

Лазерно-индуцированные сухие электроды на основе углеродных нанотрубок и графена для регистрации ЭКГ

© А.В. Куксин,¹ А.С. Морозова,¹ Ю.О. Василевская,² А.Ю. Герасименко^{1,3}

¹ Институт биомедицинских систем, Национальный исследовательский университет

„Московский институт электронной техники“,

124498 Москва, Зеленоград, Россия

² „Научно-производственный комплекс „Технологический центр“,

124498 Москва, Зеленоград, Россия

³ Институт бионических технологий и инжиниринга, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет),

119991 Москва, Россия

e-mail: artemkuks1n@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 января 2026 г.

В окончательной редакции 16 января 2026 г.

Принято к публикации 16 января 2026 г.

Разработаны сухие электроды для длительного мониторинга ЭКГ на основе композитов гибридных наноструктур из одностенных углеродных нанотрубок и чешуек восстановленного оксида графена в матрице полидиметилсилоксана, сформированные под действием лазерной обработки. Разработана методика формирования жидкой дисперсии для равномерной гомогенизации углеродных наноматериалов в объеме композита. Установлено, что воздействие на композит лазерного излучения с длиной волны в ближнем инфракрасном диапазоне и интенсивностью 15 kW/cm^2 приводит к 13-кратному снижению сопротивления до $(8 \pm 2) \text{ k}\Omega$ вследствие формирования гибридных наноструктур нанотрубки/оксид графена. Получено, что формирование проводящих сетей в матрице полидиметилсилоксана привело к увеличению плотности дефектов благодаря образованию связей между углеродными наноматериалами. Исследование влияния механического давления на импеданс сформированных электродов показало, что увеличение давления ($0\text{--}12 \text{ kPa}$) приводит к снижению импеданса во всем частотном диапазоне $10\text{--}500 \text{ Hz}$. Электроды на основе композита продемонстрировали высокую стабильность импедансно-частотной зависимости в том же частотном диапазоне при длительном контакте (7 дней) с суспензией, моделирующей пот человека, по сравнению с традиционными Ag/AgCl -электродами. Кроме того, высокая стабильность электродов из композита подтверждена 7-дневной регистрацией изменения импеданса при их накожном размещении. При измерениях ЭКГ установлено, что качество сигнала, регистрируемого электродами на основе композита, было сопоставимо с сигналом от электродов Ag/AgCl , при этом амплитуды основных пиков были более выраженными.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, восстановленный оксид графена, гибридные наноструктуры, лазерная обработка, электроды, электрокардиограмма, полидиметилсилоксан, клетки.

DOI: 10.61011/JTF.2026.05.62753.357-25

Введение

Аллотропные модификации наноуглерода открыли широкие перспективы для развития электроники. Углеродные нанотрубки (УНТ, CNT), представляющие собой нитевидные структуры из атомов углерода с регулируемыми структурными параметрами, находят применение в качестве пьезорезистивных элементов, автоэмиссионных катодов и устройств хранения энергии [1–9]. Перспективность использования графена и его производных для создания конденсаторов, резистивных сенсоров, электропроводящих композитов и гелей также обусловлена их уникальными электрофизическими свойствами [10–17].

УНТ и графен, обладая уникальными свойствами, недостижимыми для традиционных проводящих материалов, стали революционными материалами для создания

электрических проводников в биомедицинских приложениях. Данные углеродные наноматериалы сочетают электропроводность, биосовместимость и механическую гибкость, что делает их идеальными для компонентов биомедицинского назначения следующего поколения. УНТ с заданной структурой демонстрируют высокую электропроводность до 100 MS/m , превышающую проводимость медных проводников (59.6 MS/m) [18]. Внутренняя sp^2 -гибридизованная структура обуславливает исключительную механическую прочность и химическую стабильность нанотрубок, а также способность функционировать в качестве электрических проводников и полупроводников [19]. Графен, характеризующийся электропроводностью до 1738 S/m и высокой удельной поверхностью ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$), обеспечивает эффективный перенос электронов между электродами и биомолекулами [20].

Для регистрации биопотенциалов организма человека, включая электрокардиограмму (ЭКГ), электроэнцефалограмму (ЭЭГ) и электромиограмму (ЭМГ), преимущественно применяются металлические электроды, при этом наибольшее распространение в клинической практике получили одноразовые гелевые электроды на основе системы серебро/хлорид серебра (Ag/AgCl) [21]. Несмотря на экономическую эффективность и простоту применения, данным электродам присущ ряд существенных ограничений. В контексте развития систем длительного мониторинга биопотенциалов, ключевой проблемой выступает деградация регистрируемого сигнала, преимущественно обусловленная разрушением гелевого слоя при контакте с кожным секретом при продолжительном механическом воздействии. Дополнительным фактором, ухудшающим качество ЭКГ-сигнала, является наличие рогового слоя кожи [22]. Необходимость предварительной подготовки кожи, включающей депиляцию, очистку поверхности и частичную эксфолиацию кератиноцитов, может индуцировать воспалительные реакции, что дополнительно снижает качество регистрируемого сигнала. Также отмечается рост случаев аллергических реакций на гелевый компонент и адгезивные составляющие электродов [23]. Совокупность указанных ограничений сужает область применения гелевых электродов в системах длительного физиологического мониторинга.

Сухие электроды, включая конструкции на основе УНТ и графена, способны нивелировать недостатки классических электродов. Благодаря высокой электропроводности, углеродные наноматериалы обладают значительным потенциалом для гибкой электроники. Интеграция углеродных наноматериалов в полимерные матрицы позволяет создавать сухие электроды [24–27]. Полидиметилсилоксан (ПДМС, PDMS) является наиболее распространенной полимерной матрицей для гибких проводящих интерфейсов, характеризующейся высокой химической стабильностью, низкой токсичностью и биологической инертностью, что минимизирует риск воспалительных реакций при контакте с живыми тканями [26–29]. Благодаря высокой эластичности и гибкости, ПДМС эффективно адаптируется к неровностям кожи и обеспечивает стабильный контакт в процессе регистрации биопотенциалов. Однако, несмотря на отсутствие гелевого слоя, сухие электроды обладают недостаточной электропроводностью. В процессе формирования электрода диэлектрическая полимерная матрица покрывает поверхность УНТ, изолируя их и затрудняя перенос электронов при регистрации биопотенциалов, что обуславливает типичный уровень проводимости таких систем в диапазоне $0.0001\text{--}10\text{ S/m}$ [30].

