

Биомедицинские датчики деформации и влажности на основе углеродных нанотрубок

Аннотация

Описаны физический принцип работы и конструктивные особенности некоторых датчиков деформации и влажности на углеродных нанотрубках или наноматериалах на их основе. В частности, тензодатчик с многослойными углеродными нанотрубками имеет чувствительность 43 при максимальной деформации ~620 %, а в датчике влажности сопротивление уменьшается в 400 раз во влажной атмосфере относительно сухой.

Предложены возможности применения рассмотренных датчиков в медицинских приложениях.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются наночастицами в форме полых цилиндрических нитей с диаметром от единицы до нескольких десятков нанометров и аспектным соотношением более 100. Однослойным УНТ (ОУНТ) и многослойным УНТ (МУНТ) присущи уникальные свойства: механические (высокая прочность на разрыв, упругость), электрические (высокая удельная проводимость, высокая токонесущая способность), высокая теплопроводность [$\geq 3\ 000\ \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$], низкая плотность ($\leq 1\ 600\ \text{кг}/\text{м}^3$) и др. Следовательно, УНТ и новые наноматериалы на их основе позволят создать новые медицинские наноматериалы и датчики. В частности, изучен процесс регенерации костной ткани на подложках из УНТ [1] и создан объемный (3D) композитный наноматериал, состоящий из матрицы биологического материала (белок бычий сывороточный альбумин – БСА) и наполнителя из наночастиц (УНТ) [2]-[4]. 3D-композитный наноматериал системы БСА + МУНТ, полученный методами лазерной технологии и нанотехнологии, показал механические параметры, близкие к натурной человеческой губчатой костной ткани, а водная дисперсия этой же системы выявила высокие показатели биологического прироста при лазерной сварке биологических объектов [5]-[7].

Несомненно, первоочередная задача состоит в оценке степени безопасности УНТ и наноматериалов. Уже установлено [8]-[10]: чистые УНТ являются более опас-

ными, чем наноматериалы на их основе; функционализация УНТ сильно уменьшает их токсичность; кровь функционализирует УНТ; токсичность УНТ меньше, чем токсичность частиц асбеста; в биологической среде происходит окислительное ферментативное расщепление УНТ в течение восьми недель; цитруллинирование в клетках может стать показателем цитотоксичности УНТ на ранней стадии диагностики.

В настоящей статье рассматриваются различные датчики деформации и влажности на основе УНТ или композитных наноматериалов, содержащих УНТ.

1 Датчики деформации

Датчик деформации, т. е. тензодатчик, сопротивление которого меняется в зависимости от деформации, обычно делается из фольги платины. Он является гибким и стабильным, но по тензочувствительности $S \leq 6$ сильно уступает полупроводниковому датчику $S \sim 150$. С другой стороны, полупроводниковые тензодатчики имеют очень высокий температурный коэффициент сопротивления и требуют дополнительных систем стабилизации рабочей температуры.

Многофункциональные приложения современной науки, техники, медицины нуждаются в простых, стабильных и дешевых датчиках с высокой S . Ожидается, что такими станут датчики деформации на основе УНТ. Рассмотрим некоторые из них.

