

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки  
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Дмитро ТАТАРЧУК

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Дипломна робота  
на здобуття ступеня бакалавра  
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»  
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»**

**на тему: «Електро-фізичні властивості структур наноцелюлоза-меланін»**

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-01

Зінченко Андрій Юрійович \_\_\_\_\_

Керівник: к.ф.-м.н., с.н.с., доц. каф. МЕ

Свечніков Георгій Сергійович \_\_\_\_\_

Консультант з дипломної роботи: доц. каф. МЕ, к.т.н., б/з,

Обухова Тетяна Юріївна \_\_\_\_\_

Консультант з нормоконтролю: к.ф.-м.н., с.н.с., доц. каф. МЕ

Свечніков Георгій Сергійович \_\_\_\_\_

Консультант з інформаційних питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,

Діденко Юрій Вікторович \_\_\_\_\_

Рецензент: Посада, науковий ступінь, вчене звання,

Прізвище, ім'я, по батькові \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій дипломній роботі  
немає запозичень з праць інших авторів  
без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2024 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**Факультет електроніки**

**Кафедра мікроелектроніки**

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Дмитро ТАТАРЧУК

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ**

**на дипломну роботу студенту**

**Зінченку Андрію Юрійовичу**

1. Тема роботи «Електро-фізичні властивості структур наноцелюлоза-меланін», керівник роботи Свечніков Георгій Сергійович, к.ф.-м.н., с.н.с., доц. каф. МЕ, затвержені наказом по університету від «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_

2. Термін подання студентом роботи \_\_\_\_\_

3. Вихідні дані до роботи

Структури меланін-наноцелюлоза, діапазон напруги -10 – 10 В, діапазон температур 15-50 °С

4. Зміст роботи

1. Меланін

2. Наноцелюлоза

3. Експериментальні дослідження

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)

Презентація до доповіді

6. Консультанти розділів роботи\*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
	Обухова Т.Ю. доц. каф. МЕ, к.т.н.		

7. Дата видачі завдання 15.04.2024

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Ознайомлення з технікою безпеки, ППБ та робочим місцем	15.04.24 – 21.04.24	
2	Пошук джерел для огляду літератури	22.04.24 – 28.04.24	
3	Проведення експериментальних досліджень	29.04.24 – 05.05.24	
4	Аналіз отриманих результатів	05.05.24 – 12.05.24	

Студент

Андрій ЗІНЧЕНКО

Керівник

Георгій СВЄЧНІКОВ

---

\* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи.

## АНОТАЦІЯ

Ця робота присвячена дослідженням електрофізичних властивостей структур наноцелюлоза-меланін.

Для проведення досліджень були синтезовані структури на основі меланіну та наноцелюлози. Для утворення меланінових шарів були приготовані водні розчини з різною концентрацією меланіну відносно води.

Мета досліджень- визначити наявність гетеропереходу у структурах шляхом вимірювання та аналізу їх вольт-амперних характеристик за умов різного освітлення та зміни температур для отримання розуміння про перебіг електрохімічних процесів та явищ у зразках.

Отримані дані також дозволять визначити залежність поведінки зразків за різних умов від концентрації меланіну та молекул води.

Загальний обсяг роботи складає 71 сторінка, 21 ілюстрація, 25 таблиць, 26 джерел за переліком посилань.

Ключові слова: меланін, наноцелюлоза, електрофізичні властивості, вольт-амперні характеристики, гетероперехід.

## **ABSTRACT**

This work is devoted to the study of the electrophysical properties of nanocellulose-melanin structures.

For the study, structures based on melanin and nanocellulose were synthesized. To form melanin layers, aqueous solutions with different concentrations of melanin relative to water were prepared.

The purpose of the research is to determine the presence of heterojunction in the structures by measuring and analyzing their volt-ampere characteristics under different lighting conditions and temperature changes to gain an understanding of the electrochemical processes and phenomena in the samples.

The data obtained will also make it possible to determine the dependence of sample behavior under different conditions on the concentration of melanin and water molecules.

The total volume of the work is 71 pages, 21 illustrations, 25 tables, 26 references.

Key words: melanin, nanocellulose, electrophysical properties, volt-ampere characteristics, heterojunction.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ .....</b>	<b>2</b>
<b>ВСТУП .....</b>	<b>4</b>
<b>1. МЕЛАНІН.....</b>	<b>5</b>
1.1 Меланін у природі.....	5
1.2 Структура та синтез .....	8
1.3 Електричні та оптичні властивості.....	12
1.3.1 Електричні властивості .....	12
1.3.2 Оптичні властивості.....	14
1.4 Меланін та технології .....	16
1.4 Висновки до розділу .....	18
<b>2. НАНОЦЕЛЮЛОЗА .....</b>	<b>19</b>
2.1 Целюлоза та наноцелюлоза, загальний огляд .....	19
2.2 Біосинтез та структура целюлози, ізоляція наноцелюлози .....	21
2.3 Електричні та механічні властивості наноцелюлози та матеріалів на її основі .....	25
2.4 Електроніка та енергозбереження .....	28
2.5 Висновки до розділу .....	30
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ.....</b>	<b>31</b>
3.1 Структура зразків та методика вимірювань .....	31
3.2 Темнові ВАХ зразків .....	32
3.2.1 Порогові напруги .....	43
3.3 Світлові ВАХ зразків.....	44
3.3.1 Фотострум.....	55
3.4 Коефіцієнти випрямлення .....	57
3.5 Температурні дослідження.....	58
3.5.1 Обчислення ТКО .....	59
<b>ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....</b>	<b>64</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

УФ – ультрафіолет

ІЧ – інфрачервоний (спектр)

ВАХ – Вольт-амперна характеристика

PEDOT - полі-3,4-етилендіокситіофен

PEDOT:PSS - полі-3,4-етилендіокситіофен полістирен сульфонат

L-DOPA, L-ДОФА - L-3,4-дигідроксифеніламін

PDA- полідопамін

DHI- 5,6-дигідроксиіндол

DHICA- 5,6-дигідроксиіндол-2-карбоксилова кислота

IQ - 5,6-індолехінон

IQCA- семі-5,6-індолехінон-карбоксилова кислота

SQ - семіхінон

THN- 1,3,6,8- тетрагідроксинафталін

WCM- (англ. *Water Centrifugation Method*)- Метод водного центрифугування

PEM- (англ. *Protease Extraction Method*)- Метод екстрагування протеази

PSM - (англ. *Protease Synthesis Method*)- Метод синтезу протеази

HAEM- (англ. *Hydrochloric Acid Extraction Method*)- Метод екстрагування хлороводневою кислотою

DMSO- диметил-сульфоксид

DMSOM – (англ. *Dimethyl Sulfoxide Method*) – Метод екстрагування диметил-сульфоксидом

EPR – (англ. *Electron Paramagnetic Resonance*)- Електрон-парамагнітний резонанс

FTIR – (англ. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)- Фур'є-інфрачервона спектроскопія

DSSC – (англ. *Dye-Sensitized Solar Cells*) - Сенсифілізовані барвником сонячні панелі

OMIEC – (англ. *Organic Mixed Ionic-Electronic Conductor*)- Органічний комбінований електронно-іонний провідник

OEET – (англ. *Organic Electric-Chemical Transistor*)- Органічний електрохімічний транзистор

OLED – (англ. *Organic Light Emitting Diode*) – Органічний світлодіод

CNF – (англ. *Cellulose Nanofibers*)- Наноцелюлозні волокна

CNC - (англ. *Cellulose Nanocrystals*)- Наноцелюлозні кристали

BNC – (англ. *Bacterial Nanocellulose*) – Бактеріальна наноцелюлоза

TEMPO - 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил

УДФ-глюкоза – Уридин-дифосфатна глюкоза

CNT- (англ. *Carbon Nanotubes*)- Вуглецеві (карбонові) нанотрубки

TFT - (англ. *Thin Film Transistor*) – Тонкоплівковий транзистор

OFET - (англ. *Organic Field Effect Transistor*) – Органічний польовий транзистор

CNP - (англ. *Cellulose Nanopaper*) – Наноцелюлозний папір

ТКО – Температурний коефіцієнт опору



## ВСТУП

Із вдосконаленням технологій у різних сферах життя, все більшу актуальність набувають питання довкілля. Занепокоєння екологічними ефектами впливу людської діяльності на навколишнє середовище призвело до розвитку багатьох напрямків “зелених”, екологічних технологій. Екологічна електроніка- серед найважливіших напрямків досліджень, будучи широко використовуваним компонентом людського існування у сучасному світі.

Зростання актуальності питання зменшення відходів від виробництва технологій, у свою чергу, призвело до зближення галузей електроніки та біології для пошуку та дослідження альтернативних матеріалів, основними властивостями яких є доступність, біосумісність, провідність та біорозкладність. У науковій літературі почали розглядатися інновативні підходи інтеграції органічних матеріалів та компонентів для збільшення біосумісності наявних пристроїв.

З поміж інших матеріалів, меланін виділяється як один з найдослідженіших. Наявність унікальних властивостей, особливості структури та добра провідність зумовлюють інтерес до досліджень його застосувань у електроніці вже понад 40 років. Іншим матеріалом, який користується увагою є наноцелюлоза, яку вирізняють з поміж інших можливості модифікації структури для утворення механічно міцних, гнучких та екологічно чистих підкладок. Більшість літератури вивчає напіворганічні структури для використання в електроніці, у той же час, повністю органічні структури вивчені набагато менше. Подальше дослідження електрофізичних властивостей таких структур сприятиме розвитку біоелектроніки, дозволить покращити характеристики наявних біосумісних пристроїв електроніки та зробити кроки у дослідженнях повністю біорозкладних та безвідходних компонентів.

## 1. МЕЛАНІН

### 1.1 Меланін у природі

Уперше, термін “меланін”, що походить від грецького слова (гр. *Melanos-«Чорний»*), було використано понад 2 століття тому шведським хіміком Єнсом Берцеліусом у відношенні до тваринних пігментів чорного кольору. Найбільш розповсюджене на сьогоднішній день визначення цього терміну було виведене дослідником Марко де Іскією у 2013 році, що визначило меланін як «пігменти різномірної структури та походження, що утворюються з оксидування та полімеризації тирозину у тварин або фенольних сполук у нижчих організмів».

Меланіни дуже широко розповсюджені у природі, та наявні у широкому спектрі організмів, включаючи бактерії, гриби, рослини і тварин. Меланін відповідає за визначення кольору тканин, таких як шкіра, волосся та очі. У птахів, меланін надає забарвлення пір'ю.

Основна та загальноприйнята класифікація представлена у 1969 році поділяла меланіни на три групи – еумеланін, феомеланін та нейромеланін. З того часу до класифікації було додано ще два типи - алломеланіни та піомеланіни. Еумеланін, феомеланін та нейромеланін знаходяться головним чином у натуральних тканинах тварин, з усіх типів найрозповсюдженішим є еумеланін. У свою чергу, алломеланіни та піомеланіни з'являються у мікроорганізмів та рослин. (рис. 1.1)

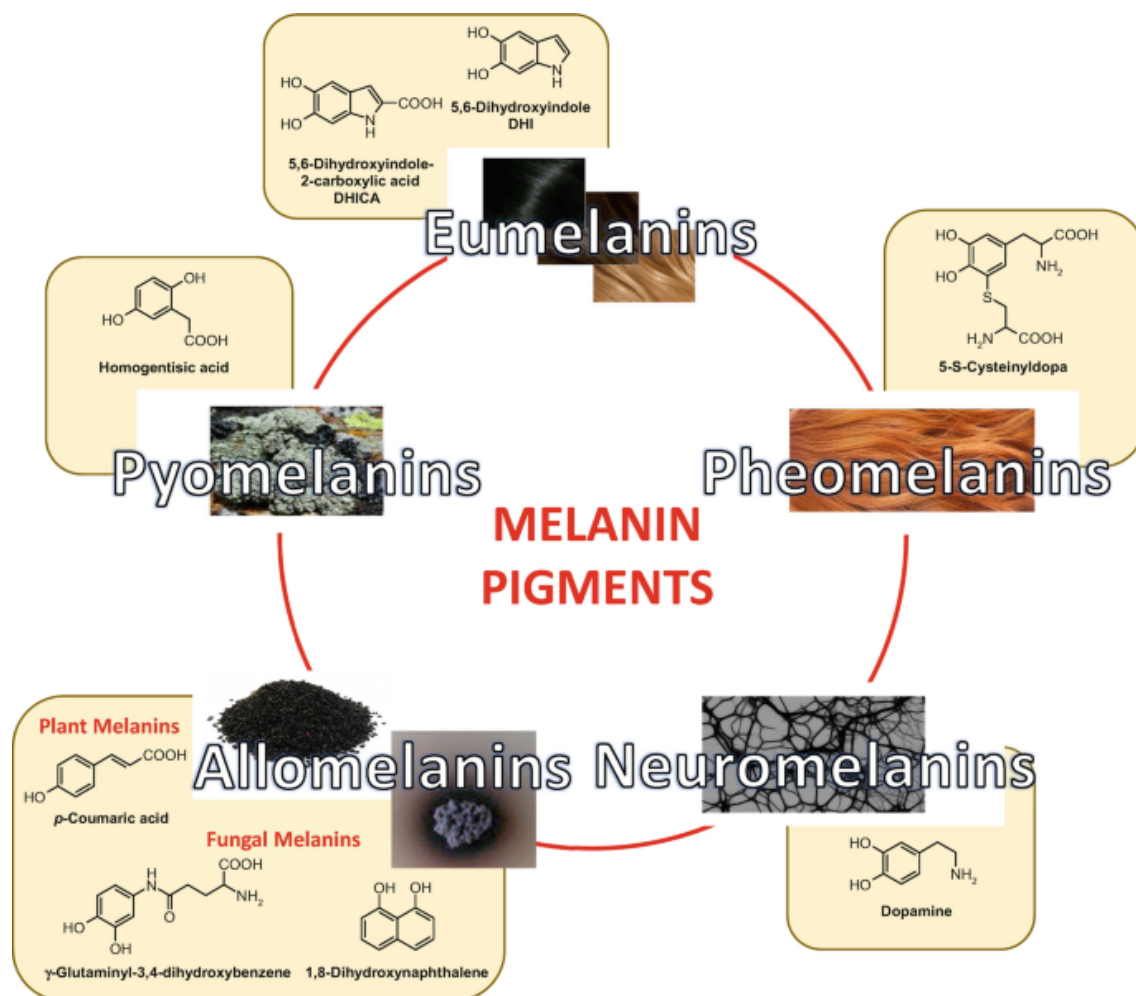


Рисунок 1.1 – Загальна класифікація меланінів за походженням. [1]

