

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В ПАСТАХ ДЛЯ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

М.И. Грязнова, Д.С. Лугвищук, К.О. Грязнов, И.С. Филимоненков,
Э.Б. Митберг, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

Марина Игоревна Грязнова (ORCID 0000-0002-9141-1934)*, Дмитрий Сергеевич Лугвищук (ORCID 0000-0001-9589-6206), Кирилл Олегович Грязнов (ORCID 0000-0001-9360-3326), Иван Сергеевич Филимоненков (ORCID 0000-0003-2766-1709), Эдуард Борисович Митберг (ORCID 0000-0001-6499-7274), Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: mig@tisnum.ru*, lugvishchuk.d@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

В данной работе описана электропроводящая графитовая паста, в качестве основного проводящего компонента которой был выбран терморасширенный графит. Полученная паста представляет собой гомогенную смесь поливинилхлорида и разноразмерных углеродных материалов (в том числе, газовую сажу и мелкокристаллический графит). Проведены исследования образца электрода, изготовленного на ее основе методом трафаретной печати. Рассмотрение свойств электрода представлено с целью выявления возможностей его применения в качестве основного компонента электрохимического биосенсора для измерения концентрации глюкозы в крови. Представлены результаты сравнительного анализа напечатанных электродов на основе разработанной пасты с электродами из коммерческой графитовой пасты от одного из ведущих мировых производителей (Gwent Electronic Materials). Полученные электроды характеризовались сопоставимыми физическими и электрохимическими параметрами. По результатам растровой электронной микроскопии электродов графитовая паста с терморасширенным графитом является пригодной для трафаретной печати. Удельное электрическое сопротивление электродов с терморасширенным графитом составляло 440 (Ом·мм²)/м, а у электродов, полученных на базе коммерческой пасты – 270 (Ом·мм²)/м. Биосенсор, изготовленный на основе оригинальной графитовой пасты, характеризуется широким диапазоном линейности отклика на глюкозу в пределах от 1 до 40 мМ, и схожими величинами токов и чувствительности по сравнению с коммерческим аналогом. Результаты исследований полученных электродов показали, что терморасширенный графит является перспективным материалом для применения в электрохимических системах, а снижение концентрации углеродных проводящих компонентов позволяет существенно снизить себестоимость готовой графитовой пасты и повысить ее коммерческий потенциал.

Ключевые слова: графитовая паста, терморасширенный графит, печатный электрод, биосенсор определения глюкозы

Для цитирования:

Грязнова М.И., Лугвищук Д.С., Грязнов К.О., Филимоненков И.С., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З. Применение терморасширенного графита в пастах для трафаретной печати электрохимических сенсоров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 59–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.3y.

For citation:

Griaznova M.I., Lugvishchuk D.S., Gryaznov K.O., Filimonenkov I.S., Mitberg E.B., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Exfoliated graphite application in pastes for screen printed electrochemical sensors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 59–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.3y.

EXFOLIATED GRAPHITE APPLICATION IN PASTES FOR SCREEN PRINTED ELECTROCHEMICAL SENSORS

M.I. Griaznova, D.S. Lugvishchuk, K.O. Gryaznov,
I.S. Filimonenkov, E.B. Mitberg, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Marina I. Griaznova (ORCID 0000-0002-9141-1934)*, Dmitry S. Lugvishchuk (ORCID 0000-0001-9589-6206), Kirill O. Gryaznov (ORCID 0000-0001-9360-3326), Ivan S. Filimonenko (ORCID 0000-0003-2766-1709), Eduard B. Mitberg (ORCID 0000-0001-6499-7274), Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: mig@tisnum.ru*, lugvishchuk.d@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mitberge@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