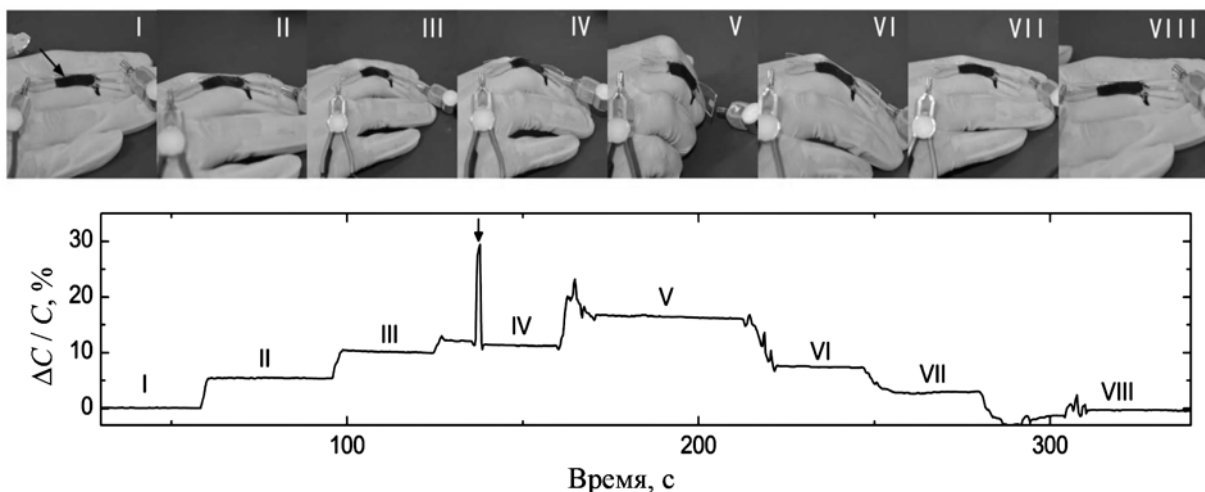


Рис. 1. Демонстрация обнаружения движения кисти человека с использованием датчиков деформации. Когда пальцы ассистента постепенно сгибались в кулак, емкость датчика шаг за шагом возрастала (стадия I-V). Емкость вернулась к первоначальному значению после того, как пальцы были полностью развернуты (стадия VI-VIII). Неожиданные острые пики, например один отмечен стрелкой, возникли из-за случайного прерывания медных проволочных электродов [13]

1.1 Тензодатчик, созданный на подложке полидиметилсилоксана путем вертикального выращивания пленки ОУНТ с помощью химического осаждения паров, обладает высокой проводимостью (~ 100 кСм/м), малым весом, хорошо гнется и при этом плотно прилегает к телу человека [11]. Конструкция тензодатчика выдерживает деформацию вплоть до $e \sim 280$ % и сохраняет высокую долговечность – до 10 000 измерений при деформации 150 %.

Технологической задачей остается интеграция таких датчиков непосредственно на тело для мониторинга движений в реальном времени или на смарт-одежду, которая может найти применение в медицине для реабилитации пациента, мониторинга здоровья или использоваться как оборудование для виртуальной реальности.

1.2 В датчике деформации, состоящем из трех слоев, удалось добиться растяжения в $e \sim 300$ % [12]. Два слоя пленок нанотрубок (однослойные и двухслойные УНТ) в качестве электродов расположили на двух сторонах пластинки из силиконового эластомера, чтобы образовать параллельные пластины (как конденсатор). Когда образец растягивается, изменения в деформации проявляются в виде изменений в емкости – она увеличивается.

1.3 Продемонстрированы некоторые данные тензодатчика, помещенного на резиновую перчатку (рис. 1) [13]. В отличие от других типов датчиков (на основе оптоволоконна, металлической фольги) изготовленные тензодатчики с УНТ характеризуются гибкостью, легкой и многократной интеграцией и не стесняют движений рук. Динамические характеристики таких датчиков исследованы путем циклической деформации образца от 0 до 100 % при скорости 20 мм/с, времени восстановления 10 с в каждом цикле. Емкостной отклик оставался практически мгновенным, с допустимым временем задержки (~ 100 мс).

1.4 Максимальное $e \sim 620$ % было зафиксировано в тензодатчике, состоящем из слоев МУНТ, зажатых между слоями натурального каучука [14]. Чувствительность датчика измерялась как отношение относительного сопротивления к относительному растяжению и составила $S \approx 43,4$. Несмотря на то что датчик оказался очень чувствительным, он имел сильную нелинейность при $e \geq 100$ %, следовательно, требовал дополнительных мер для преобразования нелинейности.

1.5 Простой способ приготовления тензодатчика предложен в [5]. МУНТ перемешивались с различными матрицами (акрил и эпоксидная смола), а затем раствор под давлением 2 бар наносили на испытываемый материал методами распыления или шелкографии, образуя пленку [15]. Датчики содержали 1,5 или 0,75 % мас. МУНТ. Соответствующие сопротивления составляли 8 и 12 кОм для слоев, осажденных методом распыления, и 15 и 25 кОм – для слоев, осажденных методом шелкографии. Линейное изменение сопротивления при удлинении наблюдалось в образцах с 0,75 % мас. МУНТ, а нелинейное – в образцах с 1,5 % мас. МУНТ. В последнем случае нелинейное поведение, по-видимому, связано с деформацией больших пучков УНТ в материале матрицы.

1.6 Тензодатчик со свойствами демпфирования был сделан из пленки МУНТ, зажатой между двумя слоями латексного клея [16]. Проведен анализ картин, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Сделан вывод, что пленка состоит из случайным образом спутанных 3D-сетей МУНТ, для которых элект-

рические свойства изотропны. Сопротивление пленки находилось в пределах 30...300 Ом, а модуль Юнга – в пределах 0,3...8 ГПа. Этот тип тензодатчика может быть применен для оценки воздействия вредных колебаний на здоровье человека в системах контроля вибрации.