Еумеланіни - темно-коричневі пігменти які використано у цьому дослідженні, містяться в шкірі, волоссі та очах ссавців, включаючи людину, пір'ї птахів та чорнилах представників головоногих. Феомеланін- пігмент, який представляє жовто-червоне забарвлення, присутній у пір'ї деяких птахів, також знаходиться у червоному волоссі у людей. Зазвичай, у природі феомеланін поєднується з еумеланіном, тому чистий феомеланін відсутній, через що розуміння його структури дещо обмежене. Нейромеланін – чорний пігмент, який синтезується нейронами мозку. Концентрація цього типу меланіну варіюється серед тварин. Дослідження показали, що найбільша його концентрація спостерігалася у людини і ставала прогресивно меншою у інших тварин з когнітивними здібностями відносно людини. Лабораторні тварини,

для порівняння мають малу концентрацію, або не мають цього пігменту зовсім. [2]

Прекурсорні одиниці еумеланіну складаються головним чином з частин індольного типу, які з'являються при окисненні L-тироzinу або L-ДОФА (L-3,4-дигідроксифеніламіну). Схоже до еумеланінів, феомеланін є продуктом оксидативної полімеризації цистеїнилових сполук через бензотіазинові інтермедіати. Алломеланіни утворюються в результаті окислення безазотистих дифенолів, таких як пірокатехол, 1,8-дигідроксинафталін, та  $\gamma$ -глутамініл-3,4-дигідроксибензен. Піомеланін є продуктом окислення гомогентизинової кислоти, а нейромеланін включає в собі як індольні, так і бензотіазинові сполуки, тому представляє собою суміш еумеланіну та феомеланіну. [3]

Меланіни виконують надзвичайно широкий спектр функцій. Окрім пігментування клітин, меланін захищає клітини поглинаючи і розсіюючи ультрафіолетове (УФ) випромінювання, нейтралізує шкідливі вільні радикали, що утворюються під впливом ультрафіолету та інших стресових факторів навколишнього середовища, тим самим зменшуючи окислювальне пошкодження клітин і тканин, у грибів дає захист від екзогенних стресів таких як висока інсоляція, низька температура, низька гідрація та підвищена радіоактивність. [4] У рослин інтенсивність утворення меланіну часто корелює з протидією мікробним та вірусним зараженням. Окрім цього, меланін також має здатність до хелатування металів. Не дивлячись на великі перспективи застосування, структура меланіну все ще потребує глибшого дослідження.

## 1.2 Структура та синтез

Хоча меланін- надзвичайно розповсюджений пігмент у природі, його структура досі вивчається. Детально провести структурну характеристику меланіну досі складно, так як він нерозчинний у звичайних розчинниках. Меланін, синтезований у природі містить кріпко зв'язані біологічні компоненти та катіони металу у своїй структурі, через що її вивчення значно ускладнюється. Очевидно, що спроби вивести ці білки та молекули за допомогою кислот чи основ можуть призвести до ушкодження структурних особливостей та функцій меланінових шарів. Застосування потужних технік аналізу виключається через нестачу кристалізованого меланіну. Зважаючи на ці ускладнення, були також розроблені методи виведення синтетичного меланіну для кращого структурного контролю. Найбільш розповсюдженим методом отримання синтетичного еумеланіну є авто-оксидування допаміну у водному буферному розчині для формування полідопаміну (PDA), схожого за структурою синтетичного полімеру. Більшість досліджень, що включають алломеланін та піомеланін були проведені зі зразками, отриманими з природних джерел, тому їх синтетичні процедури менш розвинуті, ніж у еумеланіну та феомеланіну. [5] Завдяки великій кількості досліджень в останні роки з'явилося загальне уявлення про структуру цього пігменту. Загальноприйнята думка – що основна структура меланіну, синтезованого у природі складається з 5,6-дигідроксиіндолу (DHI) та 5,6-дигідроксиіндол-2-карбоксилітової кислоти (DHICA) як прекурсорів основних мономерних одиниць, включаючи їх різні окислені форми, зокрема, 5,6-індолехінон (IQ), семі-5,6-індолехінон-карбоксилітову кислоту (IQCA), а також білки, ліпіди та деякі іони металів. Суміш DHI та DHICA утворюється меланоцитами у процесі ферментативного метаболізму, що відбувається під час меланогенезу. [6]

Кожний з типів меланіну має унікальний процес біосинтезу у природі. Утворення у природі еумеланіну відбувається під час каталізу тирозиназою утворення 3,4-дигідроксифеніланіліну (ДОФА) з тирозину. Далі відбувається

окислення ДОФА з утворенням допахінону з подальшою циклізацією і утворенням 5,6-дигідроксиндолу (DHI) або 5,6-дигідроксиндол-2-карбоксилітової кислоти (DHICA) з наступним окисленням до індол-5,6-хінонкарбоксилітової кислоти. Після цього, коричневі та чорні пігменти еумеланіну полімеризуються окисленням до індол-5,6-хінону або індол-5,6-хінонкарбоксилітової кислоти. Феомеланіни, подібно до еумеланінів утворюються з тирозину/ДОФА. Після утворення допахінону шлях синтезу включає сполуки сірки (цистеїн) У присутності цистеїнів допахінони з'єднуються з цистеїнами з утворенням 5-S-цистеїнілдопи та 2-S-цистеїнілдопи, які дають бензотіазинові інтермедіати, що призводять до утворення феомеланінів. Аломеланіни є похідними від 1,3,6,8-тетрагідроксинафталіну (далі THN), та дуже поширені серед грибів таких як *Aspergillus nidulans*, *A. niger*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium carionii*, *Exophiala jeanselmei*, *Fonsecaea compacta*, *F. pedrosoi*, *Hendersonula toruloidii*, *Phaeoannellomyces wernickii*, *Phialophora richardsiae*, *P. verrucosa*, *Wangiella dermatitidis* та *Xylohypha bantiana*. Дослідження типу алломеланіну, отриманого з 1,3,6,8-THN, показало що перший інтермедіат 1,3,6,8-THN відновлюється специфічним ферментом редуктазою до сциталону, після чого сциталон ферментативно дегідратується до 1,3,8-тригідроксинафталіну (1,3,8-THN), який у свою чергу, відновлюється, імовірно, другою редуктазою до вермелону. Далі виконується подальша стадія дегідратації для отримання інтермедіату 1,8-THN. Згодом відбувається його димеризація та полімеризація, каталізована, імовірно, лактазами фенолоксидазами, пероксидазами та каталазами, на чому завершується загальна модель біосинтезу алломеланінів. [4] На рис. 1.2 підсумовано шляхи біосинтезу різних видів меланіну.

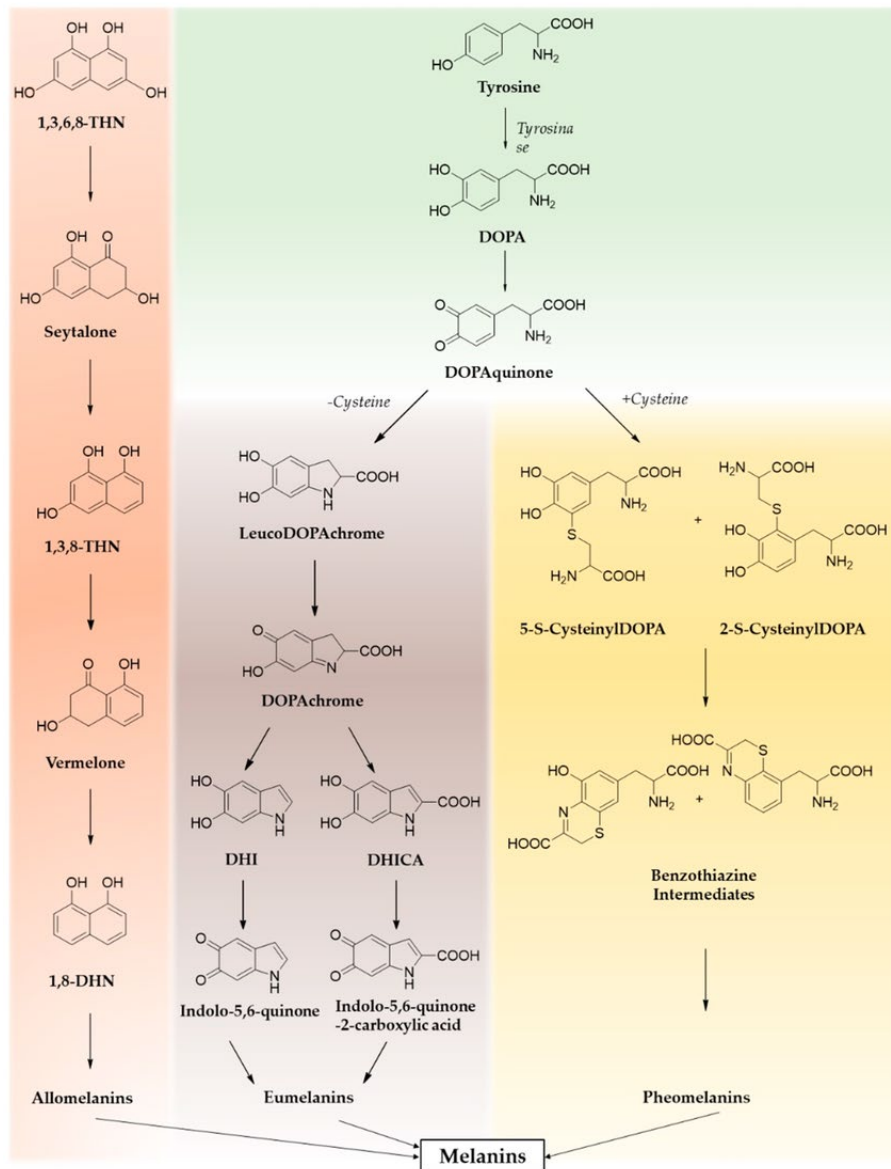


Рисунок 1.2 – Загальна схема біосинтезу меланінів. [7]

З усіх типів меланіну найбільша увага звернута на дослідження натурального та синтетичного еумеланіну, беручи до уваги що це єдиний підтип меланіну здатний проводити електрику завдяки своїм структурним особливостям. Найбільш очевидними місцями зчеплень мономерів, з яких складається основна структура меланіну є позиції 3,4, та 7, що результує утворенням олігомерних структур з натуральними хімічними дефектами. Далі відбувається накладання цих олігомерів один на інший через  $\pi$ - $\pi$  взаємодію на другому структурному рівні. Унікальні фізико-хімічні властивості меланіну утворюються завдяки цим хімічним дефектам та неоднорідності меланіну. [5]

На сьогоднішній день існує 2 основних методи синтезу еумеланіну. Перший- видобуток еумеланіну з волосся або чорнильних мішків головногих шляхом водного центрифугування (WCM, англ. *Water Centrifugation Method*), метод екстрагування протеази (PEM, англ. *Protease Extraction Method*) та за допомогою хлоридної (хлороводневої, соляної) кислоти (HAEM, англ. *Hydrochloric Acid Extraction Method*). Другий- синтез еумеланіну з використанням DMSO (диметил-сульфоксиду), (DMSOM), та метод синтезу протеази (PSM англ. *Protease Synthesis Method*). Синтез еумеланіну з волосся представляється більш складним, і виконується HAEM або PEM. HAEM гідролізує білки у структурі меланіну концентрованою хлоридною кислотою. Цей метод – проста та швидка операція, але як вже було зазначено, знищує морфологію структур меланіну, що призводить до зміни хімічного складу внаслідок декарбоксилації. Метод PEM гідролізує білки протеазою K. Процес видалення протеази набагато складніший та займає більше часу, однак якість продуктованих зразків відносно вища. Хімічна структура залишається неушкодженою через високу специфічність протеази. Метод DMSOM передбачає введення L-ДОФА у DMSO. Після цього, меланін випадає в осад при додаванні ацетонітрилу у концентрований розчин після підігрівання. DMSO-еумеланін зменшує карбониліві групи з карбоксилової кислоти та з іонізованої карбоксилової кислоти, але отриманий зразок має структуру, що відрізняється від натурального меланіну через реакцію декарбоксилації. Шляхом симуляції PSM, процесу синтезу меланіну у організмі, еумеланін можливо отримати з L-ДОФА. Реакція відбувається дуже повільно, концентрація продукту дуже мала, однак меланін отриманий цим шляхом має найближчу хімічну структуру до натурального меланіну.

