14

Исследование влияния микроводорослей на сенсорные свойства углеродных материалов

© М.Б. Шавелкина,[1] И.В. Антонова,[2,3] Н.А. Небогатикова,[2] А.И. Иванов,[2] С.В. Киселева,[1,4] Н.И. Чернова,[1,4] Т.Б. Шаталова[4]

[1]Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия
[2]Институт физики полупроводников СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
[3]Новосибирский государственный технический университет,
630073 Новосибирск, Россия
[4]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: mshavelkina@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г.
В окончательной редакции 3 октября 2024 г.
Принято к публикации 3 октября 2024 г.

На основе биомассы микроводорослей Arthrospira platensis была изготовлена суспензия, которая с использованием 2D-печатных технологий наносилась на твердую (диэлектрическую пластину SiO_2/Si), либо гибкую подложку (полиэтилентерефтолат, ПЭТ). Установлено, что образовавшиеся при атмосферном давлении пленки из цианобактерий реагируют на выдыхаемый воздух существенным увеличением проводимости. В качестве сенсорной структуры был сформирован и протестирован слой на основе мультиграфена и углеродных волокон с пленкой из цианобактерий. Изучена текстура и проводимость полученных структур. Показана высокая чувствительность их электропроводности к дыханию человека, а также к механическим воздействиям, таким, как надавливание на сенсор. Установлено, что полученный проводящий слой на поверхности из углеволокна сохраняет свою проводимость при растягивающих деформациях, создаваемых изгибом вплоть до радиуса ~ 2 mm. Обсужден механизм взаимодействия синтетических углеродных материалов с природным компонентом.

Ключевые слова: микроводоросли, графен, углеродные волокна, сенсор, анализ дыхания.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59871.294-24

Введение

В современных экосистемах среди различных микроорганизмов преобладают цианобактерии (сине-зеленые водоросли) [1]. Приспособляемость цианобактерий к условиям окружающей среды обусловлена наличием ряда физиологических особенностей: способностью осуществлять оксигенный фотосинтез, фиксировать молекулярный азот, образовывать первичную продукцию органического вещества [2–6]. Источником углерода для большинства этих организмов служит углекислый газ. Восстановленные соединения серы, водород, отдельные сахара, органические кислоты в цианобактериях выступают как экзогенные доноры электронов. Благодаря легкости культивирования и высокой скорости роста цианобактерии широко используются для решения фундаментальных и практических научных задач. Биомассу некоторых типов цианобактерий выращивают для получения витаминных или кормовых добавок. Они используются для очистки сточных вод [7,8]; обладая цитотоксической активностью, позволяют повысить эффективность лечения [9]; проявляют выраженные антибактериальные свойства [10]. Из биомассы микроводорослей могут быть получены различные виды биотоплива [11,12]. В последние годы активно продвигаются технологии пиролиза и гидротермального сжижения с получением жидкого энергоносителя [12]. Цианобактерии могут использоваться для синтеза наночастиц. Нитчатая цианобактерия *Plectonema boryanum* UTEX 485 применялась для биосинтеза золотых, серебряных и палладиевых наночастиц [13–19].

Комбинирование микроводорослей с различными материалами приводит к созданию дешевых композитов с разнообразными функциональными свойствами. Металлические наночастицы в сочетании с цианобактериальными фотосинтетическими молекулярными комплексами обладают высокой эффективностью в производстве энергии и рассматриваются в качестве основы для создания преобразующих энергию устройств и сенсоров. В работе [20] показано, что гибридная фотосистема, которая включает в себя фотосинтетический реакционный центр, связанный с золотыми и серебряными нанокристаллами, имеет большую скорость генерации возбужденных электронов внутри реакционного центра вследствие плазмонного резонанса и быстрого разделения электронно-дырочных пар.

Применение цианобактерий в качестве нетрадиционного материала с контролируемыми свойствами обусловлено следующими преимуществами:

• для роста и развития микроводорослей нужен солнечный свет, CO_2, вода с небольшим количеством минеральных солей;

• для выращивания водорослей не требуются пахотные земли — плантации можно размещать на поверхности водоемов или на непригодных для земледелия почвах;

• водоросли требуют намного меньше воды, чем зерновые культуры — их можно выращивать и в соленой воде, и на сточных водах, ослабляя антропогенное давление на ресурсы чистой воды;

• клетки микроводорослей малы по размеру, поэтому не требуют дополнительного измельчения, как другие виды углеродных материалов.

В последнее время мониторинг дыхания с помощью носимых устройств считается перспективным для целого ряда клинических применений, включая мониторинг сна, тестирование ряда заболеваний, изучение характера дыхания и определение частоты дыхания [21–28]. На характер дыхания могут влиять различные факторы, включая маршрут дыхания (например, выдох через рот или нос), скорость выдоха, давление в дыхательных путях, задержка дыхания, положение корпуса тела и другое. Анализ дыхания также становится универсальным диагностическим методом клинического применения. Летучие органические соединения, выделяющиеся из разных частей тела в результате различных метаболических процессов, изменяют состав выдыхаемого воздуха [27]. Наиболее информативный анализ может обеспечить сочетание разных типов датчиков в одном устройстве с учетом особенности работы каждого типа датчика [28].

Известно, что выдыхаемый воздух состоит из азота, кислорода, углекислого газа, воды, инертных газов и более 870 других газообразных соединений, обычно в концентрациях от частей на триллион (ppt) до частей на миллион (ppm) [29]. Из перечисленных соединений опасно повышение концентрации перекиси водорода, поскольку оно связано с функционированием дыхательной цепи митохондрий сердца. В выдыхаемом воздухе может быть обнаружен водород, который хорошо всасывается в кровь и выделяется через легкие и, таким образом, может отражать, с одной стороны, состав и метаболическую активность кишечной микробиоты, а с другой — указывать на нарушение естественного расщепления и всасывания некоторых пищевых веществ. Двуокись углерода плохо всасывается из кишечника в кровь и может быть причиной метеоризма, болей и дискомфорта.

Очевидно, что для уменьшения количества факторов, влияющих на результат анализа, требуются сенсоры простого дизайна с высокой чувствительностью и стабильностью в течение эксплуатационного периода, обеспечивающие воспроизводимость анализа дыхания. Таким образом, существует огромный спрос на разработку простых и надежных датчиков.

Сообщалось о многочисленных датчиках на основе графена, используемых для мониторинга здоровья человека, включая носимые датчики, а также имплантируемые устройства, которые могут измерять в реальном времени температуру тела, частоту сердечных сокращений, пульсовую оксигенацию, частоту дыхания, артериальное давление, уровень глюкозы в крови, сигнал электрокардиограммы, сигнал электромиограммы, сигнал электроэнцефалографа и т. д. [30]. Как двумерный материал графен имеет много преимуществ, таких, как большая сопряженная структура, большая удельная площадь поверхности, высокая проводимость, простота синтеза, чувствительность к молекулам газа. Существует множество факторов, влияющих на датчики на основе графена, в том числе метод синтеза, химическая структура, межслойная структура, тестовая среда и свойства поверхности подложки [31]. Из-за сил Ван-дер-Ваальса и большой удельной поверхности двумерные графеновые нанокомпозиты проявляют склонность к агломерации наночастиц. Чтобы избежать этого и улучшить селективность создаваемых материалов, обычно требуется инженерия дефектов и управление структурой слоев для направленной модификации их свойств.