This paper presents the graphite-based paste, within which an exfoliated graphite as the main electrically conductive component was selected. The resulting graphite-based paste is a homogenous polyvinyl chloride mixture containing carbon materials with different particle sizes (such as gas soot and microcrystalline graphite). The preparation of electrical conductivity graphite-based paste and electrode sample based on it and obtained by means of screen printing technology. The purpose of electrode properties exploration is to elucidate its applicability as a main component of electrochemistry biosensor for glucose concentration measurements in blood. The results of a comparative analysis of printed electrodes based on it with electrodes made of commercial graphite paste from one of the world's leading manufacturers (Gwent Electronic Materials) are presented. The obtained electrodes were characterized by comparable physical and electrochemical parameters. According to the results of scanning electron microscopy of electrodes, graphite paste with exfoliated graphite is suitable for screen printing. The electrical resistivity of the electrodes with exfoliated graphite was 440 (Ohms·mm²)/m, and the electrodes obtained on the basis of commercial paste – 270 (Ohms·mm²)/m. The biosensor, made on the basis of the original graphite paste, is characterized by a wide range of linearity of response to glucose in the range from 1 to 40 mM, and similar values of currents and sensitivity compared to a commercial analogue. The results of studies of the obtained electrodes have shown that exfoliated graphite is a promising material for use in electrochemical systems, and reducing the concentration of carbon conductive components can significantly reduce the cost of finished graphite paste and increase its commercial potential.

Key words: graphite paste, exfoliated graphite, screen-printing, graphite electrode, glucose biosensor

ВВЕДЕНИЕ

Графитовые пасты используются для трафаретной печати и являются основным материалом для изготовления электродов в биосенсорах [1-4]. По мнению многочисленных исследователей графитовая паста компании Gwent Electronic Materials демонстрирует хорошую воспроизводимость электрической проводимости электродов и наилучшие характеристики по чувствительности к широкому спектру определяемых веществ [5-7], в частности, к глюкозе [8, 9], что предопределяет ее использование в качестве эталона в работах, связанных с созданием оригинальной рецептуры графитовой пасты и созданием печатных электродов на ее основе.

Основное направление современных научных работ – модифицирование коммерчески доступной графитовой пасты добавлением в ее состав различных материалов [10-12]. Самыми распространенными среди неметаллических наполнителей проводящих паст являются: технический углерод, стеклоуглерод, графит, углеродные нанотрубки и графен [13-18].

С этой точки зрения терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным материалом для изготовления графитовых электродов, полученных методом трафаретной печати [19]. ТРГ обладает низкой величиной электрического сопротивления, термической устойчивостью, а также необходимой химической инертностью к рабочей

среде электрода [20, 21]. Однако из-за низкой плотности ТРГ высококачественная трафаретная печать электродов на его основе затруднительна. Решением этой проблемы может стать введение в пасту на основе ТРГ дополнительных углеродных материалов, таких как мелкокристаллический графит и газовая сажа [22].

Целью данной работы являлось исследование электродов, модифицированных терморасширенным графитом и полученных методом трафаретной печати, для создания на их основе электрохимических биосенсоров глюкозы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) марки С-7059 М, тетралин (Т) (квалификация «ч.»), N-метилпирролидон (N-МП) (квалификация «ч.»), силан марки LT560 использовались для приготовления полимерной основы для электропроводящей графитовой пасты (ЭГП). Основной электропроводящий компонент – ТРГ. Также были использованы дополнительные углеродные материалы: мелкокристаллический графит (МГ) марки МГ-1 и газовая сажа (ГС) марки N375.

Графитовая паста ЭГП была исследована в сравнении с коммерческой графитовой пастой (КГП) марки GWENT C2130814D2.

Применение трафаретной сетки при печати графитовых электродов накладывает ограничение на размер частиц твердых компонентов пасты. В данной работе их размер не должен превышать 40 мкм, поэтому исходные углеродные материалы были предварительно измельчены. Измельчение частиц ТРГ проводили с помощью ультразвукового диспергатора Vibracell VCX750 фирмы Sonics & Materials, Inc. в среде ацетона. Для помола МГ использовали планетарную шаровую мельницу PULVERISETTE 7 premium line фирмы FRITZSCH GmbH. ГС состоит из наноразмерных частиц (~ 50 нм), поэтому не требует предварительного измельчения. Готовые углеродные компоненты вносили в жидкую полимерную основу и перемешивали до получения визуально однородной массы.

