

11,12

Носимые сенсоры глюкозы и психоэмоциональной нагрузки из графен/PEDOT:PSS: влияние параметров материалов и структуры слоев

© А.А. Бузмакова¹, А.И. Иванов¹, А.Д. Пулик^{1,2}, И.В. Антонова^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

E-mail: buzmakovaa01@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2026 г.

В окончательной редакции 5 мая 2026 г.

Принята к публикации 5 мая 2026 г.

Проведено сравнение сенсорных свойств структур, изготовленных из разных графеновых материалов и проводящего полимера PEDOT:PSS по одинаковой технологии с использованием 2D печати. Сенсоры тестировались на предмет отклика при определении уровня глюкозы и гормонов (прежде всего, кортизола) в поте при непрерывной записи сигнала сенсора. Были использованы сенсоры с активным слоем, изготовленным только из PEDOT:PSS, частиц графена из природного графита, терморасширенного графита, малослойного графена, синтезированного в плазме и из различных композитов, создаваемых на основе этих компонентов. В результате показано, что оптимальным составом сенсорного слоя для тестирования глюкозы является композит из малослойного графена, синтезированного в плазме, и PEDOT:PSS, соотношение которых может варьироваться в пределах от 0.02 до 0.2 vol.% в суспензии. Изменение площади сенсора еще один параметр, позволяющий менять соотношение в сторону тестирования гормонов (быстрые процессы адсорбции/десорбции, отклик увеличивается при увеличении площади сенсора) или глюкозы (медленные процессы). Также, отклики сенсоров на возбуждение нервной системы наблюдаются и в случае использования композитов PEDOT:PSS и природного графена или слоев с агломератами малослойного графена, синтезированного в плазме.

Ключевые слова: графен, PEDOT:PSS, 2D печать, неинвазивные сенсоры, глюкоза и гормоны.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63451.9346

1. Введение

Графен, как двумерный материал, обладающий рядом уникальных физических свойств и большим потенциалом применения во многих соответствующих областях, в настоящее время является объектом интенсивных исследований во всем мире [1,2]. Значительная часть этих усилий направлена на разработку экономически эффективных и надежных методов, позволяющих производить графен в значительных количествах, что является необходимым условием для его широкого использования в реальных приложениях. Особое внимание получили методы производства „сверху вниз“. Они в основном основаны на массовой переработке графита и производных графита для получения больших количеств графеновых листов, как в исходном, так и в химически модифицированном виде. Особенно привлекательной особенностью таких методов является то, что они легко позволяют получать графеновые дисперсии в жидкой фазе [3]. Доступ к графену в коллоидной дисперсии выгоден по ряду причин. Из суспензий можно получать различные макроскопические материалы, такие как тонкие пленки, покрытия или композиты, используя простые методы (например, центрифугирование или распыление,

смешивание растворов и т.д.), а свойства графеновых листов можно регулировать с помощью различных схем жидкостной химической функционализации. Преимуществом суспензий графена, полученных без химической функционализации, является возможность крупномасштабного производства при низкой стоимости процесса [4,5].

В то же время для суспензий графена необходимо преодолеть множество проблем, главной из которых является низкая коллоидная стабильность графена в различных растворителях [6]. Кроме того, некоторые факторы, такие как сильное Ван дер Ваальсовое взаимодействие между частицами, π - π -сборка графеновых листов, способствуют изменениям структуры суспензий графена в зависимости от состава и времени хранения. Графен склонен к осаждению и необратимой агрегации в различных жидких композициях [7]. Нужно также отметить, что характерной чертой графеновых композитов является факт, что связывание графена с компонентами матрицы в композите затруднено из-за сильного контакта между графеновыми листами [8].

Основные методы диспергирования включают в себя механические обработки, такие как ультразвуковая об-

работка, перемешивание, шаровое измельчение и высокоскоростное перемешивание для диспергирования агломерированных графеновых слоев [9]. Другие методы основаны на функционализации поверхности графена для улучшения диспергируемости [10]. Эти функциональные молекулы присоединяются к графеновым слоям ионными связями, π -взаимодействиями, катионными взаимодействиями, водородными связями, поверхностно-активными веществами или другими типами нековалентных связей для повышения стабильности дисперсий графена [11].

Суспензии графена и его композиты широко используются для создания гибких приборных структур, таких как сенсоры и биосенсоры [12,13], мемристоры [14], электронная кожа [15,16] и других методами 2D–3D печати. Такой подход позволяет массово создавать дешевые приборные структуры без использования литографии и других дорогостоящих технологических процессов. В последнее время показана возможность создавать с использованием 2D печатных технологий ультратонкие и, соответственно, ультрачувствительные сенсоры, способные тестировать уровень глюкозы и гормонов при анализе пота человека [17,18].

С другой стороны, проводящий полимер PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) в последнее время используется для создания гибких материалов и, в частности, композитов для тестирования гормона дофамина и газовых сенсоров [19,20].

В настоящей работе проводится сравнительный анализ свойств сенсоров, созданных по аналогичным технологиям из таких материалов как суспензии графена, полученные из природного графита или терморасширенного графита путем электрохимического расслоения, из графена, синтезированного в плазме, из проводящего полимера PEDOT:PSS и композитов на их основе. В результате было получено, что максимальная чувствительность сенсора к глюкозе наблюдается для сенсоров из композита частиц малослойного графена (толщина до 2 nm), синтезированных в плазме в сочетании с небольшой добавкой PEDOT:PSS. Гормоны в поте хорошо видны при использовании природного графена или агломератов частиц малослойного графена (толщина 50–100 nm), когда отклик на глюкозу становится слабым.

2. Получение частиц графена и создание композитов и сенсоров

Для создания композита был использован 1.1 mass.% водный раствор проводящего полимера PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиролсульфонат)) производства фирмы Sigma-Aldrich.

Использованные в работе частицы графена, обозначенные в таблице как Gr, были получены из листового графита, полученного прессованием терморасширенного природного графита (ТПГ) с плотностью 1.12 g/cm^3

(плотность графита обычно варьируется в диапазоне $2.09\text{--}2.23 \text{ g/cm}^3$). Используя полоску листового графита для одного из электродов, проводилось электрохимическое расслоение этого электрода, в качестве второго электрода был взят графит. В качестве электролита использовался раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, напряжение составляло 10 V, причем листовой графит был катодом. В этом случае не происходило окисления частиц, отделяемых от графита во время электрохимического расслоения (на листовом графите выделялся H_2 , а на графите O_2). Взвешиванием второго графитового электрода, было установлено, что заметного его расслоения не происходило. Далее полученная суспензия была обработана диспергатором (IKA T18 digital ULTRA-TURRAX). Режим обработки составил 10000 rpm. Продолжительность процесса не превышала 20 min (5–20 min). В результате формировались достаточно мелкие частицы с разной толщиной в диапазоне от монослоя до 3–4 nm и латеральным размером 20–50 nm. Более крупные частицы были удалены из раствора путем фильтрации суспензии на трековой мембране с размером пор 200 nm. В результате получали суспензию с использованием раствора 30 % воды и 70 % этилового спирта.

По аналогичной технологии были приготовлены частицы из природного графита Gr* (листовой прессованный графит). Они отличались от частиц из ТПГ большим разбросом в размерах и толщинах частиц. Так латеральные размеры составляли 200–400 nm, а толщина варьировалась от единиц до 50 nm. Из полученных частиц напечатаны структуры Gr*/PPS-1 с содержанием PEDOT:PSS в суспензии 0.2 %.