Другим перспективным современным материалом является углеродное волокно. Согласно [32], сенсоры из углеродного волокна обладают потенциалом создания надежных и высокочувствительных датчиков. В углеродных волокнах атомные слои представляют собой базисные графеновые структуры (плоскости), кривизна и дефектность которых зависит от условий получения волокна. Основной структурной единицей большинства углеродных волокон является кристаллит турбостратной структуры, который состоит из пакета слоев базисных графеновых плоскостей, смещенных относительно идеального положения кристалла графита. Кристаллиты, в свою очередь, образуют такие элементы структуры, как микрофибриллы и фибриллы углеродного волокна. Поры в структуре длинные, тонкие, с предпочтительной ориентацией вдоль оси волокна. Для углеродных волокон характерны экстремально высокие значения модуля упругости и прочности, химическая и термическая стойкость, низкий коэффициент линейного термического расширения, специфические трибологические свойства, повышенные (по сравнению с другими волокнами) тепло- и электропроводность и т. п. [33].

Целью настоящей работы была разработка простого и недорого дизайна датчика для мониторинга структуры дыхания на основе природного и искусственного компонентов. Для этого мы использовали различные углеродные материалы (слои и наночастицы мультиграфена, углеродное волокно) и цианобактерии *Arhtrospira platensis*. Созданные суспензии на основе цианобактерий позволили сформировать на поверхности мультиграфена и углеродного волокна активный слой с высокой чувствительностью к количеству выдыхаемого воздуха,

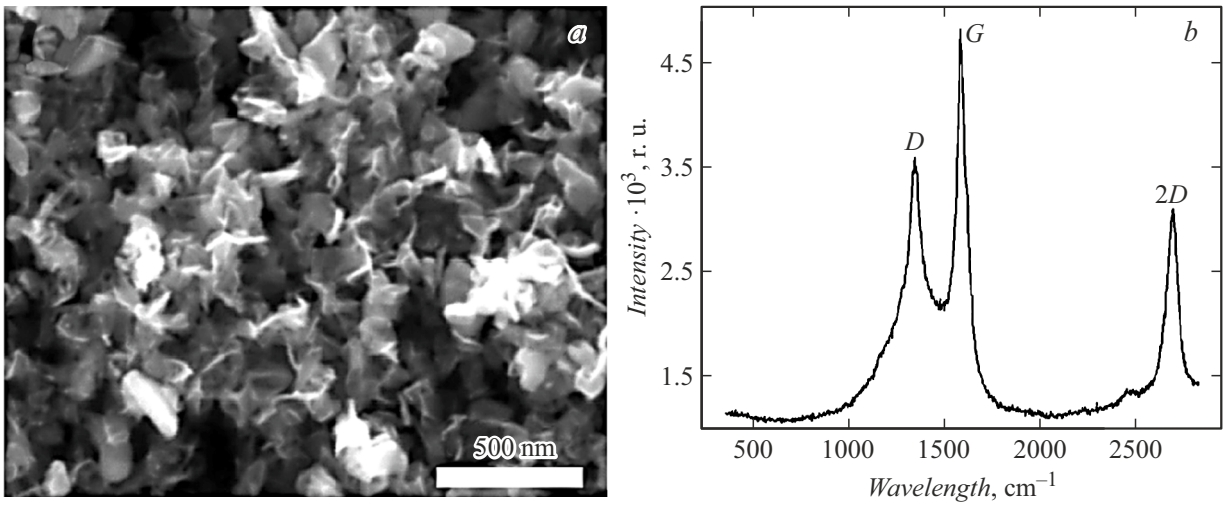


Рис. 1. СЭМ изображение (*a*) и КРС спектр (*b*) наночастиц мультиграфена, синтезированных при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}$/He с соотношением 0.05/0.75 g/s соответственно. Ток — 400 A, давление — 500 Torr.

частоте дыхания и некоторым средам, которые могут присутствовать в дыхании человека. Обладая сорбционными свойствами, биомасса может аккумулировать данные соединения. Кроме того, было обнаружено, что капли цианобактерий, нанесенные на гибкий материал из углеродного волокна, чувствительны к механическому воздействию (нажатию).

1. Материалы и методы исследования

В экспериментах использовались наночастицы мультиграфена, синтезированные нами в плазмохимическом реакторе на основе плазмотрона постоянного тока [34], и слои графена, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [35]. Мультиграфен получен при варьировании параметров плазмотрона, давления в реакторе, типа прекурсора углерода, рода рабочего газа и их соотношения в плазменном потоке. Наибольший выход чешуек графена наблюдался при использовании гелия в качестве плазмообразующего газа. Преимущество этого газа определяется также его теплофизическими свойствами: гелий достаточно распространен, его легко нагревать до температуры 16 000 K, его не нужно отделять от продуктов синтеза. Недостатком гелия является его относительно высокая стоимость. В качестве источника углерода использовалась бытовая газовая смесь из пропана с бутаном в соотношении 65:35 vol.%. При пиролизе этой смеси в гелиевой плазме при давлении 350–710 Torr в объеме плазменной струи синтезируется графен с морфологией в виде отдельно стоящих чешуек. Морфология, количество слоев, химические примеси и топология дефектов наноструктур установлены методами физико-химического анализа [36]. Размер частиц составлял 100–200 nm, толщина — 1.5–2 nm. Содержание кислорода находится в пределах 4–7 wt.%, другие примеси не обнаружены. Следует подчеркнуть в качестве преимущества использованного метода синтеза отсутствие подложки и частиц катализатора. Если сравнить свойства графена, выращенного на подложке методом плазменно-усиленного CVD (PECVD), то свойства графена зависят от качества подложки и в меньшей степени параметров плазмы [37]; но в обоих случаях достаточно сложно контролировать количество слоев.

На рис. 1 представлено изображение наночастиц мультиграфена, синтезированных в плазме, полученное на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 TESCAN с автоэмиссионным катодом Шоттки в режиме высокого вакуума. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали на спектрометре Ntegra Spectra с использованием DPSS-лазера (зеленого) с длинной волны возбуждающего излучения 532 nm. Спектры снимались в диапазоне от 300 до 3000 cm^{-1} в нескольких точках поверхности образцов (рис. 1, *b*). Наличие узкого и достаточно интенсивного пика 2*D* говорит о хорошем качестве частиц (низкой плотности структурных дефектов) и их малой толщине (менее 2 nm). Присутствие на КРС спектре значительного пика *D*-моды обусловлено суммарной дефектностью совокупности мелких наночастиц (латеральный размер до 200 nm) и, прежде всего, их краевых состояний.