Препарований еумеланін також потребує оцінки структури отриманої у результаті синтезу, для чого використовуються новітні методи характеристики, такі як кріо-електронна мікроскопія та електрон-парамагнетичний резонанс (EPR). [8] Є також методи, які дозволяють



екстракцію еумеланіну з рослинного матеріалу. Для отримання, сухий рослинний матеріал було піддають екстрагуванню в розчині каустичної соди протягом чотирьох годин, далі рослинну масу видаляють у розчині гідроксиду натрію. Отриманий розчин підкислюється до рівня рН 2:1 додаванням соляної кислоти, внаслідок чого, неочищений меланін осаджується у вигляді коричневої маси. Відокремлена маса було вилучається, висушується та промивається підкисленим водним розчином з рН 2. Після повторного висушування, для отримання водорозчинного меланіну, масу розчиняють у 24% розчині води з аміаком, з подальшим її випаровуванням. Для отримання полімерної плівки, 25 мг меланіну розчинено в суміші дистильованої води (1мл), пропіленгліколю (0,1 мл) та 96% етанолу (0,4 мл). Після нанесення, отриманий розчин висушено до отримання фольгоподібної консистенції. [9]

### 1.3 Електричні та оптичні властивості

#### 1.3.1 Електричні властивості

Електричні характеристики меланіну, як в окремих шарах, так і в поєднанні з іншими речовинами, інтенсивно досліджуються в науковій літературі вже понад чотири десятиліття з моменту його першого відкриття як провідника електрики. Серед цих властивостей гідратаційно-залежна провідність була предметом найширшого вивчення і тому вважається найважливішою. Раніше, на основі експериментальних спостережень, вважалося, що меланін функціонує як аморфний напівпровідник, зокрема через спостереження у ньому електричного бістабільного перемикавання між двома резистивними станами. [10] Проте явище перемикавання, досліджене МакГіннесом, спостерігалось виключно в гідратованому меланіні, що призвело до переоцінки початкової моделі. У 2012 році, у висновках своєї роботи А. Мостер запропонував відмовитися від моделі аморфного напівпровідника на

користь нової моделі, яка описувала меланін як електронно-іонний гібридний провідник. [11]

Невпорядкована структура є однією з особливостей, через які меланін демонструє хаактерні для нього електричні властивості. Розгалужене  $\pi$ -спряження зумовлює розподіл електронів по всьому полімеру. Однак меланін також має велику кількість пасткових станів та центрів рекомбінації, які утворюються з природних дефектів. Послідовні підодиниці мають різні енергетичні рівні. Ці фактори спричиняють локалізацію носіїв заряду, утворюючи рухливі електронні кишені, що призводить до появи хвостоподібних особливостей у межах забороненої зони. [12]

Хоча фундаментальні аспекти транспорту заряду в плівках меланіну залишаються значною мірою невивченими, різні наукові дослідження вказують на існування електронних і протонних струмів через так звану "рівноважну реакцію компропорціонування". Механізм засновується на модулюванні станом гідратації щільності заряду протонів, які вивільняються у вигляді гідроксонію ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і аніонів у вільних семіхінонових (SQ) радикалів з двох інших окисно-відновних форм меланіну, а саме хінону і гідрохінону. [13]

Існуюча модель провідності тісно пов'язана з цим механізмом. Оскільки кількість води, присутньої в меланіні, збільшується під час гідратації, кількість електронів і протонів також збільшується відповідно до реакції диспропорціонування. Протони згодом транспортуються шляхом стрибків через мережу водневих зв'язків, розриваючи і утворюючи ковалентні зв'язки - O-H між молекулами води і функціональними групами, включаючи карбоксильні, гідроксильні та аміногрупи. Цей механізм відомий як механізм Гротгуса. [5]

Меланін також має механізми накопичення енергії. Наявність таких властивостей, як  $\pi$ - $\pi$  накладання, електронно-іонна провідність, хелатування металів та міжредокс-мономерне перенесення носіїв заряду, призвело до розгляду еумеланіну як перспективного кандидата для електрохімічних

аккумуляторів. Вищезгадані функціональні групи забезпечують нееквівалентні місця зв'язування, сприятливі для комплексоутворення з іонами металів, які породжують координаційно-ковалентні зв'язки внаслідок хелатування. У контексті виробництва електрохімічних батарей еумеланін відіграє роль у зворотному зв'язуванні іонів металів, що полегшує обмін електронами та генерацію електричного струму. Експериментальні дані продемонстрували координацію іонів з катехолами, причому ефективність окисно-відновних реакцій підвищується протягом послідовних циклів. Природний еумеланін поєднується з  $\text{Na}^+$  для створення первинних аккумуляторів або з  $\text{Mg}^+$  для вторинних аккумуляторів, що мають можливість перезарядки. [8]

### 1.3.2 Оптичні властивості

Як і у випадку з вивченням його електричних властивостей, постійні дослідження оптичних характеристик меланіну залишаються в центрі уваги науковців. Загальновідомим є факт, що меланін слугує природним захистом від фотопошкодження, будучи ефективним фотопротектором, захищаючи шкіру як від ультрафіолетового, так і від видимого випромінювання. Меланін здатний поглинати більшу частину ультрафіолетового випромінювання нерадіаційним шляхом, згодом перетворюючи його в теплову енергію механізмом терморелаксації. Іншою характеристичною особливістю є наявність, у меланіну невиразного спектра поглинання, який охоплює широкий діапазон довжин хвиль, від ультрафіолетового (УФ) до ближнього інфрачервоного (ІЧ) діапазону. Цей спектр демонструє рівномірно спадаючий коефіцієнт поглинання, який експоненціально зменшується зі збільшенням довжини хвиль фотонів. Це відхилення від норми відносно спектрів інших біологічних пігментів, які зазвичай мають спектральні піки на певних довжинах хвиль. Рівномірно високий і широкий спектр поглинання в меланіні виникає через те, що різноманітні компоненти, які входять до його складу, поглинають хвилі різної довжини. Хоча модель хімічного безладу пояснює

широкосмугове поглинання, підвищений коефіцієнт поглинання при високих енергіях протонів, характерний для меланіну, залишається на стадії дослідження. Нещодавні наукові дослідження припускають, що це явище може бути пов'язане з іншою формою порушення хімічного пакування. Дослідження вказують також і на кореляцію між розміром частинок і оптичним поглинанням. Зокрема, еумеланін продемонстрував залежність від розміру, причому полімери з більшою молекулярною масою демонстрували сильніші коефіцієнти поглинання при більшій довжині хвилі. (рис. 1.3) Спочатку гіпотеза щодо походження цього явища постулювала, що причиною є підвищена делокалізація електронів або посилене оптичне розсіювання при більших розмірах частинок, однак згодом була спростована, коли було виявлено, що розсіювання спричиняє менше 6% оптичного ослаблення між 210 і 800 нм. [12]

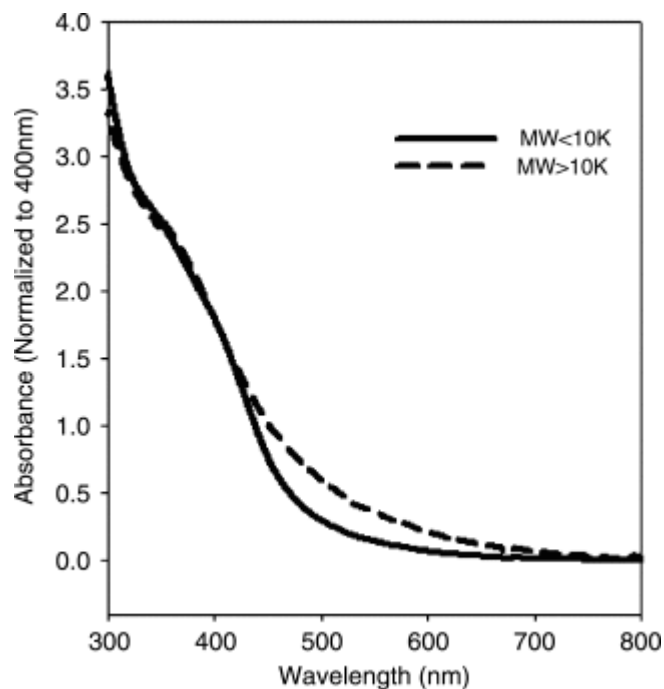


Рисунок 1.3 – Спектр поглинання меланіну та залежність поглинання від молекулярної маси. [14]

## 1.4 Меланін та технології

Науковим інтересом меланін, як перспективний наноматеріал, завдячує своїм унікальним властивостям. На даний момент широко досліджується використання меланіну та наноматеріалів на його основі у виробництві акумуляторів, суперконденсаторів, носибельних сенсорів, сенсорів вологості та газу, гнучких та портативних електронних пристроїв, у галузях біоелектроніки та фотовольтаїки. Через свої, зокрема, фотовольтаїчні властивості, меланіни, включаючи видобуті з грибів представляють інтерес у питанні майбутніх перспектив для використання у фотовольтаїці, включаючи розробку донор-акцепторних поєднань меланіну з іншими сполуками. [6]

Фотовольтаїчні властивості меланіну, видобутого з грибів розглядаються для використання у сенсibiliзованих барвником сонячних панелях (DSSC), також відомих як комірки Гретцеля, що містять сенсibiliзуючі пігменти які переводять фотони у збуджений стан. Ці пігменти можуть бути органічними барвниками або платиновими комплексами, які представляють небезпеку для середовища. Дослідження у цій області пропонують використання меланіну, виведеного з грибів виду *Streptomyces fildesensis* у якості альтернативного сенсibiliзатора. [3] Хоча ефективність перетворення енергії ще не досягла рівня кремнієвих панелей, DSSC вважаються найкращими заміниками економічних електронних пристроїв, беручи до уваги досягнення їми найвищого показника ефективності за останні роки, від 7 до 14%. [15]

Наявність унікальних ієрархічних структур та взаємодій, які відбуваються у меланіні та полідопаміні (PDA), робить наноматеріали на їх основі перспективними та високоефективними для виробництва електродів суперконденсаторів. Пропонується використання натурального меланіну та PDA для перетворення їх у карбонові матеріали, які складаються з графітоподібних структур шляхом високотемператного відпалу або хімічної карбонізації. [16]

У нещодавній науковій роботі суміш на основі меланіну та полі-3,4-етилендіокситіофен полістирен сульфонату (PEDOT:PSS) також розглядається як органічний комбінований електронно-іонний провідник (ОМІЕС) для використання у органічних електрохімічних транзисторах (ОЕСТ), які застосовуються у біоелектроніці, такий як носибельні сенсори та у пристроях зберігання інформації, а також у суперконденсаторах. PEDOT:PSS є еталонним ОМІЕС. Поглинання іонів плівкою PEDOT:PSS контролює її об'ємну ємність ( $C^*$ ), що відображається на ефективності проникання іонів, транспортних та зберігальних властивостях плівок ОМІЕС. Однак, об'ємна ємність PEDOT:PSS дещо обмежена, та знаходиться у межах значень від 39 до 170 Ф см<sup>-1</sup>. PEDOT:PSS змішувався з різними концентраціями розчинного у воді меланіну з ціллю поліпшити його іонний транспорт та іон-електронний зв'язок. Для проведення досліджень, різна кількість суміші була нанесена у канал ОЕСТ методом спін-коутингу, та на підкладки методом дроп-кастингу для формування суперконденсаторів. За результатами досліджень було виявлено гарну змішуваність двох матеріалів, що підтвердили ультрафіолетова спектроскопія та фур'є-інфрачервона спектроскопія (FTIR), показуючи відсутність фазової сегрегації між меланіном та PEDOT:PSS. Також спектроскопія електрохімічного імпедансу показала поліпшення меланіном іонного проникання у канал, збільшуючи об'ємну ємність у порівнянні з чистими зразками PEDOT:PSS. При тестуванні суміші в ОЕСТ, доданий меланін покращив транскондуктивність та добуток рухливості-ємності пристрою. У суперконденсаторах були виявлені підвищення густини енергії та потужності, що підтвердило доцільність використання меланіну у суміші з PEDOT:PSS для поліпшення характеристик цих пристроїв. [13]

До цього, суміш меланіну та PEDOT:PSS також використовувалася у спробі поліпшення провідності та стабільності органічних світлодіодів (OLED) на основі PEDOT:PSS шляхом вироблення комбінованих плівок PEDOT:PSS-еумеланін (Eu-PH). Суміш була приготована спін-коутингом дигідроксиіндолу

(DHI) з PEDOT:PSS у розчинах води з ізопропанолом, що містили невелику кількість диметилсульфоксиду (DMSO), після чого DHI було конвертовано в еумеланін шляхом індукованої аміаком твердотільної полімеризації. Результати показали продуктивність OLED на базі плівок Eu-PH близьку до девайсів на базі PH1000, більш того зважаючи на те що DHI та PEDOT:PSS були змішані у пропорції 2:1 відповідно. Значимість результатів була у тому, що дослідникам вдалося створити OLED без ITO. [12]

#### 1.4 Висновки до розділу

Меланіни- широко розповсюджені у природі пігменти, які утворюються під час ферментативного процесу окислення тирозинових сполук, зустрічаються у волоссі, шкірі та очах тварин, у рослин та синтезуються бактеріями. Основна класифікація поділяє ці пігменти на п'ять видів, серед яких найбільша увага віддана еумеланіну, як найбільш розповсюдженому. Екологічні питання, підняті в останні роки зумовили пошук альтернативних матеріалів для використання у біомедицині та електроніці, а тим самим і підвищений інтерес до меланіну, як перспективного матеріалу для вироблення екологічних компонентів електроніки. Після перегляду механізму провідності, було виявлено, що меланін є гібридним електронно-іонним провідником, що відкрило можливості для подальшого дослідження застосувань його в електроніці. Завдяки своїм унікальним електро-оптичним та фотовольтаїчним, гнучкій структурі, біосумісності, біорозкладності та доступності, меланін отримав місце у дослідженнях для застосування у найрізноманітніших галузях електроніки: у виробництві акумуляторів, суперконденсаторів, носибельних сенсорів, сенсорів вологості та газу, гнучких та портативних електронних пристроїв, у галузях біоелектроніки та фотовольтаїки.