Трафаретную печать исследуемых графитовых паст проводили на автоматическом станке WINON WSC-160 В. После печати электроды подвергались термической обработке в сушильном шкафу для их закрепления на подложке из полиэтилентерефталата. Форма готовых электродов была близка к прямоугольной с параметрами: длина – 38 мм, ширина – 1 мм, толщина – 10-11 мкм.

Морфология и дефекты поверхности графитовых электродов, а также размер проводящих

частиц были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа TESCAN Vega 3 фирмы TESCAN.

Электрохимические измерения выполняли по трехэлектродной схеме с использованием напечатанных графитовых электродов. Для регистрации сигналов электрода использовали потенциостат EmStat3 фирмы PalmSens BV. Буферные растворы готовили с использованием особо чистой деионизированной воды, очищенной на установке Milli-Q от фирмы Millipore.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали в калий-фосфатном буферном растворе (рН 7,4) со скоростью сканирования потенциала 40 мВ/с в диапазоне от –0,4 до 0,75 В. В качестве рабочего электрода использовали печатный электрод исследуемого образца, электрода сравнения – хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl), вспомогательного электрода – графитовый стержень. Все электроды погружали в стакан, содержащий рабочий раствор. Площадь погруженной части рабочего электрода составляла 0,07 см². Для проверки воспроизводимости измерения выполняли не менее, чем на двух независимо напечатанных электродах.

Хроноамперограммы регистрировали при потенциале 0,3 В в калий-фосфатном буферном растворе с добавкой хлорида натрия (10 мМ КН₂РO₄, 40 мМ К₂НРO₄, 184 мМ NaCl, рН 7,4), содержащем глюкозу в концентрациях от 0,6 до 50 мМ. В качестве электродов использовали печатные графитовые рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения. Печатные электроды с подложкой закрепляли горизонтально и наносили на рабочую зону при помощи микродозатора порцию рабочего электролита объемом 2 мкл. Для каждой концентрации глюкозы регистрировали не менее трех хроноамперограмм, при этом для каждого измерения использовали новый печатный электрод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный порошок ТРГ состоял из разнообразных по форме и размерам макрочастиц, образованных из соединенных между собой ~150-200 мкм графитовых пластин. Ультразвуковая обработка (УЗО) исходного ТРГ привела к их разрушению до отдельных, преимущественно плоских частиц неправильной формы. Методом РЭМ была произведена оценка размеров частиц ТРГ после УЗО. Пороговому значению в 40 мкм соответствовало 85% всех частиц ТРГ, при этом размер 33% частиц не превышал 20-25 мкм.

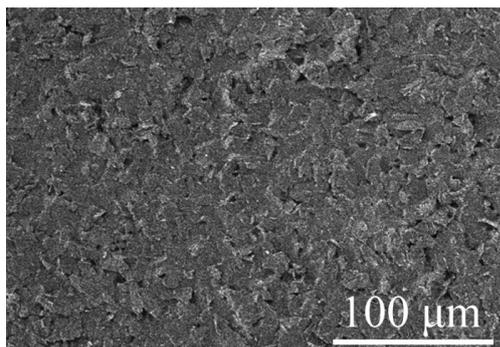


Рис. 1. РЭМ-изображение напечатанного графитового электрода на основе КГП

Fig. 1. SEM image of a printed graphite electrode based on CGP

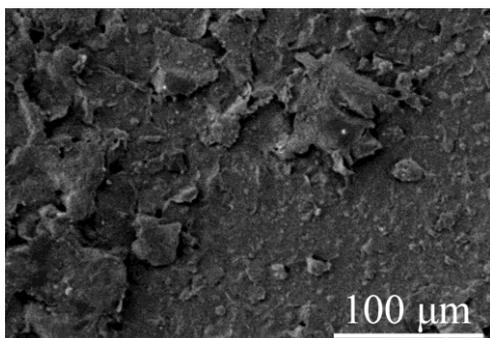


Рис. 2. РЭМ-изображение напечатанного графитового электрода на основе ЭГП

Fig. 2. SEM image of a printed graphite electrode based on EGP

Исходный порошок МГ состоял из отдельных частиц размером от 0,1 до 2,0 мм. В результате помола в планетарной мельнице размер большинства частиц МГ (91%) не превышал 40 мкм, при этом частицы размером от 5 до 15 мкм составляли основную долю (67%).