Углеродные волокна, скрепленные в виде листа, представляют собой токопроводящий, пористый, воздухопроницаемый углерод-углеродный композит, полученный мокрым способом из гидратцеллюлозных нитей при последующих термообработках (полимеризации, карбонизации и графитации) по известным технологиям [38,39]. Как правило, в сенсорах применяются углеродные волокна в виде протяженных нитей [40]. Процесс произ-

Элементный состав (на сухое беззольное состояние; содержание кислорода определялось вычитанием), влажность, биохимический состав (mass%) цианобактерии/микроводоросли *A. platensis*

Элементный состав, mass%					Влажность, mass%	Биохимический состав при концентрации CO_2 1.0 Vol.%, mass%		
C	H	N	S	O		Белки	Липиды	Углеводы
61.3	6.4	8.8	1.0	22.5	3.0	70.0 ± 0.6	5.7 ± 0.6	17.1 ± 0.7

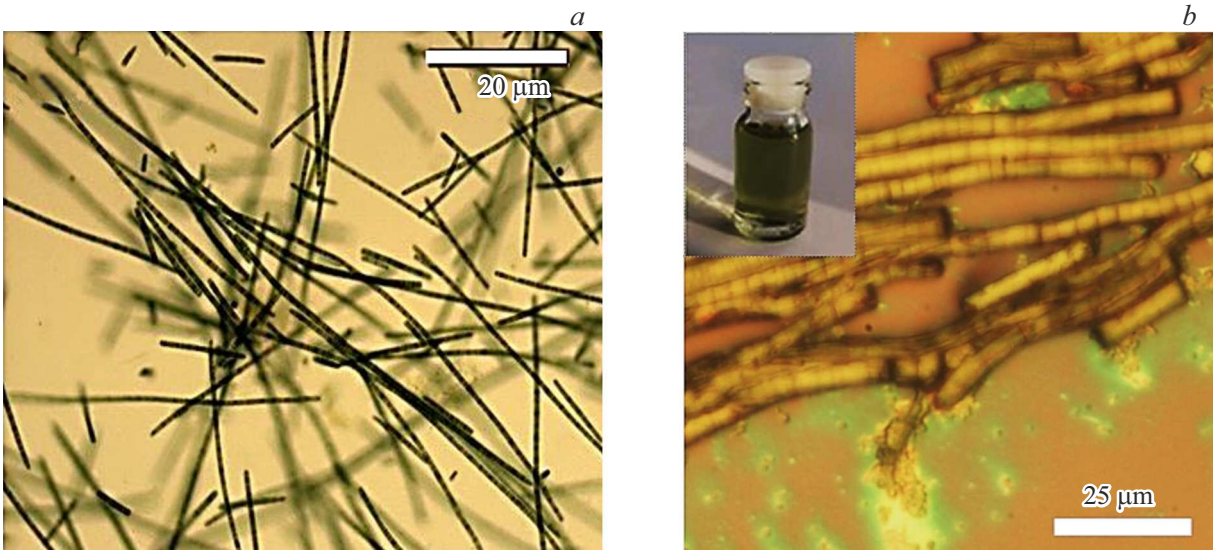


Рис. 2. Фотография цианобактерий *A. platensis* под оптическим микроскопом (*a*), микроводоросли, измельченные диспергатором (*b*), вставка: суспензия, полученная из двух типов элементов (клеточных мембран и органелл).

водства таких сенсоров включает три основных этапа: предварительное отверждение углеродного волокна, подготовка электрического соединения и встраивание сенсорного волокна в держатель сенсора. При использовании такого способа применения углеволокна возникают проблемы с воспроизводимостью результатов [31]. Применение в экспериментах совокупности связанных, но не спрессованных углеродных волокон обеспечивает их свободное перемещение и чувствительность к нагрузкам и механическим воздействиям. Предполагая в качестве нагрузки биомассу цианобактерий, мы исходили из ее элементного состава, представленного в таблице. Данные элементы обычно используют для функционализации графена и углеродных нанотрубок [41,42].

Клоновая культура *Arthrospira platensis rsemsu P (Bios)* с прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости, культивировалась в две стадии с физиологическим стрессом на второй стадии в лабораторных условиях географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (рис. 2, *a*).

Условия культивирования:

• способ культивирования — полунепрерывный, когда из культиватора периодически изымается определенный объем культуральной жидкости для сбора биомассы, последний восполняется свежей питательной средой;

• освещенность и температура — постоянная, $25 \pm 3\,\mu$E/(m^2·s) при температуре $T = 21\,^\circ$C;

• тип и объем культиваторов — плоскостные культиваторы открытого типа объемом 1000 l с приповерхностным перемешивающим устройством, обеспечивающим равномерное освещение клеток микроводорослей;

• питательная среда — классическая среда Заррука [12].

При сборе биомассы была использована способность данной культуры в покое всплывать на поверхность культуральной жидкости. После сбора всплывшей биомассы она отделялась от культуральной жидкости путем фильтрации на нержавеющих металлических ситах с размером ячейки $150-200\,\mu$m. Сконцентрированная биомасса высушивалась на открытом воздухе при освещении лампами ДРЛФ-400 и температуре не выше 40 °C до воздушно-сухого состояния (влажность около 3 %).

Высушенную биомассу цианобактерий измельчали диспергатором (10000 rpm, 10 min) и оставляли отстаиваться для разделения на фракции клеточных мембран (более крупные фрагменты) и органелл (более мелкие элементы: хлоропласты, ядра и пластиды) (рис. 2, *b*). Иногда клеточные мембраны выпадали в осадок и удаля-

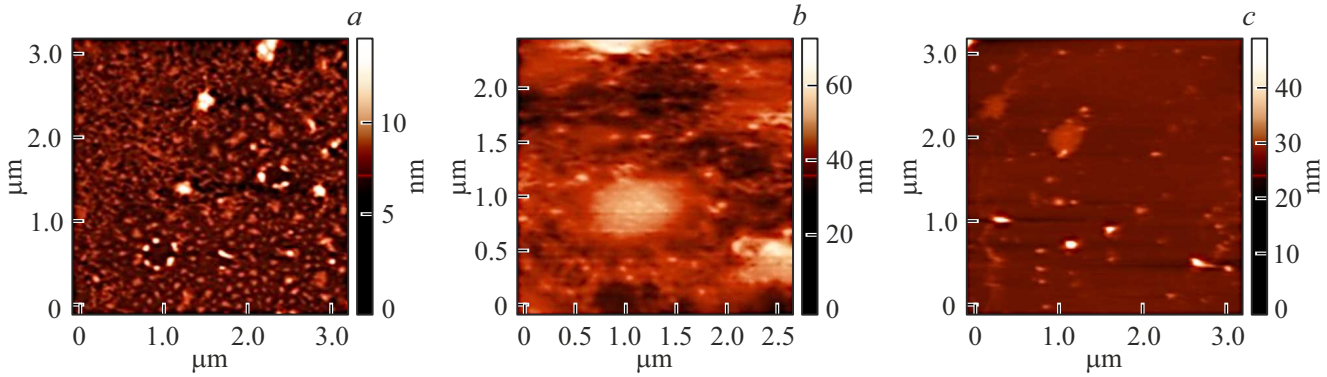


Рис. 3. Пленки из однокомпонентной суспензии из цианобактерий: *a* — однократное нанесение суспензии, *b* — трехкратное нанесение суспензии, *c* — напечатанная пленка из четырех слоев.