Для синтеза частиц малослойного графена (FLG, few-layer graphene) был использован плазматрон постоянного тока [21]. При использовании в качестве плазмообразующего газа — гелия, прекурсора углерода — пропан-бутановой смеси и давлении 350 Torr были получены частицы графена (Gr1 в таблице), отличительной особенностью которых, является узкий разброс по толщине (2–5 монослоев) и латеральным размерам частиц (100–200 nm) [22]. Изучение краев графена показало, что имеет место реконструкция краев с образованием связей между верхним и нижним слоями. Для дальнейшего использования частиц готовили суспензию с содержанием графена 0.8–1 mg/ml и жидкой составляющей из 30 % воды и 70 % спирта. Известно, что в случае использования суспензии с жидкой композицией, содержащей большую долю воды, происходит взаимодействие частиц графена с образованием агломератов. Была приготовлена суспензия с жидкой составляющей из 40 % воды и 60 % спирта, и через несколько дней в растворе наблюдались частицы разной толщины до 50–100 nm. Суспензии с такими наночастицами были обозначены как Gr2.

Нами был разработан проводящий композит, позволяющий печатать свертонкие (единицы нанометров) проводящие слои из частиц графена (Gr, Gr1, Gr2) и проводящего полимера PEDOT:PSS [22]. PEDOT:PSS

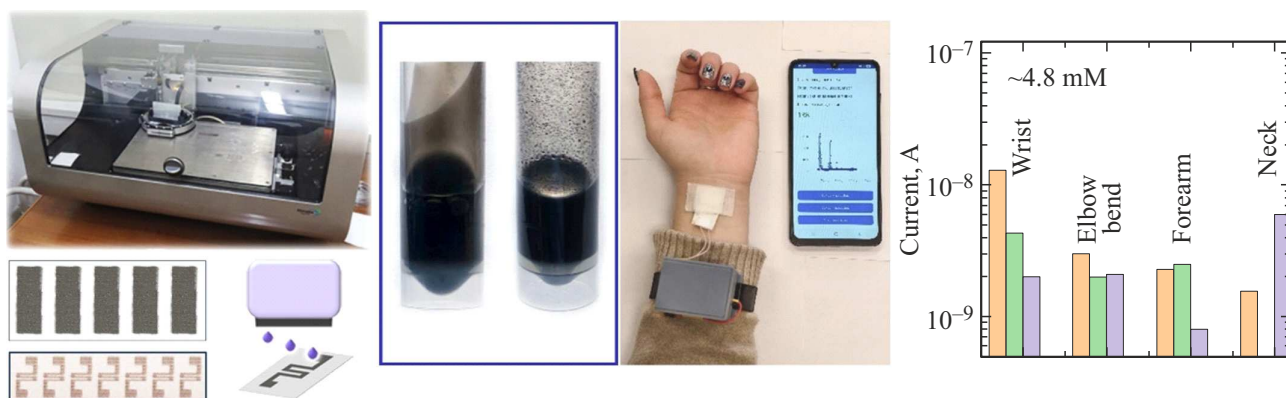


Рис. 1. Вид сенсоров, использованных в настоящей работе, типов суспензий, считывающего устройства, данные по выбору места крепления сенсоров.

Состав суспензий и чувствительность сенсоров. N — содержание PEDOT:PSS в суспензии, NL — количество печатных слоев, FLG — малослойный графен, $\Delta S/S_0$ — относительное изменение сигнала для 6 mM в случае глюкозы и на прокол пальца при тестировании гормонов (кортизола), R — сопротивление сенсора

Тип сенсора	N_{PPS} , vol. %	NL	Тип и толщина FLG, nm	Отклик сенсора $\Delta S/S_0$		R , MΩ
				Глюкоза	Гормоны	
PPS	100	2L, 4L	—	Накопл.	Накопл.	> 200
Gr	0	1L–3L	Gr, 1-3	—	—	10–100
Gr/PPS-0	0.2	1L–3L	Gr, 1-4	—	—	10–100
Gr*/PPS-1	0.2	2L, 3L	Gr*, 1-50	—	0.3–0.4	100–200
Gr1/PPS-1	0.2	1L–3L	Gr1, 1-2	2–10*	0.5–0.7**	100–200
Gr1/PPS-2	0.2	4L–6L	Gr1, 1-2	0.3–0.4	0.2–0.4	10–80
Gr2/PPS-1	0.2	1L–3L	Gr2, до 100	0.2–0.5	0.4–0.5	> 200
Gr2/PPS-2	0.02	1L–2L	Gr2, до 100	—	0.1–0.2	> 200

* Сенсоры с площадью 0.16 cm^2 и менее.

** Сенсоры с площадью 0.25 cm^2 и более.

обладает самой высокой проводимостью среди органических материалов и растворим в воде и спирте. В данной работе использовались два состава композита с содержанием PEDOT:PSS в концентрации 0.2 и 0.02 vol.% в суспензии. Исследованные структуры представлены в таблице.

Пленки были напечатаны на струйном 2D принтере FUJIFILM Dimatix DMP-2831 с использованием картриджа с объемом капли 10 pl. В качестве подложек использовались образцы окисленного кремния 300 nm SiO_2/Si для исследований структуры слоев методом атомно-силовой микроскопии и обычная бумага с плотностью 80 g/m² (SvetoCopy Classic A4 марка C 146 CIE, Россия). В отдельных случаях использовалась нетканое полотно спанлейс (полиэфир с вискозой). Чернила содержали частицы графена в количестве 0.8–1 mg/ml. Количество печатных слоев варьировалось в разных структурах от

1L до 6L (см. таблицу). Напечатанные слои сушились при температуре 60 °C. На бумаге и ткани из-за относительно большого рельефа поверхности не было возможности определить толщину слоев. Кроме того, чернила хорошо впитывались в бумагу и ткань. Поэтому далее толщина будет описана в печатных слоях. На SiO_2/Si с помощью ACM было показано, что толщина напечатанного слоя 2-3L составила 8–10 nm. Размер одного сенсора менялся от 0.08 cm^2 до 0.25 cm^2 (см. изображения сенсоров на рис. 1).

Морфология и рельеф поверхности были исследованы с использованием атомно-силового микроскопа Solver PRO NT-MDT в полуконтактном режиме. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были сняты при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра T64000 Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением 0.5 cm^{-1} . Для

возбуждения использовался иттербиевый волоконный лазер GFL-515-0200-FS (линия 514.5 nm) при малой мощности 1.3 mW.

Сопротивление активного слоя сенсоров изучали с помощью четырех зондовой головки JANDEL и измерительного блока HM21 при комнатной температуре (Jandel Engineering Limited, Лимслейд, Великобритания). Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли пико-амперметром Keithley (модель № 6485) на образцах, снабженных двумя контактами из проводящей серебряной пасты. Шаг изменения напряжения задается в диапазоне от 5 до 50 mV, в каждой точке проводится усреднение по 5 измерениям, а скорость развертки варьируется от 0.3 до 3 V/min. Уровень глюкозы контролировали коммерчески доступным глюкометром (Contour plus one) с погрешностью определения глюкозы 15%.

Схема считывающего устройства включала микроконтроллер ESP32 со встроенным АЦП и модуль Bluetooth, полученный сигнал передавался на телефон. Сигнал представлял собой напряжение, снимаемое с микроконтроллера, величина которого пропорциональна проводимости сенсора. Для приема данных со считывающего устройства было разработано приложение для Android. На рис. 1 приведены результаты выбора места для крепления сенсора, когда были использованы запястье, место около локтевого сгиба, предплечье и шея. В качестве наиболее удобного места с большей величиной отклика было выбрано запястье. Внешний вид сенсора, считывающего устройства и графика сигнала на телефоне также представлены на рис. 1.