Электрофизические характеристики сухих электродных композитов, включая электропроводность и контактное сопротивление, критически зависят от их состава и методов их получения. Ключевой проблемой при разработке сухих электродов является одновременное удовлетворение требований к низкому сопротивлению,

высокой механической прочности и долговременной стабильности проводящей углеродной сети в контакте с биологическими жидкостями. Исследование методов создания гибридных наноструктур, комбинирующих два типа углеродных наноматериалов, может удовлетворить этим требованиям за счет взаимодополнения их структурных и электрофизических свойств при одновременном повышении проводимости [31,32]. Наиболее доступным и эффективным методом формирования таких наноструктур является воздействие внешнего электромагнитного излучения [33]. Лазерные источники представляют собой наиболее точно настраиваемые источники электромагнитного излучения для данной цели, обеспечивая бесконтактное, высокоэнергетическое и прецизионное модифицирование углеродных наноматериалов. В предыдущем исследовании авторов изучалось формирование проводящих сетей из углеродных наноматериалов при лазерной обработке [34]. В работе анализировались механизмы, приводящие к образованию C–C-связей между атомами углерода. В результате, ковалентно связанные атомы УНТ и восстановленного оксида графена (ВОГ, rGO) обеспечивали высокоэффективный транспорт электронов во всех направлениях внутри сформированной разветвленной сети ОУНТ/ВОГ.

В настоящей работе представлены результаты создания сухих электродов на основе гибридных наноструктур из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ, SWCNT) и чешуек восстановленного оксида графена, сформированных в матрице ПДМС методом лазерного облучения. Структурные изменения исследовались с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Сопротивление и импеданс электродов измерялись до и после 7-суточной экспозиции в среде, моделирующей пот человека. Стабильность импеданса электродов изучалась в процессе их ношения на протяжении 7 дней. Для верификации применимости с целью регистрации биопотенциалов проводилась запись сигналов ЭКГ с использованием созданных электродов с последующим сравнением с сигналами, зарегистрированными с помощью традиционных Ag/AgCl -электродов. Биосовместимость электродов оценивалась путем анализа роста клеток фибробластов эмбриона человека (ФЭЧ) на поверхностях электродов.

1. Материалы и методы

1.1. Формирование электродов

Для создания гибких электродов на основе углеродных наноматериалов была разработана следующая методика. Первоначальный этап включал приготовление гомогенных дисперсий УНТ и восстановленного оксида графена в растворителе. Использовались ОУНТ (OCSiAl, Люксембург). ОУНТ имели диаметр $1\text{--}2.5\text{ nm}$, длину около $5\text{ }\mu\text{m}$ и удельную поверхность $420\text{ m}^2/\text{g}$. Восстановленный оксид графена (Graphenox, Россия) в

виде порошка имел удельную поверхность 600–700 м²/г и электропроводность > 2 S/cm. Использовался ПДМС Sylgard 184 (Dow, США).

Растворитель подбирался с целью исключения влияния на процесс отверждения композита. Тестировались этанол, изопропанол и н-гексан ввиду их эффективности для диспергирования углеродных наноматериалов. Дисперсии обрабатывались на ультразвуковом диспергаторе Q700 (Qsonica, США) в течение 80 min при мощности 150 W/cm² для достижения гомогенности. Параллельно готовилась 20 mass % дисперсия ПДМС в растворителе, обрабатывавшаяся в ультразвуковой ванне в течение 30 min. После гомогенизации две дисперсии смешивались и подвергались ультразвуковой обработке в течение 3 h для получения однородной дисперсии. Все испытанные растворители обладали низкой температурой кипения, что позволяло легко удалять их методом испарения с использованием нагреваемой магнитной мешалки C-MAG HS 7 (IKA, Венгрия). Полученная дисперсия затем помещалась в вакуумную камеру для дегазации с целью предотвращения образования макрополостей. В дисперсию добавлялся отвердитель в соотношении основание–отвердитель 10:1. Окончательная дисперсия отливалась в напечатанные на 3D-принтере формы с заданной геометрией (диаметр 30 mm, толщина 1 mm). Провода интегрировались в электроды в процессе отверждения для обеспечения электрических соединений. Состав композитов был следующим: 0.5/0.5 mass % ОУНТ/ВОГ.

Для формирования гибридных наноструктур со связями между нанотрубками и чешуйками ВОГ композиты подвергались лазерной обработке с использованием лазерной установки на основе иттербиевого лазера, генерирующего излучение на основной гармонике в инфракрасном диапазоне с длиной волны 1064 nm. Гальванометрический сканатор обеспечивал прецизионное позиционирование лазерного пучка по координатам X и Y. Обработка электродов проводилась одиночными импульсами с диаметром пятна 35 μm и шагом 17 μm при скорости сканирования 240 mm/s, охватывая всю площадь электрода диаметром 30 mm. Фокусирующая линза формировала гауссов профиль пучка, соответствующий толщине электрода. Лазер функционировал в импульсном режиме с частотой повторения импульсов до 30 kHz.

1.2. Исследование структурных характеристик

Морфология поверхности созданных электродов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Helios G4 (FEI, США) при ускоряющем напряжении 5 kV и токе зонда 50 pA. Давление в камере поддерживалось на уровне $3.9 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Спектры комбинационного рассеяния света электродов регистрировались на спектрометре LabRam HR Evolution (Horiba, Франция), оснащенный конфокальным микроскопом Olympus (апертура объектива $\times 100$, NA 0.90) с дифракционной решеткой 600 groove/mm

и аргоновым лазером с длиной волны возбуждения 514 nm. Выходная мощность на микроскопе составляла 0.24 mW. Каждый образец измерялся трижды в различных точках поверхности для получения статистически достоверных данных. Перед измерениями выполнялась калибровка путем регистрации спектров комбинационного рассеяния от монокристаллического кремния.

1.3. Исследование электрофизических характеристик

Измерения сопротивления образцов проводились с использованием четырехзондового измерительного комплекса PM5 (Cascade Microtech, США), подключенного к мультиметру 34401A (Keysight Technologies, США). Для каждого образца выполнялось не менее пяти измерений с последующим расчетом среднего значения сопротивления. Импеданс электродов Ag/AgCl и сухих электродов на основе углеродных нанокомпозитов измерялся анализатором импеданса LCR-8000G (Good Will Instrument, Тайвань) с тестовым сигналом 1 mV. Диапазон частот 10–500 Hz был выбран в соответствии с типичной полосой пропускания ЭКГ. Электроды размещались на предплечье на расстоянии 8 cm друг от друга с регистрацией зависимости модуля импеданса от частоты. Все электроды были нормализованы к контактной площади 78.5 mm² для сопоставимости результатов измерений. Проводились эксперименты по изучению воздействия среды, моделирующей пот человека на импеданс электродов. Состав среды искусственного пота (pH = 8.5) включал: молочную кислоту 2.5 g/l, мочевины 0.9 g/l, аммиак 1.35 g/l, натрий 0.9 g/l, калий 0.2 g/l, кальций 0.015 g/l и магний 0.0013 g/l. Указанные компоненты смешивались в деионизированной воде с использованием магнитной мешалки. Электроды погружались в приготовленный раствор и выдерживались в нем в течение 7 суток. Данный период выбирался с учетом того, что большинство современных устройств для мониторинга ЭКГ производят регистрацию биопотенциалов человека именно на протяжении 1 недели. Стабильность разработанных электродов на протяжении выбранного периода времени обеспечит сбор необходимой врачам информации о состоянии сердечно-сосудистой системы человека.