лись, в результате чего получалась суспензия кластеров органелл. Для получения суспензии в биомассу добавляли водно-спиртовой раствор, где вода и этанол взяты в соотношении 30:70.

Для изучения морфологии и локальных особенностей сенсоров с высоким пространственным разрешением использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ), а также сканирующий микроскоп Solver PRONT-MDT. Измерения проводились в контактном и полуконтактном режимах. Морфологию поверхности созданных пленок также изучали на оптическом микроскопе Altami. Сопротивление активного слоя датчиков исследовали с применением четырехзондовой головки JANDEL и измерительного блока HM21 при комнатной температуре (Jandel Engineering Limited, Limslade, Великобритания). Вольт-амперные характеристики измерялись пикоамперметром Keithley (модель 6485) на образцах, снабженных двумя контактами из проводящей серебряной пасты.

Полученную суспензию из цианобактерий наносили на основу двумя способами: нанесением капель либо при помощи печати на струйном принтере. Пленки формировались на различных видах твердых и гибких подложек: диэлектрической подложке SiO_2/Si, на поверхности CVD-графена, на поверхности углеродного волокна и на поверхности гибких полимерных подложек из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Некоторые структуры были напечатаны на струйном принтере Dimatix FUJIFILM DMP-2831. Для печати использовались чернила, в состав которых для обеспечения вязкости входит 10 % этиленгликоля. Печать позволила нанести даже тонкий слой наночастиц. Количество печатных слоев варьировалось от 1 до 3. Размер капель, наносимых принтером, составлял $\sim 50\,\mu$m, а размер печатных структур — доли миллиметра. Для снижения растекания в суспензию из цианобактерий добавляли полимер Nafion (50 % в водно-спиртовом растворе) в количестве 10 % по массе от общей массы чернил.

2. Результаты тестирования углеродных материалов

2.1. Исследование свойств пленок из цианобактерий

На рис. 3 показаны АСМ изображения для слоев, полученных либо путем однократного (рис. 3, *a*) или трехкратного (рис. 3, *b*) нанесения суспензии, либо путем печати на поверхности подложки SiO_2/Si. Видно, что твердую фазу суспензии образуют кластеры. Размер кластера составляет около 500 μm при толщине 5–6 nm. Размер органелл в кластере составляет около 30 nm при их толщине 1.0–1.5 nm.

Созданную пленку из цианобактерий исследовали на компонентный состав методом синхронного термического анализа (термоанализатор STA 409PC Luxx, NETZSCH) с масс-спектроскопией (квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos, NETZSCH). Анализ проведен в атмосфере аргона в динамическом режиме при нагреве до 400 °C. Из рис. 4 видно, что в пленке концентрация N изменяется незначительно. При повышении температуры выделяется H_2 и CO_2. Таким образом, активные центры в биомассе формируются с

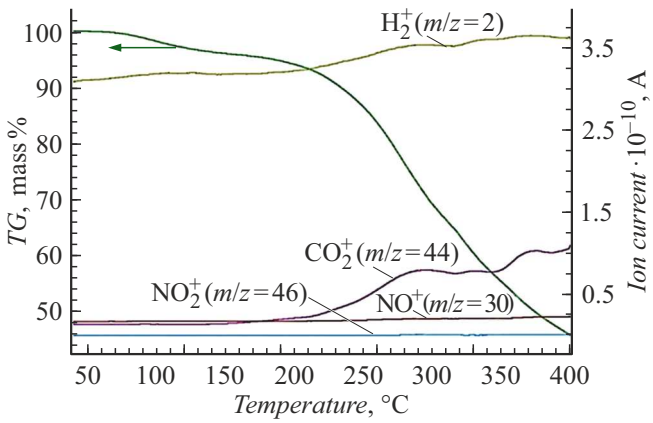


Рис. 4. Термический анализ пленки из цианобактерий.

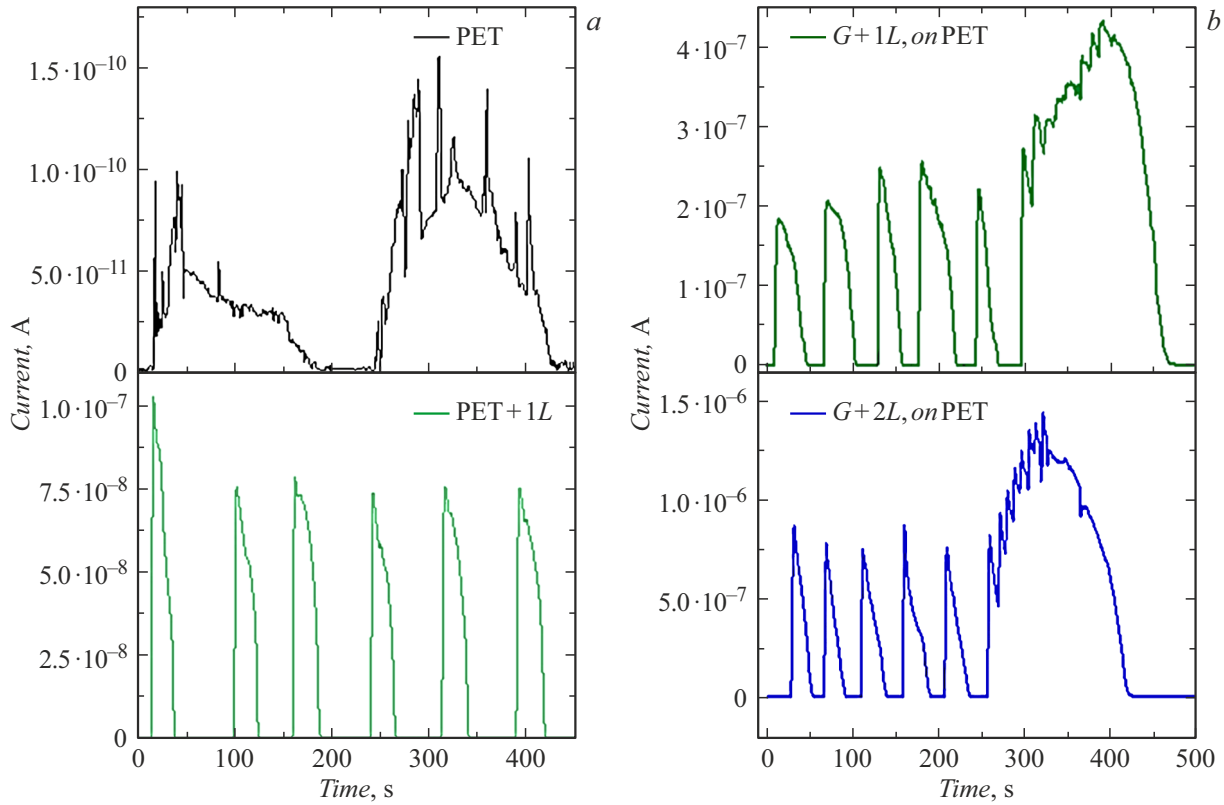


Рис. 5. Отклики на дыхание (a) для ПЭТ (верхняя часть рисунка, PET) и слоя цианобактерий на ПЭТ (нижняя часть рисунка, PET+1L) (b) для слоя цианобактерий на структуре CVD-графен/ПЭТ (верхняя часть рисунка, $G+1L$, on PET) и двух слоев цианобактерий на структуре CVD-графен/ПЭТ (нижняя часть рисунка, $G+2L$, on PET). Напряжение, приложенное к структуре при записи характеристик, составляло 1 V.