При тестировании разных сенсоров было задействовано в общей сложности более 60 человек. Те сенсоры, для которых отклик на глюкозу и/или гормоны не наблюдался тестировались на 5–7 волонтерах. Сенсоры, демонстрирующие отклики на глюкозу и/или гормоны, тестировались более 30 раз каждый на разных волонтерах для обеспечения надежных выводов.

Суспензии Gr2/PPS-1 полученные (а) при оптимальном содержании этилового спирта (состав жидкой компоненты суспензии: 70% спирта и 30% воды) и (б) в условиях недостатка спирта в растворе суспензий. Оптические фотографии во втором блоке изображений рис. 1 демонстрируют отсутствие крупных агломератов из частиц графена в (а) и наличие таких агломератов в (б).

3. Структурные свойства сенсорных слоев разного типа

На рис. 2 для сравнения представлены АСМ-изображения поверхности сенсоров, созданных из разных материалов. В случае структуры, созданной только из PEDOT:PSS (см. рис. 2, а), наблюдается сетка этих молекул. Используемый режим сушки при температуре 60 °C приводил к распрямлению молекул PSS и их вытягиванию вдоль поверхности подложки. На

рис. 2, а, полученном в режиме MagSin, выпрямившиеся полимерные молекулы видны наиболее четко.

При переходе к пленкам из малослойного графена (см. рис. 2, б), полученного из природного графита, хорошо видны отдельные частицы и их малая толщина. Рельеф поверхности вдоль белой линии демонстрирует, что характерные размеры частиц составляют 50–120 nm при толщине от монослоя до 2 nm. АСМ-изображения для структуры Gr/PPS-0 с добавлением небольшой концентрации PEDOT:PSS выглядели аналогично.

Структуры Gr1/PPS-1 (см. рис. 2, в) из композита малослойного графена, синтезированного в плазме, и PEDOT:PSS демонстрируют тонкий слой PEDOT:PSS, на котором располагаются вертикально ориентированные частицы графена (светлые линии). Рельеф поверхности вдоль белой линии демонстрирует высоту частиц графена 50–80 nm, что соответствует как раз вертикальному расположению частиц. Более толстые слои композита Gr1/PPS-2 (см. рис. 2, д) меняют свою структуру начиная с четырех печатных слоев. Теперь наблюдаются кластеры из частиц (крупные и мелкие), при этом высота рельефа поверхности составляет всего 10–20 nm.

Слои, сформированные из частиц Gr2 (композиты Gr2/PPS-1, 1L и Gr2 PPS-2, 3L), имеют вертикально стоящие отдельные частицы мультиграфена высотой 60–120 nm сильно разной толщины от единиц нанометров до 10–20 nm. Увеличение количества печатных слоев просто увеличивает количество частиц на поверхности. Проводимость таких слоев даже в случае одного печатного слоя осуществляется с участием подслоя из PEDOT:PSS.

СЭМ изображения для структур Gr1/PPS-1 и Gr-2/PPS-2 представлены на рис. 3. В первом случае (а) видимые кластеры состоят из тонких частиц малослойного графена, тогда как во втором случае (б) кластеры состоят из более толстых агломератов.

Спектры комбинационного рассеяния света, представленные на рис. 4, а, для сенсора Gr, полученного из природного графита свидетельствуют о кристалличности получаемых частиц. Пик G (1592 cm^{-1}) связан с колебательными модами атомов углерода в базальной плоскости, а мода D (1357 cm^{-1}) обусловлена дефектами и примесями в sp^3 конфигурации. Пик 2D (2710 cm^{-1}) представляет собой двухфононные моды углеродных атомов, которые наблюдаются только для кристаллического материала [23]. Пики G и 2D достаточно узкие (полуширина на полувысоте составляет 32 cm^{-1} и 82 cm^{-1} , соответственно). Интенсивность дополнительного пика D3, который соответствует аморфному или высокодефектному углероду [24] между G и D невелика (менее 8%). Большая амплитуда пика D связана с наличием большого количества краевых состояний мелких частиц и, возможно, других структурных дефектов. На рис. 4, б приведены спектры КРС для частиц малослойного графена Gr1, синтезированного в плазме. Спектры КРС для частиц, синтезированных в плазме, показали, что

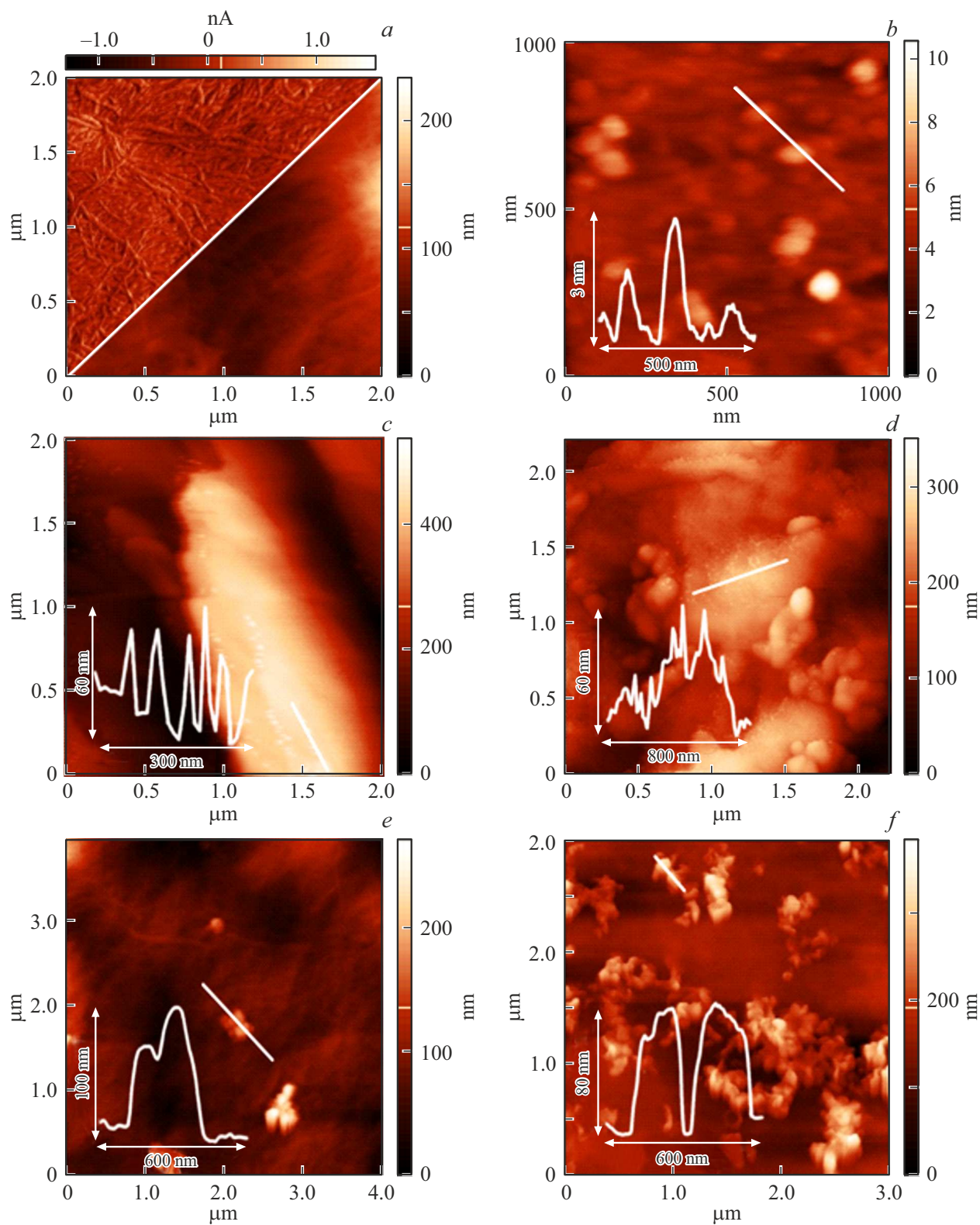


Рис. 2. Данные ACM для разных сенсоров (a) PPS, 2L MagSin и Height, (b) Gr, 2L, (c) Gr1/PPS-1, 2L, (d) Gr1/PPS-2, 6L, (e) Gr2/PPS-1, 1L, (f) Gr2/PPS-2, 3L.

