнуто мање међуелектродно растојање.

### 6.2.3 Активација површине сензора

Како би се уклонио слој алуминијум оксида, било је потребно активирати површину сензора. Шематски приказ процеса активације површине сензора приказан је на слици 24.



Слика 24. Шематски приказ процеса активације електрода

Кап дејонизоване воде (запремине 15  $\mu\text{l}$ ) је нанесена на површину сензора, при чему је примењена струја од 1  $\mu\text{A}$  (Keithley 220 Programmable Current Source, Keithley САД). Вредност напона на крајевима сензора је праћена коришћењем дигиталног волтметра (Keysight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 10 V, улазна импеданса 10  $\text{M}\Omega$ , интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC).

### 6.3 Методе карактеризације сензора

Геометријски параметри израђеног сензора су испитани оптичком микроскопијом. Морфолошке и тополошке особине сензора су одређене микроскопијом атомских сила и скенирајућом електронском микроскопијом са енергијски дисперзионом рендгенском спектроскопијом. Карактеризација реакционих производа је извршена инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом. Кристална структура спатерованог слоја алуминијума са 1 % силицијума је испитана рендгеноструктурном анализом. Одређивање еквивалентног кола сензора је извршено електрохемијском импедансном спектроскопијом. Процена енергије адсорпције молекула воде на алуминијуму је извршена теоријом функционала густине. Електричним мерењима је одређена временска резолуција сензора, одређен је утицај електромагнетних интерференција на мерени сигнал, као и промена напона при промени релативне влажности ваздуха.

#### 6.3.1 Оптичка микроскопија

У циљу провере квалитета фотолитографског процеса и како би се одредило међуелектродно растојање и ширина прстију, снимљене су фотографије сензора коришћењем оптичког микроскопа. Снимања су извршена у рефлексционом режиму коришћењем оптичког микроскопа (MOTIC AE 2000 MET, Канада), при увећању од 5 и 50 пута. Снимања су извршена на сензорима обе геометрије, 10-10 и 2-18.

### 6.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија

Морфологија површине сензора испитана је коришћењем скенирајуће електронске микроскопије на сензору геометрије **10-10**. Снимања су извршена на четири увећања (60, 450, 1700 и 7000 пута). Скенирајућом електронском микроскопијом са енергијски дисперзионом спектроскопијом је извршена и елементна анализа, у циљу одређивања хемијских елемената који израђују сензор. Снимања су извршена коришћењем скенирајућег електронског микроскопа JSM 6610LV (JEOL, Јапан) опремљеног енергијски дисперзионом спектрометром (X-Max EDS, OIC Precision Labs, Канада).

### 6.3.3 Микроскопија атомских сила

Топографија структуре је испитана коришћењем микроскопа атомских сила у контактном режиму. Снимања су вршена на уређају Thermomicroscopes AutoProbe CP (Veeco, Немачка), на сензору геометрије **2-18**. Анализа података извршена је коришћењем софтвера ProScan Image Analysis (Верзија 2.1, Veeco, Немачка). Циљ ове карактеризације је било одређивање храпавости спатерованог слоја и профила структуре која је формирана фотолитографским процесом. Из наведених разлога су анализирани две области на сензору, област на једном прсту (за одређивање храпавости слоја) и област која је обухватила неколико прстију (ради одређивања профила структуре).

### 6.3.4 Рендгеноструктурна анализа

Структурна карактеризација спатерованог слоја алуминијума са 1 % силицијума извршена је коришћењем рендгеноструктурне анализе. Рендгеноструктурна анализа је извршена на делу супстрата приказаног на слици 23. С обзиром да матрица сензора заузима малу површину силицијумског супстрата (слика 23), део некоришћене површине овог супстрата је било могуће искористити за карактеризацију. Снимање је извршено коришћењем дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku, Јапан), у опсегу угла рефлексије од 30 ° до 85 °, са кораком 0,05 °. Одређивање кристалографских равни од којих потичу уочени дифракциони максимуми извршено је поређењем снимљеног и теоријског дифрактограма, израчунатог коришћењем програмског пакета VESTA [215]. За потребе израчунавања дифракционих максимума коришћењем наведеног програма било је потребно дефинисати јединичну ћелију материјала од интереса. С обзиром да је алуминијум испитивани материјал, коришћена је површински центрирана кубна решетка са параметром  $a = 404 \text{ pm}$ , што је јединична ћелија алуминијума [184].

### 6.3.5 Електрохемијска импедансна спектроскопија

У циљу одређивања еквивалентног кола сензора, извршено је снимање електрохемијске импедансе. Снимање је извршено на сензору геометрије 10-10. Снимања су извршена у сувој и влажној атмосфери, при чему је у оба случаја коришћен активирани сензор.

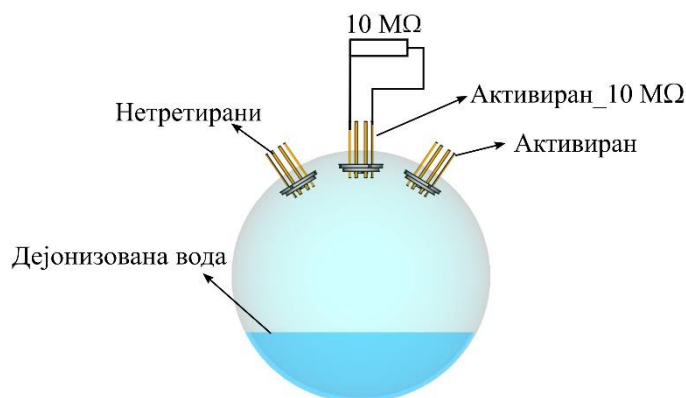
У првом експерименту сензор је постављен у стаклени балон кроз који је продуван азот чистоће 5N, чиме је обезбеђена сува атмосфера. Снимања су извршена коришћењем RLC метра (Agilent U1733C, Agilent, САД).

У другом експерименту сензор је постављен у стаклени балон запремине 200 ml у који је сипано 50 ml дејонизоване воде. Балон је затим затворен, како би се постигла висока влажност ваздуха. Снимање импедансног спектра у влажној атмосфери извршено је у опсегу фреквенција између 300 Hz и 200 kHz, у двоелектродној конфигурацији. Снимања су вршена коришћењем потенциостата Ivium Vertex 46804 (Ivium, Холандија), при напону отвореног кола. Приликом снимања, као побудни сигнал примењен је синусоидални напонски сигнал амплитуде 100 mV.



### 6.3.6 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

У циљу одређивања реакционог механизма приликом реакције алуминијума и водене паре, извршена је карактеризација сензора коришћењем инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом. Карактеризација је извршена на три идентична сензора геометрије 10-10. Од три сензора који су испитивани, два су била активирана. Електрични изводи једног од активираних сензора повезани су преко отпорника од 10 МΩ, како би се омогућио проток електричне струје. Електрични изводи другог активираних сензора нису били повезани, тако да струја није могла да протиче. Сензори су затим постављени у затворени стаклени балон запремине 200 ml, у који је сипано 50 ml дејонизоване воде. На овај начин су сензори били изложени високој релативној влажности ваздуха. Процес припреме узорка илустрован је на слици 25.



Слика 25. Илустрација припреме узорка за ФТИЦ карактеризацију

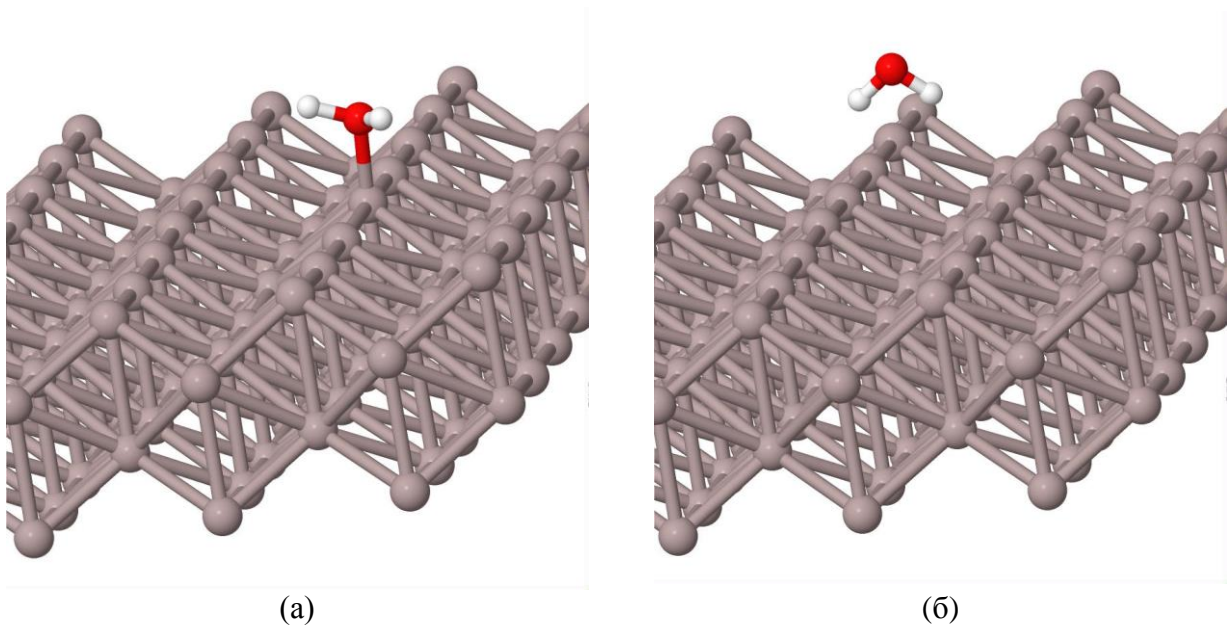
Након 10 дана, сензори су извађени из балона и осушени азотом чистоће 5N, након чега је извршено снимање инфрацрвених спектра. Снимања су вршена у опсегу таласних бројева од  $675 \text{ cm}^{-1}$  до  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , на површини од  $400 \times 400 \text{ }\mu\text{m}^2$ , на прстима електрода. Коришћен је инфрацрвени спектрофотометар са микроскопом, iN-10 (Thermo Fisher Scientific, САД), у рефлексном режиму.

### 6.3.7 Прорачун енергије адсорпције

Прорачун енергије адсорпције воде на алуминијуму извршен је коришћењем теорије функционала густине. Прорачуни су извршени коришћењем PWscf кода (енг. *Plane Wave self consistent field*) програмског пакета *Quantum Espresso* у оквиру GGA-PBE апроксимације [216, 217]. Базни скуп је апроксимиран равним таласима максималне енергије 30 Ry. Прорачуни енергије адсорпције су извршени за три равни алуминијума, (111), (220) и (200), с обзиром да према снимљеним дифрактограмима оне чине кристалну структуру алуминијума. Енергија адсорпције је израчуната коришћењем једначине:

$$E_{ads} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{Al}} - (E_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{Al}}) \quad (46)$$

где су  $E_{ads}$  енергија адсорпције,  $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{Al}}$  укупна енергија система (адсорбенс и адсорбат) док су  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $E_{\text{Al}}$  енергије адсорбата (воде) и адсорбенса (одговарајуће равни алуминијума). Према претходној једначини, негативна вредност енергије адсорпције указује да се ради о спонтаној реакцији. Прорачуни за енергију адсорпције су вршени за један молекул воде. С обзиром да постоје две могуће стабилне оријентације молекула воде (кисеоник/водоник окренут ка равни алуминијума), извршен је прорачун за обе оријентације на равни алуминијума (220). Ове конфигурације су приказане на слици 26 (а) и (б).



Слика 26. Испитиване конфигурације (а) кисеоник; (б) водоник је ближи алуминијуму

У случају равни алуминијума (220) извршен је и прорачун са 5 молекула воде, како би се проценио утицај додатних молекула на адсорпцију. Циљ овог прорачуна је било одређивање структуре која се формира адсорпцијом додатних молекула воде на алуминијуму.

#### 6.4 Тестирање сензора

У наставку је дат приказ коришћених уређаја, експерименталних поставки и услова приликом тестирања сензора.

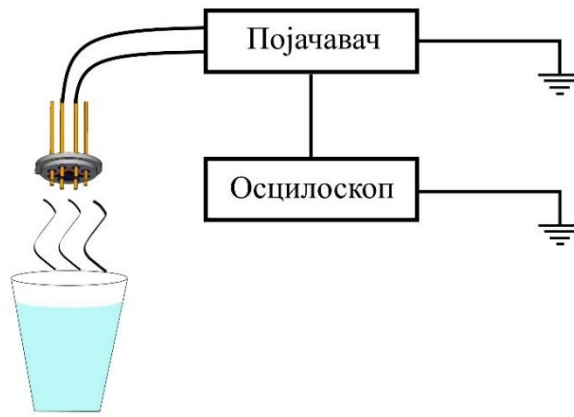
##### 6.4.1 Одзив на високу влажност ваздуха

Експеримент у којем је тестиран одзив сензора на високу влажност ваздуха је реализован тако што је термално изолована чаша са водом постављана испод сензора, на растојању од 3-4 cm. Температура воде у чаши је износила 90 °C, чиме је обезбеђено интензивно испаравање воде. На овај начин је релативна влажност ваздуха изнад чаше била близу вредности од 100 %. Кућиште је окренуто тако да је сензор био окренут на доле и изложен влажном ваздуху. Вредност напона на сензору је праћена коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 10 V, улазна импеданса 10 MΩ, интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC). Експеримент је поновљен 14 пута, у периоду од 38 дана.

Наведени експеримент је искоришћен и за одређивање времена одзива и опоравка сигнала. Вредност напона сензора је у овом експерименту праћена коришћењем осцилоскопа (Tektronix TDS 3032B, САД) и напонског појачавача (Signal Recovery 5113 Pre-Amp, EG&G, САД). Употреба појачавача је била неопходна како би се пригушиле електромагнетне сметње у систему, првенствено на 50 Hz од енергетске линије. Шематски приказ експеримента дат је на слици 27. Електрични контакт између сензора и појачавача остварен је помоћу сонди (Tek P6139A, Tektronix, САД), док су појачавач и осцилоскоп повезани оклопљеним каблом импедансе 50 Ω са BNC конекторима. Осцилоскоп и појачавач су били уземљени приликом извођења експеримента.

Параметри осцилоскопа укључују DC мерење, нископропусни филтер са граничном фреквенцијом 20 MHz, улазна импеданса 1 MΩ, временска резолуција 0,4 μs.

Параметри појачавача укључују појачање 250 пута, појасно пропусни филтер, опсег од 1 Hz до 30 Hz, пригушење на граничним фреквенцијама 6 dB, улазна импеданса 10 MΩ.



Слика 27. Илустрација експеримента у којем су измерени време одзива и време опоравка сигнала

#### 6.4.2 Утицај геометрије на одзив сензора

Утицај међуелектродног растојања на одзив сензора испитан је у експерименту у којем је добровољац дисао ка површини сензора са удаљености од око 10 cm. Овакав начин поређења одзива сензора различитих геометрија је изабран зато што је једна од интересантнијих примена овог сензора његово коришћење као уређаја за праћење дисања. Експеримент је извршен за сензоре обе геометрије, 10-10 и 2-18. Током експеримента праћена је вредност напона сензора коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 1 V, улазна импеданса 10 MΩ, интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC).

#### 6.4.3 Радиофреквентне и електромагнетне интерференције

Поред електрохемијске реакције одговорне за детекцију водене паре, сигнал који се мери на сензору би могао да потиче и од радиофреквентних (RF) и електромагнетних (EM) сметњи. Утицај ових сметњи се углавном манифестује као померај (офсет), шум и нестабилност сигнала. Утицај електромагнетних сметњи испитан је мерењем напона на сензору геометрије 10-10 уз систематично уземљавање компоненти система. Мерења су извршена у три конфигурације, при чему је у свим конфигурацијама сензор био у затвореном балону у који је сипано 100 ml дејонизоване воде на температури од 25 °C. Сензор је постављен тако да није у контакту са водом, већ се налази у гасу изнад. Температура у суду је праћена коришћењем отпорног температурског сензора (PT1000 [218]), и дигиталног мултиметра Agilent 34410A (Agilent, САД). Напонски сигнал сензора је праћен коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 1 V, улазна импеданса 10 MΩ, интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC). У првој испитиваној конфигурацији уземљен је волтметар. У другој конфигурацији уземљени су волтметар и оклопи каблова којима је сензор повезан са волтметром, док су у трећој испитиваној конфигурацији уземљени волтметар, оклопи каблова и кућиште сензора. Мерење напона је у све три конфигурације вршено током 100 секунди. Мерне карактеристике разматраних конфигурација су поређене на основу вредности стандардне девијације, средње вредности мерења и односа сигнал-шум, SNR (енг. *Signal-to-noise ratio*). Однос сигнал-шум израчунат је као количник средње вредности и стандардне девијације и изражен је у децибелима:

$$\text{SNR} = 20 \cdot \log \frac{\mu}{\sigma} \quad (47)$$

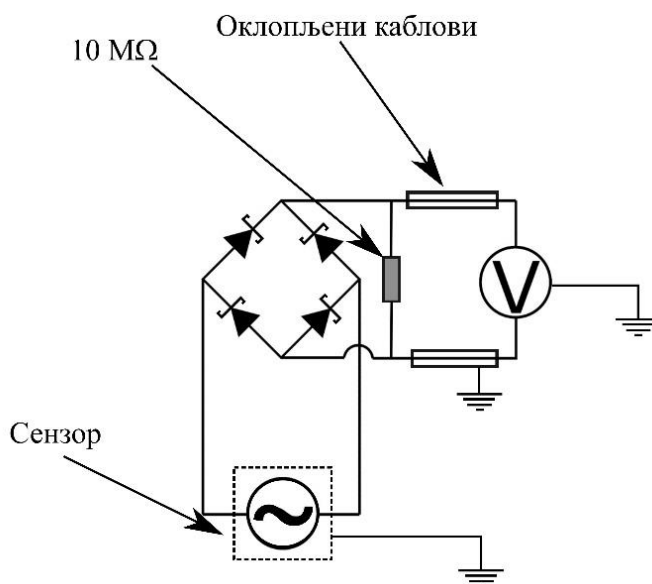
Утицај електромагнетних и радиофреквентних сметњи на сигнал при нултој вредности релативне влажности ваздуха испитан је у експерименту у којем је сензор постављен у балон

кроз који је пропуштан азот чистоће 5N. Релативна влажност ваздуха праћена је контролним сензором (Honeywell НН 4000, Honeywell, САД), који је напајан коришћењем напонског извора ВК Precision 9174В (В&К precision, САД). Пад напона на контролном сензору праћен је коришћењем дигиталног волтметра Keithley DAQ 6510 (Keithley, САД). Мерење напона је вршено у периоду од 200 секунди.

Циљ овог експеримента је било одређивање вредности напона сензора без електроактивне врсте. С обзиром да се сензор налази у сувој атмосфери, његов напонски одзив би требало да потиче искључиво од електромагнетних и радиофреквентних интерференција.

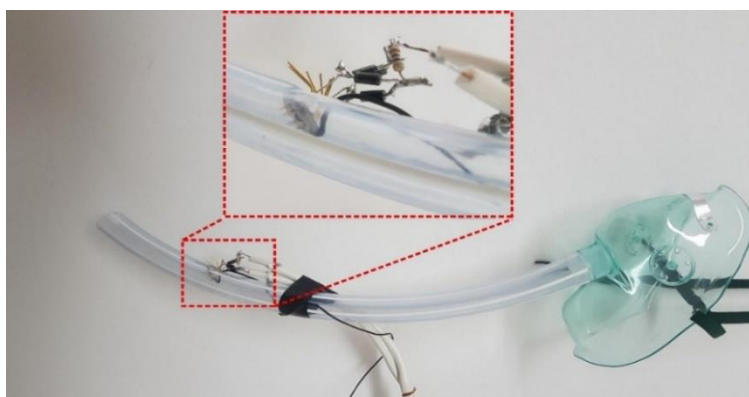
#### 6.4.4 Мерења са исправљањем сигнала

Циљ ових експеримената је било испитивање могућности мерења влажности ваздуха уз исправљање сигнала. Мерења су извршена коришћењем пуноталасног диодног исправљача. Исправљач је направљен од четири полупроводничке диоде повезане у Грецов мост. Употребљене су диоде Шоткијевог типа (STPS 2Н100) [219]. На слици 28 дато је електрично коло сензора са исправљачем и волтметром. При директној поларизацији, пад напона на овим диодама је 0,3 V. С обзиром да струја мора да прође кроз две диоде, напон који се мери на волтметру је за 0,6 V мањи од напона на сензору. Позитивни и негативни крај исправљача повезани су оклопљеним кабловима импедансе 75  $\Omega$  са волтметром, док су остали контакти исправљача залемљени директно за изводе кућишта. За квалитетно мерење релативне влажности ваздуха било је неопходно уземљити волтметар, кућиште сензора и оклопе каблова. Отпорник од 10 M $\Omega$  везан је паралелно са волтметром ради пригушења шума у систему. Мерења су извршена за сензор геометрије 2-18.



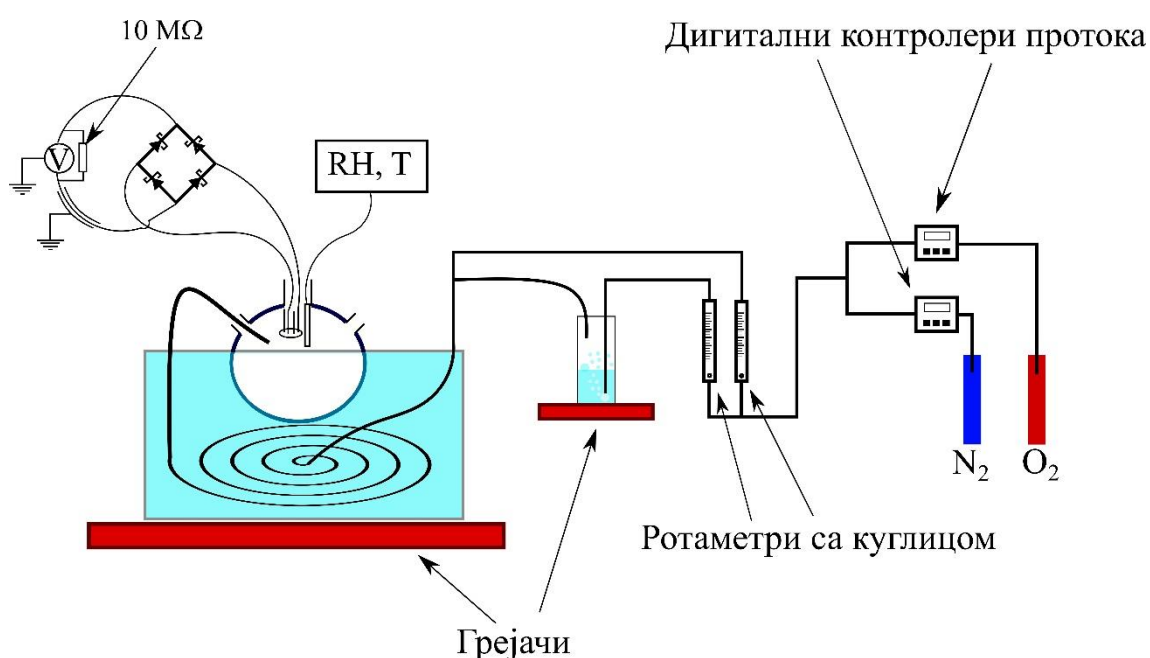
Слика 28. Електрично коло сензора са исправљачем и волтметром

Функционалност система приказаног на слици 28 испитана је у експерименту у којем је сензор коришћен за праћење дисања. Сензор је постављен у флексибилно цедро повезано са маском за дисање (Idunmed, Кина), слика 29. Експеримент је извршен дисањем кроз нос. Напонски одзив је праћен коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461А, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 1 V, улазна импеданса 10 M $\Omega$ , интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC).