участием кислородсодержащих групп, азота и водорода, наличие которых обусловлено физиологическими особенностями цианобактерий.

2.2. Исследование влияния цианобактерий на отклик графена

Для исследования чувствительности пленки из цианобактерий к характеру дыхания использовали полимерную ПЭТ подложку. ПЭТ дает отклик по току на дыхание на уровне 10^{-11} A. Использование многократных частых выдохов позволило лучше визиуализировать отклик, доведя его до значений тока 10^{-10} A (рис. 5, a). Пленка из цианобактерий, нанесенная на ПЭТ подложку, реагирует на дыхание с амплитудой пиков $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ A (рис. 5, a, нижняя часть). На рис. 5, b показан результат анализа дыхания структуры из CVD-мультиграфена на ПЭТ с нанесенным на него одним или двумя слоями цианобактерий ($G+1L$ и $G+2L$, on PET). Рис. 5, b отличается от рис. 5, a повышением тока до величины $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ A для одного слоя ($G+1L$, on PET) и $\sim 8 \cdot 10^{-7}$ A для двух слоев ($G+2L$, on PET). Также на этих рисунках приведены более длительные отклики на серию из 10 быстрых выдохов (аналогично рис. 5, a), что приводило к продолжительному отклику. Видно, что сочетание сорбционной способности графена, биомассы и ПЭТ подложки дает отклик по току с амплитудой 4–5 порядков. Нанесение второго слоя из цианобактерий на графен ($G+2L$) повысило ток и чувствительность конструкции в три раза. Основными компонентами выдыхаемых потоков воздуха являются кислород, CO_2, пары воды и практически без изменения азот. При выдохе к альвеолярному воздуху примешивается воздух, который находится в органах дыхания, в воздухоносных путях. Основными участниками газообмена в легких и тканях являются вода, кислород и двуокись углерода. Мы предполагаем, что основной вклад дают пары воды, увеличивая проводимость активного слоя структуры. Видимо, взаимодействие мультиграфена с микроводорослями содействует переносу электронов между реагентами и мультиграфена. В результате увеличения содержания реагентов увеличивается ток и продолжительность отклика.

При нанесении пленки из CVD-графена на подложку SiO_2/Si оказалось, что отклик на дыхание (проводимость) практически отсутствует, но сама проводимость относительно высокая (рис. 6, a). Из рис. 6, b видно, что после нанесения слоя цианобактерий на графеновую пленку появляется заметная чувствительность полученной структуры к выдоху, но при этом снижается ее

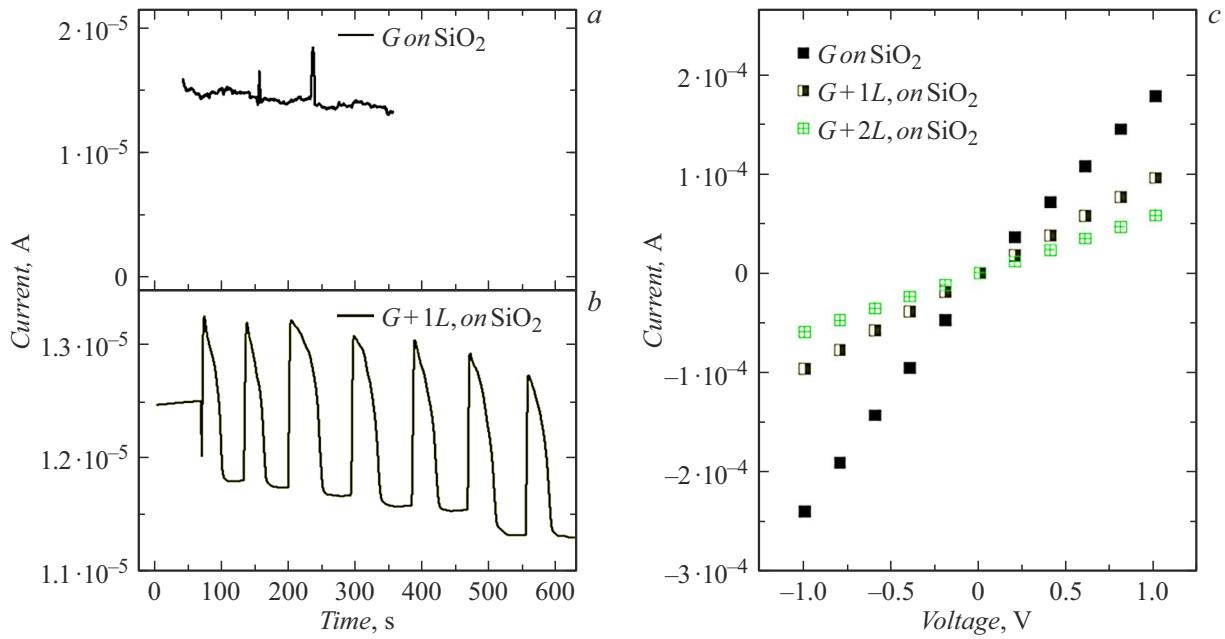


Рис. 6. Отклики на дыхание (a) для CVD-графена, нанесенного на SiO_2/Si, и отклик слоя ($1L$) цианобактерий, нанесенного на CVD-графен/SiO_2/Si (b). Напряжение, приложенное к структуре при записи характеристик, составляло 0.1 V. Вольт-амперные характеристики для пленки CVD-графена на поверхности SiO_2/Si с различным количеством нанесенных слоев суспензии: без цианобактерий (G on SiO_2), с одним слоем цианобактерий ($G + 1L$, on SiO_2) и двумя слоями цианобактерий ($G + 2L$, on SiO_2) (c).

проводимость. Возможно, этот эффект и наблюдаемый скачок на рис. 5 обусловлены взаимодействием продуктов дыхания с компонентами биомассы (вода, водород, азот).

2.3. Исследование влияния цианобактерий на отклик углеродных волокон

Оптические изображения углеродных волокон до и после нанесения активного слоя из дисперсии на основе цианобактерий (водорослей) представлены на рис. 7. Добавление цианобактерий в объемный материал затруднило получение контрастных изображений в связи с формированием дополнительного слоя на поверхности отдельных нитей. Проводимость изготовленной углеродной бумаги толщиной 500 μm составила около 3–5 mA при напряжении 0.1 V (20–30 Ω). С использованием четырехзондовой головки слоевое сопротивление составляло 2.0–2.3 Ω/sq. Исследование влияния характера дыхания на этот материал показано на рис. 8. Выдыхание воздуха на материал приводило к сложной реакции: сначала к увеличению тока через структуру, а затем к уменьшению тока через структуру относительно исходного значения (рис. 8, a), причем наличие освещения (дневной свет) не влияло на реакцию материала. Нанесение на материал суспензии изменяло контакт между отдельными волокнами, и радикально менялась реакция материала: выдох снижал ток на уровне 1 mA при приложенном напряжении 0.1 V (рис. 8, b). Время релаксации импульса составляло несколько секунд. Более того, дневное освещение значительно уменьшало импульс, связанный с дыханием. Согласно [31], небольшое изменение нагрузки на углеродное волокно или увеличение нагрузки приводит к резкому изменению количества проводящих элементов.