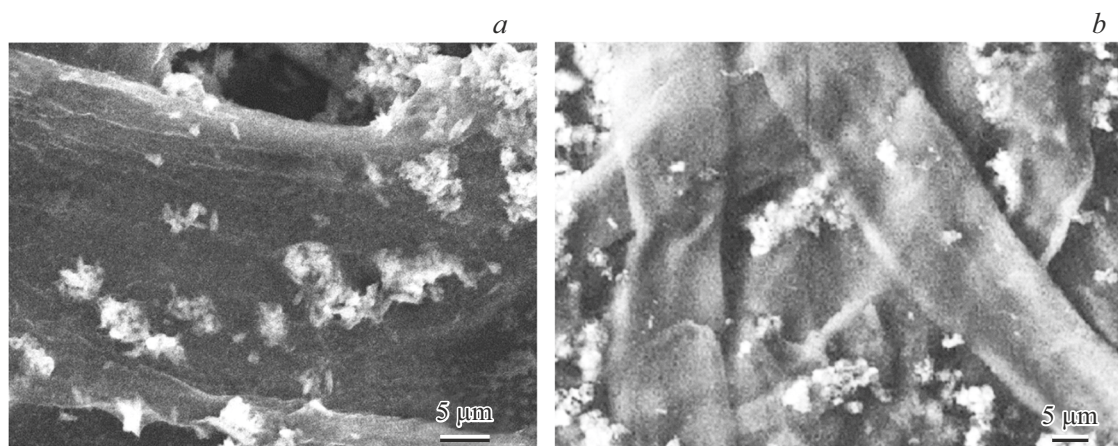


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности для сенсоров (a) Gr1/PPS-1 и (b) Gr-2/PPS-2.

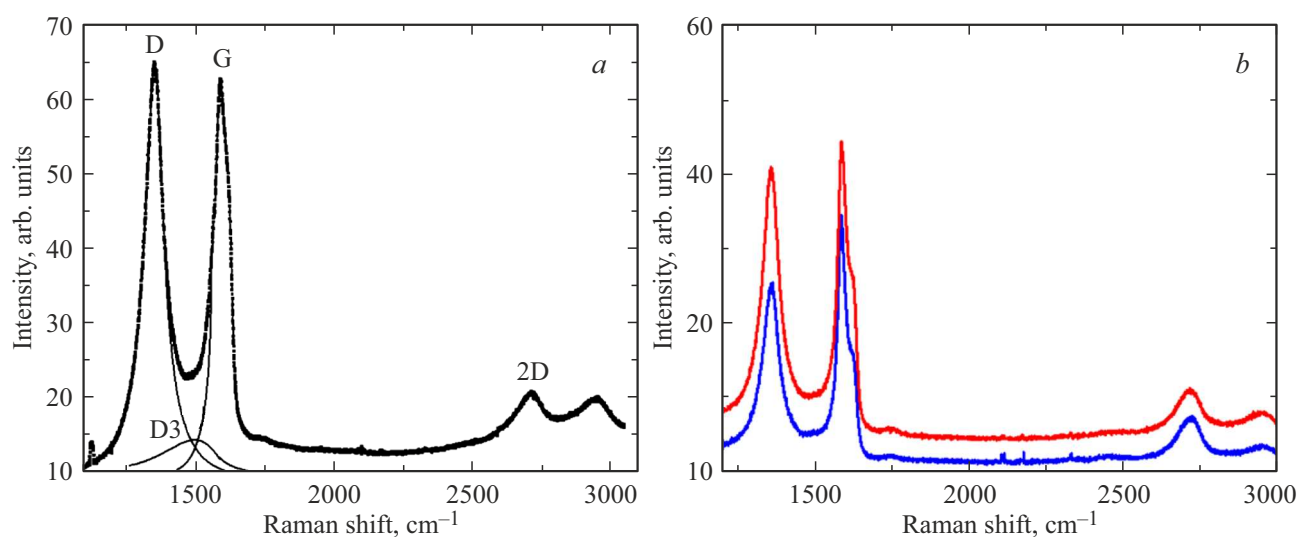


Рис. 4. Спектры КРС слоя Gr, напечатанного из частиц, (a) получаемых из ТРГ графита и (b) синтезированных в плазме.

эти частицы также являются кристаллическими и более тонкими, чем частицы из ТРГ.

4. Отклики сенсоров из разных материалов

Сравнительный анализ чувствительности разных сенсоров проводился по следующей схеме. Записывается отклик сенсора и параллельно измеряется уровень глюкозы в крови обычным глюкометром. В процессе эксперимента испытуемый принимает небольшое количество пищи, чтобы обеспечить появление пика глюкозы для сравнения глюкозы в поте и в крови. Данные по измерению глюкозы в крови глюкометром на всех расунках приведены звездочками и относятся к правой оси.

На рис. 5 представлены зависимости сигнала сенсора от времени для структур из PEDOT:PSS с разной толщиной рабочего слоя (2 и 4 печатных слоя). Нужно

отметить, что более толстые слои демонстрируют высокие шумы и накопление сигнала со временем. В результате проводимость сенсора увеличивается независимо от уровня глюкозы в крови или поте. Способность PEDOT:PSS накапливать и удерживать воду хорошо известна, при этом проводимость сенсора заметно увеличивается [25]. Это приводит к медленному восстановлению проводимости слоя со временем (десятки минут).

На рис. 6 даны зависимости сигнала от времени для сенсоров из ТРГ электрохимически расщипленного графена Gr в двух вариантах: для сенсоров только из графена и композита Gr/PPS-0. В обоих случаях наблюдаются только шумы, причем в случае композита с PEDOT:PSS шумы больше.

Были также использованы сенсоры из композита Gr*/PPS-1, когда частицы графена изготавливались из природного графита с использованием электрохимического расслоения в сочетании с диспергированием.