Слика 29. Фотографија система коришћеног за праћење дисања; увећан детаљ – сензор и исправљач

Сензор са диодним исправљачем је тестиран и као уређај за мерење релативне влажности ваздуха. Шематски приказ апаратуре у којој је тестиран сензор је дат на слици 30.



Слика 30. Шематски приказ апаратуре за мерење релативне влажности ваздуха

Сензор је постављен у стаклени балон запремине 150 ml. Поред сензора, у балону је био и контролни сензор температуре и влажности ваздуха (TESTO 440). Балон је уроњен у суд запремине 5 l, напуњен водом и постављен на контролисани електрични грејач. Улога овог суда је регулација температуре. Како би било могуће мењати релативну влажност ваздуха, кроз суд је продувана смеша сувих или влажних гасова. Коришћена је смеша кисеоника и азота у односу 21:79 (чистоће 5N), како би се у што већој мери репродуковали атмосферски услови. Проток гасова је одржан константним током експеримената коришћењем дигиталних контролера протока (Alicat MC-200, САД). Након излаза из контролера, гасови улазе у део за мешање, а затим се рачвају на два ротаметра са куглицом (Porter Instrument Company, САД). Након проласка гаса кроз један од ротаметара, гас пролази кроз воду у испиралници за гасове (Вулфова боца), а затим се поново меша са гасом који је прошао кроз други ротаметар. На овај начин је променом протока кроз ротаметре могуће мењати релативну влажност ваздуха. Како би се температура гаса изједначила са температуром суда у којем је сензор, гасови пре уласка у балон пролазе кроз измењивач топлоте. Као измењивач топлоте коришћена је цев од инокса (дужине 5 m, пречника 3 mm) намотана у спиралу пречника 12 cm.

Веза између компонената апаратуре остварена је коришћењем тефлонског црева унутрашњег пречника  $\frac{1}{4}$ " (6,35 mm). Регулација температуре постиже се укључивањем електричних грејача или додавањем леда.

Након исправљања помоћу пуноталасног исправљача, сигнал је мерен коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 1 V, улазна импеданса 10 M $\Omega$ , интервал усредњавања података 2 s (100 PLC). Аквизиција података са волтметра вршена је коришћењем софтвера BenchVue (Keysight, САД).

Подаци са контролног мерача прикупљани су са истим временским интервалом (2 s), коришћењем мерног инструмента TESTO 440 (TESTO, Немачка). Промена релативне влажности ваздуха вршена је брзином мањом од 3 % у секунди, јер је према спецификацији прозвођача толика временска резолуција контролног сензора.

Експеримент је извршен на три температуре (9 °C, 24 °C и 30 °C), и то приликом смањења и повећања влажности ваздуха.

Апаратура приказана на слици 30 искоришћена је и за проверу утицаја температуре на вредност напона сензора. Експеримент је извршен тако што је суд у који је смештен сензор загреван од 20 °C до 55 °C. Почетна вредност влажности ваздуха била је 70 %. Сигнал је мерен коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 1 V, улазна импеданса 10 M $\Omega$ , интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC).

#### **6.4.5. Утицај концентрације кисеоника**

С обзиром да је кисеоник учесник електродне реакције, промена његове концентрације би, према Нернстовој једначини, требало да утиче на електромоторну силу, односно на вредност напона сензора. Експериментална провера ове зависности извршена је мерењима у којем је релативна влажност ваздуха формирана са 0 % кисеоника и са 100 % кисеоника. Експеримент је вршен у апаратури приказаној на слици 30, с тим што је у једном случају за формирање релативне влажности ваздуха као носећи гас коришћен чист азот, док је у другом случају коришћен чист кисеоник. На овај начин је парцијални притисак кисеоника у једном случају био 100 %, док је у другом случају био једнак нули. Мерења су вршена на 24 °C, приликом смањења релативне влажности ваздуха са 80 % на 20 %. Вредност напона сензора је праћена коришћењем дигиталног волтметра (KeySight 34461A, Keysight, САД). Приликом извођења експеримента, параметри волтметра били су: опсег 1 V, улазна импеданса 10 M $\Omega$ , интервал усредњавања података 200 ms (10 PLC).

#### **6.4.6 Разматрање електрохемијске реакције одговорне за механизам детекције**

За детаљније разматрање електрохемијске реакције одговорне за механизам детекције било је потребно извршити симулацију еквивалентног кола сензора. Симулација је извршена коришћењем софтвера LTSpice XVII, за отпорник од 150 M $\Omega$  и кондензатор капацитета 120 pF, у опсегу фреквенција од 1 Hz до 10 kHz. Ове вредности капацитета и отпора су изабране на основу резултата добијених електрохемијском импедансном спектроскопијом.

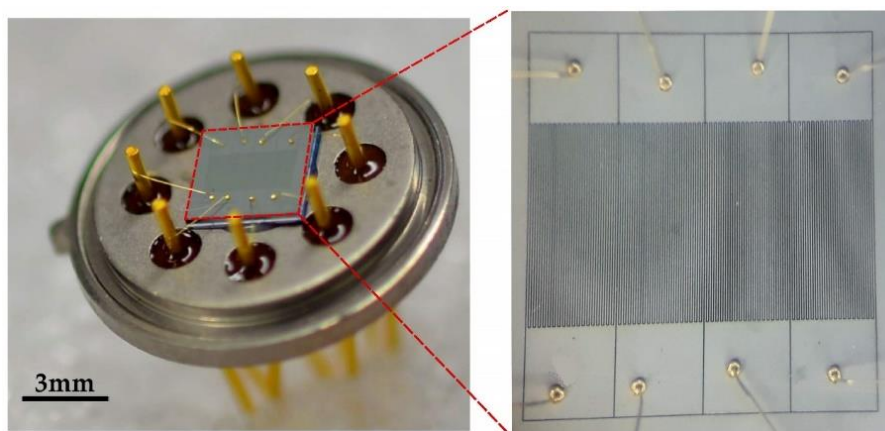
#### **6.5 Сакупљање радиофреквентне енергије**

Како би се у потпуности елиминисала могућност да се кућиште сензора понаша као антена, извршена су мерења у Фарадејевом кавезу (HP 16058A Test Fixture, Hewlett Packard, САД). Мерења су извршена коришћењем мерног инструмента Keithley 2450 (Keithley, САД). Веза између контаката Фарадејевог кавеза и мерног инструмента извршена је триаксијалним кабловима импедансе 50  $\Omega$ . Наведени уређај је опремљен електроником која елиминише утицај електромагнетне и радиофреквентне индукције у кабловима. Сензор је излаган високој влажности ваздуха тако што је добровољац дисао ка његовој површини са удаљености од око 5 cm.

## 7. Резултати и дискусија

### 7.1 Израда сензора

Резултат дизајна и израде сензора приказан је на слици 31 (а) и (б).



Слика 31. (а) Фотографија сензора на кућишту; (б) Фотографија чипа

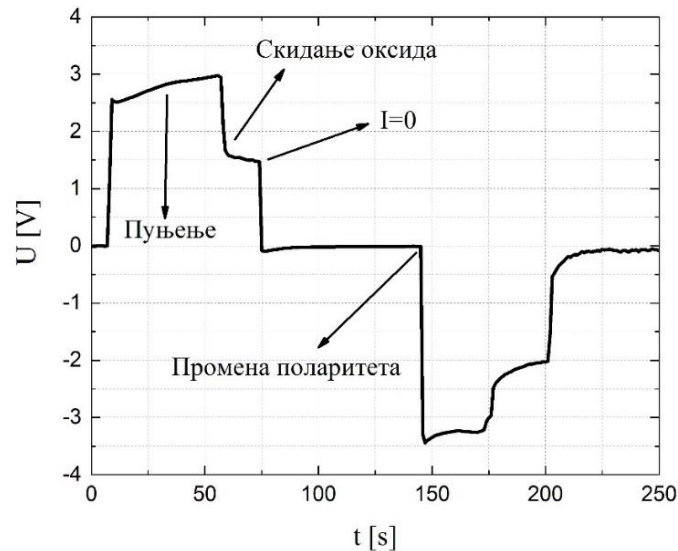
На слици 31 (а) приказана је фотографија сензора на кућишту, где се могу видети чип и златне жице којима је остварен контакт између сензора и електричних извода кућишта. На слици 31 (б) приказан је чип који се састоји од четири независна сензора. На слици се јасно види положај златних жица на електричним контактима сензора.

### 7.2 Активација површине сензора

Према разматрању приказаном у поглављу 5, приликом излагања сензора високој релативној влажности ваздуха очекивано је да дође до повећања напона на сензору. Међутим, у експериментима овај ефекат није примећен. Приликом излагања сензора релативној влажности ваздуха изнад 90 % није дошло до промене напона или је она била врло мала (реда величине 1 mV). Претпостављено је да ова неактивност потиче од покривености радне површине сензора слојем алуминијум оксида. Међутим, с обзиром да је сензор израђен од алуминијума са 1 % силицијума, неактивност сензора није очекивана [211]. С обзиром на наведено, претпостављено је да је слој алуминијум оксида настао услед загревања приликом процеса спатеровања.

Како би одзив сензора био израженији потребно је извршити активацију његове површине, односно уклонити оксид са површине. Сензор чије су електроде покривене слојем оксида у електричном смислу има структуру ваздушног кондензатора. Додатком воде на електроде структура представља електролитички кондензатор, при чему вода има улогу електролита.

Графички приказ зависности напона од времена приказан је на слици 32. Промена напона током активације може се поделити на три фазе. Прва фаза одговара порасту напона на сензору, што одговара пуњењу електролитичког кондензатора. Ова фаза одговара нагомилавању наелектрисања на електродама и формирању електричног поља између електрода и електролита. Након одређеног периода (око 60 секунди), електростатичко поље које делује на оксид на површини електрода надјачава адхезионе силе, те долази до одвајања оксидног слоја. С обзиром да је изолаторски слој уклоњен, вода је сада у контакту са електродама и подлеже процесу електролизе. Тренутак у којем долази до скидања оксида одговара паду напона, слика 32. Након искључења струје долази до постепеног смањења напона. Исти поступак је потребно поновити са промењеним поларитетом, како би се уклонио оксид са друге електроде.



Слика 32. Зависност напона од времена приликом процеса активације

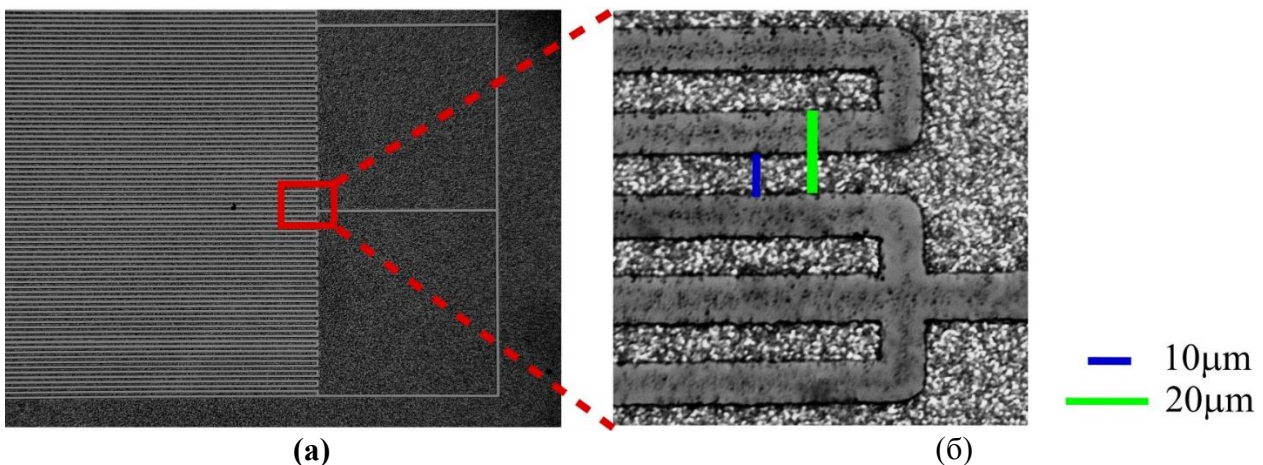
Када се једном изврши, процес активације није потребно понављати. Експеримент у којем је потврђена наведена тврдња је приказан у поглављу 6.4.1. Резултати овог експеримента су приказани у поглављу 7.4.1.

Чињеница да активацију није потребно понављати наводи на закључак да је сензор био неактиван услед покривености површине слојем алуминијум оксида, насталог услед загревања током процеса спатеровања. У супротном, уколико би процес активације било потребно понављати, значило би да површина сензора оксидује и при амбијенталним условима. С обзиром да ово није случај, може се закључити да се легирањем алуминијума са силицијумом добија слој који у нормалним условима не оксидује.

### 7.3 Карактеризација сензора

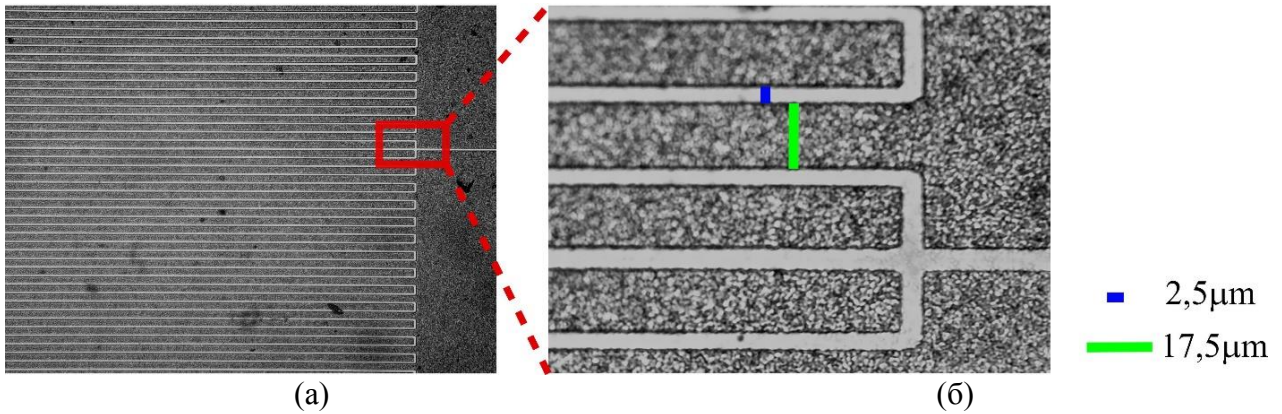
#### 7.3.1 Фотографије са оптичког микроскопа

Фотографије сензора геометрије 10-10 снимљене оптичком микроскопијом су приказане на слици 33 (а), са увећањем 5 пута, док су фотографије са увећањем 50 пута приказане на слици 33 (б). Фотографије сензора 2-18 са увећањима 5 пута и 50 пута приказане су на слици 34 (а) и (б), редом. Анализом фотографија се може видети да је у случају 10-10 сензора постигнута циљана структура са ширином електрода и међуелектродним растојањем од  $10\ \mu\text{m}$ , као и у случају 2-18 сензора где је вредност међуелектродног растојања процењена на  $2,5\ \mu\text{m}$ .



Слика 33. Фотографије сензора са оптичког микроскопа: (а) геометрија 10-10 при увећању 5 пута; (б) геометрија 10-10 при увећању 50 пута

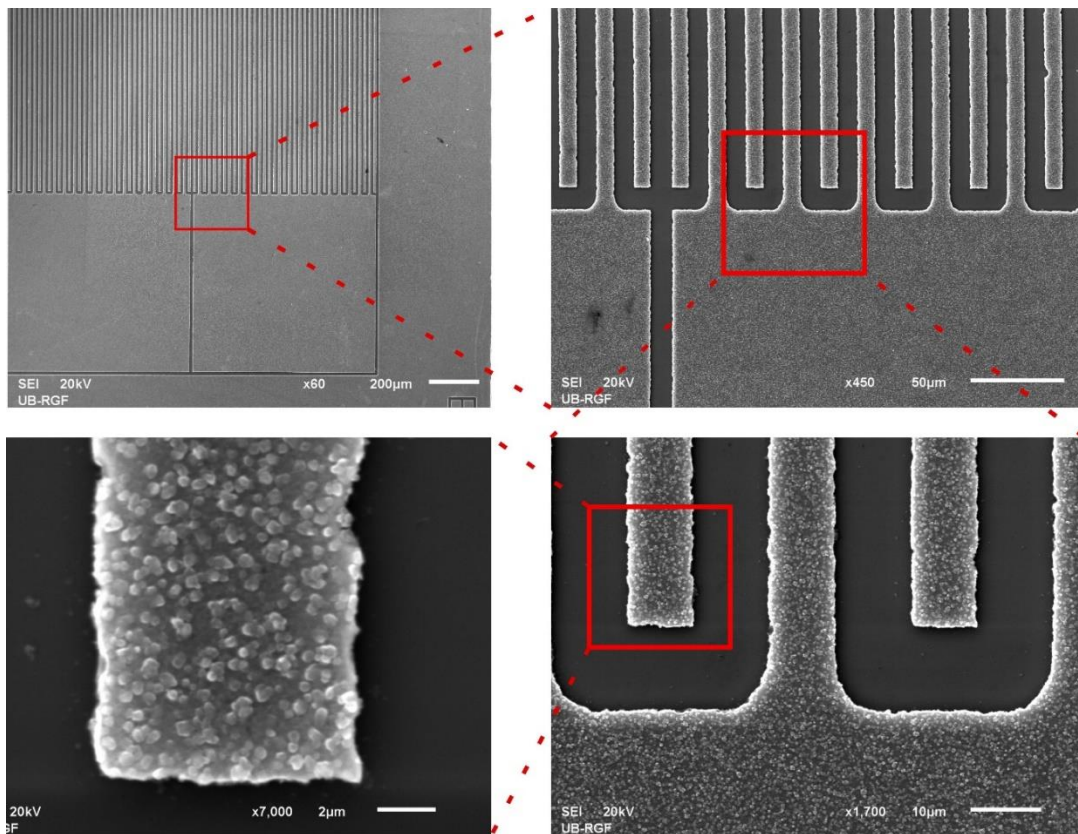




Слика 34. Фотографије сензора са оптичког микроскопа: (а) геометрија 2-18 при увећању 5 пута; (б) геометрија 2-18 при увећању 50 пута

### 7.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија

У овом поглављу су приказани резултати карактеризације сензора коришћењем скенирајуће електронске микроскопије са енергијски дисперзионом спектроскопијом, за сензор геометрије 10-10. Снимљени микрографи приказани су на слици 35.



Слика 35. Микрографи структуре 10-10

Анализа добијених микрографа потврђује да је постигнута циљана геометрија, ширина електрода и међуелектродно растојање су 10 μm. Јасно се види да спатеровани слој има зрнасту структуру. Енергијском дисперзионом анализом је показано да структура садржи алуминијум, кисеоник и силицијум. Атомски удели присутних елемената приказани су у табели 6.

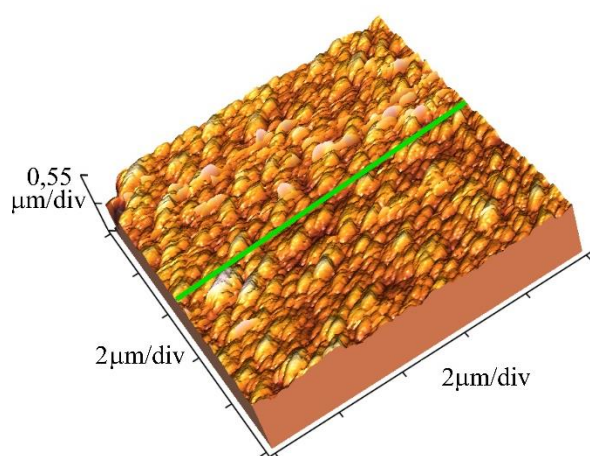
Табела 6. Атомски удели одређени енергијском дисперзионом спектроскопијом

| Елемент   | Al    | Si    | O     | Укупно [%] |
|-----------|-------|-------|-------|------------|
| Атомски % | 61.72 | 26.56 | 11.72 | 100        |

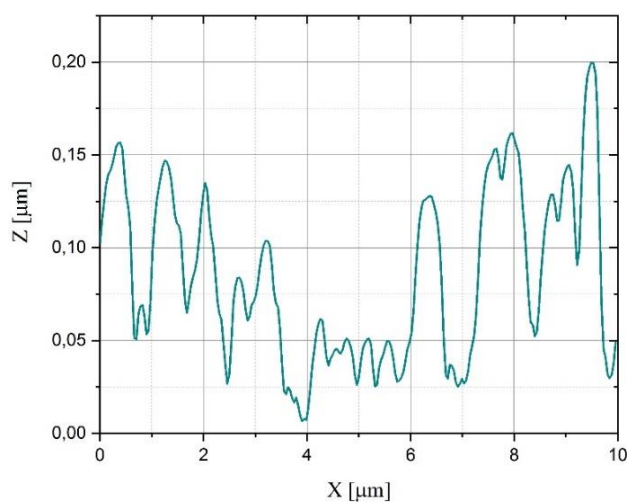
Присуство наведених хемијских елемената је у потпуности очекивано. Алуминијум је присутан у спатерованом слоју (с обзиром да је коришћена катода која садржи 1 % силицијума). Силицијум је присутан у спатерованом слоју и у супстрату на који је нанесен слој алуминијума. Кисеоник потиче из слоја алуминијум оксида који је формиран на површини алуминијума и од слоја силицијум диоксида са супстрата.