Испытание на растяжение проводилось с помощью динамометрической установки. Электроды зажимались и растягивались до 50 % удлинения, при этом измерялась приложенная сила. Дополнительно исследовалось влияние механического давления на импеданс: для равномерного приложения давления использовалась манжета тонометра, при этом изучалось воздействие давления в диапазоне от 0 до 4 kPa. Регистрация сигналов ЭКГ осуществлялась электрокардиографом КардиоВизор-06с (Медицинские Компьютерные Системы, Россия) в трехканальной конфигурации с фиксацией электродов гибкой адгезивной лентой и получением 30-с записей. Результирующая ЭКГ отражала усреднение всех векторов по-

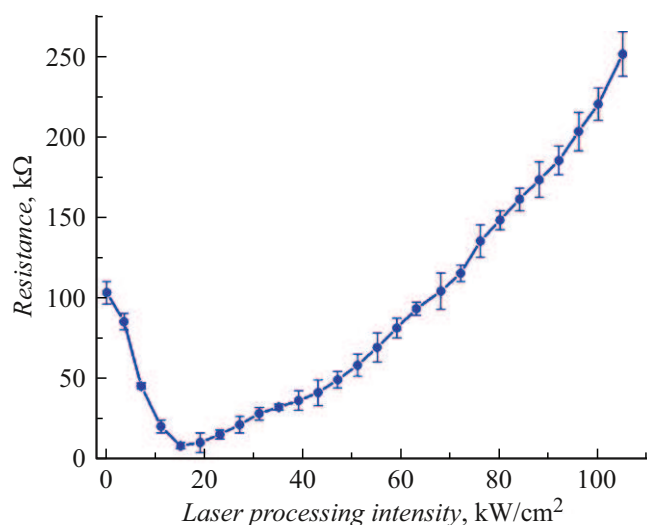


Рис. 1. Сопротивление композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ до и после лазерной обработки с различной интенсивностью.

тенциалов действия, возникающих в конкретный момент сердечной деятельности.

1.4. Исследование биосовместимости

Для оценки биосовместимости электродов использовались клетки ФЭЧ. Суспензии клеток высевались на поверхностях образцов электродов. Плотность посева составляла $3.5 \cdot 10^5$ cell/ml с внесением 1.7 ml клеточной суспензии в каждую чашку Петри с электродами с последующей инкубацией в CO₂-инкубаторе в течение 48 h. После инкубации клетки окрашивали красителем Hoechst 33342 и исследовали на флуоресцентном микроскопе BX43 (Olympus, Япония).

2. Экспериментальные результаты и обсуждения

На первоначальном этапе был подобран растворитель, обеспечивающий гомогенизацию углеродных наноматериалов в дисперсии без воздействия на процесс отверждения ПДМС. Исследование процесса отверждения композита после испарения растворителя показало, что несколько растворителей, включая этанол и изопропанол, влияли на структуру матрицы ПДМС, вызывая частичное ингибирование его отверждения. После взаимодействия основы ПДМС с н-гексаном время отверждения ПДМС не увеличивалось. С учетом этого, н-гексан был выбран в качестве наиболее подходящего растворителя, не препятствующего отверждению ПДМС и одновременно обеспечивающего равномерное распределение углеродных наноматериалов в матрице ПДМС. На рис. 1 представлены значения сопротивления композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ до и после лазерного воздействия с различными интенсивностями.

Импульсное лазерное воздействие с интенсивностью 7 kW/cm^2 привело к 2.3-кратному снижению сопротивления до $(45 \pm 2) \text{ k}\Omega$. Увеличение интенсивности облучения до 15 kW/cm^2 дополнительно уменьшило сопротивление в 13 раз по сравнению с исходным композитом до значения $(8 \pm 2) \text{ k}\Omega$. Однако дальнейшее повышение интенсивности вызывало рост сопротивления образцов: при облучении 27 kW/cm^2 сопротивление композита составило $(32 \pm 2) \text{ k}\Omega$, при 51 kW/cm^2 — $(58 \pm 7) \text{ k}\Omega$, а при 105 kW/cm^2 — $(251 \pm 14) \text{ k}\Omega$. Согласно предыдущим исследованиям авторов, лазерное воздействие может индуцировать образование связей между углеродными наноматериалами с формированием разветвленных проводящих сетей [34]. Наблюдаемое снижение сопротивления может быть обусловлено образованием дополнительных ковалентных связей как между нанотрубками, так и между ОУНТ и чешуйками ВОГ. Лазерное облучение способствовало генерации дефектов в УНТ и чешуйках восстановленного оксида графена, создавая химически активные участки в стенках ОУНТ и графеновых чешуйках, с последующим формированием новых С–С-связей между соседними активными центрами углеродных наноматериалов, что приводило к созданию гибридных наноструктур ОУНТ/ВОГ в матрице ПДМС со сниженным контактным сопротивлением (рис. 1). Дальнейшее увеличение лазерной интенсивности вызывало деградацию структуры наноматериалов и существенное образование аморфного углерода, обуславливая повышение сопротивления композита.

С целью анализа структурных характеристик композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ на основе гибридных наноструктур углеродных наноматериалов была исследована морфология их поверхности методом СЭМ. На рис. 2 представлены СЭМ изображения поверхностей композита.

Как видно из полученных изображений, поверхность композита до лазерного воздействия характеризовалась высокой однородностью, при этом наблюдались агломераты ОУНТ, где все нанотрубки были покрыты полимерным слоем. Лазерное воздействие с интенсивностью 15 kW/cm^2 вызвало изменения морфологии поверхности композита с образованием выраженных неровностей, что впоследствии обеспечило лучший конформный контакт между композитом и поверхностью кожи, содержащей микротрещины и неоднородности. На изображениях также присутствуют углеродные наноматериалы — агломераты ОУНТ и чешуйки восстановленного оксида графена, формирующие взаимосвязанную проводящую сеть. Высокоинтенсивное лазерное воздействие удалило поверхностный слой ПДМС, тем самым улучшив транспорт электронов между кожей человека и электродом при измерениях биопотенциалов. Помимо этого, энергия лазера передавалась углеродным наноматериалам, стимулируя их взаимное соединение в проводящие сети с повышением проводимости композита.