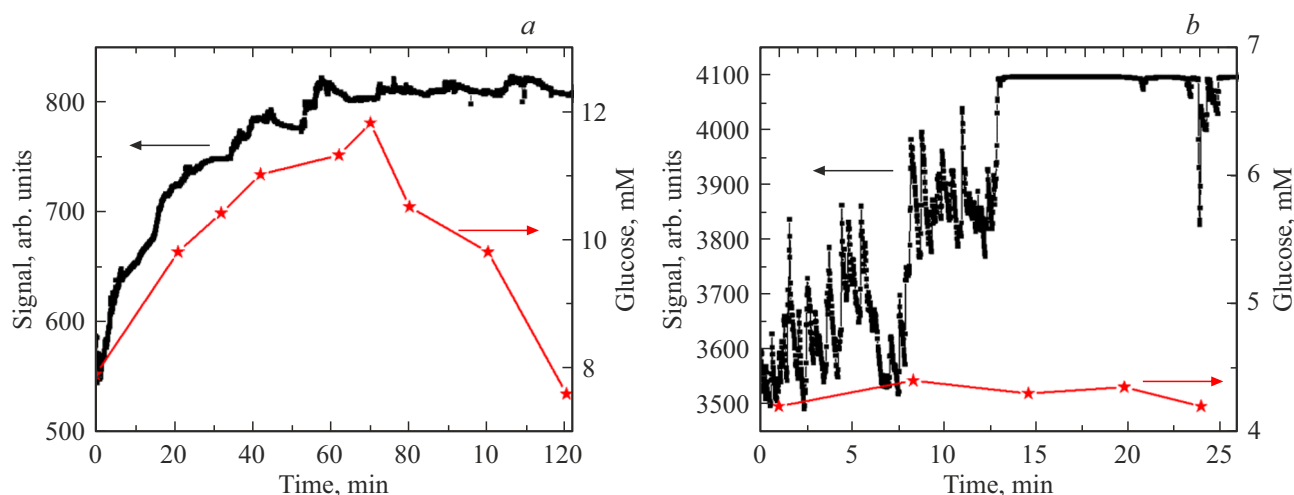


Рис. 5. Зависимость сигнала от времени для сенсоров из PEDOT:PSS разной толщины (а) 2 и (б) 4 печатных слоев. Звездочки — результат измерения уровня глюкозы в крови стандартным глюкометром, относится к правой оси.

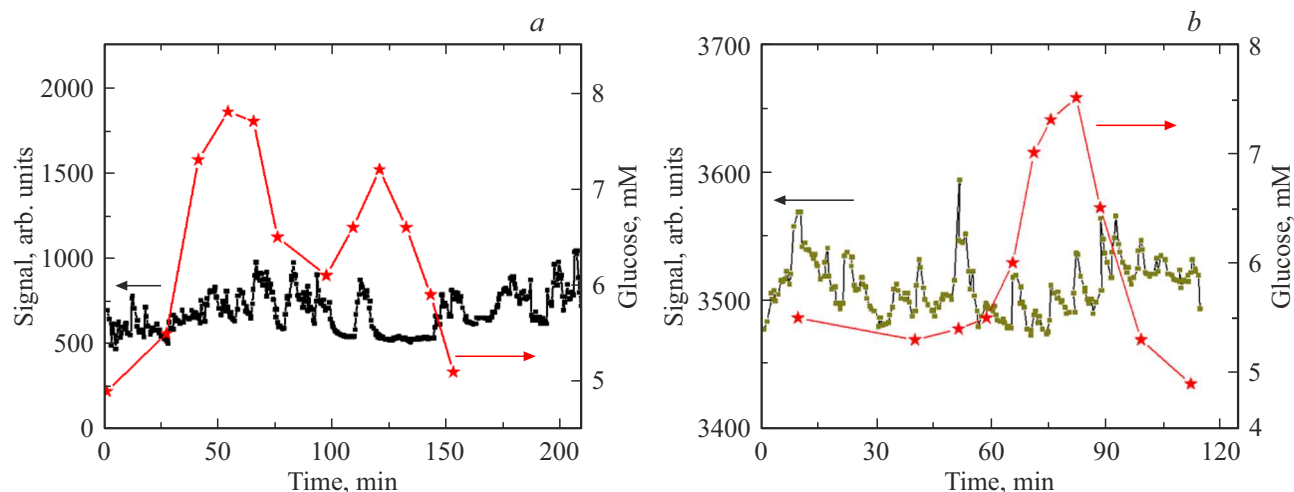


Рис. 6. Зависимость сигнала от времени для сенсоров из природного электрохимически расщипленного графена Gr для двух сенсоров (а) только из графена ($2L$, $R = 30\text{ M}\Omega$) и (б) Gr/PPS-0 ($2L$, $R = 10\text{ M}\Omega$). Звездочки — результат измерения уровня глюкозы в крови стандартным глюкометром, относится к правой оси.

В этом случае сенсоры глюкозу в поте не видели, а отклики при возбуждении нервной системы наблюдались. Так, в результате прокола пальца для определения уровня глюкозы в крови проводимость сенсора возрастала на несколько минут примерно на 30–40%.

Зависимость сигнала от времени для сенсоров Gr1/PPS-1 представлены на рис. 7. Сенсоры были напечатаны не только на бумаге, но и ткани и варьировалась площадь сенсоров (0.08 и 0.25 cm^2), как оказалось, именно эти сенсоры лучше других подходят для тестирования глюкозы. На рис. 6,а видно, что пик глюкозы в крови наблюдается на 5–10 min раньше, чем максимум сигнала сенсора, что связано с задержкой выхода глюкозы в пот. Как было показано в [26], увеличение площади сенсора приводит к увеличению вклада нервной системы наряду с глюкозой в отклик

сенсора, что собственно и видно на рис. 7,с. Активность нервной системы проявляется в появлении ряда быстрых пиков, длительностью порядка минуты, тогда как глюкоза в организме меняется медленно (десяtkи минут). Нормировка на одно из измерений глюкозы в крови для тестируемого человека позволяет учесть особенности данного человека, перевести сигнал сенсора в зависимость глюкозы от времени и сравнить с измерениями глюкометра (см. рис. 7, b, d). Видно хорошее совпадение значений глюкозы, определенных разными способами, за исключением некоторого сдвига по времени.

Анализ зависимостей от времени сигнала сенсора Gr1/PPS-2 с более толстым (4–6 печатных слоев) сенсорным слоем показал, что отклик становится существенно более слабым по сравнению с Gr1/PPS-2. Таким образом, изменение структуры сенсора приводит к резкому