Для ограничения доступа воды в углеродное волокно в суспензию цианобактерий добавляли Nafion. Данный полимерный мембранный материал позволяет формировать тонкие пористые покрытия, которые могут быть использованы для механической защиты и для ограничения количества паров воды и газообразных реагентов, таких, как водород и кислород, проникающих к сенсорным слоям. Полученный композит был нанесен на углеродное волокно. Нанесение одной капли композита несколько снизило общую проводимость материала (с ~ 6.3 до ~ 2.5 mA) и позволило наблюдать более слабую зависимость тока в слое от дыхания (рис. 8, c): амплитуда пиков уменьшилась с ~ 1 до ~ 0.3 mA. Видимо, добавка полимера повысила порог нагрузки на волокна и, поскольку поверхность углеродных волокон в бумаге состоит из графеновых слоев, уменьшилась площадь контакта между ними. Это согласуется с результатами следующего эксперимента.

Высокопористый углеродный материал с добавлением композита цианобактерий и Nafion продемонстрировал реакцию на механические воздействия (надавливание на материал). На рис. 9 показано изменение тока при таком надавливании. Видно, что ток через структуру меняется (уменьшается) примерно на два порядка. Использование углеродного волокна в качестве основы показало, что

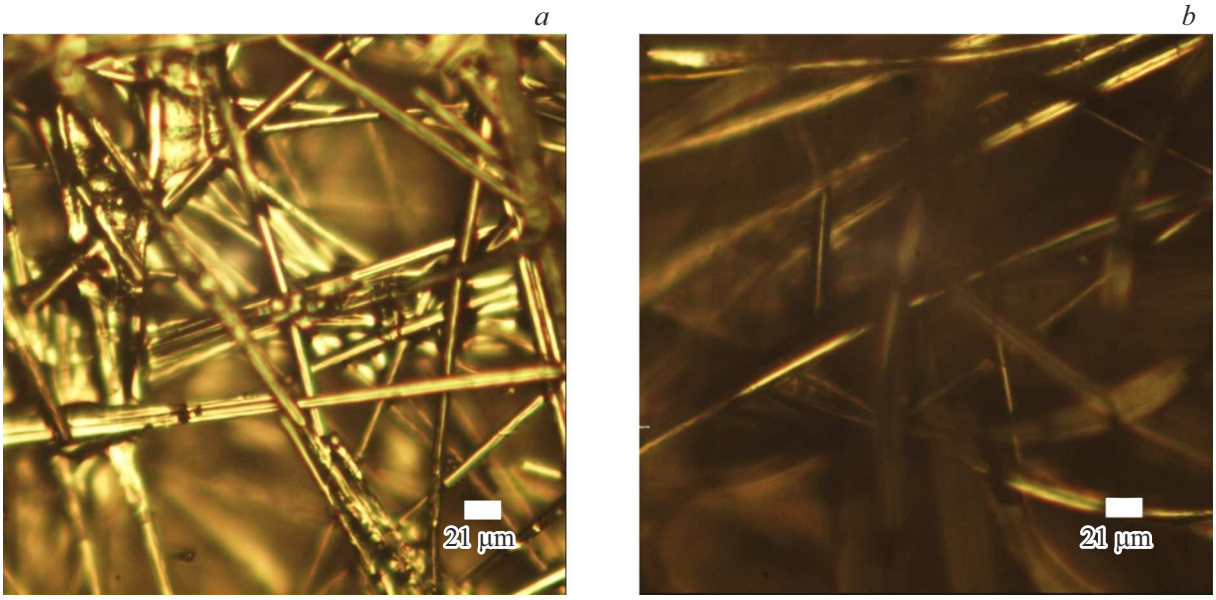


Рис. 7. Оптическое изображение углеродных волокон без (*a*) и с добавкой суспензии из цианобактерий (*b*).

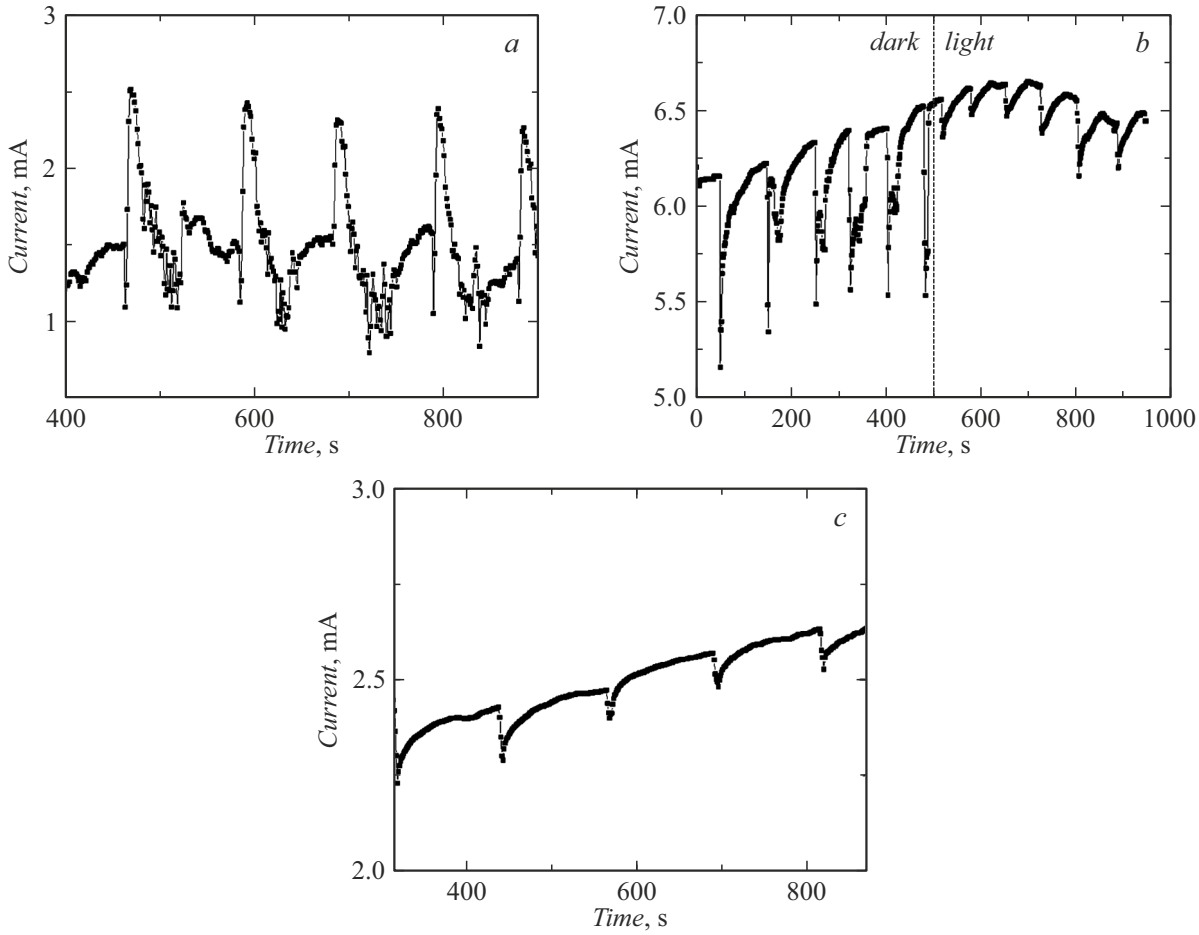


Рис. 8. Реакция углеродного волокна на дыхание (*a*). Реакция на дыхание углеродного волокна с добавлением цианобактерий без и с использованием освещения (*b*). Реакция на дыхание углеродного волокна с добавлением слоя из смеси цианобактерий и полимера Nafion (*c*). Напряжение, подаваемое на контакты, составляло 0.1 V.