Для анализа процесса перестройки углеродных наноматериалов и формирования гибридных наноструктур

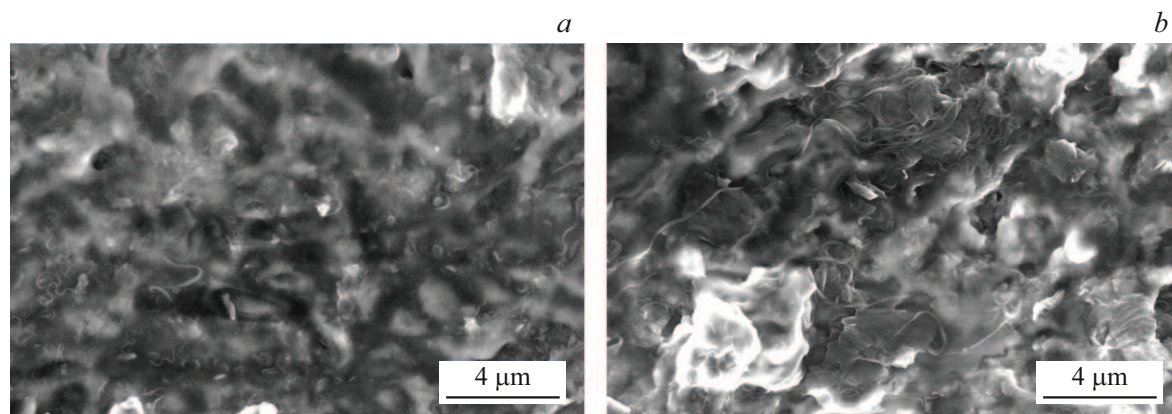


Рис. 2. СЭМ изображения поверхностей композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ до (а) и после (б) лазерной обработки с интенсивностью 15 kW/cm^2 .

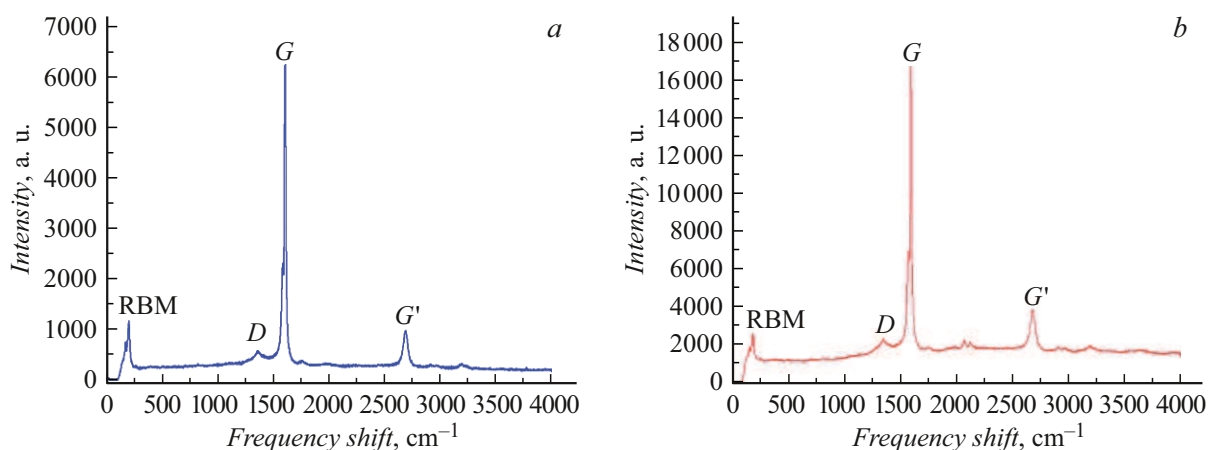


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ до (а) и после (б) лазерного воздействия с интенсивностью 15 kW/cm^2 .

в матрице ПДМС после лазерного облучения были измерены спектры комбинационного рассеяния света образцов (рис. 3).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света предоставляет собой быстрый, надежный, неразрушающий метод для количественного определения и характеристики дефектов в ОУНТ, сформированных в результате лазерной модификации поверхности, поскольку каждый углеродный наноматериал обладает специфическими модами. Исследование функционализации УНТ также включает оценку качества модификаций поверхности посредством анализа изменений специфических мод, что позволяет проводить точную структурную и электронную характеристику [35]. Основной вклад в спектры комбинационного рассеяния света представленных экспериментальных образцов до и после лазерного воздействия соответственно вносили ОУНТ, которые проявляли все уникальные характеристические моды: RBM при 155 и 185 cm^{-1} , D при 1348 cm^{-1} , G , демонстрирующую расщепление на G^- (1572 cm^{-1}) и G^+ (1596 cm^{-1} до и 1593 cm^{-1} после лазерного воз-

действия), что указывает на наличие полупроводящих ОУНТ в образце, и G' около 2670 cm^{-1} [36,37]. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными о характеристических модах для углеродных наноматериалов.

Лазерное воздействие на образец при высокой плотности энергии может вызывать аморфизацию и искажение углеродной поверхности вследствие окисления ОУНТ, однако в данном случае углеродные наноматериалы не претерпели критических структурных искажений. Использовались стандартные критерии оценки, включая хорошо установленные соотношения I_D/I_G и $I_{G'}/I_D$, характеризующие чистоту и кристалличность. Отслеживание изменений данного соотношения до и после обработки дает уровень дефектов, что достаточно для оценки эффективности и последствий процессов лазерной функционализации или абляции нанотрубок. При этом отношение I_D/I_G масштабируется линейно с плотностью дефектов, поскольку каждый дефект (sp^3 -центр, вакансия или другие) активирует дополнительные центры рассеяния D -полосы, вызывающие также