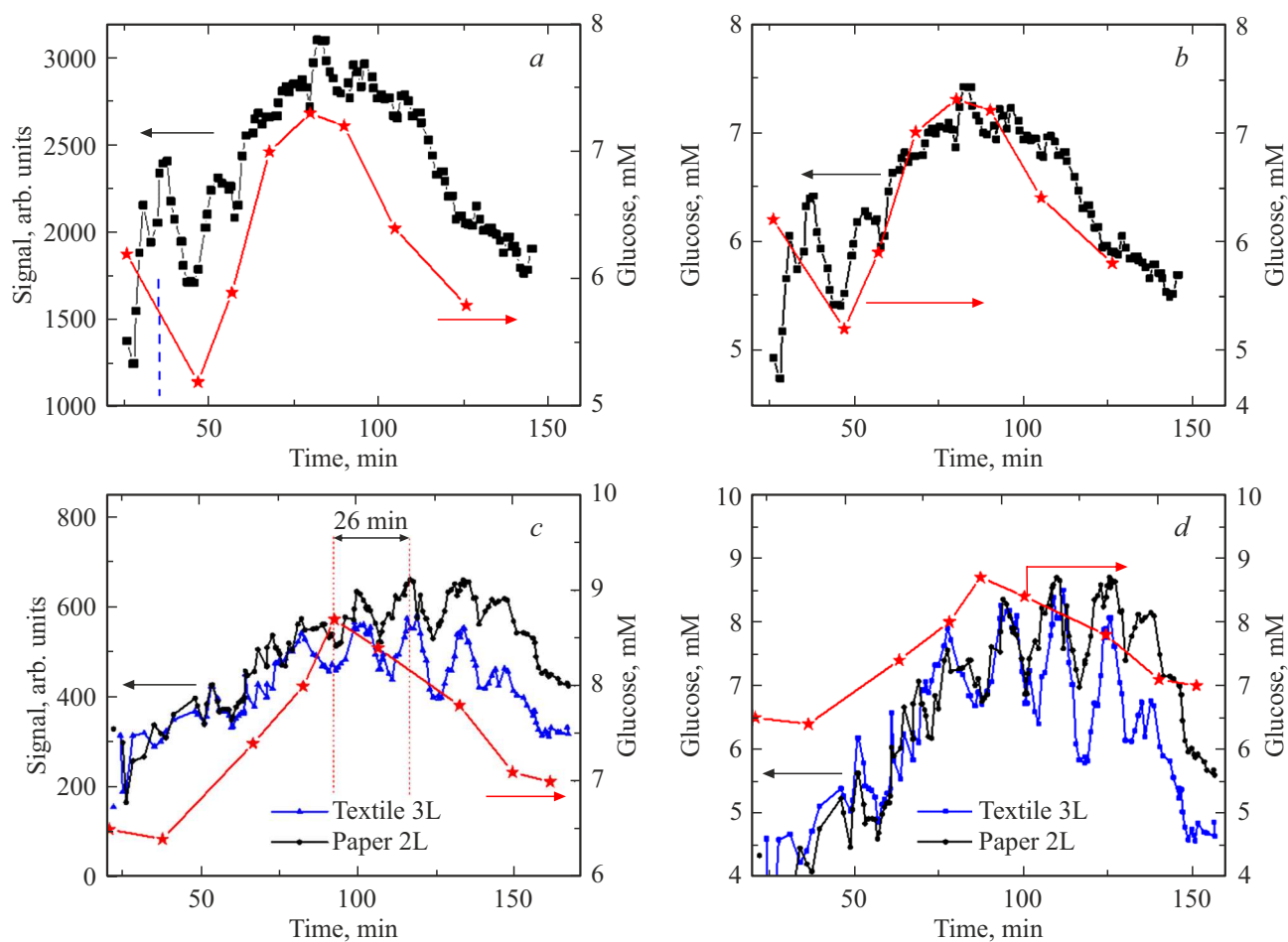


Рис. 7. (a) — Зависимость сигнала от времени для сенсоров Gr1/PPS-1. (b) — Величина сигнала, нормированная на значение глюкозы в крови для тестируемого человека. Площадь сенсора 0.08 cm^2 . (c, d) — Зависимости аналогичные (a, b) для сенсоров площадью 0.25 cm^2 , напечатанные на бумаге и ткани. Звездочки — результат измерения уровня глюкозы в крови стандартным глюкометром, относится к правой оси.

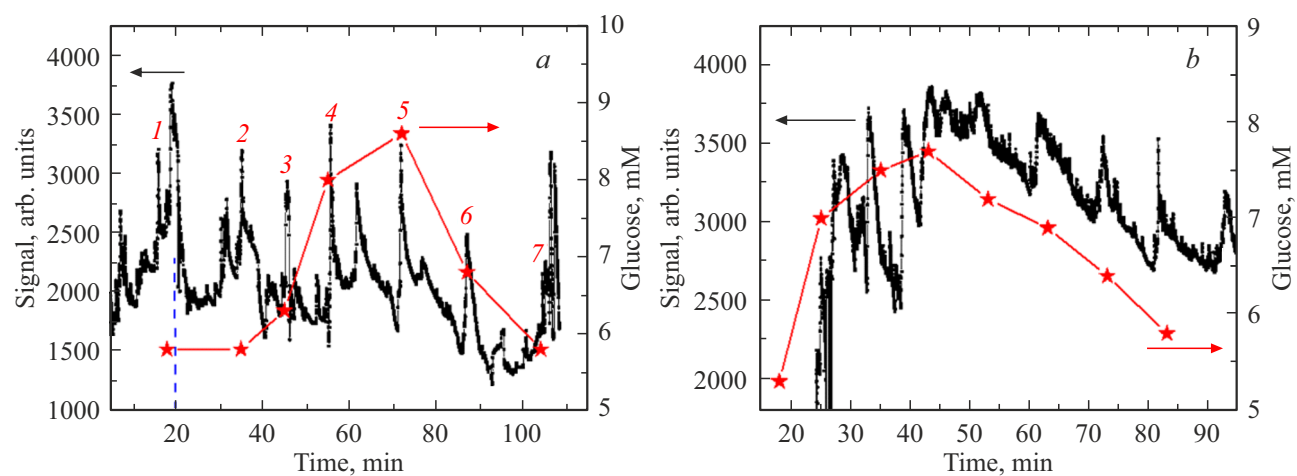


Рис. 8. Зависимость сигнала от времени для сенсоров (a) Gr2/PPS-2 ($0.02\% \text{ PEDOT:PSS}$) и (b) Gr-2/PPS-1 ($0.2\% \text{ PEDOT:PSS}$). Площадь сенсора 0.16 cm^2 . Пики 1-7 на (a) связаны с выбросом кортизола при проколе пальца для измерения глюкозы в крови. Звездочки — результат измерения уровня глюкозы в крови стандартным глюкометром, относится к правой оси.

ухудшению работоспособности сенсора особенно по отношению к глюкозе.

Сигналы сенсоров Gr2/PPS-1,2 приведены на рис. 8. Для сенсора Gr2/PPS-2 (рис. 8, а) с более толстыми частицами наблюдаются пики, связанные исключительно с активностью нервной системы, так как их длительность составляет минуты. Измерение кортизола в ходе этого эксперимента путем сдачи анализа в медицинском учреждении по слюне при прокалывании пальца для замера глюкозы в крови показало, что эти пики связаны именно с повышением кортизола примерно на 1 nM/L (например, до прокола — 5.1 nM/L, во время прокола — 6.2 nM/L) [18]. Такие тесты были проведены на разных испытуемых несколько раз. Тестируемые, которые демонстрировали отклик на прокол пальца, имели достаточно легко возбудимую нервную систему. Это проявлялась и в интенсивных откликах на разговоры или звонки по телефону и др. Сенсор Gr2/PPS-1, также содержащий толстые частицы, но большее количество PEDOT:PSS дает суперпозицию глюкозы и гормонов (см. рис. 8, б). Скорее всего, уменьшение площади сенсора сместит приоритет отклика сенсора в сторону глюкозы.

5. Обсуждение

Наиболее распространенным составом жидкой компоненты суспензий является сочетание воды и этанола [3,27]. Именно этот раствор с составом 30 % воды и 70 % спирта используется для диспергирования графита, и он считается оптимальным при хранении получаемых частиц малослойного графена. Как правило, отдельная 2D-частица не может существовать в свободностоящей системе из-за ее низкой термодинамической стабильности по отношению к агрегации [28,29]. Взаимодействие ван-дер-Ваальса между двумерными слоями приводят к их укладке друг на друга с образованием крупных агрегатов. Многослойная структура двумерных материалов существенно влияет на их электронные и физические свойства. Возникновение агрегации 2D наночастиц в растворе является актуальной проблемой. Агрегация влияет на свойства и поведение материалов, что важно для их практического применения.