1.7 В работе [17] изучен тензодатчик на основе пленок МУНТ. На пленке регистрировалось линейное изменение сопротивления в зависимости от деформации (растяжения). После снятия нагрузки сопротивление МУНТ-пленки полностью восстанавливалось. Пленка имела размеры $30 \times 6,3 \times 0,6$ мм и сопротивление 2,2025 Ом (при значении тока 100 мА). Под влиянием деформации изменялись размеры МУНТ-пленки и соответственно измеряемое напряжение увеличивалось на 24 %, но остальное изменение (76 %) приходилось на ее сопротивление. Для МУНТ-пленки сопротивление уменьшалось на 0,0217 Ом при нагреве на ~ 14 °С, что составляло ~ 1 %. Эти показатели свидетельствуют, что тензодатчик на основе пленки МУНТ является стабильным и имеет приемлемую чувствительность.

1.8 Тензодатчик с УНТ использован для реализации датчика давления [18]. На поверхность ПММА (полиметилметакрилат) с канавкой наносилась диэлектрическая пленка, на которой образовались золотые электроды, и между ними помещались УНТ. Под давлением мембрана между канавкой и УНТ изгибалась и УНТ соответственно деформировались. Последние выполняли функцию тензодатчика и давали полезный электрический сигнал. Между золотыми электродами зазор был незначительным ($\sim 3...10$ нм), и очень трудно было поместить УНТ с одинаковой хиральностью и свойствами, следовательно, каждый датчик требовал калибровки. Однако преимущество этого способа изготовления датчика давления состояло в том, что он допускал микрообработку и не требовал сложной электронно-лучевой литографии.

2 Датчики влажности

2.1 МУНТ в форме тонких пленок использовались в качестве датчика влажности [19]. Установлено, что датчики из химически обработанных и необработанных МУНТ проявляют чувствительные к влажности свойства, однако первые имеют более высокую чувствительность, чем последние. В диапазоне $\eta \sim 11...98$ % относительной влажности сопротивление датчиков на основе химически обработанных и необработанных МУНТ возрастает на 120 и 28 % соответственно. Также обработанные датчики влажности показали не только высокую чувствительность, но и лучшую стабильность.

Датчики имели размеры: длина – 10 мм, ширина – 5 мм, толщина – 0,1 мм. Время отклика при непрерывном увлажнении от $\eta = 33$ % до $\eta = 98$ % составляет 20 и 50 с для датчиков из необработанных и обработанных МУНТ соответственно. Время восстановления от $\eta = 98$ % до $\eta = 33$ % относительной влажности составляет 40 и 140 с для датчиков из необработанных и обработанных МУНТ соответственно.

Появление эффекта влажности в МУНТ-пленках, по-видимому, вызвано адсорбцией молекул воды на поверхности МУНТ: адсорбированные молекулы воды отдают электроны в валентной зоне, при этом уменьшается количество дырок в трубках и тем самым увеличивается электрическое сопротивление пленки [20]. Также с рос-

том относительной влажности почти линейно увеличивается сопротивление датчика.

2.2 Высокая чувствительность к влаге проявляется в датчике на МУНТ, когда нанотрубки вертикально расположены на подложке, т. е. на поверхности плоской Si-структуры через буферной слой титана и каталитического слоя (FeNiCo_{20}) выращен массив МУНТ (рис. 2) [21].

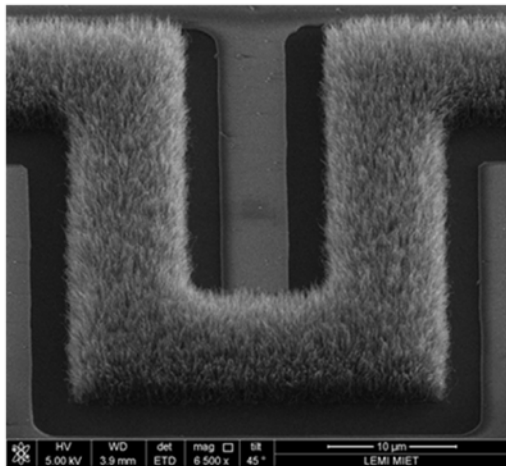


Рис. 2. ВАХ датчика влажности: 1 – сухая атмосфера; 2 – влажная атмосфера (масштаб – 10 мкм) [21]