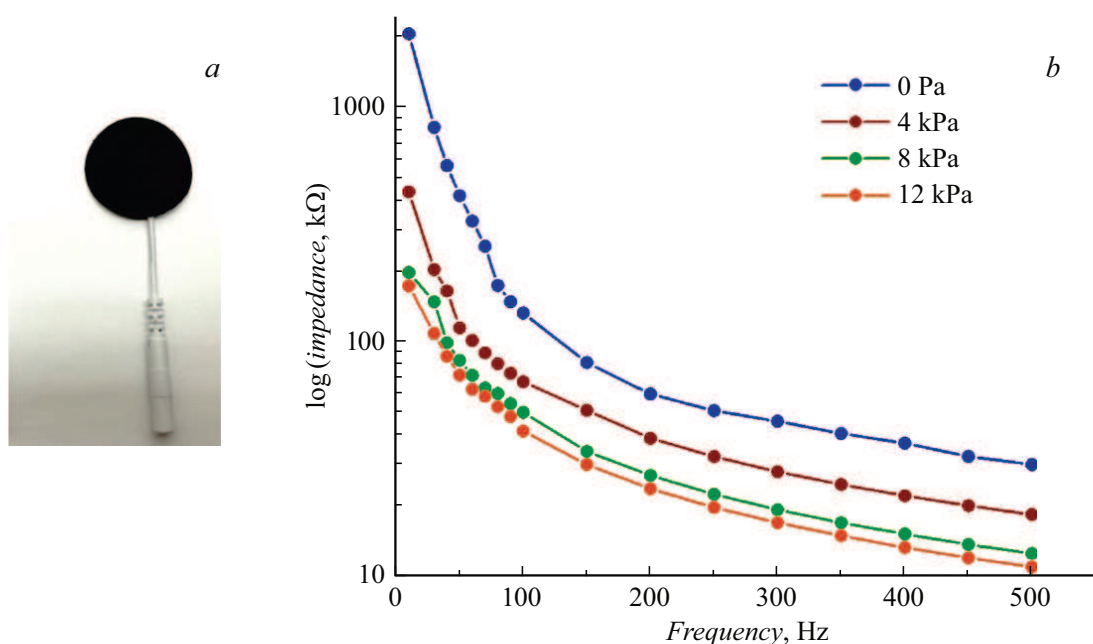


Рис. 4. Внешний вид электрода на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ (а), зависимости импеданса электродов от частоты при приложении давления в диапазоне 0–12 кПа (b).

сдвиг моды и увеличение поперечного сечения. Для исходного образца отношения составили $I_D/I_G = 0.092$ и $I_{G'}/I_D = 1.73$, тогда как для лазерно-обработанного образца — $I_D/I_G = 0.138$ и $I_{G'}/I_D = 1.65$. Увеличение I_D/I_G в 1.5 раза и незначительное снижение $I_{G'}/I_D$ после лазерного воздействия указывает на возникновение искажений в поверхностной структуре (редукция sp^2 -углеродных форм), вызванных искривлениями и локальным образованием связей между углеродными наноматериалами в дефектных областях [34]. Предположительно наличие связывающей полимерной матрицы в образце на основе ОУНТ/ВОГ создает дополнительные механические напряжения и способствует формированию структурных дефектов при лазерном воздействии. Дополнительно наблюдалось уширение D -моды (увеличение полуширины в 1.5 раза) и сдвиг G -моды на 3 см^{-1} . Важно отметить, что такое изменение позволяет „отследить“ появление дефектов в структуре ОУНТ, но не является критическим, что свидетельствует о локальности и селективности образованных после лазерного облучения зон сварки.

После определения пороговой интенсивности лазерного воздействия, обеспечивающей формирование гибридных наноструктур в полимерной матрице, были изготовлены электроды на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ при лазерной обработке (15 kW/cm^2) (рис. 4, а). Для подключения к измерительным приборам на этапе изготовления в электроды были интегрированы провода. Исследовались модули упругости сформированных электродов на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ и коммерческих электродов Ag/AgCl.

Наибольший модуль упругости коммерческого электрода составил $(386 \pm 12.7)\text{ kPa}$, при этом для сформированного электрода был характерен модуль упругости $(180.0 \pm 5.3)\text{ kPa}$. Известно, что средний модуль упругости кожи человека составляет величину порядка 200 kPa . Таким образом, полученные результаты показывают, что модуль упругости изготовленных электродов близок к модулю упругости кожи, что в перспективе обеспечит комфортное ношение электродов на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ при длительном мониторинге ЭКГ.

Поскольку при длительном мониторинге электроды, размещенные на коже, могут подвергаться механическим нагрузкам, возникла необходимость исследования влияния механического давления на импеданс электродов. Для обеспечения равномерного давления на электроды использовалась манжета тонометра. Были зарегистрированы частотные зависимости импеданса электродов на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ без давления и при приложенных давлениях 4, 8 и 12 кПа (рис. 4, b). Частота варьировалась в диапазоне 10–500 Hz.

Приложение давления 4 кПа к электродам привело к снижению значений импеданса во всем частотном диапазоне. Наибольшее уменьшение импеданса с 1998 до 426 $\text{k}\Omega$ было характерно для частоты 10 Hz. На частотах выше 100 Hz снижение импеданса оказалось менее значительным. Дальнейшее увеличение давления также вызывало уменьшение амплитуды импеданса во всем частотном диапазоне. Наименьший импеданс в диапазоне от 183 до 11 $\text{k}\Omega$ был характерен для давления 12 кПа.

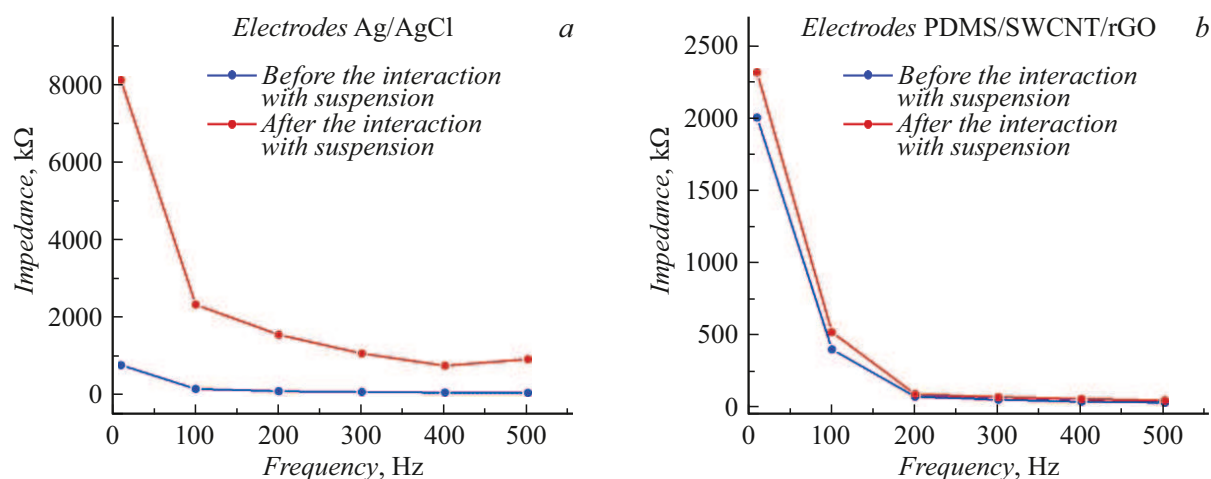


Рис. 5. Зависимости импеданса от частоты электродов Ag/AgCl (a), электродов на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ (b) до и после их взаимодействия с суспензией, имитирующей пот человека.