Термодинамическая стабильность монослоя графена обеспечивается гофрировкой поверхности, вызванной тепловыми флуктуациями, увеличивающей эффективную толщину слоя от 0.335 nm до ~ 1 nm [30]. Несколько слоев графена могут иметь различные варианты расположения слоев (берналовское (ABAB), ромбоэдрическое (ABCABC) или менее распространенное AAA расположение слоев [31]). При агрегации частиц, скорее всего, будет формироваться турбостратный графен, который определяется как многослойный графен, не имеющий определенного порядка в расположениях слоев. Это трехмерный углеродный материал, характеризующийся sp^2 -гибридизацией, где отсутствует определенный порядок или выравнивание положения атомов углерода от од-

ного слоя графена к соседнему слою графена. Благодаря увеличенному межслойному расстоянию (0.345 nm), слои взаимодействуют слабее, сохраняя электронные свойства, более близкие к FLG, чем к графиту. Скорее всего, именно такие агрегаты формируются в наших растворах при уменьшении содержания спирта. Основанием для такого утверждения является факт, что относительно толстые частицы графена, полученные из высоко ориентированного пиролитического графита аналогично графену из терморасширенного графита не обладают чувствительностью к глюкозе, только к гормонам. Для сравнения откликов был выбран отклик на прокол пальца, как воспроизводимого воздействия на нервную систему человека и показано, что наблюдаемые пики связаны именно с выработкой в организме кортизола. А суспензии с агрегатами частиц демонстрируют отклик сенсоров преимущественно к гормонам и в меньшей степени к глюкозе. Это означает, что использование такого материала для сенсоров глюкозы не целесообразно.

Сравнивая результаты тестирования сенсоров, было показано, что (1) необходимо формирование ультратонких слоев с разветвленной поверхности за счет вертикально ориентированного расположения частиц графена. (2) Добавление небольшого количества проводящего полимера PEDOT:PSS в сочетании с небольшим подогревом (до 60 °C) структур при сушке напечатанного слоя композита обеспечивает распрямление клубков PEDOT:PSS и электрофизического связывания частиц графена. (3) Лучший результат для тестирования глюкозы был получен для случая, когда частицы малослойного графена вертикально ориентированы и толщина напечатанного слоя минимальна, в нашем 2L–3L (около 10 nm). (4) Разные сечения взаимодействия глюкозы и гормонов с такими частицами приводят к ситуации, когда для сенсоров малой площади преобладает отклик на глюкозу в поте, а сенсоры большой площади демонстрируют смещение приоритета в сторону гормонов (см. более подробно в [26]). (5) Наличие в суспензии агрегатов частиц малослойного графена приводит к возрастанию отклика на гормоны, т. е. либо отклик на гормоны преобладает, либо гормоны и глюкоза наблюдаются одновременно. Что касается механизма появления отклика сенсора при изменении состава пота, увеличение проводимости связано с адсорбцией глюкозы или гормонов на частицах малослойного графена в случае, когда поверхность сенсора содержит вертикально ориентированные частицы, которые выступают в качестве катализатора. После адсорбции, благодаря наличию воды в поте, протекает реакция окисления с образованием перекиси водорода и появлением электронов при ее разложении, которые и увеличивают проводимость сенсора. Выбор графена, как места для адсорбции молекул, связан с понижением барьера адсорбции на реконструированных краях частиц благодаря повышенной деформацией на краях частиц малослойного графена. Важно отметить, что глюкоза и гормоны имеют существенно разные вре-

мена появления в поте, и адсорбции/десорбции. Быстрый отклик всех известных сенсоров на гормоны соответствует быстрому изменению содержания гормонов в плазме крови, поте, слюне и других периферических биологических жидкостях человека [32–36]. Для наших сенсоров также отклик на гормоны составляет минуты, а изменение уровня глюкозы происходит за десятки минут [18,37]. Определенные чувствительности сенсоров к разным молекулам в поте (глюкоза и гормоны) позволяют осмысленно выбирать тип сенсора в зависимости от потребностей анализа состояния здоровья человека.

Сравнение откликов на гормоны было проведено на примере кортизола, который, как показано в [18], появляется в ответ на прокол пальца для измерения глюкозы. Измерения проводились на волонтерах для сенсоров с площадью 0.16 cm^2 (полоски $0.2 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$). Оказалось, что максимальный отклик, определенный как изменение сигнала сенсора S через структуру, вызванное появлением кортизола, нормированное на исходное значение сигнала $\Delta S/S_0$, составляет $\sim 60\text{--}70\%$ и наблюдается для сенсоров из композита агломератов частиц малослойного графена, синтезированного в плазме, с добавлением 0.2% PEDOT:PSS. Уменьшение проводящего полимера PEDOT:PSS в композите до 0.02% приводит к уменьшению отклика сенсора. Использование сенсоров из природного графита с добавлением 0.2% PEDOT:PSS не привели к заметным откликам на глюкозу, тогда как отклики на кортизол (прокол пальца) составляли $30\text{--}40\%$.

Что касается возможности калибровки сенсора на глюкозу т.е. пропорциональности сигнала сенсора S уровню глюкозы в поте Gl нужно отметить следующее. Для случая измерения по точкам зависимости $S(Gl)$ с накоплением сигнала в течении $\sim 30 \text{ min}$ имеет вид $\log(S) \sim Gl$ и для глюкозы в диапазоне $4\text{--}10 \text{ mM}$ сигнал менялся на $4\text{--}5$ порядков [17,22]. В случае непрерывной записи сигнала, отклик сенсора меняется от 100 до 4000 (ограничение микроконтроллера). Пропорциональность между откликом сенсора и уровнем глюкозы в поте позволяет проводить калибровку сигнала по одной–двум точкам, что и было сделано на рис. 7, *b, d*. Калибровка связана с необходимостью учета индивидуальных особенностей человека.

6. Заключение

Проведен сравнительный анализ свойств сенсорных структур, анализирующих глюкозу и гормоны в поте и полученных из разных материалов по одной технологии с использованием 2D печатных технологий. Были использованы сенсоры из проводящего полимера PEDOT:PSS, частиц малослойного графена, полученных из природного графита или терморасширенного графита, частиц малослойного графена, синтезированного в плазме. Сравнением данных структур, показано, что для достижения максимального отклика сенсора необходимо

формирование разветвленной поверхности за счет вертикально ориентированного расположения частиц графена, синтезированных в плазме и связанных за счет добавления небольшого количества проводящего полимера PEDOT:PSS. Толщина напечатанного слоя сенсора должна быть минимальна, в нашем случае $2\text{--}3$ печатных слоя (около $8\text{--}10 \text{ nm}$ на подложке SiO_2/Si). Важным параметром сенсоров является их площадь: для сенсоров малой площади преобладает отклик на глюкозу в поте, а сенсоры большой площади демонстрируют смещение приоритета в сторону гормонов (см. также [26]). Наличие в суспензии агломератов частиц малослойного графена приводит к возрастанию чувствительности к гормонам. Важно отметить, что глюкоза и гормоны имеют существенно разные времена появления в поте, и адсорбции /десорбции при взаимодействии с активным слоем сенсоров. Отклик на гормоны составляет минуты, а изменение уровня глюкозы происходит за десятки минут, что позволяет легко отличать природу изменения проводимости сенсоров. Найденные правила регулирования чувствительности сенсоров к разным молекулам в поте (глюкоза и гормоны) позволяют осмысленно выбирать тип сенсора в зависимости от потребностей анализа состояния здоровья человека.

Механизм появления отклика сенсора при изменении состава пота связан с увеличением проводимости сенсора при адсорбции глюкозы или гормонов на частицах малослойного графена, которые выступают в качестве катализатора реакции их окисления. Выбор графена, как места для адсорбции молекул, связан с понижением барьера адсорбции на реконструированных краях благодаря механической деформацией частиц.

В случае частиц, полученных из природного графита, сильно разветвленную структуру поверхности создавать не удастся, особенно для частиц из ТРГ (Gr/PPS-0). Это приводит к отсутствию чувствительности сенсоров к глюкозе, и слабому отклику на гормоны в случае более толстых частиц сенсоров Gr*/PPS-1.