Поверхность графитового электрода из КГП равномерно сглажена и полностью заполнена углеродными частицами из искусственного мелкозернистого графита (рис. 1).

Поверхность электрода из ЭГП выглядит неоднородной из-за более крупных частиц ТРГ в составе пасты. Тем не менее заполнение объема электрода компонентами графитовой пасты равномерное, а частицы ТРГ покрыты полимерной основой (рис. 2).

По сравнению с КГП применение ТРГ в качестве основного электропроводящего наполнителя в ЭГП позволило снизить содержание твердых частиц почти в 2 раза (табл. 1). Было установлено, что на снижение удельного электрического сопротивления графитовых электродов повлияло применение наноразмерной ГС в составе пасты. Добавление измельченного МГ способствовало прохождению через трафаретную сетку большего количества частиц ТРГ размером до 40 мкм.

Таблица 1

Физические характеристики графитовых электродов
Table 1. Physical characteristics of graphite electrodes

Название	Содержание твердых компонентов в пасте, мас. %	Толщина электрода, мкм	Электрическое сопротивление, Ом	Удельное электрическое сопротивление, (Ом·мм ²)/м
ЭГП	16	11	1500	440
КГП	34-38	10	1000	270

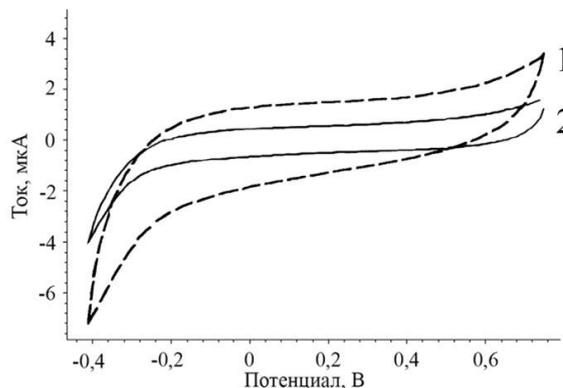


Рис. 3. ЦВА печатных электродов: 1 – ЭГП; 2 – КГП
Fig. 3. CVA of printed electrodes: 1 – EGP; 2 – CGP

Для сравнения электрохимических характеристик полученных печатных электродов были проведены вольтамперметрические и хроноамперметрические исследования.

На рис. 3 представлены ЦВА графитовых печатных электродов на основе КГП и ЭГП.

В обоих случаях ЦВА имеют гладкую форму без омических дефектов, не содержат посторонних окислительно-восстановительных пиков. ЦВА воспроизводятся единообразно для всех электродов, напечатанных на одной подложке. ЦВА в случае электродов из КГП немного более симметрична и имеет чуть более широкую область перезарядки двойного электрического слоя, чем для электродов на основе ЭГП.

На рис. 4 показаны градуировочные зависимости, полученные из соответствующих хроноамперограмм исследуемых электродов.

Печатные электроды на основе обеих графитовых паст демонстрируют квазилинейный отклик на глюкозу. Воспроизводимость токов по трем независимо напечатанным электродам хорошая при невысоких концентрациях глюкозы. При высоких концентрациях воспроизводимость ухудшается в случае обеих паст (в большей степени в случае пасты на основе ЭГП), что может быть связано как с различным вкладом омического падения

потенциала из-за локальных различий в электропроводности напечатанных электродов, так и с некоторой неоднородностью доступной поверхности. Параметры градуировочных зависимостей представлены в табл. 2.