### 7.3.3 Микроскопија атомских сила

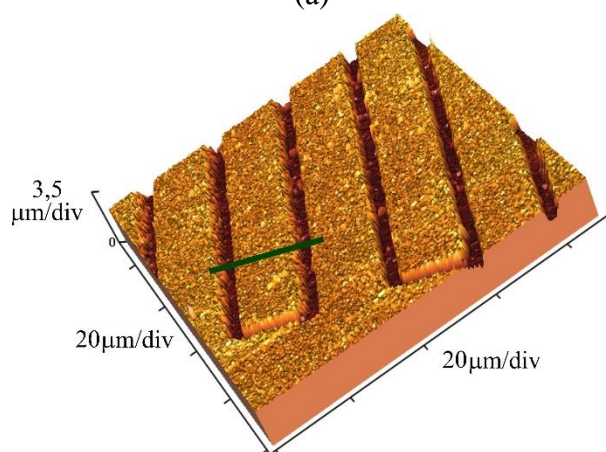
Слика површине прста електроде сензора снимљена микроскопом атомских сила приказана је на слици 36 (а), док је храпавост слоја приказана на слици 36 (б). На слици 36 (а) је зеленом линијом обележен правац дуж којег је анализирана храпавост приказана на слици 36 (б). Средња вредност храпавости слоја је 30 nm што повећава активну површину сензора за око 10 % у односу на геометријску вредност.



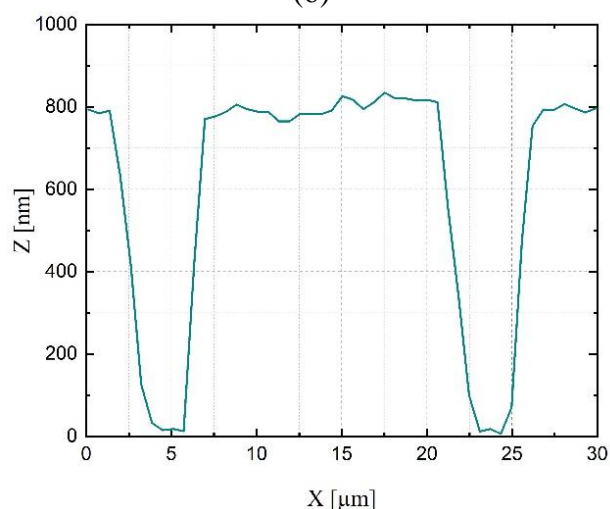
(а)



(б)



(в)



(г)

Слика 36. (а) АФМ слика површине; (б) Храпавост површине; (в) АФМ слика структуре; (г) профил

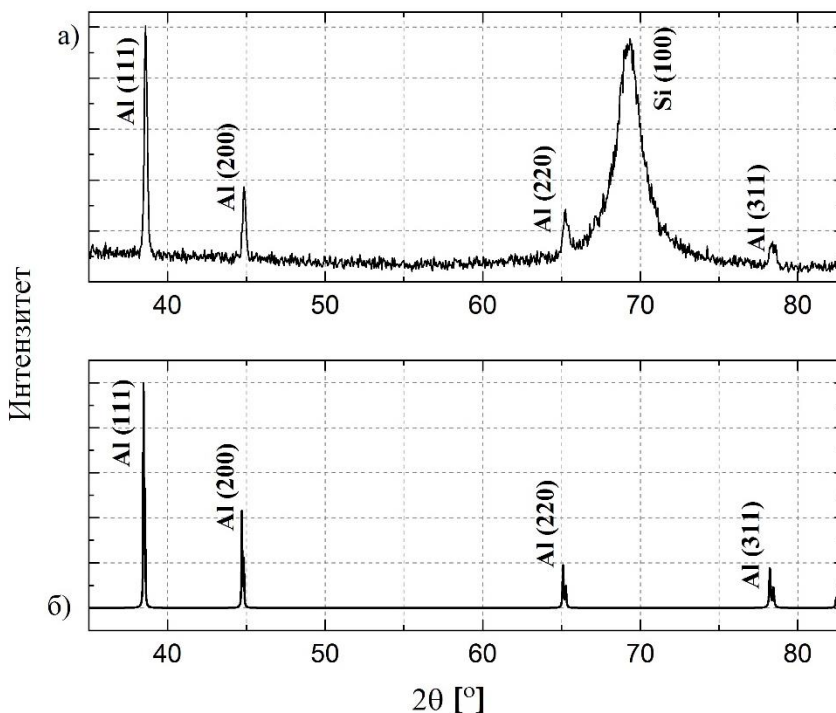
Слика узорка снимљена применом АФМ-а која је обухватила неколико прстију сензора је приказана на слици 36 (в). Анализа ове структуре је искоришћена за одређивање профила електрода формираног фотолитографским процесом, као и за одређивање дебљине слоја

алуминијума. На слици 36 (в) је зеленом линијом означен правац којем одговара профил приказан на слици 36 (г). Анализом слике 36 (г) може се видети да је дебљина слоја алуминијума око 800 nm. Са слике се може закључити и да међуелектродни простор има облик трапеза. Међуелектродно растојање је око 6  $\mu\text{m}$  при врху електрода, док је у доњем делу, до силицијум диоксида, око 2  $\mu\text{m}$ . Трапезни облик међуелектродног простора који се појављује на АФМ профилу је очекиван на основу разматрања датог у поглављу 6.1. Наиме, с обзиром да је нагризање алуминијума једнако у свим правцима, структура ће се, осим вертикално, истом брзином нагризати и са бочних страна. С обзиром да се структура нагриза у смеру од врха ка дну електроде, то ће бочне површине при врху електрода бити дуже изложене раствору за нагризање, у односу на површине при дну електроде. Из наведеног је очекивано да међуелектродни простор има елиптични профил [213].

Анализом слика добијених оптичком микроскопијом за сензор ове геометрије закључено је да је међуелектродно растојање око 2,5  $\mu\text{m}$ , што није у потпуности сагласно са резултатима микроскопије атомских сила, где ова вредност одговара међуелектродном растојању у доњем делу електрода. Ова неусаглашеност резултата је очекивана уколико се има у виду да се применом оптичке микроскопије добија дводимензионална слика узорка. Последица формирања дводимензионалне слике је немогућност тачног одређивања латералних димензија тродимензионалног лика, уколико он има косе странице.

### 7.3.4 Рендгеноструктурна анализа

Теоријски и снимљени дифрактограми приказани су на слици 37.

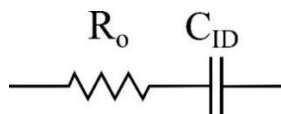


Слика 37. (а) Снимљени дифрактограм; (б) израчунати дифрактограм

Дифракциони максимум на 69,4 ° одговара рефлексiji са (100) равни силицијума [220]. Дифракциони максимуми на 38,6 °, 44,9 °, 65,3 ° и 78,3 ° потичу од рефлексija са (111), (200), (220) и (311) равни алуминијума. Резултати рендгеноструктурне анализе показују да слој алуминијума има поликристалну структуру. Одређивањем односа површине испод дифракционих максимума и укупне површине одређен је степен кристаличности материјала. Његова вредност је 0,85.

### 7.3.5 Електрохемијска импедансна спектроскопија

У циљу одређивања еквивалентног кола сензора, извршено је снимање електрохемијске импедансе. Структура система у електрохемијском смислу је двојака, у зависности од влажности околног ваздуха. Резултати за сензор у сувој атмосфери показују да еквивалентно коло чине редно везани отпорник,  $R_o$ , и кондензатор,  $C_{ID}$ , слика 38.



Слика 38. Еквивалентно коло сензора у сувој атмосфери

Термогени отпор потиче од отпора жица, електричних извода кућишта, златне жице коришћене за бондовање и отпорности алуминијума. Кондензатор који се појављује у еквивалентном колу је сам сензор који је према структури интердигитални кондензатор. Вредност његовог капацитета износи 120 pF.

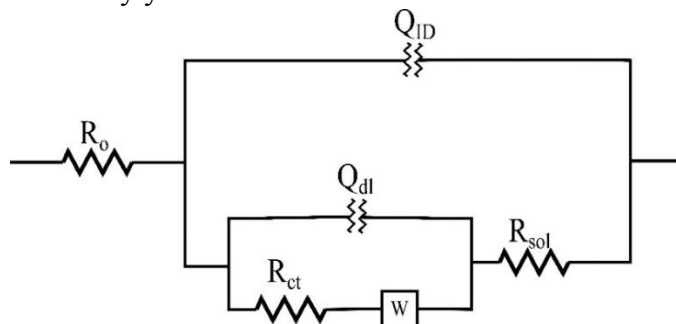
Уколико је присутна вода (излагањем сензора влажном ваздуху или накапавањем воде на његову површину), еквивалентно коло система постаје комплексније. У овом случају је очекивано присуство додатних компоненти. Слој воде на површини електрода и у међуелектродном простору резултује појавом додатне отпорности у колу, а утиче и на промену капацитета интердигиталног кондензатора. Последица чињенице да систем у влажној атмосфери представља галвански елемент, јесте појава капацитета двојног електричног слоја и дифузионог понашања, услед присуства јона.

Еквивалентно коло коришћено за анализу података приказано је на слици 39. Компоненте еквивалентног кола су термогени отпор,  $R_o$ , отпор преносу наелектрисања,  $R_{ct}$  и отпор електролита,  $R_{sol}$ . Капацитет двојног електричног кола и капацитет интердигиталног кондензатора моделовани су коришћењем елемента са константним фазом. Овај елемент се најчешће користи за моделовање неидеалног кондензатора. Његова импеданса дефинисана је једначином:

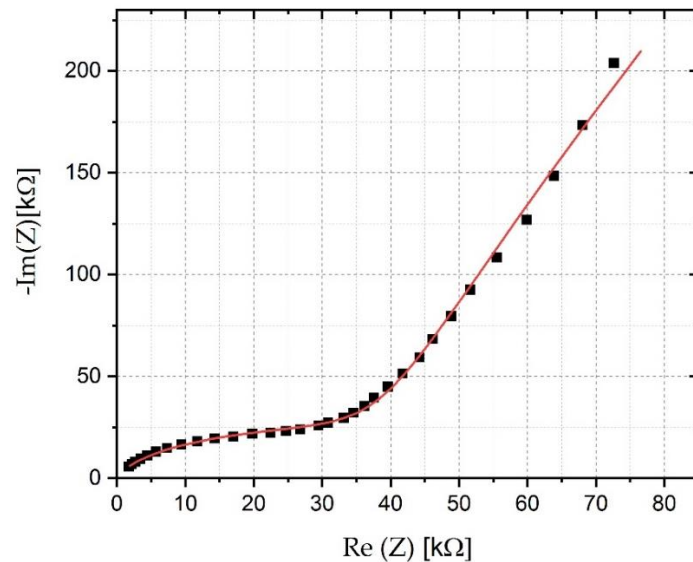
$$Z(i\omega) = \frac{1}{(i\omega)^n \cdot Q} \quad (48)$$

где је  $\omega$  фреквенција изражена у [rad/s],  $Q$  адмитанса (реципрочна вредност импедансе) када је  $\omega = 1$ , док је  $n$  фактор одступања. Вредности параметра  $n$  су у опсегу од -1, када представља идеалну завојницу (индуктор), до 1, када представља идеални кондензатор. Типичне вредности параметра  $n$  приликом моделовања кондензатора су између 0,8 и 1. За моделовање дифузионог понашања у систему коришћен је Варбургов елемент.

Снимљени Никвистов дијаграм (*Nyquist*) приказан је на слици 40 заједно са кривом добијеном симулацијом предложеног еквивалентног кола. Вредности компонената добијених симулацијом кола приказане су у табели 7.



Слика 39. Еквивалентно коло сензора



Слика 40. Никвистов дијаграм снимљених (црне тачке) и моделованих (црвена линија) података

Табела 7. Вредности компоненти добијене симулацијом предложеног кола

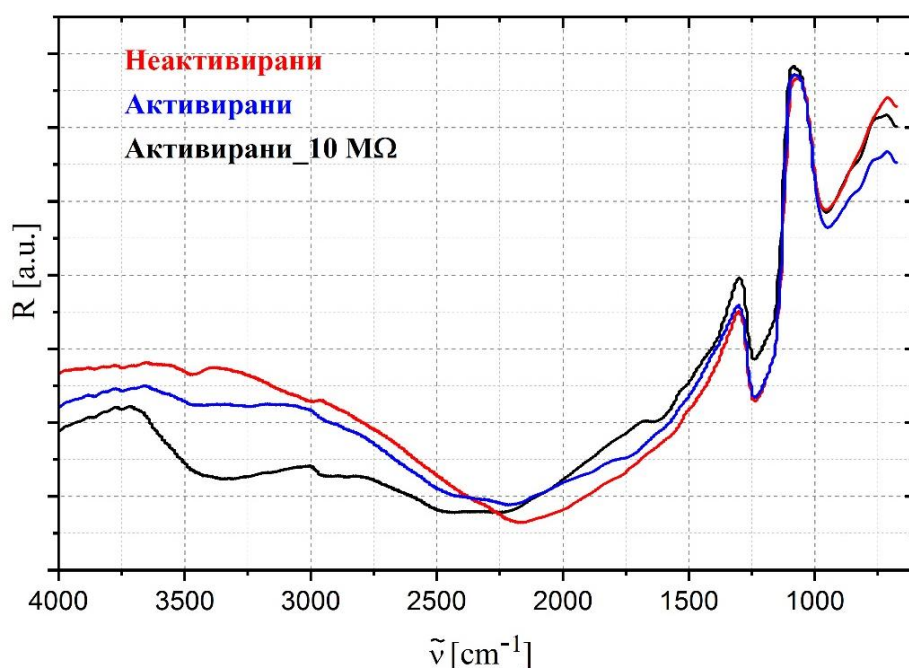
| $Q_{id}$<br>[ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{0.92}$ ] | $n_{id}$ | $Q_{dl}$<br>[ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{0.9}$ ] | $n_{dl}$ | $W$<br>[ $\Omega^{-1}\text{s}^{0.5}$ ] | $R_0$<br>[ $\Omega$ ] | $R_{ct}$<br>[ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $R_{sol}$<br>[ $\Omega\text{cm}^2$ ] |
|--|----------|---|----------|--|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $13 \times 10^{-9}$  | 0.92     | $757 \times 10^{-9}$                                      | 0.9      | $1.96 \times 10^{-6}$                  | 0.9                   | 165                                 | 162                                  |

Са слике 40 се може закључити да је предложено коло адекватно за моделовање система. За моделовање оба кондензатора добијена је вредност  $n$  параметра од око 0,9. Ова вредност показује да кондензатори показују неидеално понашање, што је највероватније последица храпавости површине [221].

### 7.3.6 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Према разматрањима датим у поглављу 5, механизам на коме се заснива рад сензора јесте реакција између алуминијума, воде и кисеоника. Уколико је наведена претпоставка тачна, различити хидроксиди алуминијума би требало да се појаве као реакциони производи (једначине 31-35). У циљу провере присутности наведених једињења, сензор је карактерисан коришћењем инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом.

Нетретирани сензор је испитиван како би се одредило порекло хидроксилне групе. Наиме, с обзиром да овај сензор није био активиран, формирање реакционих производа се није очекивало. Трака хидроксилне групе у његовом инфрацрвеном спектру би указивала да хидроксилна група потиче од адсорбоване воде. Снимљени инфрацрвени спектри приказани су на слици 41. Таласни бројеви присутних трака и групе чијим вибрацијама они одговарају приказани су у табели 8 [222–227].



Слика 41. ФТИЦ спектар

Табела 8. Асигнација трака присутних у ФТИЦ спектру

| Таласни број [cm <sup>-1</sup> ] | Група                |
|----------------------------------|----------------------|
| 950                              | Al-O истежућа        |
| 1250                             | Si-O истежућа        |
| 3400                             | Al-(OH) <sub>n</sub> |

Код свих испитиваних сензора присутне су траке на 950 cm<sup>-1</sup> и на 1250 cm<sup>-1</sup>. Ове траке одговарају истежућим Al-O и Si-O вибрацијама. Si-O веза потиче из силицијум диоксида, док Al-O веза потиче из алуминијум оксида. Трака на око 3400 cm<sup>-1</sup>, која одговара вибрацији хидроксида алуминијума, присутна је само у спектрима активираних сензора, што показује да се хидроксида алуминијума јављају као реакциони производи. Овај резултат указује да се механизам детекције водене паре одвија према реакцијама приказаним једначинама (31-35), услед реакције алуминијума и воде.

### 7.3.7 Прорачун енергије адсорпције

Резултати прорачуна енергије адсорпције су приказани у наставку. Израчуната вредност енергије адсорпције за случај у којем је водоник окренут ка равни алуминијума је -23 kJ/mol. За случај када је кисеоник окренут ка равни алуминијума, израчуната вредност енергије адсорпције износи -55 kJ/mol. С обзиром да је конфигурација у којој је кисеоник ближи равни алуминијума стабилнија, прорачуни за остале равни су извршене само у овој конфигурацији. Израчунате енергије адсорпције су приказане у табели 9.

Табела 9. Израчунате енергије адсорпције молекула воде на алуминијуму

|                    | Al(111) | Al(200) | Al(220) |
|--------------------|---------|---------|---------|
| $E_{ads}$ [kJ/mol] | -37     | -54     | -15     |

Добијени резултати показују да је адсорпција воде на алуминијуму спонтан процес, са енергијом која одговара физисорпцији. Резултати показују да је енергија адсорпције највећа у случају равни алуминијума (200). Добијени резултати су у сагласности са резултатима пронађеним у литератури [228]. Услед адсорпције долази до промена геометрије молекула воде. Дужина О-Н везе и угао Н-О-Н се повећавају за око 3 %. Оваква промена геометрије је

очекивана, с обзиром да услед интеракције кисеоника и алуминијума долази до слабљења O-H везе.

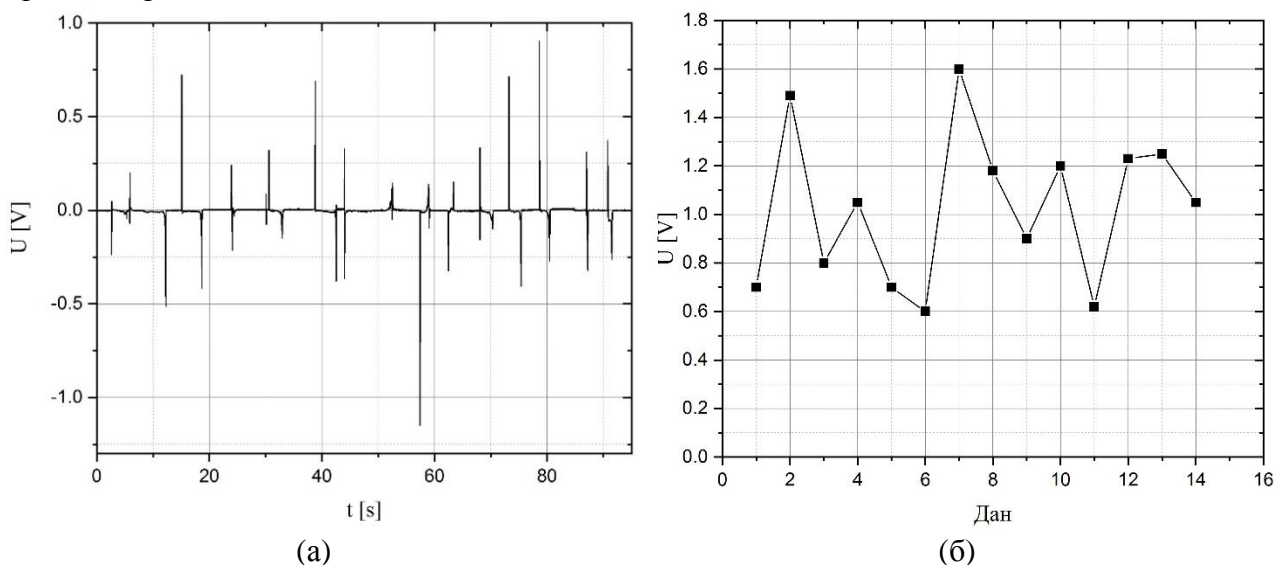
Анализа система у којем је прорачун вршен са 5 молекула воде на равни алуминијума (220) показује да молекули воде заузимају положај који омогућава формирање водоничних веза и везе између атома кисеоника и алуминијума. Последица формирања Al-O везе је слабљење везе између атома кисеоника и атома водоника који учествује у формирању водоничне везе. Овај процес одговара првој хидроксилацији алуминијума, чији је крајњи исход формирање алуминијум хидроксида, једначине 31-35.

Треба имати у виду да је прорачун енергије адсорпције извршен за ограничен број молекула воде на монокристалној (теоријски бесконачној), идеалној решетки у вакууму. У реалном случају се може очекивати знатно већи број молекула воде у атмосфери кисеоника и азота, као и присуство дефеката кристалне решетке. Из наведеног се може закључити да су приказани прорачуни у одређеној мери апроксимација реалног система.

## 7.4 Тестирање сензора

### 7.4.1 Резултати одзива сензора на високу влажност ваздуха

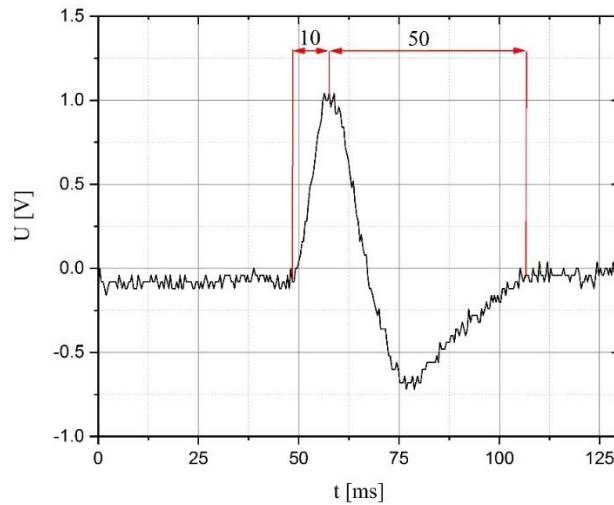
У наставку је дат приказ резултата експеримента у којем је сензор излаган променама релативне влажности ваздуха са амбијенталне вредности (око 50 %) на близу 100 %. Графички приказ зависности сигнала од времена приказан је на слици 42 (а). Са приказаног дијаграма се може закључити да је напонски одзив сензора променљиве амплитуде и променљивог поларитета. На слици 42 (б) је дат приказ апсолутне вредности максималне вредности напона, за период од 38 дана, у којем је извршено 14 мерења. Максимални напонски одзив који је сензор генерисао се кретао око 1 V, при чему је максимална вредност напона током читавог периода мерења била 1,6 V.