## 2. НАНОЦЕЛЮЛОЗА

### 2.1 Целюлоза та наноцелюлоза, загальний огляд

Гнучкі функціональні матеріали, завдяки чудовій біосумісності, біорозкладності та портативності показали наявність великого потенціалу використання у багатьох галузях, серед яких моніторинг стану здоров'я, інтерфейси взаємодії людина-машина та збір енергії.

Зазвичай, гнучкі функціональні компоненти створюються виготовленням функціональних компонентів, зокрема провідних, світлопоглинальних та термопровідних на гнучких підкладках. Для створення гнучких підкладок підходять більшість конвенціональних матеріалів таких як пластики, гума та ін. Однак, їхньої біосумісності недостатньо для використання у носимій та імплантованій електроніці, як і у системах моніторингу навколишнього середовища. У останні роки, з'явилося багато альтернативних, економічно доступних матеріалів з доброю біосумісністю та розкладністю, серед яких хітин, альгінат натрію, та целюлоза. Ці матеріали представляють інтерес як перспективні функціональні матеріали для використання у електроніці, біоінженерії та медицині.

Целюлоза, будучи одним з найпоширеніших натуральних полімерів на землі, отримала особливу увагу. Целюлоза найпоширеніша у рослинах, таких як бавовна, дерева та бамбук, а також синтезується різноманітними мікроорганізмами такими як ацетобактер, сарцини та ін. Матеріали на основі целюлози широко використовуються у виробництві текстилю, принтерного папіру, пакувань та фармацевтичних препаратів. Гнучкість, простота виробництва, механічна міцність та розкладність целюлозних матеріалів роблять їх доступними для використання у якості гнучких підкладок, діафрагм, електрон-іонних провідників, електролітів та електрохімічних електродів у гнучких пристроях. [17]



Наноцелюлоза- це матеріал, ізольований з целюлози, в якого хоча б один з розмірів нановимірний ( $<100$  нм). Основна класифікація поділяє наноцелюлозу на три типи, включаючи целюлозні нановолокна (CNF), целюлозні нанокристали (CNC) та бактеріальна наноцелюлоза (BNC). Завдяки зменшенню розміру, наноцелюлоза має більшу площу поверхні, кристалічність, оптичну прозорість та покращені механічні, термічні та бар'єрні властивості. Ці властивості роблять наноцелюлозу перспективним матеріалом для використання у полімерних нанокомпозитах. Проведені дослідження показали, що використання наноцелюлози для зміцнення нанокомпозитів результує у створенні легких, прозорих нанокомпозитних матеріалів, які мають високі механічні та термічні показники. На даний момент багато наукових робіт виявили, що синергічний ефект наноцелюлози викликає зміцнення більш складних полімерів, хоча детально цей ефект ще не пояснений. [18] Підсумована характеристика наноцелюлози приведена на Рис. 2.1

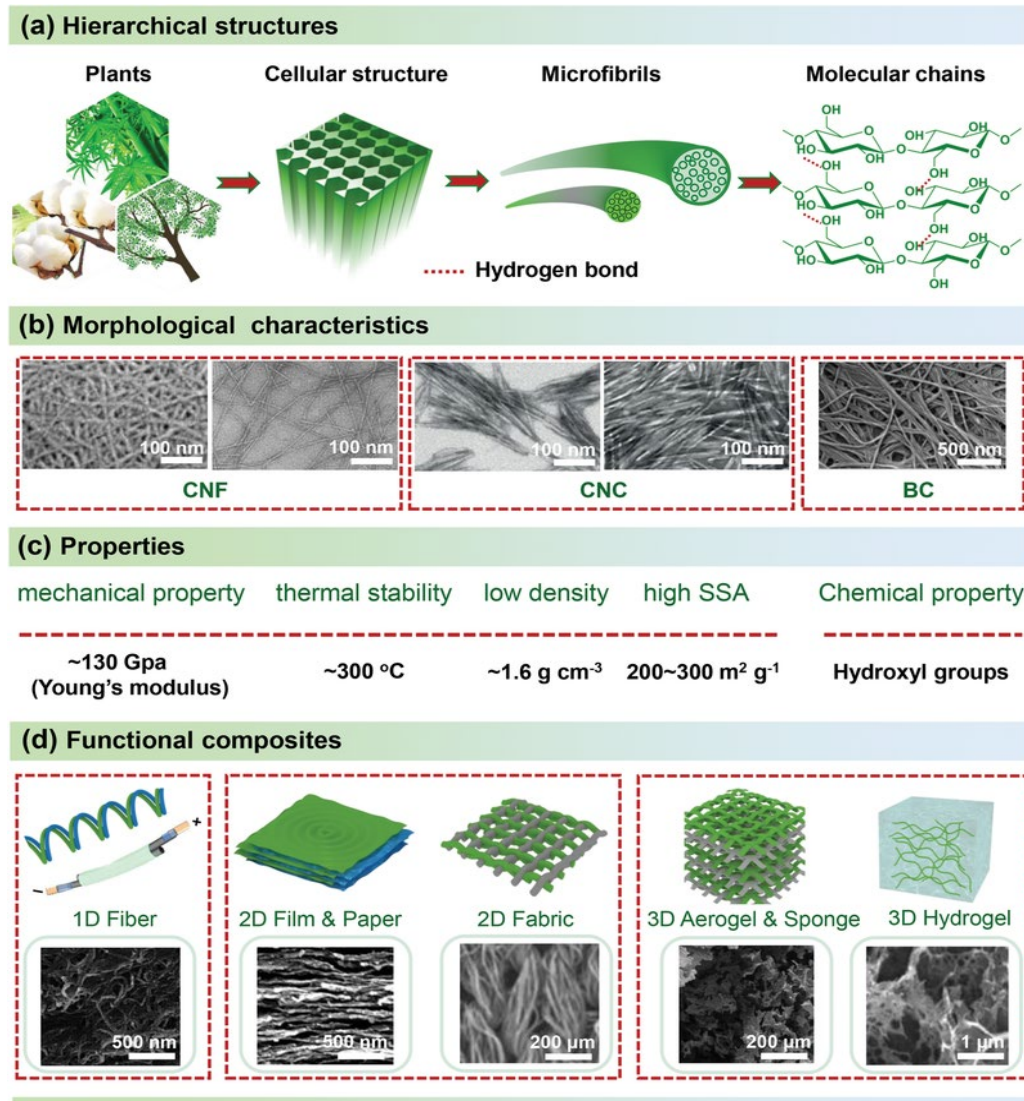


Рисунок 2.1 – Морфологія, властивості, та композити наноцелюлози. а) Ієрархічна структура целюлози б) Морфологічна структура основних представників наноцелюлози с) Характеристики механічної поведінки, термічної стабільності, щільності, питомої поверхні (SSA), хімічної складової поверхні. d) Схематичні зображення різних структур нанокомпозитів на основі наноцелюлози. [19]

## 2.2 Біосинтез та структура целюлози, ізоляція наноцелюлози

Целюлоза - це відновлюваний біополімер, що біологічно розкладається, який складається з лінійних гомополісахаридних ланцюгів, що складаються з ангідро-D-глюкозних ланок, з'єднаних між собою  $\beta$ -1,4-зв'язками, утворюючи целобіозу, що повторюється. Кожна ланка ангідроглюкози, яка слугує

мономером целобіози, має три гідроксильні групи, які беруть участь у міцних між- та внутрішньомолекулярних зв'язках. Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок виникає між гідроксильною групою C<sub>3</sub> однієї одиниці глюкози та атомом О піранозного кільця в найближчій сусідній одиниці глюкози. Це відбувається за участю гідроксильної групи при C<sub>2</sub> і атома О при C<sub>6</sub>. Крім того, міжмолекулярний водневий зв'язок виникає між гідроксильними групами C<sub>6</sub> і атомом О при C<sub>3</sub>. Ці водневі зв'язки мають значний вплив на упаковку кристалічних сегментів і фізичні властивості целюлози, серед яких жорсткість, міцність, гідрофільність, волокниста природа, нерозчинність у більшості водних розчинників і стійкість до органічних розчинників. Кристалічна структура целюлози складається з елементарних фібрил, які побудовані зі зв'язаних одиниць целобіози. Ці фібрили згодом об'єднуються, утворюючи мікрофібрили, які, в свою чергу, збираються в макрофібрили, відомі як целюлозні волокна. Зазвичай ці волокна мають діаметр від 10 до 50 мкм і ступінь полімеризації від 1500 до 3500, залежно від притаманних їм характеристик. Ступінь полімеризації і довжина полімерних ланцюгів найбільше впливають на властивості целюлози.

Целюлоза може бути отримана з різних джерел, включаючи рослини, деревину, бактерії та морських тварин, таких як наприклад, оболонки (*Tunicata*), у яких вона слугує фундаментальним компонентом структур. У рослин вона є основним компонентом клітинних стінок і забезпечує структурну підтримку. Бактеріальна целюлоза, синтезована численними азотфіксуючими бактеріями (діазотрофами), полегшує доступ кисню і захищає від хімічного та ультрафіолетового впливу. Целюлоза має як впорядковані (кристалічні), так і менш впорядковані (аморфні) ділянки. Кристалічна частина целюлози щільніша і більш стійка до хімічної, механічної та ензиматичної обробки, ніж аморфна. Кристалічність нативної целюлози зазвичай коливається від 40% до 70%, залежно від типу целюлози та методу її ізоляції. [18]

Наноцелюлоза отримується шляхом її деконструкції на елементарні частини. Як вже було описано до цього, існують три основних види наноцелюлози, а саме целюлозні нановолокна (CNF), целюлозні нанокристали (CNC) та бактеріальна наноцелюлоза (BNC).

Нановолокна (CNF), які мають діаметр 2-20 нм та довжину, перевищуючу 1 мкм це структурні одиниці волокон целюлози. Заплутана павутиноподібна мережева структура, яку представляють собою CNF, містить як кристалічні, так і аморфні ділянки, пропорція яких змінюється залежно від джерела видобутку. У водній формі CNF демонструють колоїдні властивості.

CNF отримують шляхом деградації целюлозних волокон, з використанням ензиматичного гідролізу або хімічної попередньої обробки. Ензиматичний гідроліз, економічно доступний і екологічно чистий метод, дозволяє знизити енергозатрати та запобігти засміченням під час наступних операцій, що загалом підвищує ефективність виробництва. Хімічна попередня обробка, з іншого боку, підвищує функціональність целюлози шляхом введення додаткових функціональних груп, тим самим покращуючи стабільність і однорідність дисперсії. Окислення 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксидом (TEMPO), широко використовуваний метод хімічної попередньої обробки, вибірково руйнує водневі зв'язки у волокнах і окислює гідроксильні групи до карбоксильних. TEMPO використовується у суміші з NaClO та NaBr, у якій слугує каталізатором. Можливе також використання механічних процесів, таких як гомогенізація під високим тиском для подальшого зменшення розмірів волокон після фібриляції.

Нанокристали целюлози (CNC) представляють собою голкоподібні нанострижні шириною від 5 до 50 нанометрів і довжиною від 100 до 500 нанометрів. Їм притаманний високий ступінь кристалічності (54-88%), що перешкоджає утворенню заплутаних мереж, на відміну від CNF, і мають меншу гнучкість через відсутність аморфної фази яка розсіює енергію. Однак висококристалічна структура надає їм виняткових механічних властивостей,

включаючи високий модуль еластичності (20-50 ГПа) і межу міцності на розрив (близько 9 ГПа). Отже, CNC надають перевагу в якості зміцнювачів для покращення механічних властивостей композитів. Крім того, гетерогенність поверхні, спричинена кристалічною організацією, надає нанокристалам амфіпатичні властивості. CNC показують здатність до самозбирання в хірально нематичну рідкокристалічну фазу у водній суспензії, що призводить до появи характерних оптичних властивостей у плівках CNC після висихання.

Для ефективної екстракції нанокристалів CNC використовується кислотний гідроліз. Серед типів сировини для вироблення CNC обирають деревну біомасу та бавовняний лінт для отримання високої кристалічності. Найкраще співвідношення сторін нанокристалів отримують з сировини на основі бактерій або морських тварин, зокрема, тунікатів. Якість кінцевого продукту залежить від типу кислоти, типу сировини та умов, за яких відбувається реакція. Температура та час реакції впливають на кількість кристалів, отриману у результаті. Кислотний гідроліз - високоселективний метод, який розщеплює глікозидні зв'язки, видаляючи аморфні ділянки зі структури целюлози та залишаючи кристалічні. Можна використовувати різні кислоти, включаючи сірчану, соляну, фосфорну і бромну, причому з них сірчану кислоту обирають найчастіше через її здатність утворювати негативно заряджені CNC, які протистоять агломерації. Однак занепокоєння щодо забруднення навколишнього середовища та надмірного розкладання целюлози призвело до вивчення стійких альтернатив, таких як органічні кислоти (наприклад, мурашина кислота, лимонна кислота) та каталізаторів, таких як хлорид заліза.