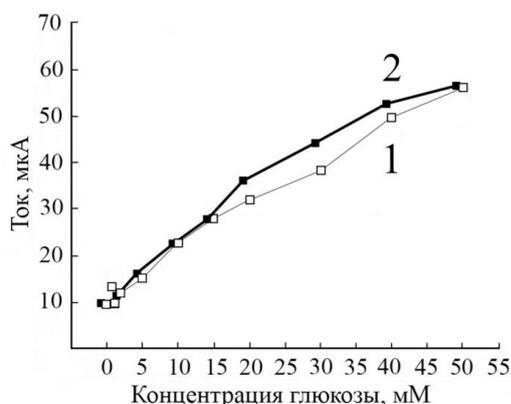


Рис. 4. Градуировочные зависимости «ток — концентрация глюкозы» графитовых электродов: 1 —ЭГП; 2 —КГП
Fig. 4. Calibration curves «current — glucose concentration» for graphite electrodes: 1 —EGP; 2 —CGP

Таблица 2

Параметры градуировочных зависимостей для электродов

Table 2. Calibration curves parameters for electrodes

Название	Чувствительность при 30 мМ, мкА/мМ	Плотность тока при 30 мМ, мкА/см ²	Линейный диапазон, мМ
ЭГП	1,27	550,3	1-40
КГП	1,5	652,1	1-40

Из табл. 2 видно, что исследуемые электроды обладают близкими по значению токами и плотностями тока при концентрациях глюкозы до 30 мМ, а также одинаковым линейным диапазоном и схожей чувствительностью. Можно заключить, что при ферментативном окислении глюкозы печатные электроды на основе ЭГП не уступают электродам, полученным на основе КГП.

ВЫВОДЫ

Исследованная в данной работе графитовая паста на основе терморасширенного графита подходит для создания электрохимических биосенсоров, изготавливаемых методом трафаретной печати. Применение терморасширенного графита в составе пасты позволяет снизить содержание углеродных проводящих частиц до 16 масс. %, сохраняя низкое удельное сопротивление получаемых электродов и, таким образом, снижая себестоимость ее изготовления. Анализ поверхности электродов методом растровой электронной микроско-

пии, а также результаты электрохимических испытаний по ферментативному окислению глюкозы позволяют утверждать, что паста на основе терморасширенного графита по основным свойствам не уступает коммерчески доступному аналогу графитовой пасты и является пригодной для трафаретной печати электродов биосенсоров глюкозы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ООО «Компания «ЭЛТА» и лично Ю.Ф. Глухова, З.Ю. Никанорова за поддержку работы, а также Центр коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors would like to thank ООО ELTA Company and personally Yu.F. Glukhova, Z.Yu. Nikanorov for support of the work, as well as the Center for Collective Use of FGBNU TISNUM.

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the Federal State Budgetary Scientific Institution TISNUM "Research of nanostructured, carbon and superhard materials".

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Švancara I., Vyt'ras K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis*. 2009. V. 21. P. 7–28. DOI: 10.1002/elan.200804340.
- Švancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vyt'ras K. Carbon paste electrodes in the new millennium. *Cent. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. P. 598–656. DOI: 10.2478/s11532-009-0097-9.
- Renedo O., Alonso-Lomillo M., Martínez M. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*. 2007. V. 73. P. 202–319. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.03.050.
- Chu Z., Peng J., Jin, W. Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors. *Sens. Actuators. B*. 2017. V. 243. P. 919–926. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.022.
- Potts S., Phillips C., Claypole T. The effect of carbon ink rheology on ink separation mechanisms in screen-printing. *Coatings*. 2020. V. 10. N 10. P. 1-17. DOI: 10.3390/coatings10101008.
- Rao V.K., Sharma M.K., Pandey P., Sekhar K. Comparison of different carbon ink based screen-printed electrodes towards amperometric immunosensing. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2006. V. 22. P. 1135–1143. DOI: 10.1007/s11274-006-9154-0.