Для оценки работы электродов при длительном контакте с кожей использовалась суспензия, имитирующая пот человека. Одним из ключевых показателей эффективности кожных электродов для регистрации биопотенциалов является импеданс. В связи с этим были выполнены измерения зависимости амплитуды импеданса электродов от частоты сигнала. Для сравнения также проводились измерения импеданса стандартных электродов Ag/AgCl. Измерения выполнялись до и после погружения электродов в суспензию, имитирующую пот человека. На рис. 5 представлены полученные зависимости амплитуды импеданса от частоты.

Изначально амплитуда импеданса электродов Ag/AgCl снижалась с 750 до 35 kΩ при увеличении частоты сигнала с 10 до 500 Hz (рис. 5, a). После взаимодействия с суспензией амплитуда импеданса уменьшалась с 8094 до 903 kΩ. Важным наблюдением является увеличение амплитуды на частотах 10–100 Hz. Такие результаты свидетельствуют о высокой степени деградации электродов Ag/AgCl при взаимодействии с суспензией, имитирующей пот. Электроды на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ до погружения в суспензию демонстрировали изменение импеданса с 1998 до 36 kΩ. Выдержка в течение 7 суток в суспензии не привела к значительному росту амплитуды импеданса, которая варьировалась в диапазоне от 2312 до 51 kΩ. Таким образом, в случае электродов Ag/AgCl взаимодействие с суспензией вызвало более существенное увеличение импеданса по сравнению с электродами ПДМС/ОУНТ/ВОГ. Предположительно это связано с деградацией гелевого слоя электродов Ag/AgCl. После моделирования воздействия человеческого пота на импеданс электродов изготовленные электроды на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ были размещены на коже для ежедневной регистрации изменения импеданса в течение 7 суток на частоте сигнала 10 Hz (рис. 6).

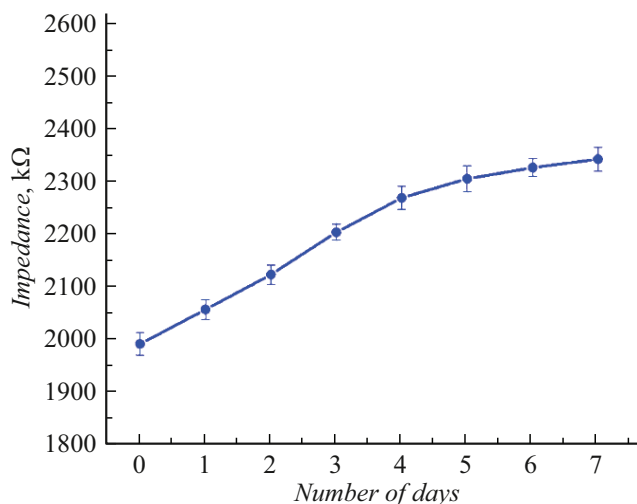


Рис. 6. Зависимость импеданса от времени ношения при накожном размещении электрода на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ в течение 1–7 дней.

Исходно амплитуда импеданса составляла (1992 ± 21) kΩ, а через 7 суток увеличилась до (2407 ± 25) kΩ. Наиболее существенное изменение амплитуды регистрировалось в течение 1–5 суток ношения, после чего амплитуда изменялась незначительно. Данный эффект свидетельствует о стабилизации электрода ПДМС/ОУНТ/ВОГ при контакте с кожей человека. На основании полученных данных электрод потенциально может обеспечить долговременный мониторинг ЭКГ в течение 7 суток и более без значительной деградации сигнала. Таким образом, результаты измерений импеданса электродов в течение 7 суток подтверждают выводы, полученные при моделировании взаимодействия электродов с суспензией, имитирующей пот человека. После измерений импеданса проводилась регистрация

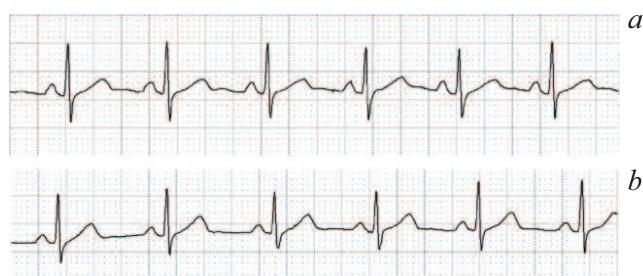


Рис. 7. ЭКГ, зарегистрированные с использованием электродов Ag/AgCl (a) и электродов на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ (b).

сигналов ЭКГ с использованием изготовленных электродов ПДМС/ОУНТ/ВОГ, а также электродов Ag/AgCl. На рис. 7 представлены электрокардиограммы, зарегистрированные с помощью сухих электродов ПДМС/ОУНТ/ВОГ и коммерческих электродов Ag/AgCl.

Качество электрокардиограммы оценивается преимущественно по параметрам пиков комплекса PQRS. Сигнал, зарегистрированный с использованием электродов Ag/AgCl, показал высокую стабильность, однако по сравнению с сигналом от электродов ПДМС/ОУНТ/ВОГ он был менее устойчив во времени. Средняя амплитуда R-пика для электродов на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ составила (0.86 ± 0.08) mV. Для коммерческих электродов Ag/AgCl средняя амплитуда R-пика составляла (0.81 ± 0.07) mV. Полученные данные свидетельствуют о том, что с учетом погрешностей измерений качество регистрируемого сигнала сопоставимо с сигналами, зарегистрированными с использованием широко распространенных электродов Ag/AgCl, при этом отсутствие гелевого слоя в сухих электродах на основе композита

ПДМС/ОУНТ/ВОГ является их преимуществом перед коммерческими аналогами, поскольку не будет наблюдаться деградации качества сигнала при длительном использовании.

Для оценки биосовместимости электродов на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ проводились исследования жизнеспособности клеток кожи ФЭЧ на их поверхности. На рис. 8, a представлено изображение, полученное методом флуоресцентной микроскопии клеток фибробластов после 48 h инкубации на поверхности ПДМС, а на рис. 8, b — аналогичное изображение фибробластов на поверхности электрода ПДМС/ОУНТ/ВОГ.

На полученных изображениях четко видны овальные ядра клеток, а также зоны межклеточных контактов, что свидетельствует о большом количестве прикрепившихся и выросших клеток, формирующих структуры благодаря межклеточным соединениям. Высокая плотность роста клеток подтверждает их успешную адгезию к поверхности электрода и активную пролиферацию.

На основании полученных экспериментальных данных и их сравнения с другими разработками в области создания электродов для ЭКГ, можно заключить, что сформированные электроды на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ демонстрируют значения импеданса в 8.6 раза ниже по сравнению с металлическими электродами [38]. По сравнению с полимерными электродами на основе PEDOT:PSS и текстильными электродами разработанные электроды показали в среднем в 2.8 раза более низкое сопротивление и в 85 раз более низкий импеданс [39,40]. Таким образом, электрод на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ, разработанный в настоящей работе, обладает сопротивлением, сопоставимым с электродами на основе металлов, и более низким сопротивлением и импедансом по сравнению с текстильными или полимерными электродами.