Слика 42. (а) Напонски одзив сензора приликом излагања високој RH; (б) Максималне вредности напона сензора током 14 дана

Промена поларитета напонског одзива може се објаснити уколико се размотри структура сензора. Наиме, електроде сензора су израђене од истог материјала, тако да катода и анода нису дефинисане дизајном. Која електрода ће имати улогу аноде (катоде) зависи од концентрације кисеоника на њеној површини, односно од количине адсорбоване воде. С обзиром да је адсорпција воде статистички процес, улога електроде се може мењати током времена, што се испољава као промена поларитета.

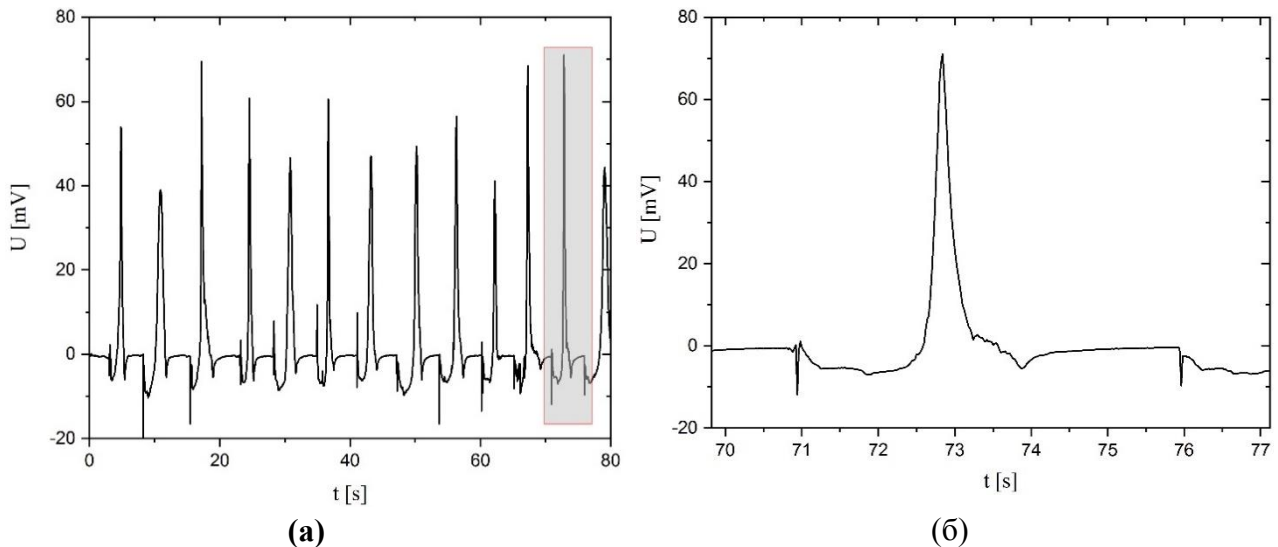
Резултати експеримента у којем је мерено време одзива и опоравка су приказани на слици 43. Са слике се може закључити да је време одзива сензора веома кратко, реда величине 10 ms, док је време опоравка нешто дуже, око 55 ms.



Слика 43. Време одзива и опоравка сигнала

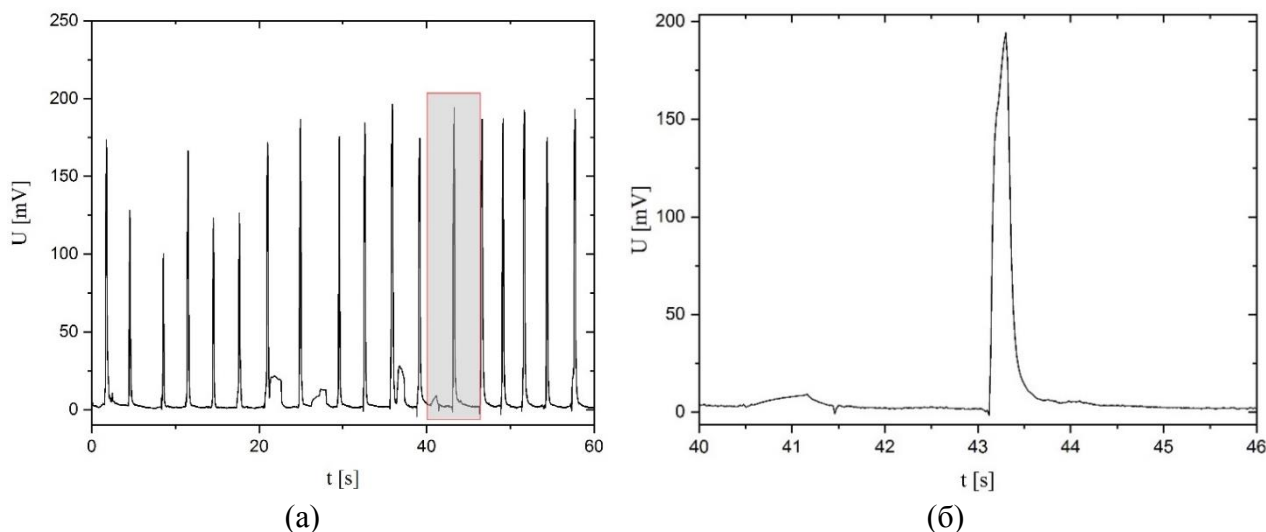
#### 7.4.2 Утицај геометрије на одзив сензора

Резултати експеримента у којем је испитан утицај геометрије (међуелектродног растојања и ширине прстију) на вредност напона сензора је приказан на слици 44 (а, б) за структуру са међуелектродним растојањем од 10  $\mu\text{m}$  и на слици 45 (а, б) за међуелектродно растојање од 2  $\mu\text{m}$ .



Слика 44. (а) Одзив сензора 10-10 на периодичне издисаје; (б) одзив сензора 10-10 на један издисај



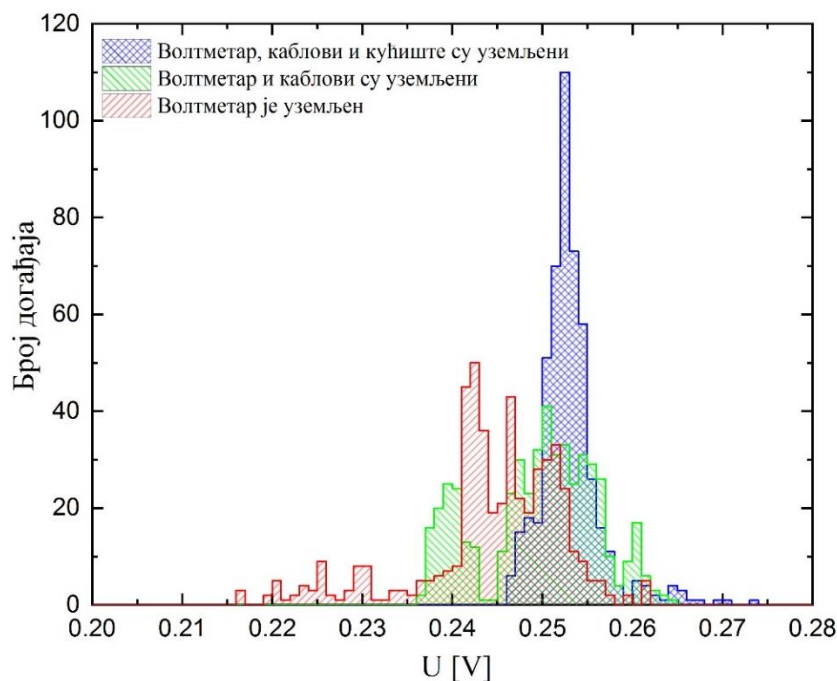


Слика 45. (а) одзив сензора 2-18 на периодичне издисаје; (б) одзив сензора 2-18 на један издисај

У случају структуре са мањим међуелектродним растојањем напонски одзив је око 180 mV, троструко већи него у случају структуре са већим међуелектродним растојањем, где је његова вредност око 60 mV. У оба случаја се добијају јасно разложени сигнали високог интензитета. Приказани резултати показују да се сензори обе испитане геометрије могу користити за праћење дисања.

### 7.4.3 Радиофреквентне и електромагнетне интерференције

У овом поглављу су приказани резултати експеримента у којем су испитиване електромагнетне и радиофреквентне интерференције. Резултати су приказани на слици 46 у облику хистограма, са резолуцијом од 1 mV. Стандардна девијација ( $\sigma$ ), средња вредност мерења ( $\mu$ ), и однос сигнал-шум (SNR) приказани су у табели 10.



Слика 46. Хистограми мерења напона приликом систематичног уземљавања компонената

Табела 10. Вредности стандардне девијације, средње вредности и односа сигнал-шум

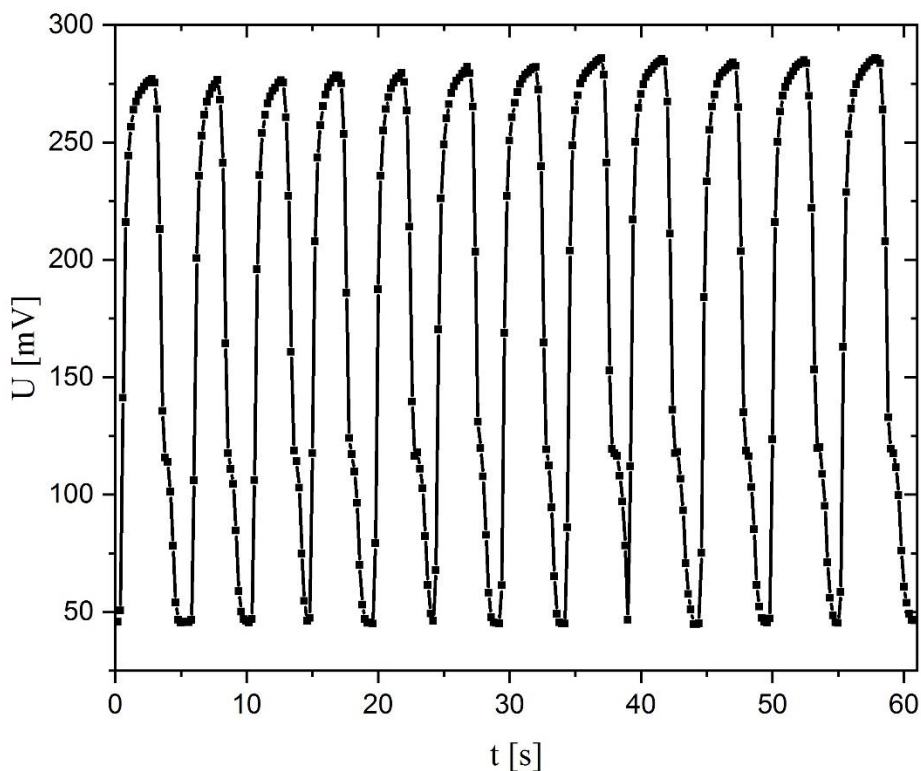
|                            | $\sigma$ [mV] | $\mu$ [V] | SNR [dB] |
|----------------------------|---------------|-----------|----------|
| Волтметар, каблови кућиште | 3,4           | 0,253     | 37,4     |
| Волтметар и каблови        | 6,5           | 0,250     | 31,7     |
| Волтметар                  | 8,1           | 0,255     | 30,0     |

Резултати из табеле 10 показују да се уземљавањем додатних компонената шум у систему у великој мери редукује. Стандардна девијација мерења се смањује за више од 50 % када су све компоненте уземљене. Највећа стандардна девијација се јавља када је само волтметар уземљен. У овом случају је однос сигнал-шум 30 dB што је и даље прихватљива вредност. Приказани резултати показују да је утицај електромагнетних сметњи низак и да се може додатно умањити уземљавањем компонената.

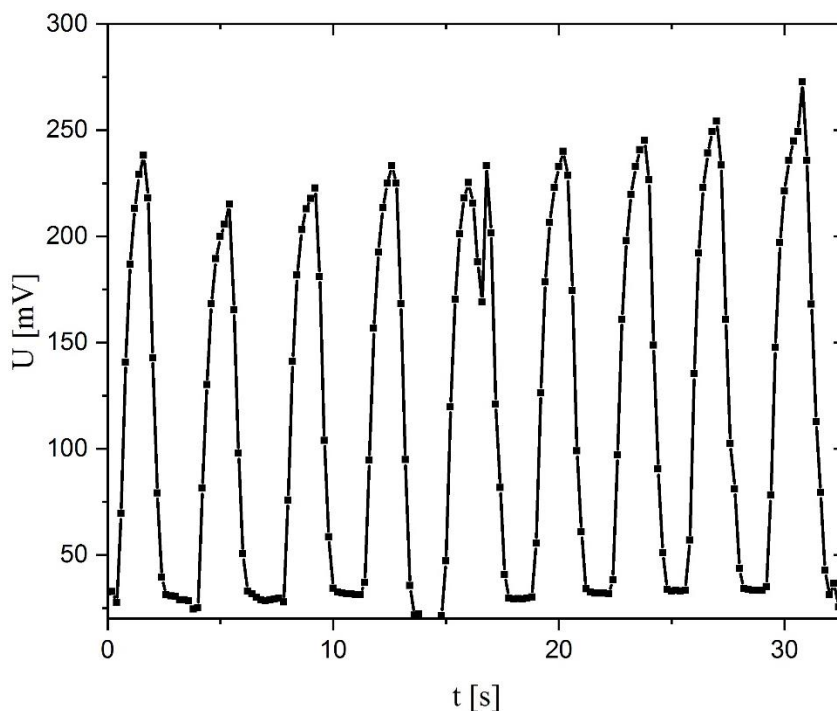
У експерименту у којем је испитан утицај електромагнетних интерференција на мерени сигнал када је сензор у сувој атмосфери, добијена је средња вредност напона од 80  $\mu$ V. С обзиром да се сензор налази у сувој атмосфери, измерени напон је последица електромагнетне индукције у кабловима и сензору, као и шума самог волтметра. Ова вредност је свега 0,03 % напона који се добија на сензору у влажној атмосфери. Приказани резултати показују да је утицај електромагнетних интерференција готово занемарљив и да сигнал који сензор производи приликом излагања воденој пари доминатно потиче од електрохемијске реакције.

#### 7.4.4 Мерења са исправљањем сигнала

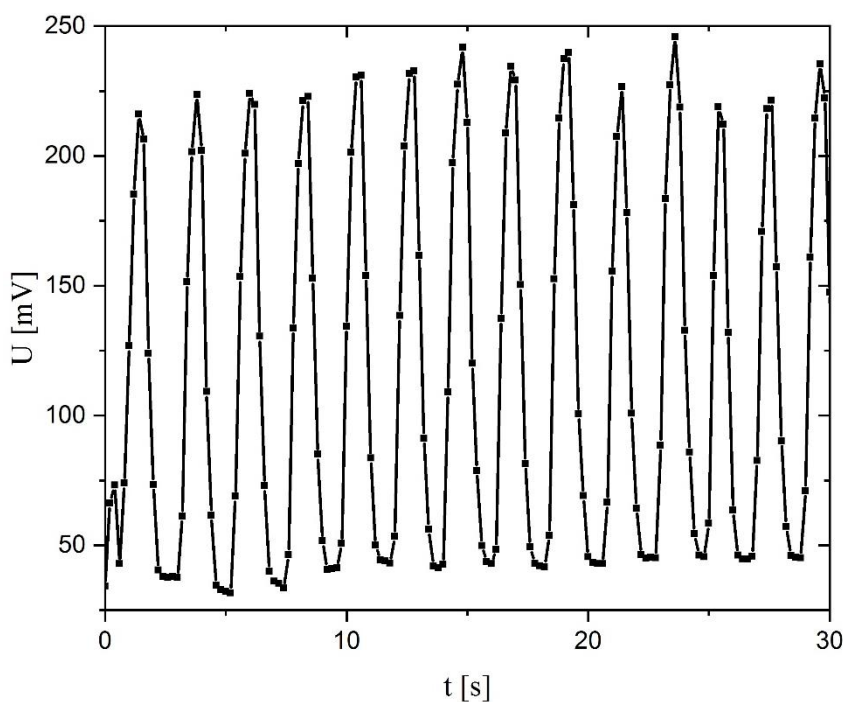
Одзив сензора при успореном (12 удаха по минути), нормалном (16 удаха у минути) и убрзаном дисању (28 удаха у минути) приказан је на сликама 47, 48 и 49, редом.



Слика 47. Одзив сензора при брзини дисања од 12 удаха по минути



Слика 48. Одзив сензора при брзини дисања од 16 удаха по минути

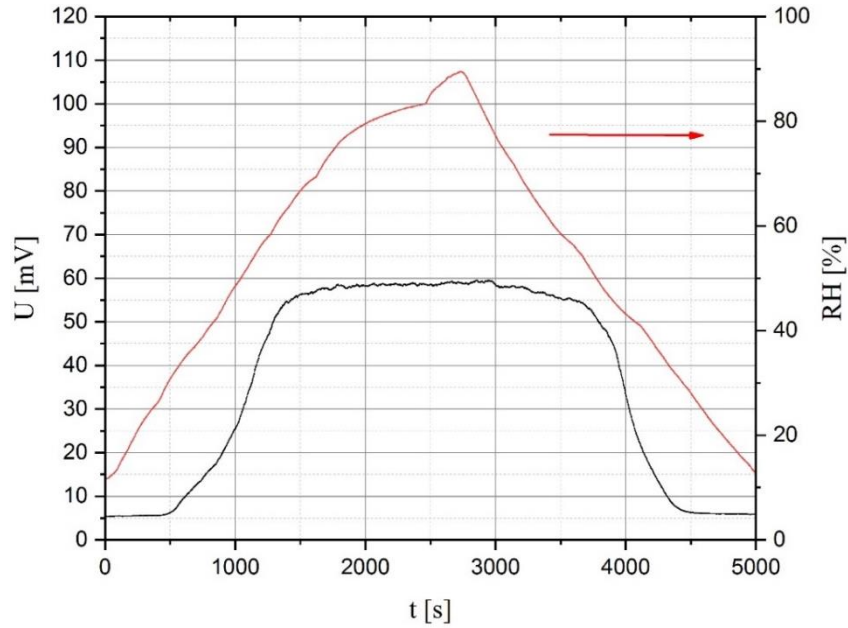


Слика 49. Одзив сензора при брзини дисања од 28 удаха по минути

Приказани резултати показују да се при свим приказаним брзинама добија јасно дефинисан и поновљив сигнал. Амплитуда сигнала је око 250 mV, што је напон који се може лако мерити стандардним инструментима.

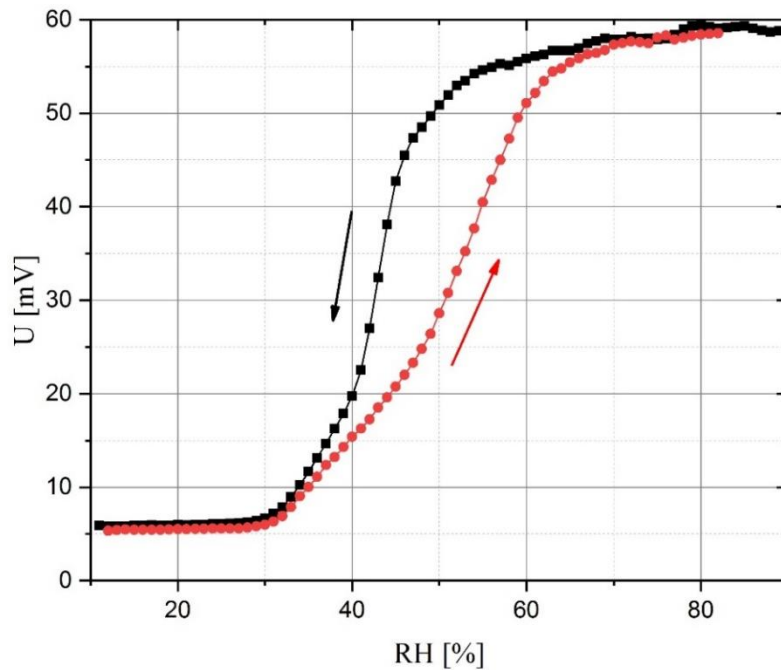
С обзиром да се добија стабилан и поновљив сигнал, сензор са диодним исправљачем је тестиран и као уређај за мерење релативне влажности ваздуха.

Промена напона сензора при промени влажности ваздуха са 10 % на 90 %, па затим поново на 10 % приказана је на слици 50. Мерење је извршено при температури од 24 °C. На слици 50 црном и црвеном бојом су приказане промене напона сензора и релативне влажности ваздуха током времена, редом.



Слика 50. Зависност напона (црна линија) и релативне влажности ваздуха (црвена линија) од времена на 24 °C

Помоћу података са слике 50 приказана је зависност напона сензора од релативне влажности ваздуха, слика 51.

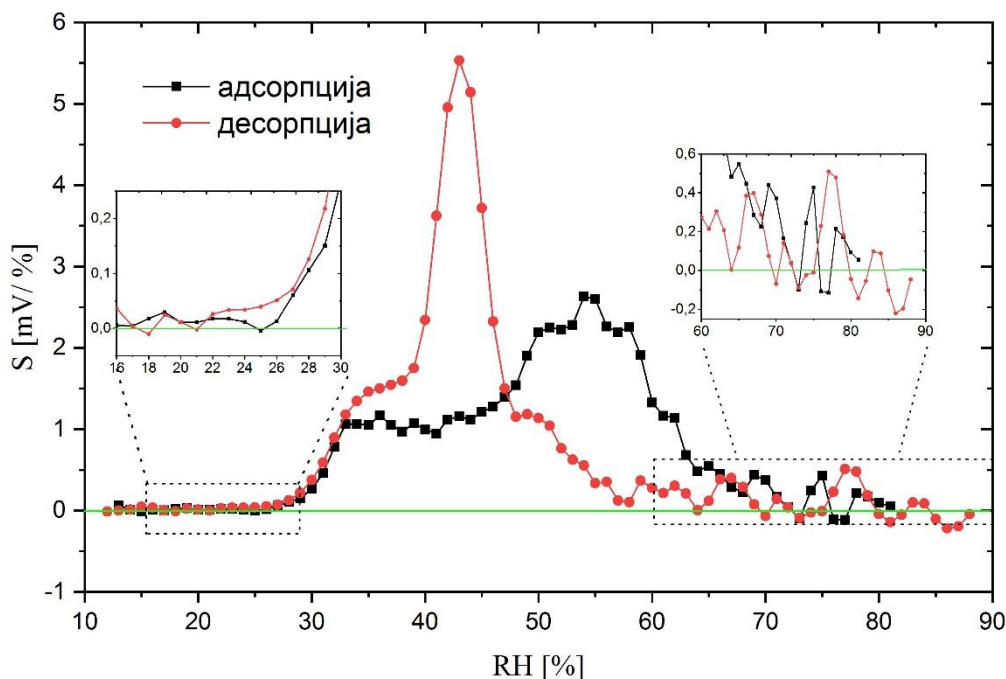


Слика 51. Зависност напона од релативне влажности ваздуха на 24 °C

На слици 51 црвеном бојом је приказана промена напона приликом повећавања релативне влажности ваздуха, док је црном бојом приказана промена напона приликом њеног смањења. Са слике 51 се може закључити да промена  $RH$  са 10 % на 90 % резултује променом напона сензора са 5 mV на 60 mV. Такође се може приметити и јасно изражен хистерезис.