7. **Sys M., Khaled E., Metelka R., Vytras K.** Electrochemical characterisation of novel screen-printed carbon paste electrodes for voltammetric measurements. *J. Serb. Chem. Soc.* 2017. V. 82. N 7-8. P. 865-877. DOI: 10.2298/JSC170207048S.
8. **Melios N., Tsouti V., Chatzandroulis S., Tsekenis G.** Development of an all-carbon electrochemical biosensor on a flexible substrate for the sensitive detection of glucose. *Eng. Proc.* 2022. V. 16. N 1. P. 4–9. DOI: 10.3390/IECB2022-12273.
9. **Tang Y., Petropoulos K., Kurth F., Gao H., Migliorelli D., Guenat O., Generelli S.** Screen-Printed Glucose Sensors Modified with Culture Monitoring. *Biosensors.* 2020. V. 10. 125. 17 p. DOI: 10.3390/bios10090125.
10. **Mazzaracchio V., Tomei M., Cacciotti I.** Inside the different types of carbon black as nanomodifiers for screen-printed electrodes. *Electrochim. Acta.* 2019. V. 317. P. 673-683. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.117.
11. **Kava A., Henry C.** Exploring carbon particle type and plasma treatment to improve electrochemical properties of stencil-printed carbon electrodes. *Talanta.* 2021. V. 221. P. 121553. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121553.
12. **Wang K., Frewin C., Esrafilzadeh D., Yu C., Wang C., Pancrazio J., Wallace G.** High-Performance Graphene-Fiber-Based Neural Recording Microelectrodes. *Adv. Mater.* 2019. V. 31. N 5. P. 1805867. DOI: 10.1002/adma.201805867.
13. **Potts S. J., Korochkina T., Holder A.** The influence of carbon morphologies and concentrations on the rheology and electrical performance of screen-printed carbon pastes. *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. P. 2650–2666. DOI: 10.1007/s10853-021-06724-1.
14. **Phillips C., Al-Ahmadi A., Potts S.J., Claypole T., Deganello D.** The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 9520–9530. DOI: 10.1007/s10853-017-1114-6.
15. **Kitova A., Tarasov S., Plekhanova Y., Bykov A., Reshetilov A.** Direct Bioelectrocatalytic Oxidation of Glucose by Gluconobacter oxydans Membrane Fractions in PEDOT:PSS/TEG-Modified Biosensors. *Biosensors.* 2021. V. 11. N 5. P. 144–154. DOI: 10.3390/bios11050144.
16. **Scognamiglio V.** Nanotechnology in glucose monitoring: Advances and challenges in the last 10 years. *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 47. N 15. P. 12-25. DOI: 10.1016/j.bios.2013.02.043.
17. **Hwang H.S., Jeong J.W., Kim Y.A., Chang M.** Carbon Nanomaterials as Versatile Platforms for Biosensing Applications. *Micromachines.* 2020. V. 11. N 9. 27 p. DOI: 10.3390/mi11090814.
18. **Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.** Особенности углеродных нанотрубок, полученных в присутствии металлоценов элементов VIII группы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 4-9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y. **Караева А., Урванов С., Казеннов Н., Митберг Е., Мордкович В.** Features of carbon nanotubes obtained in presence of metallocenes of group VIII elements. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 12. P. 4-9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
19. **Suresh R., Lakshmanakumar M., Arockia Jayalatha J.** Fabrication of screen-printed electrodes: opportunities and challenges. *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. N 15. P. 8951–9006. DOI: 10.1007/s10853-020-05499-1.
20. **Plekhanova Yu., Tarasov S., Kitova A.** Modification of thermally expanded graphite and its effect on the properties of the amperometric biosensor. *3 Biotech.* 2022. V. 12. DOI: 10.1007/s13205-021-03107-w.
21. **Debelak B., Lafdi K.** Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon.* 2007. V. 45(9). P. 1727–1734. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.05.010.
22. **Hatala M., Gemeiner P., Hvojník M., Mikula M.** The effect of the ink composition on the performance of carbon-based. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 1034–1044. DOI: 10.1007/s10854-018-0372-7.

Поступила в редакцию 30.06.2022

Принята к опубликованию 28.07.2022

Received 30.06.2022

Accepted 28.07.2022