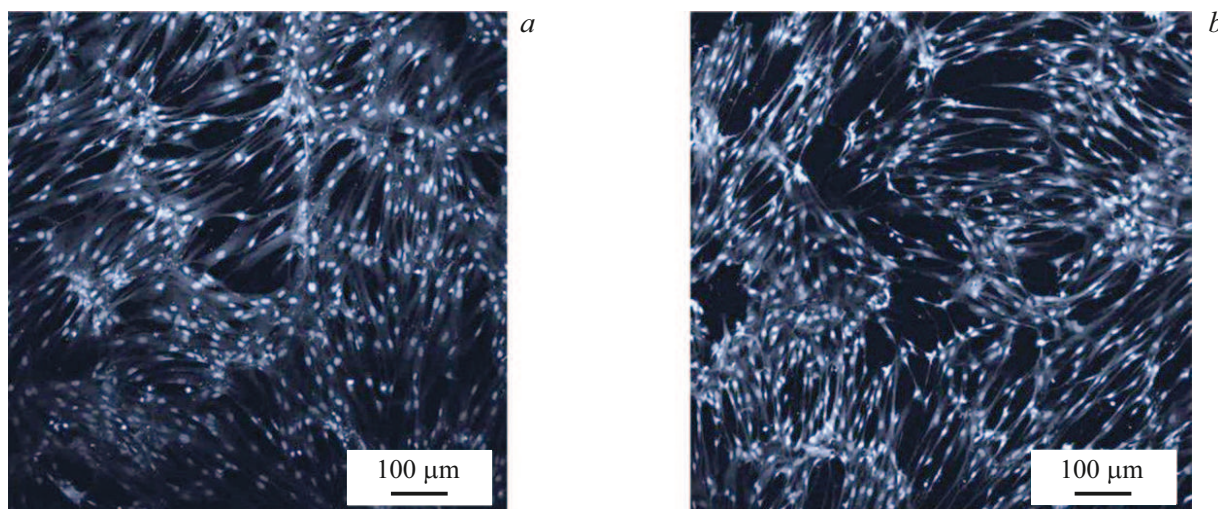


Рис. 8. Флуоресцентно-микроскопические изображения клеток ФЭЧ, выращенных на поверхностях: ПДМС (a), электрода на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ (b) после 48 h инкубации.

Заключение

Были разработаны сухие электроды для длительного мониторинга ЭКГ на основе композитов из гибридных наноструктур, состоящих из ОУНТ и чешуек восстановленного оксида графена в матрице ПДМС, сформированных посредством лазерной обработки (ПДМС/ОУНТ/ВОГ). Была разработана методика равномерной гомогенизации углеродных наноматериалов в объеме композита жидкой дисперсии с использованием растворителя. Исследование процесса отверждения композита показало, что н-гексан является наиболее подходящим растворителем, не ингибирующим полимеризацию ПДМС. Установлено, что композит ПДМС/ОУНТ/ВОГ обладал сопротивлением $(103 \pm 7) \text{ k}\Omega$ при низкой концентрации ОУНТ/ВОГ 0.5/0.5 mass %. Лазерная обработка в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн с интенсивностью 15 kW/cm^2 снизила сопротивление в 13 раз до $(8 \pm 2) \text{ k}\Omega$. Обнаружено, что лазерное воздействие изменяет морфологию поверхности композита, при этом углеродные наноматериалы формируют проводящие сети, которые увеличивают электропроводность композита. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света выявили увеличение отношения I_D/I_G , и, как следствие, образование связей между углеродными наноматериалами в местах дефектов. Были изготовлены электроды на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ для регистрации ЭКГ. Исследование влияния механического давления на импеданс сформированных электродов показало, что увеличение давления в диапазоне 0–12 кПа приводит к снижению импеданса во всем частотном диапазоне 10–500 Hz. Также было установлено, что для сформированных электродов был характерен модуль упругости $(180.0 \pm 5.3) \text{ kPa}$, сравнимый с модулем упругости кожи человека. После 7 дней взаимодействия со средой, моделирующей пот человека, электроды на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ продемонстрировали высокую стабильность, в то время как традиционные Ag/AgCl-электроды продемонстрировали деградацию амплитуды импеданса. Для подтверждения стабильности электродов на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ была зарегистрирована 7-дневная динамика изменения импеданса на частоте сигнала 10 Hz во время их ношения на коже. Результаты исследования подтвердили высокую стабильность изготовленных электродов при длительном контакте с кожей человека. Измерения ЭКГ показали, что качество сигнала, зарегистрированного с помощью электродов на основе композитов ПДМС/ОУНТ/ВОГ, было сопоставимо с таковым у традиционных Ag/AgCl-электродов. Однако отсутствие гелевого слоя в сухих электродах на основе композита обеспечивает преимущество перед коммерческими аналогами для длительного использования. Биосовместимость электродов на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ была продемонстрирована в результате исследования жизнеспособности клеток ФЭЧ на их поверхности. После 48 h культивирования на

поверхности композита наблюдались многочисленные прикрепившиеся и пролиферировавшие клетки. Эти результаты демонстрируют, что разработанные электроды на основе композита ПДМС/ОУНТ/ВОГ пригодны для использования в составе носимых устройств, включая устройства для непрерывного мониторинга ЭКГ в течение не менее чем 7 дней.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ № 25-29-00938 от 26.12.2024) с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Центр лазерных технологий в медицине“ при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Ramalingame, A. Lakshmanan, F. Müller, U. Thomas, O. Kanoun. J. Sensors Sens. Syst., **8**, 87 (2019). DOI: 10.5194/jsss-8-87-2019
- [2] J. Chen, V.-T. Tran, H. Du, J. Wang, C. Chen. Micromachines, **12**, 504 (2021). DOI: 10.3390/mi12050504
- [3] G. Wang, J. Liu, K. Chen, R. Pathak, A. Gurung, Q. Qiao. J. Colloid Interface Sci., **555**, 180 (2019). DOI: 10.1016/j.jcis.2019.07.084
- [4] I. Jeon, Y. Matsuo, S. Maruyama. Top. Curr. Chem., **376**, 4 (2018). DOI: 10.1007/s41061-017-0181-0
- [5] X. Wu, L. Xie, K. Lin, J. Lu, K. Wang, W. Feng, B. Fan, P. Yin, Z. Wei. J. Mater. Chem. A, **7**, 12236 (2019). DOI: 10.1039/C9TA02014D
- [6] N. Putra, S. Rawi, M. Amin, E. Kusriani, E.A. Kosasih, T.M. Indra Mahlia. J. Energy Storage, **21**, 32 (2019). DOI: 10.1016/j.est.2018.11.007
- [7] H. Yan, X. Xue, Y. Fu, X. Wu, J. Dong. Ceram. Int., **46**, 9729 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.241
- [8] Y. Wang, H. Wei, H. Lv, Z. Chen, J. Zhang, X. Yan, L. Lee, Z.M. Wang, Y.-L. Chueh. ACS Nano, **13**, 11235 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b04282
- [9] L. Sun, X. Wang, Y. Wang, Q. Zhang. Carbon N.Y., **122**, 462 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.006
- [10] J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway. Science, **329** (5999), 1637 (2010). DOI: 10.1126/science.1194372
- [11] J. Hong, S.-J. Park, S. Kim. Electrochim. Acta, **311**, 62 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.121
- [12] Y. Hao, S. Wang, Y. Shao, Y. Wu, S. Miao. Adv. Energy Mater., **10**, 1902836 (2020). DOI: 10.1002/aenm.201902836
- [13] Y. Wang, X. Gao, Y. Fu, X. Wu, Q. Wang, W. Zhang, C. Luo. Compos. Part B Eng., **169**, 221 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.04.008
- [14] X. Yang, S. Fan, Y. Li, Y. Guo, Y. Li, K. Ruan, S. Zhang, J. Zhang, J. Kong, J. Gu. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., **128**, 105670 (2020). DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105670