Бактеріальна целюлоза (BNC), синтезується мікроорганізмами, такими як *Glucanacetobacter xylinus*, *Bacillus megaterium*, *Agrobacterium* та ін. Синтез відбувається за висхідним шляхом у два етапи: утворення  $\beta$ -1,4-глюканового ланцюга та кристалізація целюлози. На першому етапі відбувається перетворення глюкози на целюлозу за допомогою ферментативних етапів, що

включають фосфорилування, під час якого глюкоза перетворюється у фосфат-6-глюкози, під впливом глюкоінази, далі утворення ізомерів фосфату-1-глюкози з фосфату-6-глюкози під впливом фосфоглюкомутази, і утворення уридин-діфосфатної (УДФ)-глюкози. На кінцевому етапі, УДФ целюлоза полімеризується за присутності целюлоз-синтази. BNC характеризується чистотою та відсутністю геміцелюлоз і лігніну, які містяться в рослинних CNF та CNC. Утворені волокна мають діаметр від 10 до 100 нм і довжину до декількох мікрометрів та чудові властивості, такі як висока поверхнева активність і кристалічність (понад 70%), а також висока пористість, виняткова гідрофільність і чудовий модуль пружності (до  $1,5 \cdot 10^9$  Па). BNC також демонструє хорошу механічну стабільність і біосумісність. [20]

### 2.3 Електричні та механічні властивості наноцелюлози та матеріалів на її основі

Особливі механічні властивості – один з факторів, які зумовлюють підвищений інтерес до наноцелюлози для використання її як матеріалу для виробництва новітніх функціональних матеріалів та компонентів електроніки. У залежності від типу наноцелюлози, матеріали на її основі розглядаються у багатьох галузях електроніки. Властивості, на які звертається увага для оцінки можливості використання у електроніці включають механічну міцність, оптичну прозорість, пористість, та жорсткість.

Нанокристалічна целюлоза (CNC) показує виняткову настроювану прозорість порівняно з іншими типами наноцелюлози, що є важливим для матеріалів оптоелектроніки. Унікальні оптичні характеристики подвійного заломлення CNC в поєднанні з природною схильністю до створення ліотропних хіральных нематичних рідких кристалів призводять до створення матеріалу, що демонструє люмінесцентні та переливчасті властивості, які підходять для застосування в нанопапері, пігментах та біосенсорах. Однак

застосування цього типу наноцелюлози у гнучких пристроях електроніки дещо обмежене. Відсутність аморфної фази, яка розсіює енергію або CNC з високою кристалічністю призводять до створення крихких плівок, тому їх використання більше розглядається у нанокompозитах з іншими полімерами. Враховуючи це, перевага у застосуваннях для виробництва підкладок в електроніці віддається CNF. Як вже було згадано раніше, CNF містять як кристалічні так і аморфні ділянки. Кристалічність CNF коливається у межах 40-80% для зразків отриманих з деревини. Цей тип наноцелюлози характеризують низька щільність, низький коефіцієнт термального розширення, механічна міцність та налаштуваність характеристик поверхні. Саме тому, більшість робіт на тему матеріалів для підкладок у електронних компонентах роблять вибір у бік CNF. BNC, синтезована мікроорганізмами, має схожу структурну морфологію з CNF та CNC. Характеристичні властивості, серед яких високий показник утримання води, механічна міцність та біосумісність цього типу наноцелюлози зумовлюють інтерес до нього для використання у біомедичних дослідженнях. Серед інших застосувань, були проведені дослідження використання BNC як матеріала підкладок у органічних LED, у плоских дисплеях та для виробництва ізоляційного паперу. [21]

Важливо зауважити, що коефіцієнт термального розширення, вимірний для целюлози складав  $0.1 \text{ ppm/K}$ , а для плівок та композитів, які містили наноматеріали на основі целюлози вимірний коефіцієнт складав  $1 \text{ ppm/K}$ . Дослідження, проведені з модифікованими наноцелюлозою матеріалами, показали значне зниження їх коефіцієнтів термального розширення до значень у діапазоні  $4\text{-}13 \text{ ppm/K}$ , порівняно з існуючими полімерними матеріалами, які можуть мати значення до сотень  $\text{ppm/K}$ . Це вказує на здатність наноцелюлози знижувати коефіцієнти термального розширення інших матеріалів за умови їх модифікації нею, що заслуговує уваги, зважаючи на важливість термо стабільності матеріалів, які використовуються у проектуванні компонентів

електроніки. Характерна механічна міцність, зокрема CNC та CNF заслуговує особливої уваги. Виміряні значення міцності та жорсткості для CNC досягають значень 10 гПа та 200 гПа відповідно. У CNF вони дещо менші-міцність на розрив та модуль еластичності для випадково орієнтованих плівок, зазвичай досягають значень 200 мПа та 20 гПа відповідно. Для порівняння, поліетилен терефталат (PET), який використовується для створення гнучких підкладок у електроніці, має міцність на розрив та модуль еластичності у значеннях приблизно 55 мПа та 3 гПа відповідно. [22]

Електричні властивості наноцелюлози розглядаються у нанокompозитних поєднаннях її з іншими матеріалами. Були проведені дослідження з впровадження наноцелюлози у нанокompозити на основі графену, які використовувалися як матеріали для суперконденсаторів. За результатами досліджень вдалося отримати графен-наноцелюлозні матричні композити, які характеризувалися високою провідністю, великою питомою поверхнею та великою кількістю міжшарових структур, порівняно з типовими карбоновими матеріалами. За результатами інших досліджень, вдалося виробити суперконденсатори на основі наноцелюлози та графену, які показали високу потужність в області 1749.1 мВ. Також було встановлено високу стабільність циклів та темп зарядки-розрядки цих композитів. Це пояснюється сіткоподібним затвердінням молекул наноцелюлози та графену, яке утворює 3D-структурний пористий носій з високими показниками питомої поверхні, швидкості переносу електронів та питомої ємності. Рух іонів та передачі носіїв заряду, який обумовлюється високою пористістю роблять ці композити чудовим матеріалом для електродів суперконденсаторів.

Для створення провідних нанокompозитів, наноцелюлоза комбінується з провідними матеріалами, у якості яких використовуються металічні частинки (срібло, золото, мідь, алюміній, тощо), деякі органічні полімери (поліпірроль, поліанілін, тощо), провідні вуглецеві матеріали (карбонові нанотрубки (CNT), графен, тощо) для утворення плівки або композитного матеріалу.



Виробництво таких матеріалів здійснюється багатьма методами, серед яких змішування з провідними полімерами, або напилення провідного покриття, яке є одним з найуспішніших. Наприклад, ультратонка структура бактеріальної наноцелюлози чудово комбінується з поліпірролом та поліаніліном. У свою чергу, ці полімери мають велику провідність та можливість модифікування структури, що у поєднанні з наноцелюлозою використовується для портативної електроніки. [23]

## 2.4 Електроніка та енергозбереження

З понад інших галузей, у яких наукова література розглядає використання наноцелюлози, таких як вироблення текстилю, пакування та біомедична галузь, електроніка розглядається чи не найширше.

Завдяки особливостям своєї структури, наноцелюлоза звернула на себе увагу дослідників. У науковій літературі вивчаються можливості її застосування для вироблення широкого асортименту функціональних матеріалів та компонентів електроніки, серед яких електрохімічні акумулятори, суперконденсатори, сенсори та датчики, тонкоплівкові транзистори (TFT), органічні світлодіоди (OLED) та органічні польові транзистори (OFET).

Органічні світлодіоди використовуються для вироблення новітніх дисплеїв високої якості, які користуються надзвичайною популярністю на ринку електроніки. Проведені дослідження пропонують використання наноцелюлозного паперу (CNP), як матеріалу підкладки у OLED завдяки властивостям цього матеріалу таким як термальна стабільність, налаштовувана оптична пропускну здатність, гнучкість, мала вага та низький коефіцієнт термального розширення. За отриманими результатами, нанопapir показав коефіцієнт величиною усього 4-6 ppm/K, відмінну прозорість, високу

пропускну здатність та дифузну передачу, що робить його перспективним матеріалом для підкладок OLED. [21]

Використання матеріалів на основі наноцелюлози розглядалося також і для інших пристроїв оптоелектроніки. Цікаві наукові дослідження виявили, що суспензії на основі нанокристалічної целюлози (CNC) показують рідкокристалічну поведінку, та можуть бути вирівняні електричним полем для досягнення потрібної орієнтації, а отже може бути регульована оптична пропускну здатність.

Нанокристали та нановолокна целюлози знайшли застосування й у фотовольтаїці для збирання енергії, у сонячних панелях та для збереження енергії, у якості електродів акумуляторів, твердих іонопровідних електролітів та як сепараторні мембрани у літій-іонних акумуляторах. У деяких випадках задокументована ефективність наноматеріалів на основі целюлози була на рівні, або перевищувала ефективність конвенціональних матеріалів. [22]

Одним з перспективних напрямків використання наноцелюлози та матеріалів на її основі є фотовольтаїка. Для створення фотоелектричних елементів органічних сонячних панелей, CNC та CNF розглядаються як матеріали підкладок завдяки налаштовуваним фізико-хімічним властивостям та низькій вартості. На сьогоднішній день максимальний коефіцієнт конвертування енергії виміряний серед синтезованих панелей на основі підкладок з наноцелюлозних матеріалів досяг 4%. Загалом, дещо кращі характеристики у порівнянні цих двох типів вдалося досягнути пристроям на основі підкладок CNC. Групою дослідників була синтезована придатна для переробки органічна сонячна панель. Для створення пристрою, на підкладку CNC був нанесений напівпрозорий шар срібла. Плівка CNC мала нанорозмірну жорсткість, через що не потребувала подальшої планаризації. На шар срібла були нанесені фотоактивні шари шляхом спін-коутингу, контакти були нанесені шляхом термічного випаровування. Отриманий пристрій продемонстрував коефіцієнт конвертування енергії у 2.7%, що показує

потенціальний підхід використання стійких наноцелюлозних матеріалів як компонентів у перероблюваній електроніці, і є надзвичайним рівнем ефективності для сонячної панелі, зробленої цілком з відновлюваних, перероблених та доступних матеріалів. Було також виявлено, що використання високої прозорості плівок на основі наноцелюлозних волокон може слугувати для підвищення коефіцієнту конвертування енергії органічних сонячних панелей при простому нанесенні їх на лицьову сторону панелі. Покращення коефіцієнту можливе до 10%. [23,24,25]

## 2.5 Висновки до розділу

Целюлоза- найпоширеніший полімер на землі. Найбільше вона зустрічається у рослинах (у деревах, бамбуку, тощо) та у рослинних відходах (бавовняний лінт). Для електроніки найбільший інтерес представляють наноматеріали ізольовані з неї. Наноцелюлоза- це похідний матеріал від целюлози, в якого хоча б один з розмірів мусить бути у нановимірі (<100 нм). Основні три види наноцелюлози- нановолокна (CNF), нанокристали (CNC) та бактеріальна наноцелюлоза (BNC). З цих типів перші два знайшли застосування як матеріали підкладок та для виробництва високотехнологічних функціональних матеріалів електроніки. Особливості структури дозволяють модифікувати наноматеріали на основі целюлози для досягнення потрібних характеристик. Отримані матеріали мають відмінні характеристики провідності, високу механічну міцність та термальну стабільність, що робить наноцелюлозу потенційним матеріалом для виробництва компонентів сенсорів, датчиків, гнучкої електроніки та підкладок для компонентів у пристроях фотовольтаїки.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 3.1 Структура зразків та методика вимірювань

Для проведення досліджень, були вироблені 4 зразки структур наноцелюлоза-меланін з різною концентрацією нанесеного меланіну відносно води, з яких 2 зразки з концентрацією меланіну з водою у співвідношенні 1:2, 2 зразки з концентрацією 1:1 та один контрольний зразок наноцелюлози з нульовою концентрацією. Вироблення зразків було виконане у кілька етапів за системою «сендвіча»: на підкладку з наноцелюлозних волокон (CNF) товщиною 400 мкм був нанесений тонкий шар алюмінію (8 мкм) з тильної сторони шляхом напилення, після чого крапуванням нанесений шар розчину меланіну з водою різної концентрації товщиною від 1 до 2 мкм, далі на поверхню зразка нанесено два точкові контакти струмопровідною графітовою пастою товщиною 50-70 мкм. (Рис 3.1)

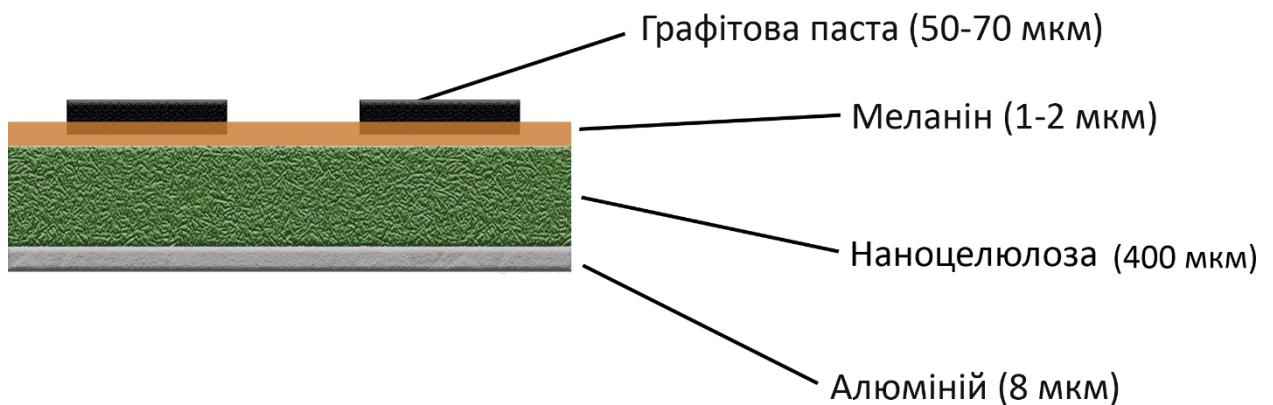


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення структури досліджуваних зразків.