Како би се одредила осетљивост сензора, израчунат је извод кривих приказаних на слици 51. Графичка зависност осетљивости од релативне влажности ваздуха приказана је на слици 52.

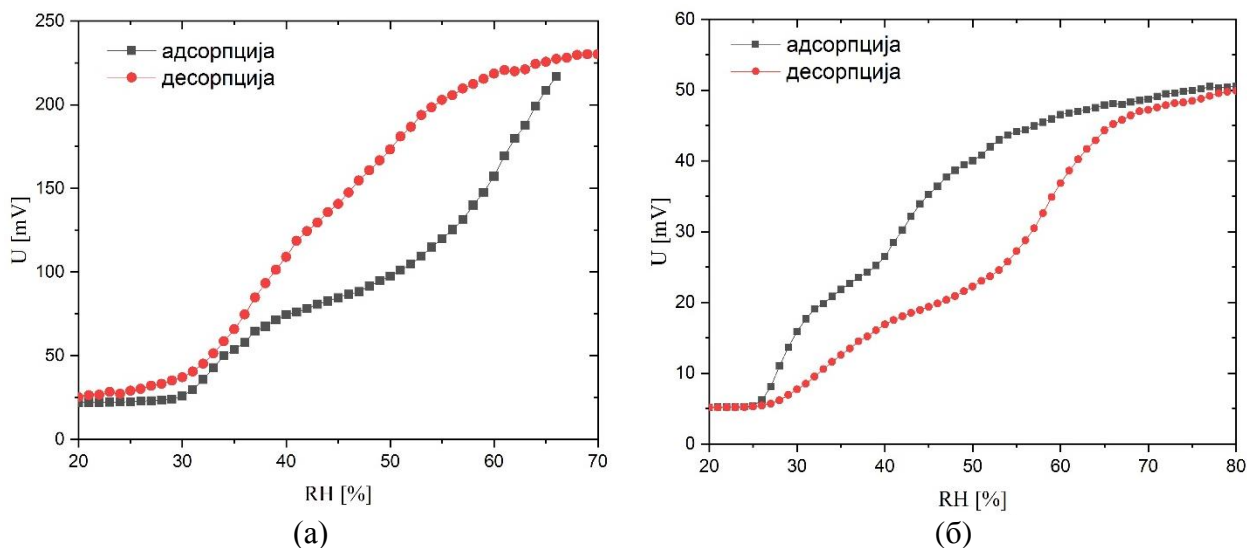
Крива која одговара напону сензора приликом повећавања релативне влажности ваздуха је на сликама означена са **адсорпција**, док је крива која одговара промени приликом смањења RH означена са **десорпција**. Разлог за овакву номенклатуру јесте сличност између хистерезиса који се јавља на приказаним сликама и адсорпционе изотерме типа 5 [229].



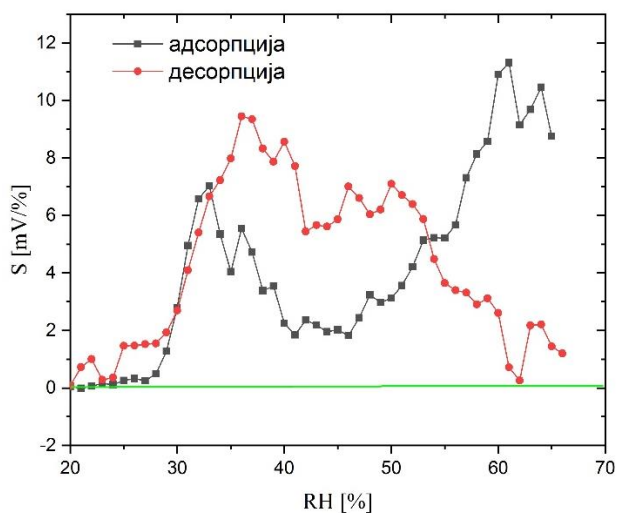
Слика 52. Осетљивост мерења на 24 °C

Са слике 52 се може закључити да осетљивост мерења зависи од опсега и од смера промене релативне влажности ваздуха. У опсегу између 35 % и 60 % осетљивост је изнад 1 mV/ (% RH) у смеру адсорпције. У смеру десорпције осетљивост је изнад 1 mV/ (% RH) у опсегу RH од 35 % и 50 %. Осетљивост сензора као уређаја за мерење влажности ваздуха одређена је осетљивошћу и резолуцијом волтметра.

Промена напона сензора у зависности од релативне влажности ваздуха на температурама од 9 °C и 30 °C приказане су на слици 53 (а) и (б), редом. Осетљивости мерења на наведеним температурама приказане су на сликама 54 (а) и (б).

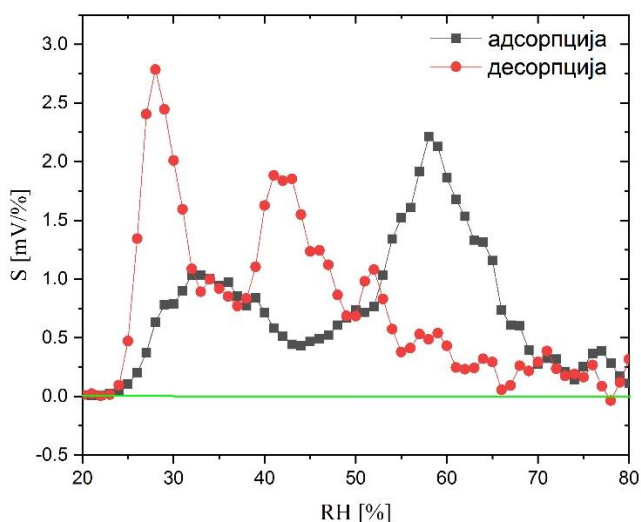


Слика 53. (а) Зависност напона од релативне влажности ваздуха (а) на 9 °C; (б) на 30 °C



(a)

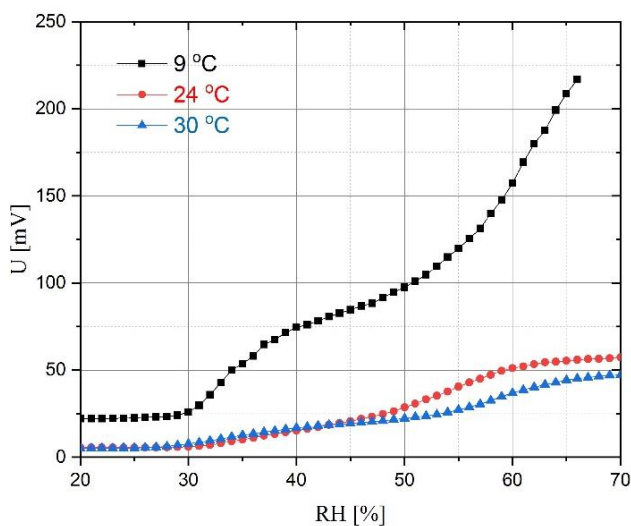
Слика 54. Осетљивост мерења на (a) 9 °C (б) 30 °C



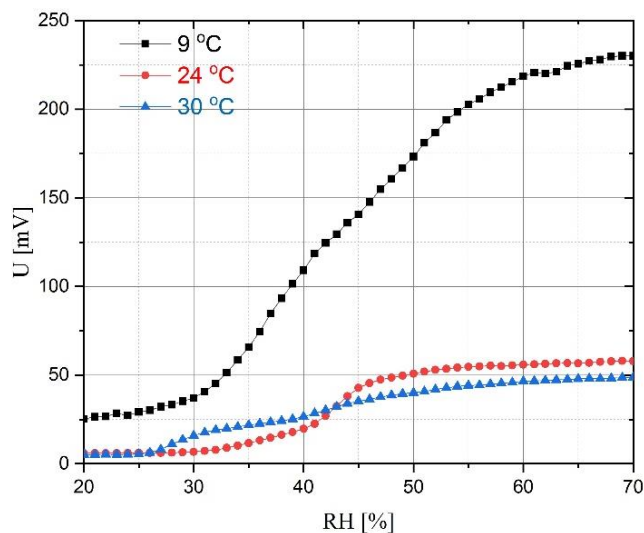
(б)

На температури од 9 °C промена релативне влажности са 20 % на 70 % доводи до промене вредности напона сензора са 22 mV на 230 mV. На температури од 30 °C промена RH са 20 % на 70 % резултује променом напона сензора са 5 mV на 50 mV. У оба случаја је присутан хистерезис.

Приказани резултати показују да се максимална вредност напона мења са променом температуре. Максимална вредност је највећа на температури од 9 °C (230 mV) и смањује се са повећањем температуре на 24 °C (60 mV) односно на 30 °C (50 mV). Дакле, повећање температуре резултује смањењем вредности напона сензора. Графичка зависност напона сензора од релативне влажности ваздуха (у опсегу од 20 % до 70 %) за три разматране температуре приказана је на слици 55 (a) приликом повећавања, и на слици 55 (б) приликом смањења релативне влажности ваздуха.



(a)



(б)

Слика 55. Зависност напона од времена при (a) повећању; (б) смањењу релативне влажности ваздуха

Зависност напона од температуре може бити последица неколико процеса:

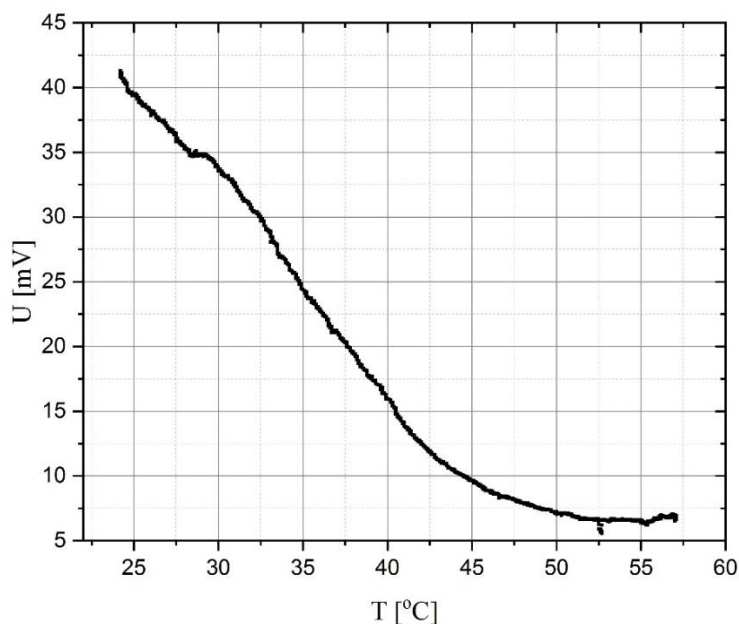
1. **Промена концентрације кисеоника** – услед повећања температуре концентрација кисеоника раствореног у води се мења према једначини (3). Према подацима са слике

3 може се закључити да је масена концентрација кисеоника 11,8 mg/l, 8,8 mg/l и 8 mg/l на температурама од 9 °C, 24 °C и 30 °C, редом. Концентрација кисеоника утиче на електромоторну силу, при чему је зависност логаритамска, једначина 22.

2. Са повећањем температуре повећава се и **апсолутна влажност ваздуха**, при истој вредности релативне влажности ваздуха, једначина 8.
3. Према **Нернстовој једначини**, уколико су све величине константне, повећање температуре праћено је линеарним повећањем електромоторне силе, једначина 22.
4. Услед повећања температуре долази до промене **адсорпционо десорпционе равнотеже**, у смеру повећања брзине десорпције

С обзиром да је повећање температуре праћено смањењем напона сензора може се закључити да је овде доминантан утицај смањења концентрације кисеоника и промене адсорпционо десорпционе равнотеже.

Додатно испитивање утицаја температуре на напонски одзив сензора извршено је у експерименту у којем је суд у којем је смештен сензор загреван од 20 °C до 55 °C. Почетна вредност влажности ваздуха била је 70 %. Графичка зависност вредности напона сензора од температуре у наведеном експерименту приказана је на слици 56.



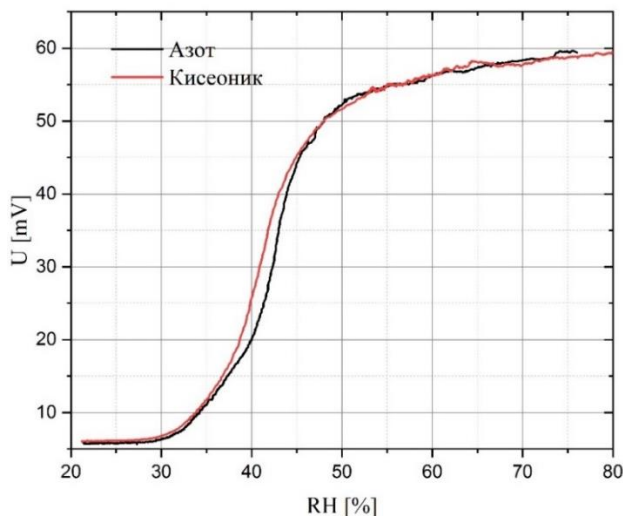
Слика 56. Зависност напона од температуре

Вредност напона готово линеарно опада са почетних 40 mV (25 °C) на 15 mV (40 °C), а затим долази до постепеног заравњења сигнала. На температурама изнад 50 °C напон има практично константну вредност од око 7 mV. Анализом приказаног графика може се добити бољи увид у ефекат који има доминантан утицај на смањење сигнала. Наиме, повећањем температуре са 25 °C на 50 °C концентрација кисеоника раствореног у води мења се за око 40 % (са 8,8 mg/l на 5,8 mg/l). С обзиром да је веза између концентрације кисеоника и напона логаритамска, могло би се очекивати да се услед разматраног повећања температуре напон смањи за око 50 %. У приказаним резултатима се оваква промена не запажа. Напон заузима вредност од око 7 mV, што одговара напону при нултој вредности анализата. Узимајући у обзир наведено, може се закључити да доминантан утицај на смањење напона има промена адсорпционе равнотеже.

#### 7.4.5 Утицај концентрације кисеоника

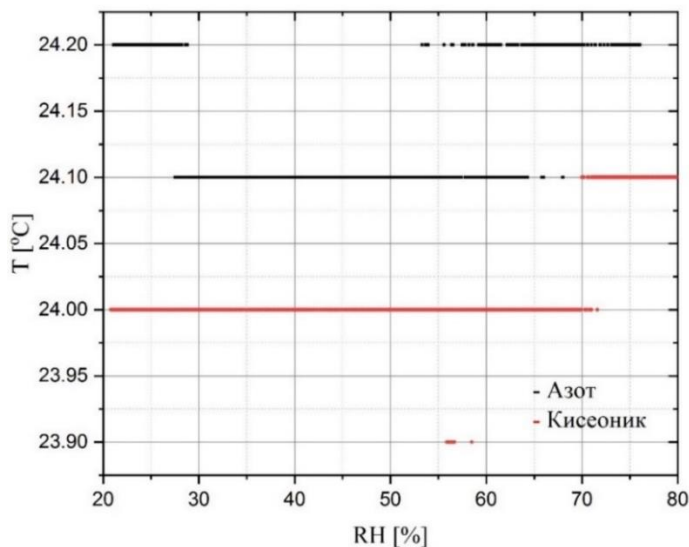
С обзиром да је кисеоник учесник електродне реакције, промена његове концентрације би према Нернстовој једначини требало да утиче на електромоторну силу. Експериментална провера ове зависности извршена је мерењима у којем је релативна влажност ваздуха

формирана са 0 % кисеоника и са 100 % кисеоника. Зависности напона од релативне влажности ваздуха приказане су на слици 57, црвеном бојом за 100 % кисеоника и црном бојом за 100 % азота.



Слика 57. Зависност напона од RH за азот и кисеоник

Резултати показују да се напон у оба случаја мења са 60 mV (80 % RH) на 5 mV (20 % RH). Облик кривих је у великој мери сличан, с тим што се јавља разлика у опсегу RH између 35 % и 45 %. Претпоставка је да је непоклапање кривих у овој области последица разлике у температури приликом извођења експеримената. Графичка зависност температуре приликом извођења експеримената и одговарајућа релативна влажност ваздуха приказана је на слици 58.



Слика 58. Температура приликом извођења експеримената са кисеоником (црвена крива) и азотом (црна крива)

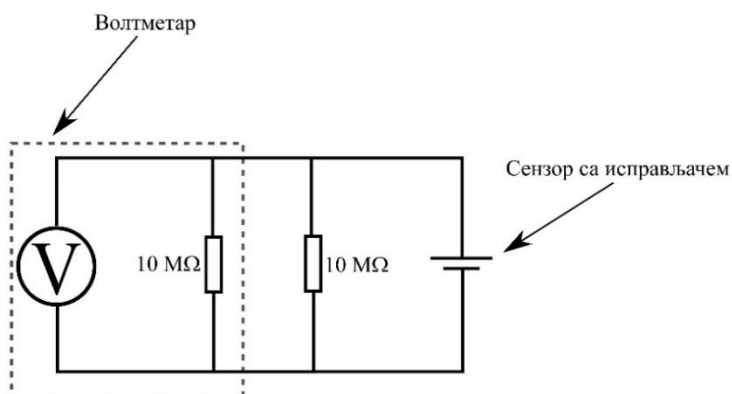
У опсегу RH између 35 % и 45 % (што је опсег у којем се примећује одступање напона на слици 57) приликом извођења експеримента са чистим кисеоником температура је била за 0,1 °C нижа него у експерименту са чистим азотом. С обзиром да је у овој области осетљивост сензора највећа, одступање кривих се може приписати разлици у температури.

Према разматрању приказаном у почетном делу овог поглавља, промена концентрације кисеоника би требало да утиче на промену напона сензора. Како би се објаснило одсуство оваквог понашања, разматран је следећи систем.

За почетак, потребно је размотрити електричне величине. У сврхе анализе, електрично коло се може представити једноставније у односу на коло са слике 28. Сензор са исправљачем се може



посматрати као извор једносмерне струје. Као што је речено, отпорник од  $10\text{ M}\Omega$  је везан паралелно са волтметром, како би се пригушиле сметње у систему. Приликом мерења унутрашњи отпор волтметра је подешен на  $10\text{ M}\Omega$ . Одговарајуће електрично коло приказано је на слици 59.



Слика 59. Електрично коло сензора са исправљачем

Према Кирхофовом правилу, укупна струја која протиче кроз сензор биће једнака збиру струје која протиче кроз волтметар и струје која протиче кроз отпорник од  $10\text{ M}\Omega$ . С обзиром да је унутрашњи отпор волтметра такође  $10\text{ M}\Omega$  и да је везан паралелно са спољашњим отпорником, струја која протиче кроз волтметар биће једнака половини струје која протиче кроз сензор. Напон измерен на волтметру једнак је производу струје која протиче и његовог унутрашњег отпора. Максимална вредност напона која је измерена у овом експерименту јесте  $60\text{ mV}$  (слика 57) што значи да је кроз волтметар протекла струја од  $6\text{ nA}$ , односно да је сензор производио струју од  $12\text{ nA}$ .

У обзир је потребно узети и Фарадејеву једначину електролизе [190]:

$$m = \frac{I \cdot M \cdot t}{Z \cdot F} \quad (49)$$

где је  $I$  струја која је протекла кроз систем за време  $t$ , док су  $M$ ,  $Z$  и  $m$  моларна маса електроактивне врсте, број размењених електрона и маса електроактивне врсте, редом.

С обзиром да је моларна маса кисеоника  $32\text{ g/mol}$ , уколико се у реакцији размењују 4 електрона, потрошња кисеоника за струју од  $12\text{ nA}$  је  $1 \cdot 10^{-12}\text{ g/s}$ .

Апсолутна влажност ваздуха на температури од  $24\text{ }^\circ\text{C}$  и релативној влажности ваздуха од  $80\%$  је  $18,5\text{ g/m}^3$ . С обзиром да је експеримент вршен у суду запремине  $150\text{ ml}$ , минимална количина воде коју је потребно продувати за постизање RH од  $80\%$  је  $2,8\text{ mg}$ . С обзиром да је масена концентрација кисеоника раствореног у води на овој температури око  $8,8\text{ mg/l}$ , минимална могућа количина кисеоника у суду је  $25\text{ }\mu\text{g}$ . Ова количина је при потрошњи кисеоника од  $1 \cdot 10^{-12}\text{ g/s}$  довољна за 280 дана. Наведено разматрање показује да је количина кисеоника која се неизбежно мора увести у систем довољна за функционисање сензора у периоду знатно дужем од времена трајања експеримента. С обзиром да повећање парцијалног притиска кисеоника не доводи до повећања напона сензора, може се закључити да је у питању иреверзибилан процес, то јест да је брзина читавог процеса ограничена кинетиком електродних реакција а не дотоком масе до електрода.

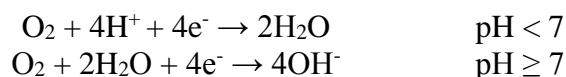
На основу једначине 49 може се одредити и временски период током којег ће сензор давати одзив на водену пару. Запремина слоја алуминијума је  $8,2 \cdot 10^{-13}\text{ m}^3$  (дебљина је  $800\text{ nm}$ , а укупна површина електрода  $1,02\text{ mm}^2$ ), што уз густину од  $2,7\text{ g/cm}^3$  даје масу алуминијума од  $2,4\text{ }\mu\text{g}$ . Потрошња алуминијума при струји од  $12\text{ nA}$  износи  $1,1 \cdot 10^{-12}\text{ g/s}$ . Дакле, уколико је изложен високој релативној влажности ваздуха (изнад  $80\%$ ), сензор би био функционалан током 25 дана.

Период употребљивости као уређаја за праћење дисања може се одредити анализом резултата приказаних на сликама 47-49. Напон који сензор производи је 250 mV (приликом издисаја) и близу 0 mV (приликом удисаја). Из претпоставке да је средња вредност напона током читавог периода 125 mV произилази да сензор производи струју вредности око 25 nA. Маса алуминијума од 2,4 µg би при овим условима била довољна за 12 дана.

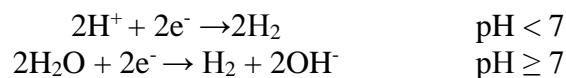
### 7.5 Разматрање електрохемијске реакције одговорне за механизам детекције

Електрохемијска реакција на којој се заснива механизам рада разматраног сензора је према поглављу 5 збир анодне полуреакције (оксидације алуминијума) и катодне полуреакције (редукције кисеоника).