- [15] A. Farmani, A. Mir. IEEE Photon. Technol. Lett., **31**, 643 (2019). DOI: 10.1109/LPT.2019.2904618
- [16] P.O. Patil, G.R. Pandey, A.G. Patil, V.B. Borse, P.K. Deshmukh, D.R. Patil, R.S. Tade, S.N. Nangare, Z.G. Khan, A.M. Patil, M.P. More, M. Veerapandian, S.B. Bari. Biosens. Bioelectron., **139**, 111324 (2019). DOI: 10.1016/j.bios.2019.111324
- [17] F. Tahernejad-Javazmi, M. Shabani-Nooshabadi, H. Karimi-Maleh. Compos. Part B Eng., **172**, 666 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.05.065
- [18] V. Sivasubramaniyam, S. Ramasamy, M. Venkatraman, G. Gatto, A. Kumar. Energies, **16**, 3665 (2023). DOI: 10.3390/en16093665
- [19] Z. He, C. Zhang, Z. Zhu, Y. Yu, C. Zheng, F. Wei. Adv. Funct. Mater., **34**, 2408285 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202408285
- [20] J.-H. Lee, S.-J. Park, J.-W. Choi. Nanomaterials, **9**, 297 (2019). DOI: 10.3390/nano9020297
- [21] G. Kumar, B. Duggal, J.P. Singh, Y. Shrivastava. J. Biomed. Mater. Res. Part A, **113** (1), e37845 (2025). DOI: 10.1002/jbm.a.37845
- [22] A.S. Morozova, A.V. Kuksin, A.Y. Gerasimenko. Biomed. Eng., **59**, 131 (2025). DOI: 10.1007/s10527-025-10479-3
- [23] S. Tang, D. Sha, Z. He, X. Chen, Y. Ma, C. Liu, Y. Yuan. Adv. Healthc. Mater., **12** (18), 2300475 (2023). DOI: 10.1002/adhm.202300475
- [24] J. Jung, S. Shin, Y.T. Kim. Microelectron. Eng., **203–204**, 25 (2019). DOI: 10.1016/j.mee.2018.11.003
- [25] B.-C. Kang, T.-J. Ha. Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 05GD02 (2018). DOI: 10.7567/JJAP.57.05GD02
- [26] A.A. Chlaihawi, B.B. Narakathu, S. Emamian, B.J. Bazuin, M.Z. Atashbar. Sens. Bio-Sensing Res., **20**, 9 (2018). DOI: 10.1016/j.sbsr.2018.05.001
- [27] M. Chi, J. Zhao, Y. Dong, X. Wang. Materials, **12**, 971 (2019). DOI: 10.3390/ma12060971
- [28] J.H. Kim, J.-Y. Hwang, H.R. Hwang, H.S. Kim, J.H. Lee, J.-W. Seo, U.S. Shin, S.-H. Lee. Sci. Rep., **8**, 1375 (2018). DOI: 10.1038/s41598-017-18209-w
- [29] B. Liu, Z. Luo, W. Zhang, Q. Tu, X. Jin. J. Biomater. Sci. Polym. Ed., **27**, 1899 (2016). DOI: 10.1080/09205063.2016.1239951
- [30] A. Kolanowska, A.P. Herman, R.G. Jędrysiak, S. Boncel. RSC Adv., **11**, 3020 (2021). DOI: 10.1039/D0RA08679G
- [31] R. Kumar, R.K. Singh, P.K. Dubey, D.P. Singh, R.M. Yadav. ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 15042 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b04336
- [32] A.V. Kuksin, A.Y. Gerasimenko, Y.P. Shaman, E.P. Kitsyuk, A.A. Shamanaev, A.V. Sysa, E.M. Eganova, M.M. Slepchenkov, M.V. Poliakov, A.A. Pavlov, O.E. Glukhova. Appl. Surf. Sci., **664**, 160222 (2024). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160222
- [33] H. Jaeger, T. Behrsing. Compos. Sci. Technol., **51**, 231 (1994). DOI: 10.1016/0266-3538(94)90193-7
- [34] A.Y. Gerasimenko, A.V. Kuksin, Y.P. Shaman, E.P. Kitsyuk, Y.O. Fedorova, A.V. Sysa, A.A. Pavlov, O.E. Glukhova. Nanomaterials, **11**, 1875 (2021). DOI: 10.3390/nano11081875
- [35] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G.S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. New J. Phys., **5**, 139 (2003). DOI: 10.1088/1367-2630/5/1/139
- [36] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. Phys. Rep., **409**, 47 (2005). DOI: 10.1016/j.physrep.2004.10.006
- [37] A. Jorio, R. Saito. J. Appl. Phys., **129**, 021102 (2021). DOI: 10.1063/5.0030809
- [38] A. Joutsen, A. Cömert, E. Kaappa, K. Vanhatalo, J. Riistama, A. Vehkaoja, H. Eskola. Sci. Rep., **14**, 8882 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-56595-0
- [39] D. Pani, A. Dessi, E. Gusai, J.F. Saenz-Cogollo, G. Barabino, B. Fraboni, A. Bonfiglio. *Evaluation of novel textile electrodes for ECG signals monitoring based on PEDOT:PSS-treated woven fabrics*. In: 2015 37th Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc., IEEE, 2015, p. 3197–3200. DOI: 10.1109/EMBC.2015.7319072
- [40] A. Achilli, A. Bonfiglio, D. Pani. IEEE Sens. J., **18**, 4097 (2018). DOI: 10.1109/JSEN.2018.2819202