Розчин еумеланіну з водою, використаний у цих дослідженнях був отриманий за запатентованою технологією на основі рослинного матеріалу. [9] Для отримання наноцелюлози була використана біомаса з подрібнених стебел очерету. [26]

Вимірювання ВАХ відбувалися шляхом зняття значень струму з кожного контакта по чергово, подаючи на підкладку додатну напругу 1-10 В та від'ємну відповідно. При обробці, знаходилися середні значення даних, вимірянних на обох контактах. Характеристики темного струму були зняті при кімнатному освітленні, для зняття світлових було використано лампу та відкалібровано її для досягнення рівня освітленості 10000 люкс на поверхні зразків. Принципова схема вимірювального стенду зображена на рис. 3.2

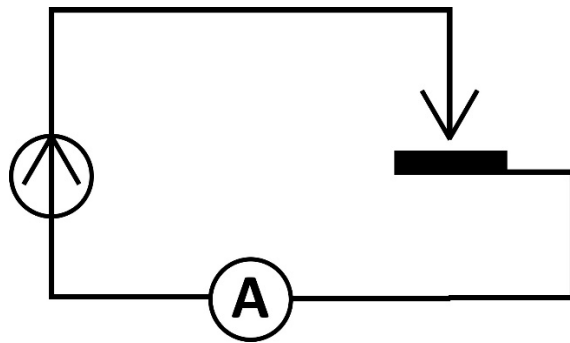


Рисунок 3.2 – Принципова схема вимірювального стенду.

### 3.2 Темнові ВАХ зразків

#### Зразок 1, концентрація 1:2

Таблиця 3.1 – Виміряні значення темного струму по двох точках зразка 1 (1:2).

Зразок 1 1:2 (темнова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01
1	0,05	1	0,02	1	0,05	1	0,07
2	0,11	2	0,08	2	0,11	2	0,22
3	0,21	3	0,12	3	0,26	3	0,36
4	0,35	4	0,25	4	0,77	4	0,68
5	0,52	5	0,67	5	1,53	5	1,25
6	0,76	6	1,41	6	2,46	6	2,16
7	1,13	7	2,64	7	3,73	7	3,54
8	1,7	8	4,67	8	4,89	8	5,44
9	2,62	9	7,03	9	6,5	9	7,9
10	3,83	10	8,99	10	8,36	10	10,84

Таблиця 3.2 – Середні значення темного струму по двох точках зразка 1 (1:2).

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	-0.01	0	0.01
-1	-0.05	1	0.045
-2	-0.11	2	0.15
-3	-0.235	3	0.24
-4	-0.56	4	0.465
-5	-1.025	5	0.96
-6	-1.61	6	1.785
-7	-2.43	7	3.09
-8	-3.295	8	5.055
-9	-4.56	9	7.465
-10	-6.095	10	9.915

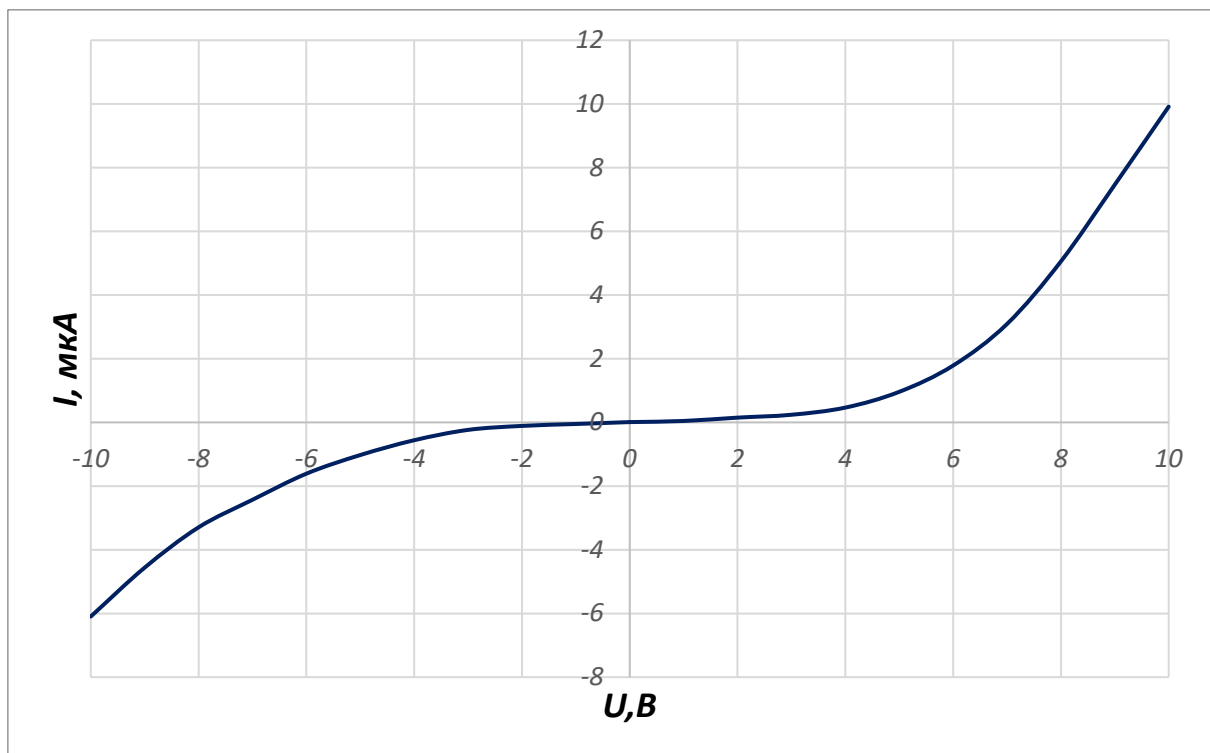


Рисунок 3.1 – Темнова ВАХ зразка 1 (1:2).

На рис. 3.1 зображені темнові ВАХ зразка 1 з концентрацією меланіну 1:2. З графіка видно, що залежність струму від напруги є нелінійною та асиметричною, що свідчить про наявність бар'єру, з чого можна зробити висновок про утворення між наноцелюлозою та меланіном гетеропереходу.

При прямій напрузі спостерігається різке зростання струму в області 5В, що є характерним для напівпровідникових переходів. Сила струму досягає максимального значення у 9,915 мкА при напрузі 10 В. При зворотній напрузі, зростання відбувається повільніше, струм досягає насичення.

### Зразок 2, концентрація 1:2

Таблиця 3.3 – Виміряні значення темного струму по двох точках зразка 2 (1:2).

Зразок 2 1:2 (темнова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0	0	0,01	0	0,02
1	0,09	1	0,03	1	0,14	1	0,03
2	0,38	2	0,07	2	0,63	2	0,09
3	0,85	3	0,13	3	1,34	3	0,25
4	1,45	4	0,31	4	2,17	4	0,58
5	2,19	5	0,78	5	3,2	5	1,41
6	2,96	6	1,52	6	4,45	6	2,62
7	3,71	7	2,5	7	5,82	7	4,1
8	4,51	8	3,64	8	7,12	8	6,05
9	5,3	9	4,9	9	8,3	9	8,21
10	6,12	10	6,29	10	9,64	10	11,21

Таблиця 3.4 – Середні значення темного струму по двох точках зразка 2 (1:2).

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	-0.005	0	0.01
-1	-0.115	1	0.03
-2	-0.505	2	0.08
-3	-1.095	3	0.19
-4	-1.81	4	0.445
-5	-2.695	5	1.095
-6	-3.705	6	2.07
-7	-4.765	7	3.3
-8	-5.815	8	4.845
-9	-6.8	9	6.555
-10	-7.88	10	8.75

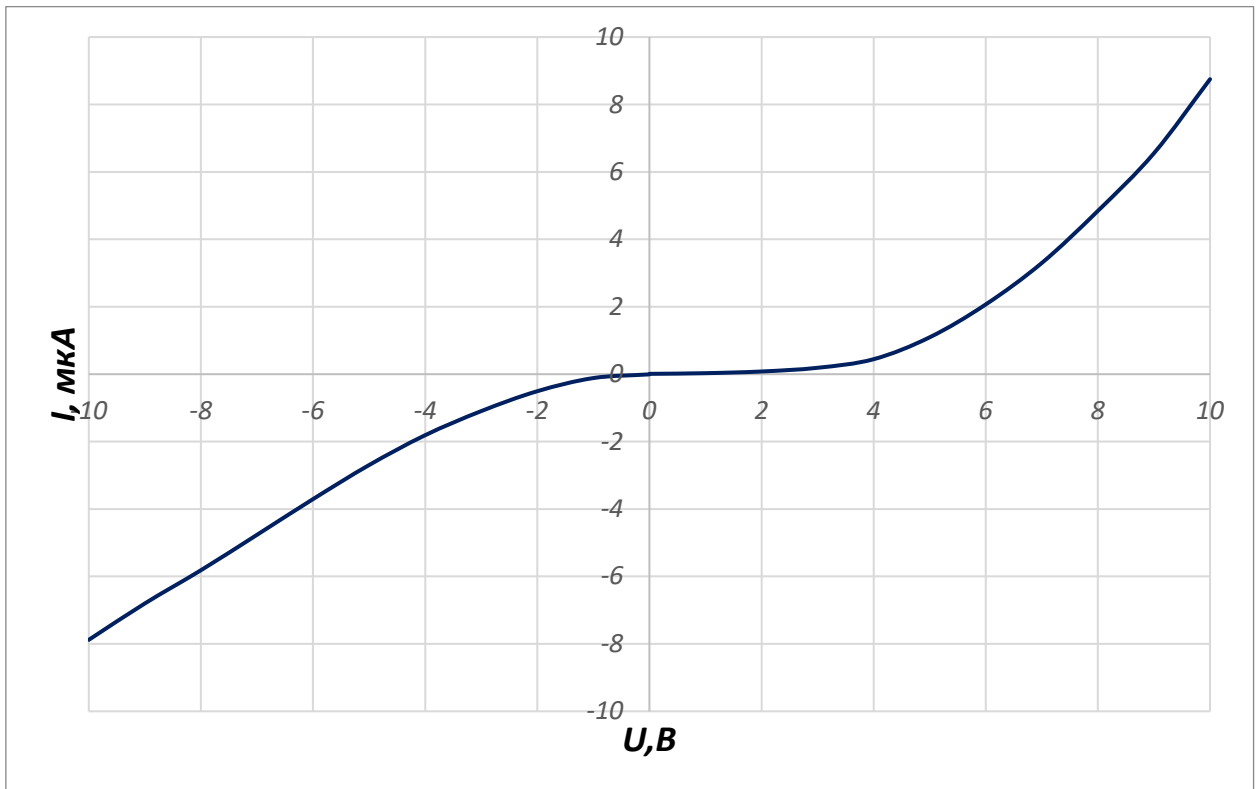


Рисунок 3.2 – Темнова ВАХ зразка 2 (1:2).

Подібно до зразка № 1, характеристика зразка № 2 є нелінійною. Спостерігається значний приріст струму зі збільшенням напруги, наявний гетероперехід. Максимальне значення струму, досягненого на рівні 10 В у прямій гілці темної ВАХ цього зразка дещо менше ніж в попереднього: 8,75 мкА. Зворотна гілка показує більше значення від'ємного струму в області -8 В.



### Зразок наноцелюлози

Таблиця 3.5 – Виміряні значення темного струму по двох точках зразка наноцелюлози.

Целюлоза (темнова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,03	1	0	1	0,03	1	0
2	0,14	2	0	2	0,12	2	0
3	0,29	3	0,02	3	0,24	3	0,01
4	0,46	4	0,06	4	0,38	4	0,05
5	0,64	5	0,16	5	0,51	5	0,11
6	0,83	6	0,28	6	0,66	6	0,2
7	1,02	7	0,43	7	0,8	7	0,31
8	1,22	8	0,6	8	0,95	8	0,44
9	1,43	9	0,81	9	1,1	9	0,6
10	1,64	10	1,06	10	1,27	10	0,8

Таблиця 3.6 – Середні значення темного струму по двох точках зразка наноцелюлози.

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0
-1	-0,03	1	0
-2	-0,13	2	0
-3	-0,265	3	0,015
-4	-0,42	4	0,055
-5	-0,575	5	0,135
-6	-0,745	6	0,24
-7	-0,91	7	0,37
-8	-1,085	8	0,52
-9	-1,265	9	0,705
-10	-1,455	10	0,93

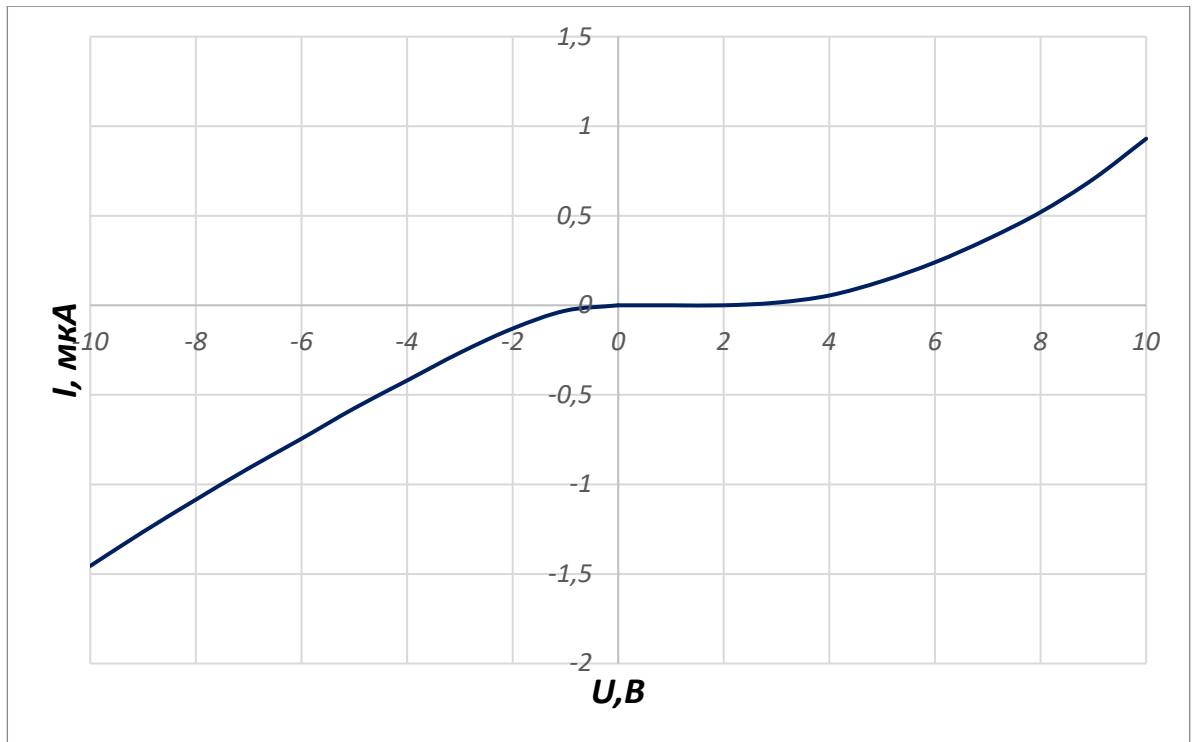


Рисунок 3.3 – Темнова ВАХ зразка наноцелюлози.