Катодна реакција се у зависности од рН вредности електролита може одигравати према механизмима приказаним једначинама 37 и 38. Ради јаснијег увида, реакције ће бити поново приказане:



Поред наведених реакција, приликом излагања алуминијума влажном ваздуху могућа је и реакција корозије водоничног типа, једначине 39 и 40:



Конкретније одређивање механизма реакције се може извршити уколико се размотре кинетике електродних реакција, као и њихови учесници. За почетак, у виду треба имати рН вредност. У приказаним експериментима водена пара је формирана испаравањем дејонизоване воде, тако да је очекивано да је рН вредност око 7. На овој рН вредности концентрација водоничних јона је реда величине  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , јер јони водоника *настају* аутопротолизом воде. С обзиром да је присутна мала концентрација водоничних јона, вероватније је да се реакције одвијају према механизмима у базној средини, једначине 38 и 40.

Додатно, с обзиром да реакција редукције кисеоника укључује и корак адсорпције кисеоника из ваздуха, као и да је кинетика ове реакције спора, може се очекивати да је од две наведене реакције вероватнија реакција издвајања водоника (једначина 40).

Подаци из литературе показују да приликом интеракције воде и алуминијума долази до корозије и кисеоничног и водоничног типа [194,230,231]. Према Пурбеовим дијаграмима (слике 18 и 19) у неутралним срединама електродни потенцијал алуминијума је -1,6 V, док су електродни потенцијали редукције кисеоника и водоника 0,8 V и -0,4 V, редом.

Уколико се механизам детекције водене паре заснива на корозији алуминијума онда би апсолутне вредности потенцијала електроде биле [197]:

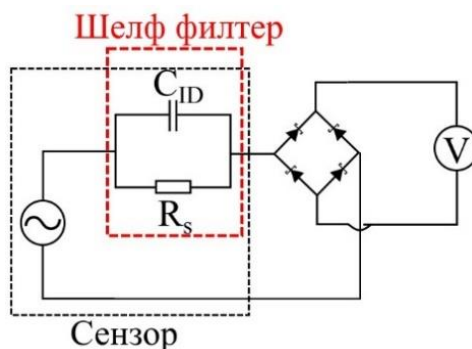
- 1,6 V, у периоду у којем је започето анодно растварање алуминијума, без пратећих катодних реакција
- Између 1,6 V и 0,4 V, у периоду који одговара успостављању мешаног потенцијала услед корозије водоничног типа
- Између 1,6 V и 0 V, у периоду који одговара успостављању мешаног потенцијала услед корозије кисеоничног типа

У овом случају електродни потенцијал не би имао константну вредност већ би заузимао вредности између 1,6 V и 0 V, што је у експериментима и примећено, слика 42 (б). Сагласност између резултата приказаних на слици 42 (б) и наведеног разматрања указује да се механизам рада сензора заснива на корозији алуминијума. Дакле, напон сензора је последица следећих електрохемијских реакција:

- **растварање алуминијума,**
- **корозија водоничног типа и**
- **корозија кисеоничног типа.**

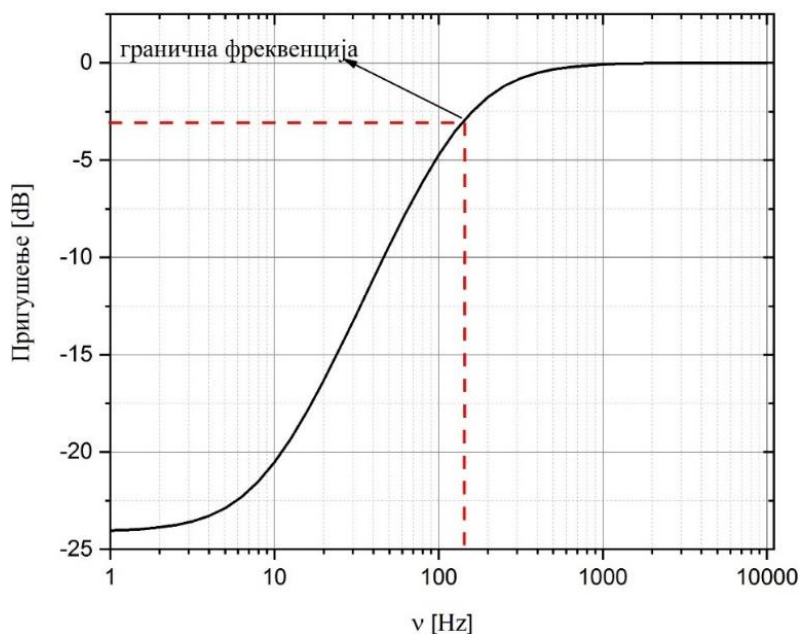
Оно што је важно разјаснити јесте разлог због којег је измерени потенцијал растварања алуминијума једнак његовом стандардном електродном потенцијалу (слика 42). Теоријски, с обзиром да је у конкретном случају електролит адсорбована вода отпора око 150 МΩ, оправдано је очекивати знатни пад напона. Разлог за одсуство оваквог понашања се може објаснити уколико се размотри електрична структура сензора.

Еквивалентно коло сензора се може представити редном везом генератора са паралелно повезаним отпорником и кондензатором, слика 60. Паралелна веза отпорника и кондензатора је у електротехници позната под називом шелф филтер (енг. *shelf filter*). Отпорник који се појављује у колу,  $R_s$ , потиче од отпора електролита. Кондензатор који се појављује у колу,  $C_{ID}$ , јесте сам сензор, јер има интердигиталну структуру.



Слика 60. Еквивалентно коло сензора са исправљањем сигнала

Фреквентни одзив шелф филтера приказан је на слици 61. Вертикална оса је приказана у децибелима. На слици је назначена и гранична фреквенција филтера (енг. *cutoff* или *corner frequency*). Према дефиницији, то је фреквенција на којој је пригушење за 3 dB веће од пригушења у пропусној области. Вредност граничне фреквенције је одређена параметрима самог филтера - капацитета и отпора.



Слика 61. Фреквентни одзив сензора као шелф филтера

Фреквентни одзив шелф филтера се може поделити на два дела, у опсегу фреквенција изнад и у опсегу испод граничне фреквенције (у случају сензора њена вредност је 140 Hz):

- На фреквенцијама изнад граничне фреквенције капацитивна реактанса има мале вредности те кондензатор практично представља кратак спој. У овој области нема пригушења, однос интензитета излазног и улазног сигнала је близак јединици (0 dB).

- Са смањењем фреквенције испод граничне, капацитивна реактанса се повећава а самим тим расте и пригушење сигнала. На ниским фреквенцијама је капацитивна реактанса теоријски бесконачна, па пригушење сигнала има практично константну вредност одређену импедансом отпорника.

Чињеница да сигнал који је генерисан на сензору пре мерења мора да прође кроз филтер има двојаке последице. Сигнали чија је фреквенција испод граничне (укључујући и једносмерну компоненту) ће у великој мери бити пригушени, док ће сигнали виших фреквенција проћи кроз кондензатор, практично без пада напона. С обзиром да је време током којег је започело растварање алуминијума без пратећих катодних реакција реда величине 10  $\mu\text{s}$ , овај сигнал ће проћи кроз кондензатор.

Осим компоненти приказаних на слици 60, које одговарају идеалном случају, еквивалентно коло је у реалном случају знатно комплексније. Примера ради, у еквивалентном колу диода се осим уграђеног пада напона јавља и паралелни кондензатор, као и термални генератор. Додатно, каблови којима је сензор повезан са мерним уређајем садрже и паразитну капацитивност и индуктивност. С обзиром на наведено, за одређивање утицаја компонената кола на мерени сигнал неопходно је урадити детаљну електротехничку анализу система.

## 7.6 Сакупљање радиофреквентне енергије

Додатним разматрањем система показано је да је мерење релативне влаге остварено са доминантним доприносом од стране сакупљања радиофреквентне енергије из околине (енг. *RF energy harvesting*). Анализа је извршена тако што је испитиван утицај уземљавања компоненти на квалитет мерења. Уземљење волтметра је у највећој мери утицало на шум, док је уземљавање кућишта највише утицало на вредност напона. Уземљавање оклопа каблова је утицало и на шум и на вредност напона, при чему је утицај на вредност напона био слабо изражен. У случају када је уземљење одвојено од кућишта, напон сензора је имао значајну мању вредност, што практично онемогућава његову примену као сензора влажности ваздуха.

Ова појава се може објаснити на следећи начин. С обзиром да је уземљење било остварено коришћењем металног проводника, могуће је да се он понашао и као антена. Претпоставка је да је дошло до спрезања сигнала индукованог у уземљењу и електрохемијски генерисаног напона. С обзиром да према дизајну не постоји омски контакт између кућишта и сензора, претпоставка је да се сигнал преноси капацитивним спрезањем или формирањем омског контакта, услед адсорпције воде. Повећање вредности напона приликом повећања локалне влажности ваздуха би у том случају била последица смањења електричног отпора између кућишта и сензора, услед адсорпције додатних молекула воде.

Други начин на који би се ова појава могла објаснити јесте утицај мерног инструмента, јер овакав утицај уземљења на сигнал није примећен у експерименту у којем је коришћен волтметар који се напаја путем батерија.

Важно је нагласити да су мерења чији су резултати приказани на сликама 42-45 извршена без уземљења, што значи да сигнал потиче доминантно од електрохемијске реакције.

Приликом излагања воденој пари у Фарадејевом кавезу, сензор је производио струју вредности око 15 nA. С обзиром да су потенцијалне интерференције елиминисане, мерени сигнал потиче искључиво од електрохемијске реакције. Чињеница да напон сензора има ниску вредност у случају када не постоји уземљење указује да доминантан допринос долази од сакупљања радиофреквентне енергије. Сензор и даље функционише као самонапајајући, с тим што се електрохемијски сигнал спреже са радиофреквентном енергијом из околине. Додатна анализа одзива сензора би се могла извршити изградом сензора од електрохемијски инертних материјала. У том случају би одзив потицао искључиво од сакупљања радиофреквентне енергије, чиме би се могло одредити колики је допринос електрохемијске реакције.

## 8. Упоредна анализа карактеристика развијеног сензора са потпуно самонапајајућим сензорима пронађеним у литератури

С обзиром да за функционисање развијеног сензора није потребно спољашње напајање, у наставку је дато његово поређење са сличним системима. У литератури су пронађена четири уређаја која припадају овој групи [131,147–149].

Сензори су упоређени према времену одзива и опоравка, опсегу релативне влажности ваздуха, максималној вредности мереног сигнала и максималној радној температури, табела 11.

Табела 11. Поређење потпуно самонапајајућих сензора према карактеристикама

| Механизам         | Време одзива [s] | Време опоравка [s] | Опсег [% RH] | Сигнал | T [°C] | Реф.  |
|-------------------|------------------|--------------------|--------------|--------|--------|-------|
| <b>МЕЕГ</b>       | 3,6              | 14                 | 30-75        | 100 mV | <40    | [147] |
| <b>МЕЕГ</b>       | 4,5              | 8                  | 20-90        | 600 mV | <40    | [148] |
| <b>МЕЕГ</b>       | /                | /                  | 30-70        | 250 mV | /      | [149] |
| <b>неутврђено</b> | 23,2             | 0,15               | 2-99         | 50 nA  | /      | [131] |
| <b>AI-ваздух</b>  | 0,01             | 0,05               | 30-70        | 100 mV | <40    | теза  |

Поређењем карактеристика потпуно самонапајајућих сензора приказаних у табели 11 може се закључити да се сензор развијен у овој дисертацији, исто као и остали приказани сензори, може користити до температуре од 40 °C. Овај резултат показује да се, што се тиче температуре, сви наведени сензори могу користити и за праћење дисања и за праћење влажности вадуха у стандардним условима. Може се закључити и да сви разматрани сензори производе сигнал који је лако мерљив стандардним инструментима, што је од изузетне важности за њихову практичну примену. Што се тиче опсега релативне влажности ваздуха у којем се сензори могу примењивати, сензор развијен у дисертацији се може користити у интервалу од 30 % до 70 %. Опсег шири од наведеног имају два сензора приказана у табели 11. Према времену одзива и опоравка сигнала, развијени сензор има најбоље вредности од приказаних. Време одзива сигнала је 10 ms док је време опоравка сигнала 50 ms. Ове вредности дају могућност примене сензора као уређаја за праћење дисања, по чему је јединствен у табели 11.

Приказана анализа показује да је развијени сензор по већини приказаних параметара упоредив са осталим потпуно самонапајајућим сензорима пронађеним у литератури. Карактеристика коју би требало унапредити јесте опсег релативне влажности ваздуха, како би се проширила потенцијална подручја примене као сензора релативне влажности ваздуха.

## 9. Закључак

У овој докторској дисертацији је приказан сензор влажности ваздуха чији се механизам рада заснива на физичкохемијском принципу који до сада није коришћен у сличне сврхе. Механизам рада се заснива на електрохемијској реакцији алуминијума и воде, чиме се генерише струја пропорционална локалној влажности ваздуха.

Показано је да је израда сензора комплементарна са планарним технологијама полупроводника.

У дисертацији је приказан иновативан и једноставан начин за активацију алуминијума, применом једносмерне струје.

Физичкохемијским методама карактеризације су одређене морфолошке и топографске особине материјала.

Електрохемијским мерењима је одређено еквивалентно коло сензора и добијен је увид у механизам детекције водене паре.

Електричним мерењима је анализиран утицај електромагнетних и радиофреквентних сметњи на квалитет мерења. Приказан је начин на који се процес мерења може оптимизовати, у смислу постизања мерења са бољим односом сигнал-шум.

Функционалност развијеног уређаја тестирана је у експерименту у којем је сензор коришћен за праћење дисања добровољца. Експерименти су показали да је одзив сензора поновљив, са високом временском резолуцијом и са задовољавајућим односом сигнал-шум. Проверена је и применљивост сензора као уређаја за мерење релативне влажности ваздуха. Показано је да се сензор са полупроводничким исправљачем може користити за мерење релативне влажности ваздуха у опсегу од 30 % до 70 %, при чему сигнал највероватније потиче од спреге електрохемијске и радиофреквентне енергије. Показано је и да вредност напона зависи од локалне температуре, услед промене адсорпционе равнотеже.

Једна од значајнијих предности уређаја јесте искоришћеност електродног материјала. С обзиром да су обе електроде израђене од алуминијума, обе учествују у реакцији детекције, тако да је искоришћеност материјала већа него код класичних система.

Производи реакције су алуминијум хидроксид и силицијум, нетоксични и рециклабилни материјали.

Најзначајнија предност развијеног уређаја јесте могућност функционисања без спољашњег извора напајања, односно, сама интеракција сензора и анализата резултује сигналом који је пропорционалан концентрацији анализата. Предност сензора је и знатно бржи одзив у односу на сензоре пронађене у литератури која се бави овом тематиком. Поред тога, димензије сензора су мале (реда величине  $1 \text{ mm}^2$ ).

Предмет будућег рада ће бити проширење динамичког опсега и осетљивости уређаја, као и испитивање других материјала као електроактивних врста. Поред наведеног, утицај радиофреквентног зрачења на сигнал ће бити додатно анализиран, израдом сензора од електрохемијски инертних материјала и детаљнијом електротехничком анализом система.

## 10. Литература

- [1] M. R. Milovanović, J. M. Živković, D. B. Ninković, I. M. Stanković, and S. D. Zarić, “How flexible is the water molecule structure? Analysis of crystal structures and the potential energy surface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 7, pp. 4138–4143, 2020. doi: 10.1039/C9CP07042G.
- [2] N. Mohamed Noor, W. Shian, and M. Hasan, “Chapter 3. Energy and energy balances,” in *Teaching module: Material balances, energy balances and heat transfer*, 1st edition, University Malaysia Perlis, 2010.
- [3] G. Brunner, “Chapter 2. Properties of Pure Water,” in *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*, vol. 5, Elsevier, 2014.
- [4] E. Faegh, B. Ng, D. Hayman, and W. E. Mustain, “Practical assessment of the performance of aluminium battery technologies”, *Nat. Energy*, vol. 6, no. 1, pp. 21–29, 2021. doi: 10.1038/s41560-020-00728-y.
- [5] M. Chaplin, “The Water molecule, liquid water, hydrogen bonds, and water networks,” in *Water: The Forgotten Biological Molecule*, D. Le Bihan and H. Fukuyama, Eds. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2016.
- [6] T. R. Rettich, R. Battino, and E. Wilhelm, “Solubility of gases in liquids. 22. High-precision determination of Henry’s law constants of oxygen in liquid water from T = 274 K to T = 328 K”, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 32, pp. 1145–1156, 2000. doi: 10.1006/jcht.1999.0581.
- [7] I. D. Holclajtner Antunović, “Poglavlje 2. Termodinamika” in *Opšti kurs fizičke hemije*, 2. izdanje, J. B. Đerić, Ed. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, 2012.
- [8] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, “Chapter 6. Chemical equilibrium” in *Atkins’ Physical Chemistry*, 11th edition, J. Crowe and J. Noe, Eds. Oxford: Oxford University press, 2018.
- [9] R. Sander, “Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent”, *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, pp. 4399–4981, 2015. doi: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- [10] Z. Wang, L. Lan, X. He, and A. Herbst, “Dynamic evaporation of droplet with adjuvants under different environment conditions”, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, vol. 13, pp. 1–6, 2020. doi: 10.25165/j.ijabe.20201302.5353.
- [11] M. G. Lawrence, “The Relationship between Relative Humidity and the Dewpoint Temperature in Moist Air: A Simple Conversion and Applications”, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 225–234, 2005. doi: 10.1175/BAMS-86-2-225.
- [12] O. A. Alduchov and R. E. Eskridge, “Improved Magnus Form Approximation of Saturation Vapor Pressure”, *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, vol. 35, no. 4, pp. 601–609, 1996. doi: 10.1175/1520-0450(1996)035<0601:IMFAOS>2.0.CO;2.
- [13] R. Hamblyn, “Chapter 2. A Brief History of Clouds” in *The invention of clouds: how an amateur meteorologist forged the language of the skies*, New York: Farrar, Straus and Giroux, 2001.
- [14] S. Martin and E. Duncan, “Sterilisation considerations for implantable sensor systems”, *Implant. Sens. Syst. Med. Appl.*, pp. 253–278, 2013. doi: 10.1533/9780857096289.2.253.
- [15] T. McAuley, “Specifications for temperature and humidity in sterile storage environments – Where’s the evidence?”, *Healthc. Infect.*, vol. 14, no. 4, pp. 131–137, 2009. doi: <https://doi.org/10.1071/HI09020>.
- [16] A. V Arundel, E. M. Sterling, J. H. Biggin, and T. D. Sterling, “Indirect health effects of relative humidity in indoor environments”, *Environ. Health Perspect.*, vol. 65, pp. 351–361, 1986. doi: 10.1289/ehp.8665351.
- [17] A. Božič and M. Kanduč, “Relative humidity in droplet and airborne transmission of disease”, *J. Biol. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–29, 2021. doi: 10.1007/s10867-020-09562-5.
- [18] E. W. Dunklin and T. T. Puck, “The lethal effect of relative humidity on air-borne bacteria”, *J. Exp. Med.*, vol. 87, no. 2, pp. 87–101, 1948. doi: 10.1084/jem.87.2.87.