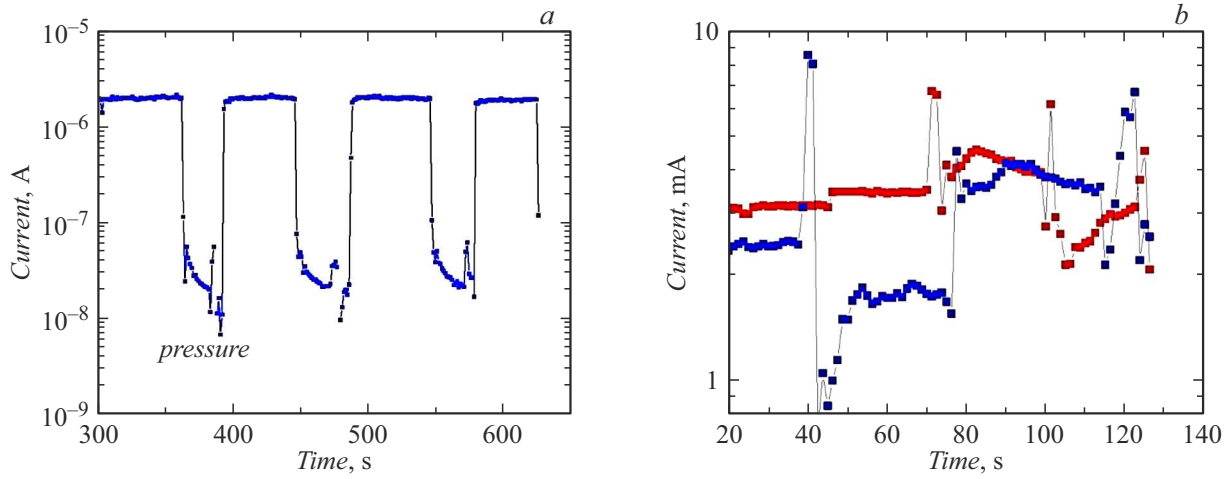


Рис. 9. Изменение тока от времени при надавливании для углеродного волокна с добавкой цианобактерий (*a*). Реакция на надавливание двух сенсоров из мультиграфена, синтезированного в плазме, с добавкой цианобактерий и Nafion (*b*). Приложенное напряжение составляло 1 V.

при нанесении суспензии цианобактерий на поверхность материала изменяется характер реакции его проводимости на дыхание. Это связано, прежде всего, с относительно большой толщиной этого материала. Вместе с тем, большая толщина подложки является причиной появления реакции на давление. Механические воздействия изменяют пути прохождения тока в пористой углеродной бумаге, что приводит к быстрому реагированию конструкции. На рис. 9, *b* показана реакция сенсоров из графена, синтезированного в плазме, с добавкой слоя цианобактерий с Nafion. В этом случае преобладает рост тока как реакция на надавливание. В конце измерений было использовано более длительное надавливание, что приводило к более широким пикам. Другая полярность отклика на давление определяется просто формированием лучшего контакта между цианобактериями и графеном при надавливании на сенсор с силой 7–10 kPa. Исследована зависимость сопротивления углеродного волокна с добавкой цианобактерий от растягивающих деформаций, возникающих при изгибе сенсора. Было получено, что материал не меняет своих характеристик при изгибе до радиуса ~ 2 mm.

Заключение

На основе биомассы цианобактерий *Arthrospira platensis* были изготовлены сенсорные структуры простого дизайна на гибких и твердых подложках. Главным преимуществом полученных датчиков является их чувствительность к дыханию человека. В зависимости от объема и влажности (и, возможно, присутствия других компонентов) выдыхаемого воздуха наблюдаются различные отклики проводимости. При нанесении суспензии цианобактерий на поверхность мультиграфена или углеродных волокон усиливается реакция этого материала на механические воздействия (нажатие и вибрацию). Биомасса цианобактерий обладает отличными адсорбирующими свойствами благодаря высокой концентрации отрицательно заряженных сахаров на поверхности [1–3]. На этих зарядовых состояниях может происходить адсорбция различных частиц или молекул. В зависимости от свойств жидкостей или газов их сорбция происходит с разной скоростью и в разных объемах, что и приводит к различной проводимости структур. Кроме того, на процесс адсорбции влияет также структура используемых цианобактериальных элементов (клеточных мембран, клеточных органелл), что приводит к изменению времени релаксации сенсора после дыхательных импульсов.

Цианобактерии являются возобновляемым источником с постоянными свойствами, что делает их привлекательными для использования при создании недорогих и гибких сенсоров.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (идентификатор проекта: 22-19-00191). Использованные наноматериалы созданы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-00270-24-00 и FWGW-2022-0009).