У ВАХ наноцелюлози (зразок з нульовою концентрацією) одразу спостерігаються значні розбіжності зі зразками, у яких наявні шари меланіну. Пряма гілка темної ВАХ показує менш виражену та майже лінійну залежність у порівнянні з іншими зразками. Гетероперехід відсутній. Зворотна гілка, подібно до прямої демонструє лінійну залежність струму від напруги, без наявності бар'єрних ефектів.

### Зразок 1, концентрація 1:1

Таблиця 3.7 – Виміряні значення темного струму по двох точках зразка 1 (1:1).

Зразок 1 1:1 (темнова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,06	1	0	1	0,06	1	0
2	0,4	2	0,02	2	0,33	2	0,03
3	0,88	3	0,06	3	0,72	3	0,07
4	1,37	4	0,16	4	1,14	4	0,15
5	1,87	5	0,41	5	1,57	5	0,34
6	2,36	6	0,8	6	2	6	0,65
7	2,85	7	1,35	7	2,46	7	1,11
8	3,33	8	2,03	8	2,93	8	1,66
9	3,82	9	2,86	9	3,41	9	2,36
10	4,35	10	3,92	10	3,93	10	3,13

Таблиця 3.8 – Середні значення темного струму по двох точках зразка 1 (1:1).

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0
-1	-0,06	1	0
-2	-0,365	2	0,025
-3	-0,8	3	0,065
-4	-1,255	4	0,155
-5	-1,72	5	0,375
-6	-2,18	6	0,725
-7	-2,655	7	1,23
-8	-3,13	8	1,845
-9	-3,615	9	2,61
-10	-4,14	10	3,525

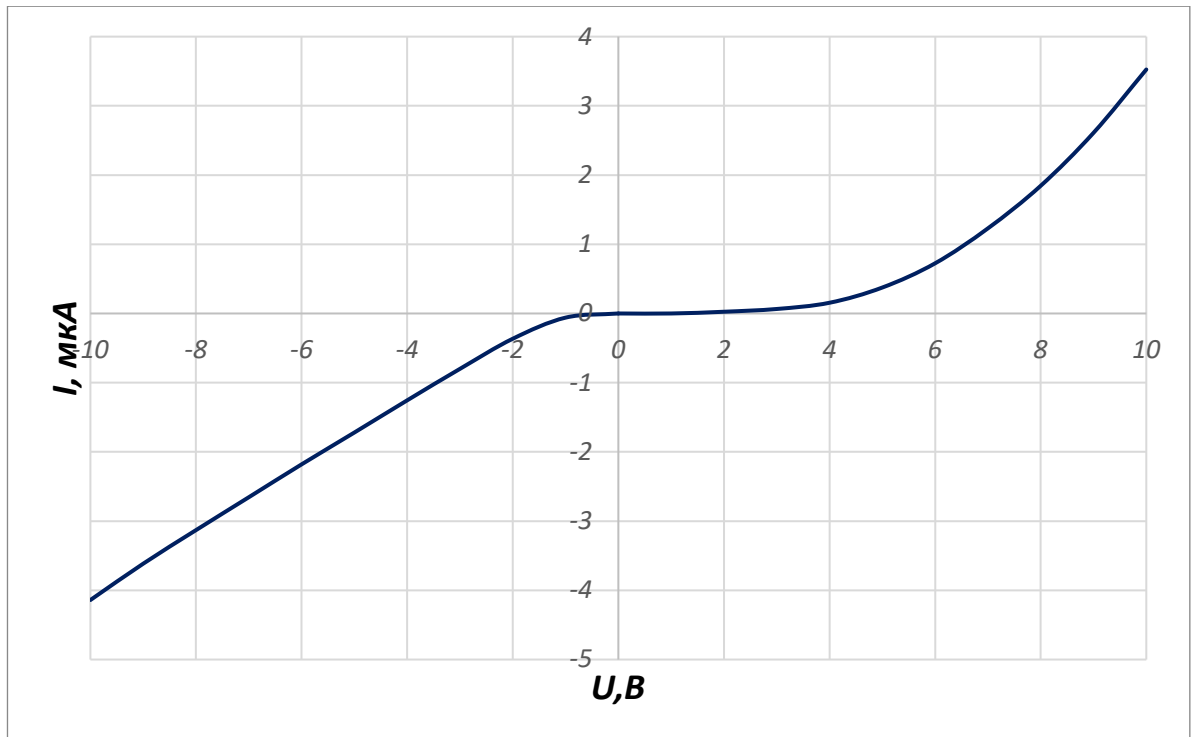


Рисунок 3.4 – Темнова ВАХ зразка зразка 1 (1:1).

Характеристика нелінійна, подібно до перших зразків з більшою концентрацією води, гетероперехід наявний. Максимальне значення струму у прямій гілці темної ВАХ становить 3,5 мкА при напрузі 10 В. Зворотна гілка темної ВАХ показує насичення струму при від'ємній напрузі, що вказує на наявність бар'єрних ефектів.

## Зразок 2, концентрація 1:1

Таблиця 3.9 – Виміряні значення темного струму по двох точках зразка 2 (1:1).

Зразок 2 1:1 (темнова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0	0	0,01	0	0,01
1	0	1	0,01	1	0,007	1	0,01
2	0,01	2	0,02	2	0,32	2	0,05
3	0,06	3	0,08	3	0,73	3	0,08
4	0,28	4	0,17	4	1,8	4	0,19
5	0,73	5	0,39	5	1,91	5	0,38
6	1,5	6	0,88	6	2,16	6	0,76
7	1,8	7	1,53	7	2,65	7	1,27
8	2,14	8	2,25	8	3,18	8	1,86
9	2,52	9	3,1	9	3,75	9	2,58
10	2,92	10	3,95	10	4,31	10	3,26

Таблиця 3.10 – Середні значення темного струму по двох точках зразка 2 (1:1).

Зворотня гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	-0,005	0	0,005
-1	-0,0035	1	0,01
-2	-0,165	2	0,035
-3	-0,395	3	0,08
-4	-1,04	4	0,18
-5	-1,32	5	0,385
-6	-1,83	6	0,82
-7	-2,225	7	1,4
-8	-2,66	8	2,055
-9	-3,135	9	2,84
-10	-3,615	10	3,605

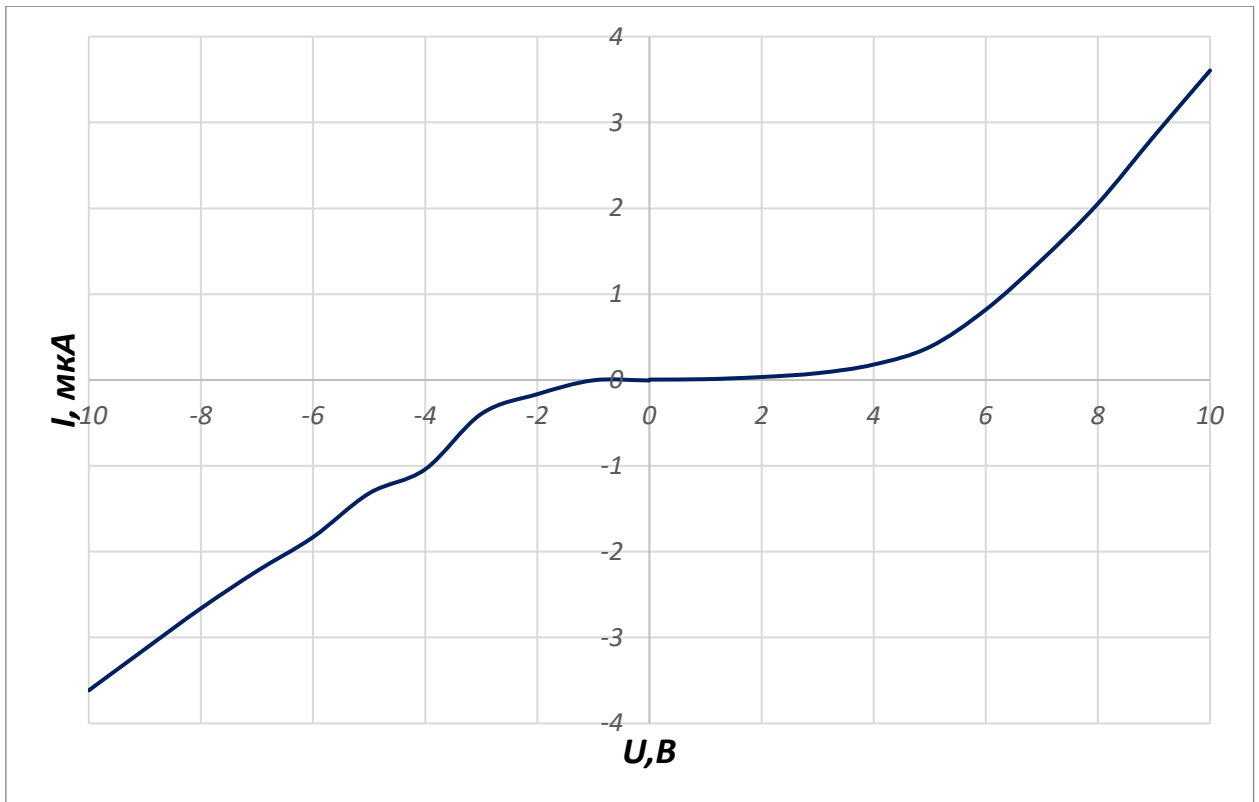


Рисунок 3.5 – Темнова ВАХ зразка 2 (1:1).

Зразок демонструє нелінійний характер зростання струму при збільшенні напруги, подібно до попередніх, що означає наявність бар'єрних ефектів. Струм досягає значення у 3,6  $\mu\text{A}$  при 10 В та -3,6 при -10 В, що є дуже подібним до зразка 1 з тією ж концентрацією.

## Загальний аналіз темнових ВАХ зразків

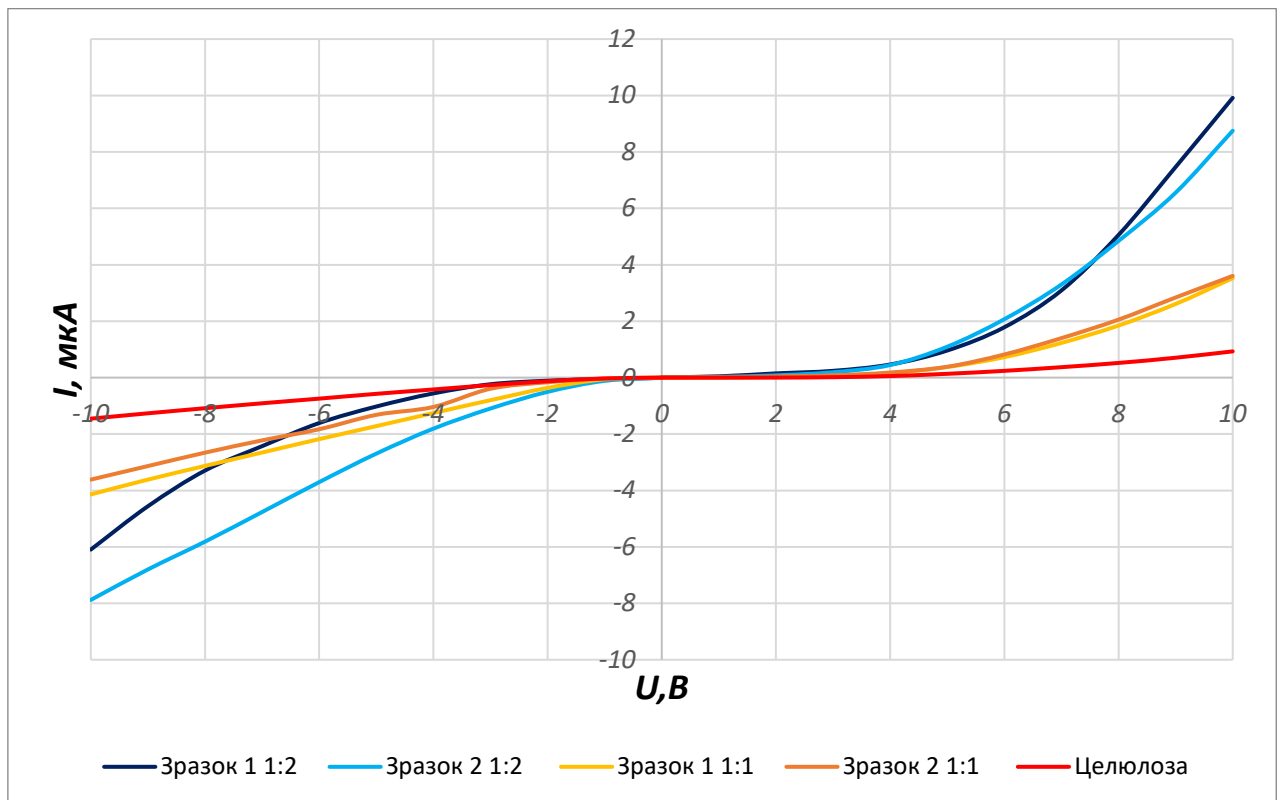


Рисунок 3.6 – Комбінована темнова ВАХ досліджуваних зразків.