- [19] C. Lou *et al.*, “Human Respiratory Monitoring Based on Schottky Resistance Humidity Sensors”, *Mater (Basel, Switzerland)*, vol. 13, no. 2, p. 430, 2020. doi: 10.3390/ma13020430.
- [20] K. Nordström, D. Norbäck, and R. Akselsson, “Effect of air humidification on the sick building syndrome and perceived indoor air quality in hospitals: a four month longitudinal study” *Occup. Environ. Med.*, vol. 51, no. 10, pp. 683–688, 1994. doi: 10.1136/oem.51.10.683.
- [21] K. Shafaat, A. Hussain, B. Kumar, R. Hasan, P. Prabhat, and V. Yadav, “An overview: Storage of pharmaceutical products” *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 2, pp. 2499–2515, 2013.
- [22] H. Ahmadi and K. Mollazade, “Effect of Depth of Plowing and Soil Moisture Content on Reduced Secondary Tillage”, *Agric. Eng. Int.*, vol. 11, 2009.
- [23] C. Petru, R. Sfiru, S. Muraru, and P. Condruz, “Soil moisture influence in the soil tillage operations”, *E3S Web Conference*, vol. 180, p. 3002, 2020. doi: 10.1051/e3sconf/202018003002.
- [24] D. Lazik, G. H. de Rooij, W. Lazik, and R. Meissner, “A New Principle for Measuring the Average Relative Humidity in Large Volumes of Non-Homogenous Gas”, *Sensors (Basel)*, vol. 19, no. 23, p. 5073, 2019. doi: 10.3390/s19235073.
- [25] D. Zhang, X. Liu, and F. Chen, “Effects of Temperature and Humidity on the Germination of Two Pioneer Species in Ecological Restoration”, *Appl. Mech. Mater.*, vol. 209–211, pp. 1265–1268, 2012. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.209-211.1265.
- [26] A. V Sturz, M. R. Carter, and H. W. Johnston, “A review of plant disease, pathogen interactions and microbial antagonism under conservation tillage in temperate humid agriculture”, *Soil Tillage Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 169–189, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(96\)01095-1](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(96)01095-1).
- [27] R. I. Grange and D. W. Hand, “A review of the effects of atmospheric humidity on the growth of horticultural crops” *J. Hortic. Sci.*, vol. 62, no. 2, pp. 125–134, 1987. doi: 10.1080/14620316.1987.11515760.
- [28] M. Mahmood and M. Sultan, “Significance of Temperature and Humidity Control for Agricultural Products Storage: Overview of Conventional and Advanced Options”, *Int. J. Food Eng.*, vol. 15, 2019. doi: 10.1515/ijfe-2019-0063.
- [29] N. Eror, “Chapter 1. Introduction to sensors” in *Expanding the Vision of Sensor Materials*. Washington, DC: The National Academies Press, 1995.
- [30] V. Naresh and N. Lee, “A Review on Biosensors and Recent Development of Nanostructured Materials-Enabled Biosensors”, *Sensors*, vol. 21, no. 4, 2021. doi: 10.3390/s21041109.
- [31] P. Squara *et al.*, “Metrology part 1: definition of quality criteria”, *J. Clin. Monit. Comput.*, vol. 35, no. 1, pp. 17–25, 2021. doi: 10.1007/s10877-020-00494-y.
- [32] Á. Lavín *et al.*, “On the Determination of Uncertainty and Limit of Detection in Label-Free Biosensors,” *Sensors (Basel)*, vol. 18, no. 7, p. 2038, 2018. doi: 10.3390/s18072038.
- [33] H. Wang, A. Jasim, and X. Chen, “Energy harvesting technologies in roadway and bridge for different applications – A comprehensive review”, *Appl. Energy*, vol. 212, pp. 1083–1094, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.125>.
- [34] A. Rahimi, Ö. Zorlu, A. Muhtaroglu, and H. Kulah, “Fully Self-Powered Electromagnetic Energy Harvesting System With Highly Efficient Dual Rail Output”, *IEEE Sens. J.*, vol. 12, no. 6, pp. 2287–2298, 2012. doi: 10.1109/JSEN.2011.2177967.
- [35] [https://app.dimensions.ai/analytics/publication/overview/timeline?search\\_mode=content&search\\_text=self-poweredsensors&search\\_type=kws&search\\_field=full\\_search&year\\_from=2000&year\\_to=2021](https://app.dimensions.ai/analytics/publication/overview/timeline?search_mode=content&search_text=self-poweredsensors&search_type=kws&search_field=full_search&year_from=2000&year_to=2021) Preuzeto: 29.11.2021.
- [36] Z. L. Wang and J. Song, “Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays”, *Science*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006. doi: 10.1126/science.1124005.
- [37] S. Madakam, R. Ramaswamy, and S. Tripathi, “Internet of Things (IoT): A Literature



- Review”, *J. Comput. Commun.*, vol. 3, pp. 164–173, 2015. doi: 10.4236/jcc.2015.35021.
- [38] G. S. Karthick and P. B. Pankajavalli, “A Review on Human Healthcare Internet of Things: A Technical Perspective”, *SN Comput. Sci.*, vol. 1, no. 4, p. 198, 2020. doi: 10.1007/s42979-020-00205-z.
- [39] L. Atzori, A. Iera, and G. Morabito, “The Internet of Things: A survey”, *Comput. Networks*, vol. 54, no. 15, pp. 2787–2805, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.comnet.2010.05.010>.
- [40] F. Griffiths and M. Ooi, “The fourth industrial revolution - Industry 4.0 and IoT [Trends in Future I&M]”, *IEEE Instrum. Meas. Mag.*, vol. 21, no. 6, pp. 29–43, 2018. doi: 10.1109/MIM.2018.8573590.
- [41] <https://news.microsoft.com/europe/features/defining-the-fourth-industrial-revolution-where-iiot-fits-and-the-potential/>. Preuzeto: 29.11.2021
- [42] N. Hossein Motlagh, M. Mohammadrezaei, J. Hunt, and B. Zakeri, “Internet of Things (IoT) and the Energy Sector”, *Energies*, vol. 13, no. 2. 2020. doi: 10.3390/en13020494.
- [43] S. P. Mohanty, U. Choppali, and E. Kougianos, “Everything you wanted to know about smart cities: The Internet of things is the backbone”, *IEEE Consum. Electron. Mag.*, vol. 5, no. 3, pp. 60–70, 2016. doi: 10.1109/MCE.2016.2556879.
- [44] L. Pérez-Lombard, J. Ortiz, and C. Pout, “A review on buildings energy consumption information”, *Energy Build.*, vol. 40, no. 3, pp. 394–398, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.03.007>.
- [45] B. Mataloto, J. C. Ferreira, and N. Cruz, “LoBEMS—IoT for Building and Energy Management Systems”, *Electronics*, vol. 8, no. 7. 2019. doi: 10.3390/electronics8070763.
- [46] <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=Keyindicators&indicator=TotalElecCons>. Preuzeto: 12.12.2021.
- [47] [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity\\_price\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics). Preuzeto: 12.12.2021.
- [48] <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=45096>. Preuzeto: 12.12.2021.
- [49] I. Dincer, “Renewable energy and sustainable development: a crucial review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 157–175, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8).
- [50] S. Nižetić, P. Šolić, D. López-de-Ipiña González-de-Artaza, and L. Patrono, “Internet of Things (IoT): Opportunities, issues and challenges towards a smart and sustainable future”, *J. Clean. Prod.*, vol. 274, p. 122877, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122877.
- [51] J. Gutiérrez Bayo, “International Case Studies of Smart Cities: Santander, Spain”, *Inter-American Dev. Bank*, 2016.
- [52] <https://www.smartsantander.eu/>. Preuzeto: 12.12.2021.
- [53] A. S. Syed, D. Sierra-Sosa, A. Kumar, and A. Elmaghraby, “IoT in Smart Cities: A Survey of Technologies, Practices and Challenges”, *Smart Cities*, vol. 4, no. 2. 2021. doi: 10.3390/smartcities4020024.
- [54] Z. L. Wang, J. Chen, and L. Lin, “Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2250–2282, 2015. doi: 10.1039/C5EE01532D.
- [55] A. Raj and D. Steingart, “Review—Power Sources for the Internet of Things”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 8, pp. B3130–B3136, 2018. doi: 10.1149/2.0181808jes.
- [56] J. A. Khan, H. K. Qureshi, and A. Iqbal, “Energy management in Wireless Sensor Networks: A survey”, *Comput. Electr. Eng.*, vol. 41, pp. 159–176, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2014.06.009>.
- [57] <https://www.iea.org/regions/europe>. Preuzeto: 12.12.2021.
- [58] X. Tang, X. Wang, R. Cattley, F. Gu, and A. Ball, “Energy Harvesting Technologies for Achieving Self-Powered Wireless Sensor Networks in Machine Condition Monitoring: A

- Review”, *Sensors*, vol. 18, p. 4113, 2018. doi: 10.3390/s18124113.
- [59] Z. Wu, T. Cheng, and Z. L. Wang, “Self-Powered Sensors and Systems Based on Nanogenerators,” *Sensors (Basel)*, vol. 20, no. 10, p. 2925, 2020. doi: 10.3390/s20102925.
- [60] H. Elahi, K. Munir, M. Eugeni, S. Atek, and P. Gaudenzi, “Energy Harvesting towards Self-Powered IoT Devices,” *Energies*, vol. 13, no. 21, 2020. doi: 10.3390/en13215528.
- [61] A. G. Olabi *et al.*, “Metal-Air Batteries - A Review”, *Energies*, vol. 14, no. 21. 2021. doi: 10.3390/en14217373.
- [62] L. Huang, J. Chen, Z. Yu, and D. Tang, “Self-Powered Temperature Sensor with Seebeck Effect Transduction for Photothermal–Thermoelectric Coupled Immunoassay”, *Anal. Chem.*, vol. 92, no. 3, pp. 2809–2814, 2020. doi: 10.1021/acs.analchem.9b05218.
- [63] Y. Shi *et al.*, “A novel self-powered wireless temperature sensor based on thermoelectric generators”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 80, pp. 110–116, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.01.010>.
- [64] S. Majumder, T. Mondal, and M. J. Deen, “Wearable Sensors for Remote Health Monitoring”, *Sensors*, vol. 17, no. 1. 2017. doi: 10.3390/s17010130.
- [65] S. Patel, H. Park, P. Bonato, L. Chan, and M. Rodgers, “A review of wearable sensors and systems with application in rehabilitation”, *J. Neuroeng. Rehabil.*, vol. 9, no. 1, p. 21, 2012. doi: 10.1186/1743-0003-9-21.
- [66] F. Xi *et al.*, “Universal power management strategy for triboelectric nanogenerator”, *Nano Energy*, vol. 37, pp. 168–176, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.027>.
- [67] H. Zhang *et al.*, “Triboelectric Nanogenerator for Harvesting Vibration Energy in Full Space and as Self-Powered Acceleration Sensor”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 10, pp. 1401–1407, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201302453>.
- [68] S. Khalid, I. Raouf, A. Khan, N. Kim, and H. S. Kim, “A Review of Human-Powered Energy Harvesting for Smart Electronics: Recent Progress and Challenges”, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 821–851, 2019. doi: 10.1007/s40684-019-00144-y.
- [69] G. Chen, Y. Li, M. Bick, and J. Chen, “Smart Textiles for Electricity Generation”, *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 8, pp. 3668–3720, 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00821.
- [70] T. Quan and Y. Yang, “Fully enclosed hybrid electromagnetic–triboelectric nanogenerator to scavenge vibrational energy”, *Nano Res.*, vol. 9, no. 8, pp. 2226–2233, 2016. doi: 10.1007/s12274-016-1109-7.
- [71] G. Korotcenkov, “Chapter 3. Mechanical Hygrometer” in *Handbook of Humidity Measurement: Methods, Materials and Technologies*, Boca Raton: Taylor and Francais Group, 2019.
- [72] R. Allan, L. Pereira, and M. Smith, *Crop evapotranspiration-Guidelines for computing crop water requirements-FAO Irrigation and drainage paper 56*, vol. 56, Rome: FAO 1998.
- [73] W. Zhang, H. Ma, and S. X. Yang, “An Inexpensive, Stable, and Accurate Relative Humidity Measurement Method for Challenging Environments”, *Sensors*, vol. 16, no. 3. 2016. doi: 10.3390/s16030398.
- [74] K. A. I. Siren, G. Rosen, J. Vad, and P. V Nielsen, “Chapter 12 - Experimental techniques,” in *Industrial Ventilation Design Guidebook*, pp. 1105–1195, H. Goodfellow and E. Tähti, Eds. San Diego: Academic Press, 2001.
- [75] D. Camuffo, “Chapter 12 - Measuring Humidity,” in *Microclimate for Cultural Heritage*, pp. 433–469, D. Camuffo, Ed. Boston: Elsevier, 2014,
- [76] Z. M. Rittersma, “Recent achievements in miniaturised humidity sensors - a review of transduction techniques”, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 96, no. 2, pp. 196–210, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00788-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00788-9).
- [77] G. Korotcenkov, “Chapter 10. Capacitance-Based Humidity Sensors”, in *Handbook of Humidity Measurement: Methods, Materials and Technologies, Volume 2: Electronic and Electrical Humidity Sensors*, CRC Press, 2019.

- [78] V. Tsouti, C. Boutopoulos, I. Zergioti, and S. Chatzandroulis, “Capacitive microsystems for biological sensing”, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–11, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.05.047>.
- [79] J. M. Choi and T. W. Kim, “Humidity Sensor Using an Air Capacitor”, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 14, pp. 182–186, 2013.
- [80] S. C. Moldoveanu and V. David, “Chapter 7 - Mobile Phases and Their Properties”, pp. 363–447, S. C. Moldoveanu and S. David, Eds. Elsevier, 2013.
- [81] S. Blume, R. Ben Mrad, and P. Sullivan, “Modelling the capacitance of multi-layer conductor-facing interdigitated electrode structures”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 213, 2015. doi: [10.1016/j.snb.2015.02.088](https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.088).
- [82] M. Abdullah al Rumon and H. Shahariar, “Fabrication of interdigitated capacitor on fabric as tactile sensor,” *Sensors Int.*, vol. 2, p. 100086, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100086>.
- [83] Z. Chen and C. Lu, “Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms”, *Sens. Lett.*, vol. 3, 2005. doi: [10.1166/sl.2005.045](https://doi.org/10.1166/sl.2005.045).
- [84] H. Farahani, R. Wagiran, and M. N. Hamidon, “Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review,” *Sensors*, vol. 14, no. 5. 2014. doi: [10.3390/s140507881](https://doi.org/10.3390/s140507881).
- [85] J. Boudaden *et al.*, “Polyimide-Based Capacitive Humidity Sensor,” *Sensors*, vol. 18, no. 5. 2018. doi: [10.3390/s18051516](https://doi.org/10.3390/s18051516).
- [86] E. Traversa, “Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments”, *Sensors and Actuators B-chemical*, vol. 23, pp. 135–156, 1995.
- [87] C.Y. Lee and G.B. Lee, “Humidity Sensors: A Review,” *Sens. Lett.*, vol. 3, pp. 1–15, Jan. 2005. doi: [10.1166/sl.2005.001](https://doi.org/10.1166/sl.2005.001).
- [88] M. A. Najeeb, Z. Ahmad, and R. A. Shakoor, “Organic Thin-Film Capacitive and Resistive Humidity Sensors: A Focus Review”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 21, p. 1800969, Nov. 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/admi.201800969>.
- [89] R. Alrammouz *et al.*, “Highly porous and flexible capacitive humidity sensor based on self-assembled graphene oxide sheets on a paper substrate”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 298, p. 126892, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126892>.
- [90] H. Bi *et al.*, “Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide”, *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2714, 2013. doi: [10.1038/srep02714](https://doi.org/10.1038/srep02714).
- [91] F. W. Dunmore, “An Electric Hygrometer and its Application to Radio-Meteorography”, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 19, pp. 225–243, 1938.
- [92] A. Alfaihi, A. Zaman, and A. Alsolami, “MEMS Humidity Sensors,” in *Humidity Sensors*, M. Chani, A. Asiri, and S. Khan, Eds. London: IntechOpen, 2021.
- [93] A. Tripathy, S. Pramanik, J. Cho, J. Santhosh, and N. A. Abu Osman, “Role of Morphological Structure, Doping, and Coating of Different Materials in the Sensing Characteristics of Humidity Sensors”, *Sensors*, vol. 14, no. 9. 2014. doi: [10.3390/s140916343](https://doi.org/10.3390/s140916343).
- [94] T. A. Blank, L. P. Eksperiandova, and K. N. Belikov, “Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 228. Elsevier, pp. 416–442, 2016. doi: [10.1016/j.snb.2016.01.015](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015).
- [95] T. L. Yeo, T. Sun, and K. T. V Grattan, “Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement”, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 144, no. 2, pp. 280–295, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2008.01.017>.
- [96] F. E. Fowle, “The Spectroscopic Determination of Aqueous Vapor,” *Astrophys. J.*, vol. 35, p. 149.
- [97] Lj. Damjanović Vasilić and S. Mentus, *Fizičko-hemijska analiza*, 1. Izdanje. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2015.

- [98] W. Gong, M. Mowlem, M. Kraft, and H. Morgan, "A Simple, Low-Cost Double Beam Spectrophotometer for Colorimetric Detection of Nitrite in Seawater", *IEEE Sens. J.*, vol. 9, no. 7, pp. 862–869, 2009. doi: 10.1109/JSEN.2009.2020659.
- [99] X. Rao, L. Zhao, L. Xu, Y. Wang, K. Liu, and Y. Wang, "Review of Optical Humidity Sensors," *Sensors*, vol. 21, no. 23. 2021. doi: 10.3390/s21238049.
- [100] J. A. Balasingam, S. Swaminathan, H. Nazemi, C. Love, Y. Birjis, and A. B. Emadi, "Chemical Sensors: Gas Sensors, Acoustic Sensors", in *Reference Module in Biomedical Sciences*, Elsevier, 2021.
- [101] F. Pascal-Delannoy, B. Sorli, and A. Boyer, "Quartz Crystal Microbalance (QCM) used as humidity sensor", *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 84, no. 3, pp. 285–291, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00391-5](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00391-5).
- [102] E. Radeva, V. Georgiev, L. Spassov, N. Koprinarov, and S. Kanev, "Humidity adsorptive properties of thin fullerene layers studied by means of quartz micro-balance" *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 11–13, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80306-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80306-1).
- [103] K. Uchino, "Chapter 3 - Piezoelectric ceramics for transducers," in *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, pp. 70–116, K. Nakamura, Ed. Woodhead Publishing, 2012.
- [104] M. Hrišbek, S. Ristić, and J. Ilić, "Senzori s površinskim akustičkim talasima", *Teh. dijagnostika*, vol. 2, pp. 31–40, 2009.
- [105] F. Sayar Irani and B. Tunaboylu, "SAW Humidity Sensor Sensitivity Enhancement via Electrospraying of Silver Nanowires", *Sensors*, vol. 16, no. 12. 2016. doi: 10.3390/s16122024.
- [106] Y. Tang *et al.*, "Highly sensitive surface acoustic wave (SAW) humidity sensors based on sol-gel SiO<sub>2</sub> films: Investigations on the sensing property and mechanism", *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 215, pp. 283–291, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.069>.
- [107] D.J. Li, C. Zhao, and Y. Q. Fu, "Engineering Silver Nanostructures for Surface Acoustic Wave Humidity Sensors Sensitivity Enhancement", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, p. 151, 2014. doi: 10.1149/2.094406jes.
- [108] X. Le *et al.*, "Surface acoustic wave humidity sensors based on uniform and thickness controllable graphene oxide thin films formed by surface tension", *Microsystems Nanoeng.*, vol. 5, no. 1, p. 36, 2019. doi: 10.1038/s41378-019-0075-0.
- [109] A. Passian and T. Thundat, "Microcantilever Sensors," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1–6, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veysseyre, Eds. Oxford: Elsevier, 2011.
- [110] B. N. Johnson and R. Mutharasan, "Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors: A review", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–18, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.10.054>.
- [111] S. Naduvinamani and V. Mungurwadi, "Design and simulation of MEMS based humidity sensor", *IEEE Fourth Int. Conf. Adv. Recent Technol. Commun. Comput.*, vol. 2012. pp. 164–168, 2012. doi: 10.1049/cp.2012.2518.
- [112] J. F. Fieselmann, M. S. Hendryx, C. M. Helms, and D. S. Wakefield, "Respiratory rate predicts cardiopulmonary arrest for internal medicine inpatients", *J. Gen. Intern. Med.*, vol. 8, no. 7, pp. 354–360, 1993. doi: 10.1007/BF02600071.
- [113] G. Yuill, D. Saroya, and S. Yuill, "A national survey of the provision for patients with latex allergy", *Anaesthesia*, vol. 58, pp. 775–777, 2003. doi: 10.1046/j.1365-2044.2003.03256.x.
- [114] E. Helfenbein, R. Firoozabadi, S. Chien, E. Carlson, and S. Babaeizadeh, "Development of three methods for extracting respiration from the surface ECG: A review", *J. Electrocardiol.*, vol. 47, no. 6, pp. 819–825, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelectrocard.2014.07.020>.
- [115] K. Gupta, A. Prasad, M. Nagappa, J. Wong, L. Abrahamyan, and F. F. Chung, "Risk factors

- for opioid-induced respiratory depression and failure to rescue: a review”, *Curr. Opin. Anesthesiol.*, vol. 31, no. 1, 2018.
- [116] C. Massaroni, A. Nicolò, D. Lo Presti, M. Sacchetti, S. Silvestri, and E. Schena, “Contact-Based Methods for Measuring Respiratory Rate”, *Sensors*, vol. 19, no. 4, 2019. doi: 10.3390/s19040908.
- [117] E. Vanegas, R. Igual, and I. Plaza, “Piezoresistive Breathing Sensing System with 3D Printed Wearable Casing”, *J. Sensors*, vol. 2019, p. 2431731, 2019. doi: 10.1155/2019/2431731.
- [118] F. Q. AL-Khalidi, R. Saatchi, D. Burke, H. Elphick, and S. Tan, “Respiration rate monitoring methods: A review”, *Pediatr. Pulmonol.*, vol. 46, no. 6, pp. 523–529, 2011. doi: <https://doi.org/10.1002/ppul.21416>.
- [119] R. Branson and M. Gentile, “Is Humidification Always Necessary During Noninvasive Ventilation in the Hospital?”, *Respir. Care*, vol. 55, pp. 209–16; 2010.
- [120] S. Dodig, I. Cepelak, Ž. Vlašić, R. Zrinski Topić, J. Živčić, and B. Nogalo, “Partial Oxygen and Carbon Dioxide Pressure of Exhaled Breath Condensate”, *Labmedicine*, vol. 39, pp. 537–539, 2008. doi: 10.1309/63E061U2YRV5T2A9.
- [121] B. de Lacy Costello *et al.*, “A review of the volatiles from the healthy human body”, *J. Breath Res.*, vol. 8, no. 1, p. 14001, 2014. doi: 10.1088/1752-7155/8/1/014001.
- [122] X. Li, Z. Zhuang, D. Qi, and C. Zhao, “High sensitive and fast response humidity sensor based on polymer composite nanofibers for breath monitoring and non-contact sensing”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 330, p. 129239, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129239>.
- [123] S. Katzir, “The Discovery of the Piezoelectric Effect”, *Archive for History of Exact Sciences*, vol. 57, pp. 15–64, 2003.
- [124] H. Askari, A. Khajepour, M. B. Khamesee, Z. Saadatnia, and Z. L. Wang, “Piezoelectric and triboelectric nanogenerators: Trends and impacts”, *Nano Today*, vol. 22, pp. 10–13, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.08.001>.
- [125] H. He *et al.*, “A flexible self-powered T-ZnO/PVDF/fabric electronic-skin with multi-functions of tactile-perception, atmosphere-detection and self-clean”, *Nano Energy*, vol. 31, pp. 37–48, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.020>.
- [126] L. Gu, D. Zhou, and J. C. Cao, “Piezoelectric Active Humidity Sensors Based on Lead-Free NaNbO<sub>3</sub> Piezoelectric Nanofibers”, *Sensors*, vol. 16, no. 6, 2016. doi: 10.3390/s16060833.
- [127] W. Zang, W. Wang, D. Zhu, L. Xing, and X. Xue, “Humidity-dependent piezoelectric output of Al-ZnO nanowire nanogenerator and its applications as self-powered active humidity sensor”, *RSC Adv.*, vol. 4, 2014. doi: 10.1039/C4RA10216A.
- [128] E. Modaresinezhad and S. Darbari, “Realization of a room-temperature/self-powered humidity sensor, based on ZnO nanosheets”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 237, pp. 358–366, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.097>.
- [129] W. Zang, P. Li, Y. Fu, L. Xing, and X. Xue, “Hydrothermal synthesis of Co-ZnO nanowire array and its application as piezo-driven self-powered humidity sensor with high sensitivity and repeatability”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 102, pp. 84343–84349, 2015. doi: 10.1039/C5RA14786G.
- [130] Y. Fu *et al.*, “A Self-Powered Breath Analyzer Based on PANI/PVDF Piezo-Gas-Sensing Arrays for Potential Diagnostics Application”, *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, no. 4, p. 76, 2018. doi: 10.1007/s40820-018-0228-y.
- [131] A. Rambabu, D. K. Singh, R. Pant, K. K. Nanda, and S. B. Krupanidhi, “Self-powered, ultrasensitive, room temperature humidity sensors using SnS<sub>2</sub> nanofilms”, *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 14611, 2020. doi: 10.1038/s41598-020-71615-5.
- [132] H. Zou *et al.*, “Quantifying the triboelectric series”, *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 1427, 2019. doi: 10.1038/s41467-019-09461-x.
- [133] S. Liu, W. Zheng, B. Yang, and X. Tao, “Triboelectric charge density of porous and