Соблюдение этических стандартов

Все процедуры, выполненные в исследовании с участием людей, соответствуют этическими стандартами национального комитета по исследовательской этике. От каждого из включенных в исследование участников было получено информированное добровольное согласие. Кроме того, на сенсор и считывающее устройство оформлен сертификат безопасности (ЕАЭС N RU А- RU.PA09.B.26848/24).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (грант 25-19-20035, 30-2025-00863).

Информация о вкладе авторов

А.А. Бузмакова — проведение измерений, обработка данных, А.И. Иванов — печать структур, проведение измерений, обработка данных, визуализация, А.Д. Пулик — печать структур, проведение измерений, И.В. Антонова — анализ результатов, подготовка и рецензирование рукописи.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Pang, X. Fang, C. Ye, Y. Wang, L. Zhao, C. Gong, S. Zhou, G. Zhao, Y. Zhu, J. Zhang. *Nano Lett.* **24**, 44, 14102 (2024).
- [2] V.V. Arslanov, M.A. Kalinina, E.V. Ermakova, O.A. Raitman, Yu.G. Gorbunova, O.E. Aksyutin, A.G. Ishkov, V.A. Grachev, A.Yu. Tsivadze. *Russ. Chem. Rev.* **88**, 8, 775 (2019).
- [3] S. Qamar, N. Ramzan, W. Aleem. *Synth. Met.* **307**, 117697 (2024).
- [4] K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O.M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S.E. O'Brien, E.K. McGuire, B. Mendoza Sanchez, G.S. Duesberg, N. McEvoy, T.J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J.N. Coleman. *Nat. Mater.* **13**, 6, 624 (2014).
- [5] H. Lou, D. Zhu, L. Yuan, X. Qiu, X. Lin, D. Yang, Y. Li. *J. Phys. Chem. C*. **119**, 40, 23221 (2015).
- [6] M. Ayán-Varela, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, R. Rozada, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. *Carbon* **75**, 390 (2014).
- [7] J. Li, Y. Cheng, S. Zhang, Y. Li, J. Sun, C. Qin, J. Wang, L. Dai. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **101**, 115 (2017).
- [8] J. Ma, Q. Meng, A. Michelmor, N. Kawashima, Z. Izzuddin, C. Bengtsson, H.-C. Kuan. *J. Mater. Chem. A*. **1**, 4255 (2013).
- [9] K. Bilisik, M. Akter. *J. Mater. Sci.* **57**, 15, 7425 (2022).
- [10] P. He, J. Sun, S. Tian, S. Yang, S. Ding, G. Ding, X. Xie, M. Jiang. *Chem. Mater.* **27**, 1, 218 (2015).
- [11] D. Parviz, S. Das, H.S.T. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia, M.J. Green. *ACS Nano* **6**, 10, 8857 (2012).
- [12] D. Vijayakumar. *Biopolymers in press* (2026).
- [13] Z. Song, S. Zhou, Y. Qin, X. Xia, Y. Sun, G. Han, T. Shu, L. Hu, Q. Zhang. *Biosensors* **13**, 6, 630 (2023).
- [14] F. Molina-Lopez, S. Wang, Y. Yun, T.Z. Gao, U. Kraft, C. Zhu, T. Öhlund, R. Pfattner, V.R. Feig, Z. Bao. *Nat. Commun.* **10**, 1, 2676 (2019).
- [15] S. Wang, J. Xu, W. Wang, G.-J.N. Wang, R. Rastak, F. Molina-Lopez, et al. *Nature* **555**, 7694, 83 (2018).
- [16] E. Leogrande, M. Filosa, S. Ballanti, L.D. Cicco, S. Mazzoleni, R. Ackerley, C.M. Oddo, F. Dell'Olio. *Sens. Actuator Rep.* **9**, 100312 (2025).
- [17] I.V. Antonova, A.I. Ivanov, M.B. Shavelkina, D.A. Poteryaev, A.A. Buzmakova, R.A. Soots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 14, 7844 (2024).
- [18] I.V. Antonova, A.I. Ivanov, A.A. Buzmakova, O.P. Cherkasova, M.B. Shavelkina, N.A. Nebogatikova. *J. Mater. Chem. C*. **13**, 37, 14586 (2025).
- [19] S.T. Keene, C. Lubrano, S. Kazemzadeh, A. Melianas, Y. Tuchman, G. Polino, P. Scognamiglio, L. Ciná, A. Salles, Y. van de Burgt, F. Santoro. *Nat. Mater.* **19**, 9, 969 (2020).
- [20] M. Hjiri, G. Ner. *J. Ind. Eng. Chem.* **155**, 25, 240 (2026).
- [21] М.Б. Шавелкина, Р.Х. Амиров, Д.И. Кавыркин, В.Ф. Чиннов. *Теплофизика высоких температур* **58**, 3, 327 (2020).
- [22] I.V. Antonova, M.B. Shavelkina, A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, R.A. Soots, V.A. Volodin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 47, 28232 (2022).
- [23] D.L. Silva, J.L.E. Campos, T.F.D. Fernandes, J.N. Rocha, L.R.P. Machado, E.M. Soares, D.R. Miquita, H. Miranda, C. Rabelo, O.P.V. Neto, A. Jorio, L.G. Cançado. *Carbon* **161**, 181 (2020).
- [24] C.C. Zhang, S. Hartlaub, I. Petrovic, B. Yilmaz. *ACS Omega* **7**, 3, 2565 (2022).
- [25] S.M. Ku, S. Okur. *Sens. Actuators B*. **143**, 1, 177 (2009).
- [26] А.А. Бузмакова, А.И. Иванов, И.В. Антонова. *ЖТФ* **96**, 6, 1201 (2026).
- [27] A. Martis, M. Fontana, C.F. Pirri, M. Serrapede, S. Bianco, A. Chiodoni, S. Bocchini. *Colloids Interfaces* **6**, 4, 75 (2022).
- [28] A. Krittayavathananon, X. Li, S.V. Sokolov, C. Batchelor-McAuley, M. Sawangphruk, R.G. Compton. *Appl. Mater. Today* **10**, 122 (2018).
- [29] X. Pan, Z. Ma, Y. Qin, Y. Yang, X. Feng, X. Ji, G. Liu, W. Jin, Y. Zhu, X. Lu. *Ind. Eng. Chem. Res.* **63**, 14, 6399 (2024).
- [30] N.F. Attia, S.E. Elashery, A.M. Zakria, A.S. Eltaweil, H. Oh. *Mater. Sci. Eng. B*. **274**, 115460 (2021).
- [31] K.F. Mak, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 17, 176404 (2010).
- [32] F. Deng, J. Wan, G. Li, H. Dong, X. Xia, Y. Wang, X. Li, C. Zhuang, Y. Zheng, L. Liu, Y. Yan, J. Feng, Y. Zhao, H. Xie, Y. Li. *Nat. Methods* **21**, 4, 692 (2024).
- [33] V. Mishra, A. Krishnapandi, B. Arumugam, S.-C. Kim. *Chem. Eng. J.* **476**, 146591 (2023).
- [34] I. Gualandi, D. Tonelli, F. Mariani, E. Scavetta, M. Marzocchi, B. Fraboni. *Sci. Rep.* **6**, 2 (2016).
- [35] P.C. Bendis, S. Zimmerman, A. Onisiforou, P. Zanos, P. Georgiou. *Front. Neurosci.* **18**, 1348551 (2024).
- [36] V. Vignesh, B. Castro-Dominguez, T.D. James, J.M. Gamble-Turner, S. Lightman, N.M. Reis. *ACS Sens.* **9**, 4, 1666 (2024).
- [37] И.В. Антонова, А.И. Иванов. *УФН* **194**, 5, 520 (2024).

Редактор Ю.Э. Кумаев