Вклад авторов

М.Б. Шавелкина и И.В. Антонова — проведение экспериментов, подготовка и рецензирование рукописи, Н.А. Ненбогатикова и А.И. Иванов — проведение измерений, обработка данных, С.В. Киселева и Н.И. Чернова — обработка биомассы, Т.Б. Шаталова — проведение измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.M. Allaf, H. Peerhossaini. Microorganisms, **10** (4), 696 (2022).
[2] Е.И. Андреюк, Ж.П. Коптева, В.В. Занина. *Цианобактерии* (Наукова думка, Киев,1990)
[3] Е.М. Панкратова, Р.Ю. Зяблых, А.А. Калинин, А.Л. Ковина, Л.В. Трефилова. Альгология, **14** (4), 445 (2004).
[4] А.А. Цыганков. Прикладная биохимия и микробиология, **43** (3), 279 (2007).
[5] Б.В. Громов. Соросовский образовательный журнал, **9**, 33 (1996). [B.V. Gromov. Soros Educational J., **9**, 33 (1996).]
[6] Е.Б. Гольдин. Экосистемы, **1**, 14 (2015). [E.B. Goldin. Ecosystems, **1**, 14 (2015).]
[7] Т.Н. Щемелинина, Е.Н. Патова, Д.В. Тарабукин, Е.М. Анчугова, Д.П. Очеретенко, В.В. Володин. Экология и промышленность России, **19** (7), 44 (2015).
[8] K. Bloch, S. Ghosh. In: *Integrated environmental technologies for wastewater treatment and sustainable development* (Elsevier, 2022). p. 533–548.
[9] С.А. Кедик, Е.И. Ярцев, И.В. Сакаева, Е.С. Жаворонок, А.В. Панов. Биофармацевтический журнал, **3** (3), 3 (2011).
[10] М.И. Менджул, Е.В. Андриенко, Т.Г. Лысенко, А.М. Зайченко, И.В. Бусахина, О.А. Шаинская. Успехи медицинской микологии, **1** (1), 155 (2003).
[11] Е.К. Золотарева, Е.И. Шнюкова, В.В. Подорванов. Альгология, **20** (2), 224 (2010).
[12] Н.И. Чернова, С.В. Киселева, О.М. Ларина, Г.А. Сычев. Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). **31–36**, 23 (2018). DOI: 10.15518/isjaee.2018.31-36.023-034
[13] M. Danouche, N. El Ghachtouli, H. El Arroussi. Heliyon, **7** (7), e07609 (2021). DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07609
[14] H. Demey, T. Vincent, E. Guibal. Chem. Eng. J., **332**, 582 (2018). DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.083
[15] S.S. Mirsasaani, M. Hemati, E.S. Dehkord, G.T. Yazdi, D.A. Poshtiri, K. Subramani, W. Ahmed. *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry. Chapter 2 - Nanotechnology and nanobiomaterials in dentistry* (Elsevier, 2019). p. 19–37. DOI: 10.1016/B978-0-12-815886-9.00002-4
[16] M. Lengke, M.E. Fleet, G. Southam. Langmuir, **22**, 2780 (2006). DOI: 10.1021/la052652c
[17] M. Lengke, B. Ravel, M.E. Fleet, G. Wanger, R.A. Gordon, G. Southam. Environ. Sci. Technol., **40**, 6304 (2006). DOI: 10.1021/es061040r
[18] M.V. Lengke, M.E. Fleet, G. Southam. Langmuir, **23**, 2694 (2007). DOI: 10.1021/la0613124
[19] M.V. Lengke, M.E. Fleet, G. Southam. Langmuir, **23**, 8982 (2007). DOI: 10.1021/la7012446
[20] A.O. Govorov, I. Carmeli. Nano Lett., **7**, 620 (2007). DOI: 10.1021/nl062528t
[21] D. Hashoul, H. Haick. Europ. Respiratory Rev., **28**, 152 (2019). DOI: 10.1183/16000617.0011-2019
[22] R. Gasparri, M. Santonico, C. Valentini, G. Sedda, A. Borri, F. Petrella, P. Maisonneuve, G. Pennazza, A. D'Amico, C. Di Natale. J. Breath. Res., **10** (1), 016007 (2016). DOI: 10.1088/1752-7155/10/1/016007
[23] H.C. Bidsorkhi, N. Faramarzi, B. Ali, L.R. Ballam, A.G. D'Aloia, A. Tamburrano, M.S. Sarto. Mater. Design, **230**, 111970 (2023). DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111970
[24] L. Brochard, G.S. Martin, L. Blanch, P. Pelosi, F.J. Belda, A. Jubran, L. Gattinoni, J. Mancebo, V.M. Ranieri, J.-Ch.M. Richard, D. Gommers, A. Vieillard-Baron, A. Pesenti, S. Jaber, O. Stenqvist, J.-L. Vincent. Crit. Care, **16**, 219 (2012). DOI: 10.1186/cc11146
[25] M. Folke, I.L. Cernerud, M. Ekström, I.B. Hök. Med. Biol. Eng. Comput., **41**, 377 (2003). DOI: 10.1007/BF02348078
[26] D. Hashoul, H. Haick. Europ. Respiratory Rev., **28**, 152 (2019). DOI: 10.1183/16000617.0011-2019
[27] V.R. Nidheesh, K.M. Aswini, B.K. Vasudevan, C. Santhosh. ACS Sensors, **8** (11), 4111 (2023). DOI: 10.1021/acssensors.3c01316
[28] B. De Lacy Costello, A. Amann, H. Al-Kateb, C. Flynn, W. Filipiak, T. Khalid, D. Osborne, N.M. Ratcliffe. J. Breath. Res., **8** (1), 014001 (2014). DOI: 10.1088/1752-7155/8/1/014001
[29] A.T. Güntner, S. Abegg, K. Königstein, P.A. Gerber, A. Schmidt-Trucksäss, S.E. Pratsinis. ACS Sensors, **4** (2), 268 (2019). DOI: 10.1021/acssensors.8b00937
[30] H. Huang, S. Su, N. Wu, H. Wan, S. Wan, H. Bi, L. Sun. Frontiers Chem., **7**, 399 (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00399
[31] S. Ammu. Sci. Lett., **4**, 162 (2015).
[32] J.B.C. Davies. *Carbon Fibre Sensors*. In: A. Casals (ed.). *Sensor Devices and Systems for Robotics*. NATO ASI Series (Springer, Berlin, Heidelberg, 1989). v. 52. DOI: 10.1007/978-3-642-74567-6_4
[33] А.И. Сидорина, А.М. Сафронов. *Научно-технический журнал „ТРУДЫ ВИАМ“*, **7**, 63 (2022).
[34] M.B. Shavelkina, P.P. Ivanov, A.N. Bocharov, R.Kh. Amirov. Plasma Chem. Plasma Process., **41** (3), 171 (2021). DOI: 10.1007/s11090-020-10133-8
[35] Д.В. Смовж, И.А. Костогруд, Е.В. Бойко, П.Е. Маточкин, И.А. Безруков, А.С. Кривенко. Прикладная механика и техническая физика, **61** (5), 235 (2020). DOI: 10.15372/PMTF20200524
[36] M.B. Shavelkina, P.P. Ivanov, A.N. Bocharov, R.Kh. Amirov. Materials, **13** (7), 1728 (2020). DOI: 10.3390/ma13071728
[37] O. Zietz, S. Olson, B. Coyne, Y. Liu, J. Jiao. Nanomaterials, **10**, 2235 (2020). DOI: 10.3390/nano10112235
[38] В.А. Лысенко. Газодиффузионные подложки топливных элементов. Промышленный выпуск. Дизайн. материалы. технология, **4** (7), 122 (2008).
[39] С.В. Арзамасцев, О.В. Асташкина, В.В. Марценюк. *Бумаги на основе углеродных и графитированных волокон. Некоторые теоретические положения*. Матер. XXII Междунар. научно-практической конф. „Наука в современном информационном обществе“ 24–25 марта 2020 г. НИЦ Академический (North Charleston, Изд-во: Lulu Press, Inc., 2020)
[40] A. Horoschenkoff, C. Christner. *Composites and Their Applications.* (InTech., 2012). DOI: 10.5772/50504
[41] F.V. Ferreira, L. De Simone Cividanes, F.S. Brito, B. Rossi Canuto de Menezes, W. Franceschi, E.A.N. Simonetti, G. Patrocínio. *Thim Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes.* (A Review Springer Cham, 2016). DOI: 10.1007/978-3-319-35110-0
[42] V. Georgakilas, J.N. Tiwari, K.Ch. Kemp, J.A. Perman, A.B. Bourlinos, K.S. Kim, R. Zboril. Chem. Rev., **116** (9), 5464 (2016).