- deformable fabrics made from polymer fibers”, *Nano Energy*, vol. 53, pp. 383–390, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.071>.
- [134] P. Thainirarnit, P. Yingyong, and D. Isarakorn, “Impact-Driven Energy Harvesting: Piezoelectric Versus Triboelectric Energy Harvesters”, *Sensors*, vol. 20, no. 20. 2020. doi: 10.3390/s20205828.
- [135] H. Guo, J. Chen, L. Tian, Q. Leng, Y. Xi, and C. Hu, “Airflow-Induced Triboelectric Nanogenerator as a Self-Powered Sensor for Detecting Humidity and Airflow Rate”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 19, pp. 17184–17189, 2014. doi: 10.1021/am504919w.
- [136] E. Farahani and R. Mohammadpour, “Fabrication of flexible self-powered humidity sensor based on super-hydrophilic titanium oxide nanotube arrays”, *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 13032, 2020. doi: 10.1038/s41598-020-70031-z.
- [137] M. Ma, Q. Liao, G. Zhang, Z. Zhang, Q. Liang, and Y. Zhang, “Self-Recovering Triboelectric Nanogenerator as Active Multifunctional Sensors”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 41, pp. 6489–6494, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201503180>.
- [138] K. Xia, Z. Zhu, J. Fu, Y. Chi, and Z. Xu, “Multifunctional Conductive Copper Tape-Based Triboelectric Nanogenerator and as a Self-Powered Humidity Sensor”, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 66, no. 6, pp. 2741–2745, 2019. doi: 10.1109/TED.2019.2911637.
- [139] Y. Su *et al.*, “Novel high-performance self-powered humidity detection enabled by triboelectric effect”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 251, pp. 144–152, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.039>.
- [140] V. Nguyen and R. Yang, “Effect of humidity and pressure on the triboelectric nanogenerator”, *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 604–608, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.07.012>.
- [141] F. Zhao, H. Cheng, Z. Zhang, L. Jiang, and L. Qu, “Direct Power Generation from a Graphene Oxide Film under Moisture”, *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 29, pp. 4351–4357, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201501867>.
- [142] Z. Zhang *et al.*, “Emerging hydrovoltaic technology,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 13, 2018. doi: 10.1038/s41565-018-0228-6.
- [143] P. Dhiman *et al.*, “Harvesting Energy from Water Flow over Graphene”, *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3123–3127, 2011. doi: 10.1021/nl2011559.
- [144] Q. Yuan and Y. Zhao, “Hydroelectric voltage generation based on water-filled single-walled carbon nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 6374–6376, 2009.
- [145] A. Sood and S. Ghosh, “Direct Generation of a Voltage and Current by Gas Flow Over Carbon Nanotubes and Semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 86601, 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.086601.
- [146] J. Yin, J. Zhou, X. Li, Y. Chen, G. Tai, and W. Guo, “Enhanced gas-flow-induced voltage in graphene”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 7, p. 73103, 2011. doi: 10.1063/1.3624590.
- [147] Y. Xiao *et al.*, “Self-powered, flexible and remote-controlled breath monitor based on TiO<sub>2</sub> nanowire networks”, *Nanotechnology*, vol. 30, 2019. doi: 10.1088/1361-6528/ab1b93.
- [148] D. Shen, M. Xiao, G. Zou, L. Liu, W. W. Duley, and Y. N. Zhou, “Self-Powered Wearable Electronics Based on Moisture Enabled Electricity Generation”, *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 18, p. 1705925, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201705925>.
- [149] Y. Huang, H. Cheng, G. Shi, and L. Qu, “Highly Efficient Moisture-Triggered Nanogenerator Based on Graphene Quantum Dots”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38170–38175, 2017. doi: 10.1021/acsami.7b12542.
- [150] L. G. Tran, H. K. Cha, and W. T. Park, “RF power harvesting: a review on designing methodologies and applications”, *Micro Nano Syst. Lett.*, vol. 5, no. 1, p. 14, 2017. doi: 10.1186/s40486-017-0051-0.
- [151] L. M. Borges, R. Chávez-Santiago, N. Barroca, F. J. Velez, and I. Balasingham, “Radio-

- frequency energy harvesting for wearable sensors”, *Healthc. Technol. Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 22–27, 2015. doi: 10.1049/htl.2014.0096.
- [152] N. A. Eltresy *et al.*, “RF energy harvesting IoT system for museum ambience control with deep learning”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 20, p. 4465, 2019. doi: 10.3390/s19204465.
- [153] J. He *et al.*, “Triboelectric-piezoelectric-electromagnetic hybrid nanogenerator for high-efficient vibration energy harvesting and self-powered wireless monitoring system”, *Nano Energy*, vol. 43, pp. 326–339, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.039>.
- [154] H.-W. Yu *et al.*, “Self-Powered Humidity Sensor Based on Graphene Oxide Composite Film Intercalated by Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate)”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 11, pp. 8320–8326, 2014. doi: 10.1021/am501151v.
- [155] Q. Kuang, C. Lao, Z. L. Wang, Z. Xie, and L. Zheng, “High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO<sub>2</sub> Nanowire”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 19, pp. 6070–6071, 2007. doi: 10.1021/ja070788m.
- [156] J. Feng *et al.*, “Giant Moisture Responsiveness of VS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets for Novel Touchless Positioning Interface”, *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 1969–1974, 2012. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201104681>.
- [157] N. Mohseni Kiasari, S. Soltanian, B. Gholamkhash, and P. Servati, “Room temperature ultra-sensitive resistive humidity sensor based on single zinc oxide nanowire”, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 182, pp. 101–105, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.05.041>.
- [158] B. Cheng, B. Tian, C. Xie, Y. Xiao, and S. Lei, “Highly sensitive humidity sensor based on amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes”, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 1907–1912, 2011. doi: 10.1039/C0JM02753G.
- [159] H. Yin *et al.*, “Porous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> micro/nano-tubes: Synthesis via a CVD route, single-tube-based humidity sensor and improved Li-ion storage properties”, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 5013–5019, 2012. doi: 10.1039/C2JM15494C.
- [160] A. D. Smith *et al.*, “Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout”, *Nanoscale*, vol. 7, no. 45, pp. 19099–19109, 2015. doi: 10.1039/C5NR06038A.
- [161] Z. Wang, L. Shi, F. Wu, S. Yuan, Y. Zhao, and M. Zhang, “The sol–gel template synthesis of porous TiO<sub>2</sub> for a high performance humidity sensor”, *Nanotechnology*, vol. 22, no. 27, p. 275502, 2011. doi: 10.1088/0957-4484/22/27/275502.
- [162] D. Shen *et al.*, “Moisture-Enabled Electricity Generation: From Physics and Materials to Self-Powered Applications”, *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 52, p. 2003722, 2020. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202003722>.
- [163] R. K. Kotnala, J. Shah, M. Mathpal, K. C. Verma, S. Singh, and Lovkush, “Influence of annealing on humidity response of RF sputtered nanocrystalline MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 6135–6139, 2011. doi: 10.1016/j.tsf.2011.03.120.
- [164] Y. Zhang *et al.*, “A novel humidity sensor based on Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanowires with rapid response-recovery”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 135, no. 1, pp. 317–321, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.042>.
- [165] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, and L. Luo, “Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 242, no. 1, pp. 212–217, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.013>.
- [166] X. Q. Fu, C. Wang, H. C. Yu, Y. G. Wang, and T. H. Wang, “Fast humidity sensors based on CeO<sub>2</sub> nanowires”, *Nanotechnology*, vol. 18, no. 14, p. 145503, 2007. doi: 10.1088/0957-4484/18/14/145503.
- [167] H. Jamil *et al.*, “Electrospun titanium dioxide nanofiber humidity sensors with high sensitivity”, *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2437–2441, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.010>.
- [168] A. I. Buvailo, Y. Xing, J. Hines, N. Dollahon, and E. Borguet, “TiO<sub>2</sub>/LiCl-Based

- Nanostructured Thin Film for Humidity Sensor Applications”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 528–533, 2011. doi: 10.1021/am1011035.
- [169] J. J. Steele, M. T. Taschuk, and M. J. Brett, “Nanostructured Metal Oxide Thin Films for Humidity Sensors”, *IEEE Sens. J.*, vol. 8, no. 8, pp. 1422–1429, 2008. doi: 10.1109/JSEN.2008.920715.
- [170] J. J. Steele, G. A. Fitzpatrick, and M. J. Brett, “Capacitive Humidity Sensors With High Sensitivity and Subsecond Response Times”, *IEEE Sens. J.*, vol. 7, no. 6, pp. 955–956, 2007. doi: 10.1109/JSEN.2007.897363.
- [171] B. Du *et al.*, “MoS<sub>2</sub>-based all-fiber humidity sensor for monitoring human breath with fast response and recovery”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 251, pp. 180–184, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.193>.
- [172] J. Steele, M. Taschuk, and M. Brett, “Response time of nanostructured relative humidity sensors”, *Sensors and Actuators B-chemical*, vol. 140, pp. 610–615, 2009. doi: 10.1016/j.snb.2009.05.016.
- [173] S. Mondal, B. K. Min, Y. Yi, and C.-G. Choi, “Highly Sensitive and Fast Responsive Humidity Sensor based on 2D PtSe<sub>2</sub> with Gamma Radiation Tolerance”, *Adv. Mater. Technol.*, vol. 7, no. 1, p. 2100751, 2022. doi: <https://doi.org/10.1002/admt.202100751>.
- [174] P. Kubáň, J. Berg, and P. Dasgupta, “Durable Microfabricated High-Speed Humidity Sensors”, *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 2561–2567, 2004. doi: 10.1021/ac0355451.
- [175] S. Borini *et al.*, “Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors”, *ACS Nano*, vol. 7, 2013. doi: 10.1021/nn404889b.
- [176] U. Mogera, A. A. Sagade, S. J. George, and G. U. Kulkarni, “Ultrafast response humidity sensor using supramolecular nanofibre and its application in monitoring breath humidity and flow”, *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 4103, 2014. doi: 10.1038/srep04103.
- [177] H. Gao and B. M. Gallant, “Advances in the chemistry and applications of alkali-metal–gas batteries”, *Nat. Rev. Chem.*, vol. 4, no. 11, pp. 566–583, 2020. doi: 10.1038/s41570-020-00224-7.
- [178] Y. Li and J. Lu, “Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice?”, *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 1370–1377, 2017. doi: 10.1021/acsenergylett.7b00119.
- [179] H. G. Schwarz, “Aluminum Production and Energy” in *Encyclopedia of Energy*, pp. 81–95, C. J. Cleveland, Ed. New York: Elsevier, 2004.
- [180] N. Mondillo, R. Herrington, and M. Boni, “Bauxites” in *Encyclopedia of Geology*, pp. 694–707, D. Alderton and S. A. Elias, Eds. Oxford: Academic Press, 2021.
- [181] V. Dentoni, B. Grosso, and G. Massacci, “Environmental Sustainability of the Alumina Industry in Western Europe”, *Sustainability*, vol. 6, no. 12. 2014. doi: 10.3390/su6129477.
- [182] H. Kvande, “The aluminum smelting process”, *J. Occup. Environ. Med.*, vol. 56, no. 5, 2014. doi: 10.1097/JOM.000000000000154.
- [183] S. K. Das, J. A. S. Green, and G. Kaufman, “Aluminum recycling: Economic and environmental benefits”, *Light Met. age*, vol. 68, pp. 42–46, Jan. 2010.
- [184] E. R. Jette and F. Foote, “Precision Determination of Lattice Constants”, *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 605–616, Oct. 1935. doi: 10.1063/1.1749562.
- [185] D. Rabinovich, “The allure of aluminium”, *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 1, p. 76, 2013. doi: 10.1038/nchem.1535.
- [186] P. Goel, D. Dobhal, and R. C. Sharma, “Aluminum–air batteries: A viability review”, *J. Energy Storage*, vol. 28, p. 101287, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101287>.
- [187] L. D. Chen, J. K. Nørskov, and A. C. Luntz, “Al–Air Batteries: Fundamental Thermodynamic Limitations from First-Principles Theory”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 175–179, 2015. doi: 10.1021/jz502422v.



- [188] S. Zein El Abedin and F. Endres, "Electrochemical Behaviour of Al, Al—In and Al—Ga—In Alloys in Chloride Solutions Containing Zinc Ions", *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, pp. 1071–1080, 2004. doi: 10.1023/B:JACH.0000042672.23588.df.
- [189] S.I. Pyun and S.M. Moon, "Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution", *J. Solid State Electrochem.*, vol. 4, no. 5, pp. 267–272, 2000. doi: 10.1007/s100080050203.
- [190] S. Mentus, *Elektrohemija*, 2. Izdanje. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, 2001.
- [191] Z. Ahmad, "Chapter 2 - Basic concepts in corrosion" in *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, C. Ahmad, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006, pp. 9–56.
- [192] Z. Ahmad, "Chapter 3 - Corrosion kinetics" in *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, C. Ahmad, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006, pp. 57–119.
- [193] D. Minić, *Primenjena elektrohemija*, 2. Izdanje. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, 2010.
- [194] C. Laurent, F. Scenini, T. Monetta, F. Bellucci, and M. Curioni, "The contribution of hydrogen evolution processes during corrosion of aluminium and aluminium alloys investigated by potentiodynamic polarisation coupled with real-time hydrogen measurement", *npj Mater. Degrad.*, vol. 1, no. 1, p. 6, 2017. doi: 10.1038/s41529-017-0011-4.
- [195] N. Perez, "Chapter 5. Mixed Potential Theory", in *Electrochemistry and Corrosion Science*, pp. 155–166, Boston, MA: Springer US, 2004.
- [196] C. Vargel, "Chapter B.2 - The notion of potential" in *Corrosion of Aluminium*, 2nd edition, A. Koch, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2020. pp. 63–89.
- [197] T. Hagyard and J. R. Williams, "Potential of aluminium in aqueous chloride solutions. Part 1", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, no. 0, pp. 2288–2294, 1961. doi: 10.1039/TF9615702288.
- [198] H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and M. Ni, "A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 845–853, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>.
- [199] T. Zhang, W. Yang, S. Zhang, J. Zhou, and J. Liu, "Hydrogen production by the reaction of Al-based metals with water vapor", *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 40, no. 1, pp. 9–14, 2018. doi: 10.1080/15567036.2017.1315759.
- [200] A. V Parmuzina and O. V Kravchenko, "Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 12, pp. 3073–3076, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.025>.
- [201] A. R. Despić, D. M. Dražić, M. M. Purenović, and N. Ciković, "Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium, gallium and thallium", *J. Appl. Electrochem.*, vol. 6, no. 6, pp. 527–542, 1976. doi: 10.1007/BF00614541.
- [202] B. C. Yang, Y. J. Chai, F. L. Yang, Q. Zhang, H. Liu, and N. Wang, "Hydrogen generation by aluminum-water reaction in acidic and alkaline media and its reaction dynamics", *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 4, pp. 1594–1602, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/er.3953>.
- [203] C. Porciúncula, N. Marcilio, I. Tessaro, and M. Gerchmann, "Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH", *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 29, pp. 337–348, 2012. doi: 10.1590/S0104-66322012000200014.
- [204] Y. Liu, Q. Sun, W. Li, K. R. Adair, J. Li, and X. Sun, "A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries", *Green Energy Environ.*, vol. 2, no. 3, pp. 246–277, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.006>.
- [205] Y.J. Cho, I.J. Park, H.J. Lee, and J.G. Kim, "Aluminum anode for aluminum–air battery – Part I: Influence of aluminum purity", *J. Power Sources*, vol. 277, pp. 370–378, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.026>.
- [206] A. M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-Eldahab, and S. Adeel, "Novel package for inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 773–779, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.059>.

- [207] E. Noor, “Potential of aqueous extract of Hibiscus sabdariffa leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solutions”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 39, pp. 1465–1475, 2009. doi: 10.1007/s10800-009-9826-1.
- [208] L. Fan, H. Lu, J. Leng, Z. Sun, and C. Chen, “The effect of crystal orientation on the aluminum anodes of the aluminum-air batteries in alkaline electrolytes”, *J. Power Sources*, vol. 299, pp. 66–69, 2015. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.095.
- [209] L. Fan and H. Lu, “The effect of grain size on aluminum anodes for Al–air batteries in alkaline electrolytes”, *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 409–415, 2015. doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.063.
- [210] D. R. Egan, C. Ponce de León, R. J. K. Wood, R. L. Jones, K. R. Stokes, and F. C. Walsh, “Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium–air batteries”, *J. Power Sources*, vol. 236, pp. 293–310, 2013. doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.141.
- [211] M. L. Doche, J. J. Rameau, R. Durand, and F. Novel-Cattin, “Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions”, *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 805–826, 1999. doi: https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00107-3.
- [212] L. Meroueh, T. W. Eagar, and D. P. Hart, “Effects of Mg and Si Doping on Hydrogen Generation via Reduction of Aluminum Alloys in Water”, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 1860–1868, Feb. 2020. doi: 10.1021/acsaem.9b02300.
- [213] T. McCreedy, “Chapter 10. Micro total analytical systems”, in *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 10 – 15, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Eds. Oxford: Elsevier, 2005.
- [214] J. Henrie, S. Kellis, S. M. Schultz, and A. Hawkins, “Electronic color charts for dielectric films on silicon”, *Opt. Express*, vol. 12, no. 7, pp. 1464–1469, 2004. doi: 10.1364/OPEX.12.001464.
- [215] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011. doi.org/10.1107/S0021889811038970.
- [216] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 7, p. 1396, 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- [217] P. Giannozzi *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [218] [https://www.tme.eu/Document/67cf717905f835bc5efcdcd56ca3a8e2/Pt1000-550\\_EN.pdf](https://www.tme.eu/Document/67cf717905f835bc5efcdcd56ca3a8e2/Pt1000-550_EN.pdf). Preuzeto:12.12.2021.
- [219] <https://4online.ihs.com/images/VipMasterIC/IC/SGST/SGST-S-A0010157236/SGST-S-A0010157496-1.pdf?hkey=6D3A4C79FDBF58556ACFDE234799DDF0> Preuzeto:12.12.2021.
- [220] S. Patra, P. Mitra, and S. Pradhan, “Preparation of Nanodimensional CdS by Chemical Dipping Technique and their Characterization”, *Mater. Res.*, vol. 14, pp. 17–20, 2011. doi: 10.1590/S1516-14392011005000015.
- [221] M. Martin and A. Lasia, “Influence of experimental factors on the constant phase element behavior of Pt electrodes”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 8058–8068, 2011. doi: 10.1016/j.electacta.2011.02.068.
- [222] M. Kopani, M. Mikula, M. Takahashi, J. Rusnák, and E. Pinčík, “FT IR spectroscopy of silicon oxide layers prepared with perchloric acid”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 269, pp. 106–109, 2013. doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.081.
- [223] J. Webber, J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, S. Moura e Silva, and R. C. D. Cruz, “Identification of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface sites and their role in the adsorption of stearic acid”, *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 11, pp. 5170–5184, 2016. doi: 10.1007/s10853-016-9819-5.
- [224] S. Pletincx *et al.*, “In Situ Characterization of the Initial Effect of Water on Molecular Interactions at the Interface of Organic/Inorganic Hybrid Systems”, *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 45123,

Mar. 2017. doi: 10.1038/srep45123.

- [225] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, and W. Andreoni, “First-Principles Molecular Dynamics Simulations of H<sub>2</sub>O on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 23, pp. 5527–5540, 2000. doi: 10.1021/jp000040p.
- [226] T. Shirai, J. W. Li, K. Matsumaru, C. Ishizaki, and K. Ishizaki, “Surface hydration states of commercial high purity  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders evaluated by temperature programmed desorption mass spectrometry and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 123–128, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.11.003>.
- [227] D. H. Lee and R. A. Condrate, “An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces”, *Mater. Lett.*, vol. 23, no. 4, pp. 241–246, 1995. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00039-9](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00039-9).
- [228] X. Wei, C. Dong, Z. Chen, K. Xiao, and X. Li, “A DFT study of the adsorption of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Al(111) surfaces”, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 61, pp. 56303–56312, 2016. doi: 10.1039/C6RA08958E.
- [229] M. Donohue and G. L. Aranovich, “Classification of Gibbs adsorption isotherms”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76, pp. 137–152, 1998. doi: 10.1016/S0001-8686(98)00044-X.
- [230] L. Hao, “Effect of Dissolved Oxygen on Aluminum Corrosion in Simulated Cooling Water for HVDC Systems at 50 °C”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2021, doi: 10.20964/2021.05.20.
- [231] R. E. Melchers, “Time Dependent Development of Aluminium Pitting Corrosion”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, p. 215712, 2015. doi: 10.1155/2015/215712.

## БИОГРАФИЈА

**Марко В. Бошковић** је рођен 22.03.1994. године у Краљеву. Основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду завршио је 2017. године одбранивши дипломски рад под називом „Теоријска анализа водоничних веза у олигомерима цијановодоника“. Исте године уписао је мастер академске студије на Факултету за физичку хемију. Мастер студије је завршио 2018. године одбраном рада под називом: „Теоријска анализа интеракције метокси радикала са хидрохиноном и са семихиноном“. Докторске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду је уписао 2018. године и 2020. године положио све испите предвиђене наставним планом докторских студија на Факултету.

Од 01.11.2018. је запослен у Центру за микроелектронске технологије, Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду. Ангажован је у оквиру истраживања која се реализују по уговору о институционалном финансирању бр. 451-03-68/2020-14/200026 са Министарством просвете, науке и техношког развоја Републике Србије.

Области истраживања кандидата су електрохемијски сензори, теорија функционала густине, електрохемија алуминијума, полупроводничке технологије.

Радови проистекли из дисертације:

1. Marko V Bošković, Milija Sarajlić, Miloš Frantlović, Milče M Smiljanić, Danijela V Randjelović, Katarina Cvetanović Zobenica, Dana Vasiljević Radović, „Aluminum-based self-powered hyper-fast miniaturized sensor for breath humidity detection“, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 321 (2020) 128635. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128635>
2. Marko V. Bošković, Biljana Šljukić, Dana Vasiljević Radović, Katarina Radulović, Milena Rašljčić Rafajilović, Miloš Frantlović, Milija Sarajlić, “Full-Self-Powered Humidity Sensor Based on Electrochemical Aluminum–Water Reaction”, *Sensors* 2021, 21, 3486. <https://doi.org/10.3390/s21103486>

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Марко В. Бошковић

Број индекса: 2018/0312

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој, физичкохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марко В. Бошковић

Број индекса: 2018/0312

Студијски програм: Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада: Развој, физичкохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума

Ментор: др Биљана Шљукић Паунковић, ванредни професор  
др Милија Сарајлић, виши научни сарадник

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Развој, физичкохемијска карактеризација и оптимизација самонапајајућег електрохемијског сензора влажности ваздуха на бази танкослојног алуминијума

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.