МУНТ располагались перпендикулярно поверхности подложки. Датчик представлял собой пленку из МУНТ в форме меандры толщиной $\sim 2,5$ мкм и шириной 5 мкм. Перед началом измерений неокисленные остатки катализатора были сожжены коротким импульсом тока. После этой операции величина тока резко сократилась и вольтамперная характеристика (ВАХ) стала нелинейной вместо омического закона. До начала измерений датчик высушивался в сухом кислороде при 200°C в течение 3 ч. Затем в темноте при комнатной температуре измерялась ВАХ. В дальнейшем перед измерением датчик помещали в тонированный закрытый сосуд непосредственно над поверхностью воды. После нескольких тренировочных циклов измерения во влажной/сухой атмосфере получены стабильные, повторяемые ВАХ. Видно, что датчик имеет очень высокую чувствительность, так как его со-

противление снизилось в 400 раз при регистрации влажности относительно сухой атмосферы. Нелинейная форма ВАХ, представленная на рис. 3, хорошо описывается моделью туннельной рекомбинации, когда от трубки к трубке реализуется мотовская прыжковая проводимость [22]. Чувствительность датчика в сухой и влажной атмосфере связана с изменением концентрации локализованных состояний и с длиной локализации электрона на нанотрубке.

Заключение

Датчики являются одной из самых медленно развивающихся областей медицинской электроники. Тем не менее подавляющее большинство диагностических и терапевтических приборов и систем прямо или косвенно содержат множество самых разных датчиков. Рассмотренные датчики на основе УНТ не уступают или превосходят существующие по многим параметрам, а также по расширенной области применения и доступности.

Так, датчики деформации часто используются в робототехнике как «пальцы» механических приводов, подобно тактильным датчикам кожи человека. Они широко применяются в биомедицине, для определения прикуса зубов и правильности установки коронок в стоматологической практике, а также для оценки давления на ноги человека при ходьбе. Вшитые в одежду датчики позволяют дистанционно оценивать эффективность курса реабилитации пациента. Они также подходят для тренировок спортсменов или военных.

Датчики деформации являются основой в разработке и создании различных датчиков давления. Для этой цели тензодатчики на основе УНТ являются подходящими, так как в наноматериалах на их основе можно получить низкий температурный коэффициент сопротивления ($\leq 0,0005 \text{ K}^{-1}$) [23], что позволит используемые во многих медицинских аппаратах системы температурной компенсации и калибровки упростить или не использовать. Датчики давления могут применяться в глазной хирургии, на больничных койках, в дыхательных аппаратах, ингаляторах и др.

Высокочувствительные датчики влажности на основе УНТ могут быть применены в традиционных системах автоматического контроля климата в реабилитаци-

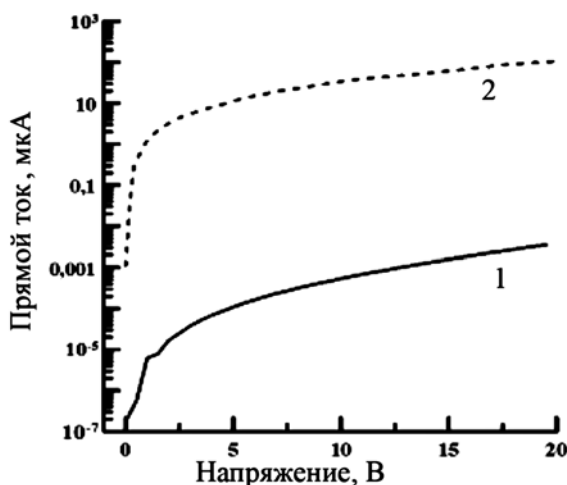


Рис. 3. ВАХ датчика влажности: 1 – сухая атмосфера; 2 – влажная атмосфера [21]

онных центрах, аудиториях, оранжереях и т. п., а также для обнаружения паров кислоты и ядовитых веществ в диагностике пациентов.

Таким образом, результаты исследований указывают на хорошие перспективы углеродных нанотрубок или композитных наноматериалов на их основе для создания различных типов датчиков.

Авторы выражают благодарность профессорам В.М. Подгаецкому и С.В. Селищеву за полезные советы. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.575.21.0044).

Список литературы:

1. Zanello L.P., Zhao B., Ni H. Bone cell proliferation on carbon nanotubes // Nano Lett. 2006. Vol. 6 (III). PP. 562-567.
2. Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М., Селищев С.В. Механические свойства объемного нанокompозита, полученного при лазерном облучении продукта // Изв. вузов. Физика. 2010. № 3/2. С. 125-129.
3. Агеева С.А., Елисенко В.И., Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М. Испытания на биологическую совместимость объемных нанокompозитов, созданных лазерным методом // Медицинская техника. 2010. № 6 (264). С. 35-39.
4. Герасименко А.Ю., Дедкова А.А., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М. Исследование способов получения и свойств объемных нанокompозиционных материалов на основе водной дисперсии альбумина // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115 (2). С. 326-332.
5. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Селищев С.В. Нанокompозитный припой для лазерной сварки биологических тканей // Известия вузов. Электроника. 2010. № 4. С. 33-41.
6. Ичкитидзе Л.П., Комлев И.В., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Селищев С.В., Хролова О.Р. Способ лазерной сварки биологических тканей / Патент RU № 2425700.
7. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М., Селищев С.В. Биологические припои для лазерной сварки биологической ткани / XI Международная научная конференция «Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии», ФРЭМЭ'2014, 1-3 июля 2014 г. Владимир – Суздаль, Россия, 2014. Труды. Кн. 2. С. 104-108.
8. Mohamed B.M., Movia D., Knyazev A., Langevin D., Davies A.M., Prina-Mello A., Volkov Y. Citrullination as early-stage indicator of cell response to single-walled carbon nanotubes // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. PP. 1124-1136.
9. Allen L.B., Kotchey G.P., Chen Y. et al. Star mechanistic investigations of horseradish peroxidase-catalyzed degradation of single-walled carbon nanotubes // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 31. PP. 17194-17205.
10. Haniu H., Saito N., Matsuda Y., Tsukahara T., Usui Y., Maruyama K., Aoki K., Kobayashi S., Nomura H., Tanaka M., Okamoto M., Kato H. Biological responses according to the shape and size of carbon nanotubes in BEAS-2B and MESO-1 cells // Int. J. Nanomedicine. 2014. Vol. 9. PP. 1979-1990.
11. Takeo Y. et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection // Nature Nanotechnology. 2011. Vol. 6. PP. 296-301.
12. Le Cai et al. Super-stretchable, transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection // Scientific Reports. 2013. Vol. 3 (3048). 8 p.
13. Hanly E., Talamini M. Robotic abdominal surgery // The American Journal of Surgery. 2004. Vol. 188. PP. 19-26.
14. Tadakaluru S., Thongsuwan W., Singjai P. Stretchable and Flexible High-Strain Sensors Made Using Carbon Nanotubes and Graphite Films on Natural Rubber // Sensors. 2014. Vol. 14. PP. 868-876.
15. Grabowski K., Zbyrad P., Wilmanski A., Uhl T. Strain sensors based on carbon nanotube – polymer coatings / 7th European Workshop on Structural Health Monitoring, 2014. Version 1. PP. 1768-1772.
16. Li X., Levy C. A Novel Strain Gauge with Damping Capability // Sensors & Transducers Journal. 2009 Vol. 7. Special Issue. PP. 5-14.
17. Vemuru M., Wahi R., Nagarajaiah W.S., Ajayan P.M. Strain sensing using a multiwalled carbon nanotube film // J. Strain Analysis. 2009. Vol. 44. PP. 555-561.
18. Fung C.K.M., Zhang M.Q.H., Chan R.H.M., Li W.J. A PMMA-based micro pressure sensor chip using carbon nanotubes assensing elements // Proceedings. 18th IEEE Conf. Micro Electro Mechanical Systems. 2005. PP. 251-254.
19. Cao C.L., Hu C. G., Fang L., Wang S.X., Tian Y.S., Pan C.Y. Humidity Sensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotube Thin Films // Journal of Nanomaterials. 2011. Vol. 2011. 5 p.
20. Tomilin O.B., Muryumin U.U. Carbon Nanotubes Adsorption on the Graphene Surface and Their Energy Spectrum // Solid State Physics (Russia). 2006. Vol. 48 (3). PP. 563-571.
21. Bulyarsky S., Galperin V., Ichkitidze L., Ermakov M., Pavlov A., Shaman Y. High Moisture Sensitivity of the Elements Based on Carbon Nanotubes Array // Materials Sciences and Applications. 2013. Vol. 4 (5A). PP. 8-10.
22. Mott N., Davis A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. – Clarendon Press: Oxford, 1979. 590 p.
23. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Селищев С.В. Благов Е.В., Павлов А.А., Галперин В.А., Кицюк Е.П., Шаман Ю.П. Исследование температурного коэффициента сопротивления слоев композитных материалов // Известия вузов. Электроника. 2014. № 5 (109). С. 63-67.

Леван Павлович Ичкитидзе,
канд. физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник,
Михаил Сергеевич Савельев,
аспирант,
Евгения Андреевна Бубнова,
магистр,
Сергей Сергеевич Корнилов,
магистр,
кафедра биомедицинских систем,
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Зеленоград, г. Москва,
e-mail: leo852@inbox.ru

* * * * *