Для всіх зразків з меланіном спостерігається різке зростання струму при позитивних напругах, з яких найбільший прямий струм спостерігається у зразка № 1 з концентрацією меланіну 1:2 та найбільший зворотний темновий струм спостерігається у зразка № 2 з концентрацією меланіну 1:2. Між зворотними та прямими гілками спостерігається значна асиметрія, що вказує на діодоподобну поведінку зразків та наявність бар'єру, що є характерною ознакою присутності гетеропереходів. Загальною тенденцією є те, що зразки з концентрацією меланіну 1:2 показують вищу провідність при прямих напругах ніж зразки з концентрацією 1:1, що пов'язується зі збільшеною концентрацією молекул води, відповідно більшою кількістю носіїв заряду. Очікувано, наноцелюлоза (зразок з нульовою концентрацією) показує найнижчі струми у обох гілках.

### 3.2.1 Порогові напруги

Таблиця 3.11 – Порогові напруги зразків структур з різною концентрацією меланіну.

№/ Назва зразка	Концентрація	U <sub>пор</sub> , В
1	1:2	5,98
2	1:2	6
1	1:1	6
2	1:1	4,9
Наноцелюлоза	-	-

У таблиці 1.11 приведені порогові напруги для зразків меланіну з різною концентрацією. Для визначення порогових напруг, на ВАХ кожного зразка обрано точки різкого зростання струму. Порогові напруги різних зразків знаходяться у вузькому діапазоні, від 4,9 В до 6 В. Найменша порогова напруга продемонстрована зразком № 2 з концентрацією 1:1, дещо вища – зразком № 1 з концентрацією 1:2. Зразки 2 (1:2) та 1 (1:1) демонструють найвищі порогові напруги. Можна зробити висновки, що вища концентрація меланіну сприяє зниженню потенційного бар'єру, але за деяких умов, так як зразок № 1 з тією ж концентрацією показав вищу порогову напругу, що свідчить про наявність вищого потенційного бар'єру. Отримані дані порогових напруг та залежність висоти бар'єрів від них корелюють з даними ВАХ цих зразків: зразки з меншими пороговими напругами демонструють загалом вищі показники струму, ніж зразки з тими ж концентраціями, але вищими пороговими напругами.



### 3.3 Світлові ВАХ зразків

#### Зразок 1, концентрація 1:2

Таблиця 3.12 – Виміряні значення світлового струму ВАХ зразка 1 (1:2) по двох точках.

Зразок 1 1:2 (світлова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,02	0	0	0	0,01
1	0	1	0,08	1	0	1	0,04
2	0	2	0,12	2	0,01	2	0,07
3	0,01	3	0,18	3	0,02	3	0,08
4	0,04	4	0,2	4	0,03	4	0,13
5	0,18	5	0,27	5	0,04	5	0,19
6	0,51	6	0,37	6	0,1	6	0,29
7	1,09	7	0,52	7	0,28	7	0,42
8	1,7	8	0,7	8	0,51	8	0,57
9	2,44	9	0,97	9	0,63	9	0,59
10	3,09	10	1,3	10	0,94	10	0,94

Таблиця 3.13 – Середні значення світлового струму ВАХ зразка 1 (1:2) по двох точках.

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,015
-1	0	1	0,06
-2	-0,005	2	0,095
-3	-0,015	3	0,13
-4	-0,035	4	0,165
-5	-0,11	5	0,23
-6	-0,305	6	0,33
-7	-0,685	7	0,47
-8	-1,105	8	0,635
-9	-1,535	9	0,78
-10	-2,015	10	1,12

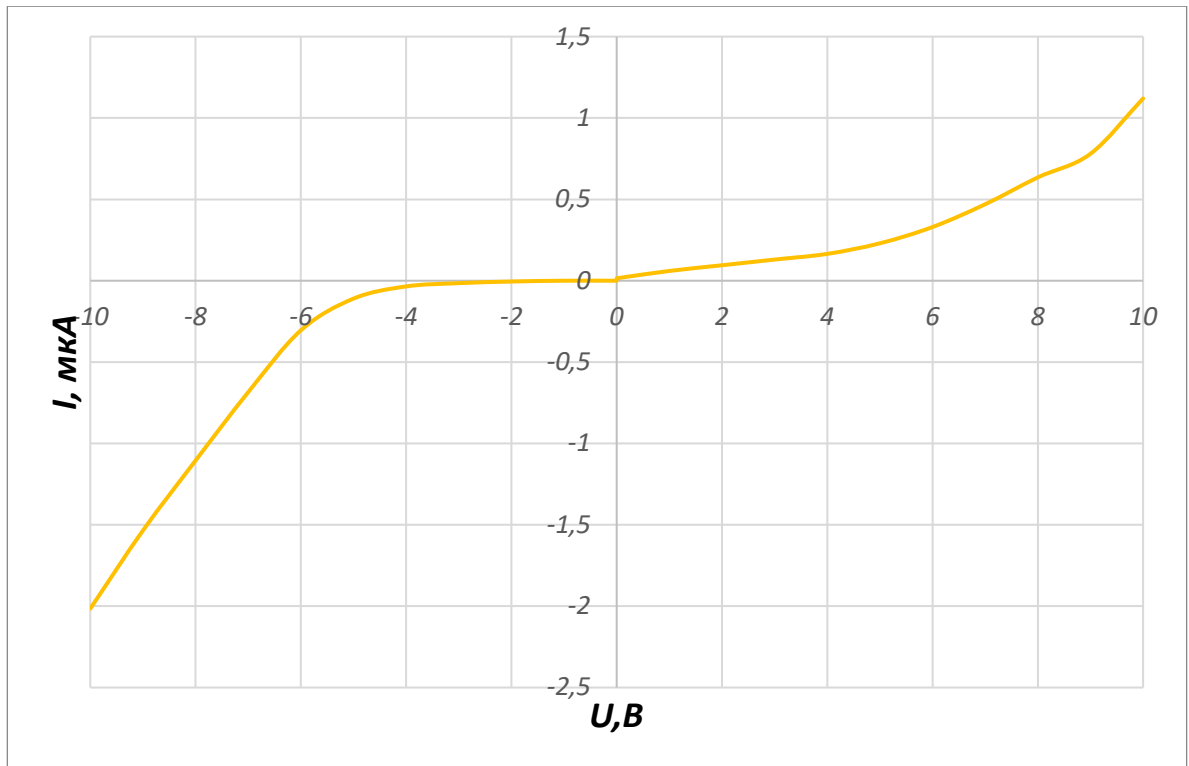


Рисунок 3.7 – Світлова ВАХ зразка 1 (1:2).

Зі світлової ВАХ цього зразка можна одразу побачити різке збільшення зворотного струму, що означає наявність фотогенерованих носіїв заряду. Прямая гілка також показує зростаючий струм, але значення значно нижчі, ніж темнового струму, струм зростає плавніше.

## Зразок 2, концентрація 1:2

Таблиця 3.14 – Виміряні значення світлового струму ВАХ зразка 2 (1:2) по двох точках.

Зразок 2 1:2 (світлова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,01	0	0	0	0,02
1	0	1	0,07	1	0	1	0,03
2	0,01	2	0,15	2	0	2	0,05
3	0,01	3	0,27	3	0	3	0,08
4	0,04	4	0,4	4	0	4	0,11
5	0,22	5	0,56	5	0,05	5	0,15
6	0,26	6	0,72	6	0,06	6	0,2
7	0,61	7	0,9	7	0,14	7	0,26
8	0,93	8	1,09	8	0,16	8	0,32
9	1,53	9	1,28	9	0,3	9	0,39
10	1,86	10	1,48	10	0,37	10	0,46

Таблиця 3.15 – Середні значення світлового струму по двох точках зразка 2 (1:2).

Зворотня гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,015
-1	0	1	0,05
-2	-0,005	2	0,1
-3	-0,005	3	0,175
-4	-0,02	4	0,255
-5	-0,135	5	0,355
-6	-0,16	6	0,46
-7	-0,375	7	0,58
-8	-0,545	8	0,705
-9	-0,915	9	0,835
-10	-1,115	10	0,97

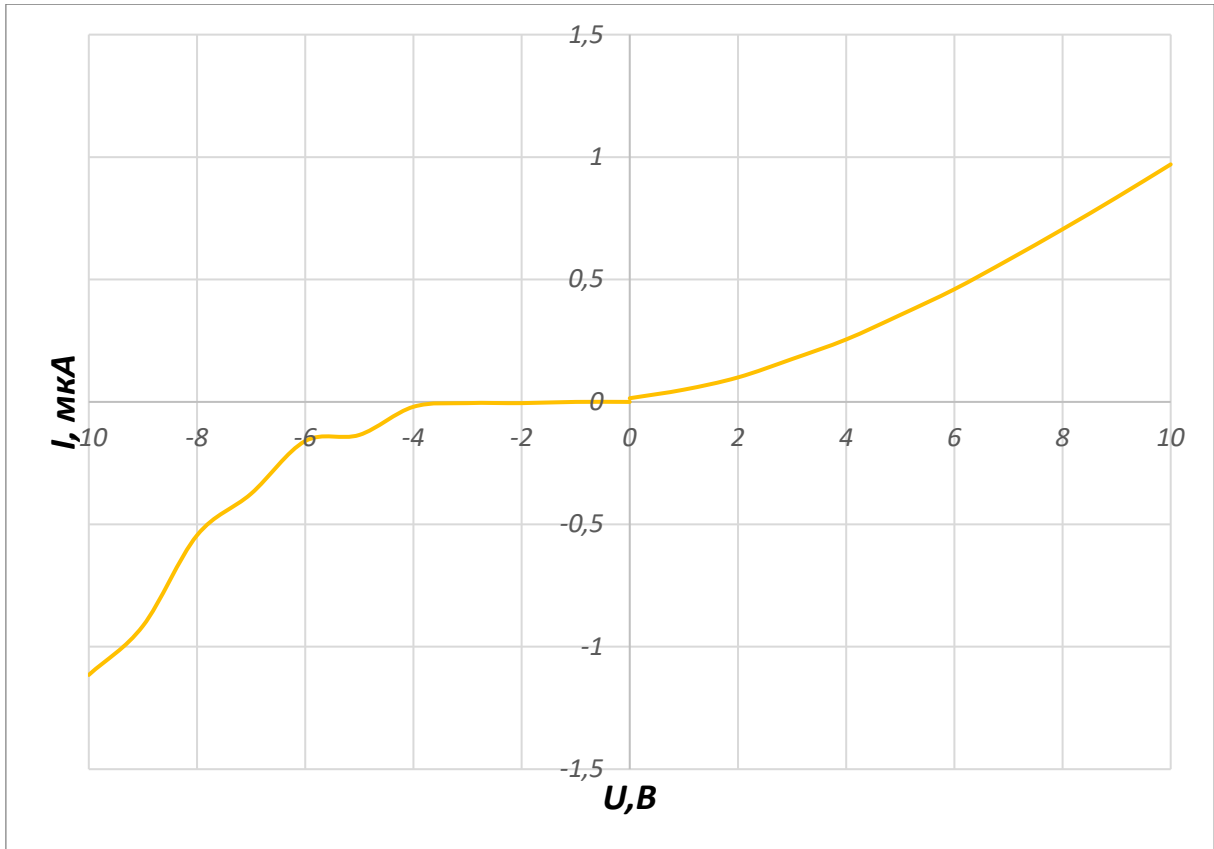


Рисунок 3.8 – Світлова ВАХ зразка 1 (1:2).

Світлові характеристики також показують подібні значення. У зворотній гілці світлової ВАХ демонструється збільшення струму подібно до зразка № 1, але у цьому зразку, ефект більш виражений, що вказує на більш активну фотогенерацію носіїв заряду.

### Зразок наноцелюлози

Таблиця 3.16 – Виміряні значення світлового струму ВАХ зразка наноцелюлози по двох точках.

Целюлоза (світлова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,03	0	0	0	0,02
1	0	1	0,06	1	0	1	0,04
2	0	2	0,11	2	0	2	0,06
3	0	3	0,18	3	0	3	0,1
4	0,03	4	0,26	4	0,01	4	0,13
5	0,08	5	0,34	5	0,03	5	0,17
6	0,16	6	0,42	6	0,06	6	0,22
7	0,27	7	0,51	7	0,1	7	0,27
8	0,38	8	0,59	8	0,15	8	0,32
9	0,5	9	0,68	9	0,2	9	0,37
10	0,62	10	0,76	10	0,25	10	0,42

Таблиця 3.17 – Середні значення світлового струму по двох точках зразка наноцелюлози.

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,025
-1	0	1	0,05
-2	0	2	0,085
-3	0	3	0,14
-4	-0,02	4	0,195
-5	-0,055	5	0,255
-6	-0,11	6	0,32
-7	-0,185	7	0,39
-8	-0,265	8	0,455
-9	-0,35	9	0,525
-10	-0,435	10	0,59

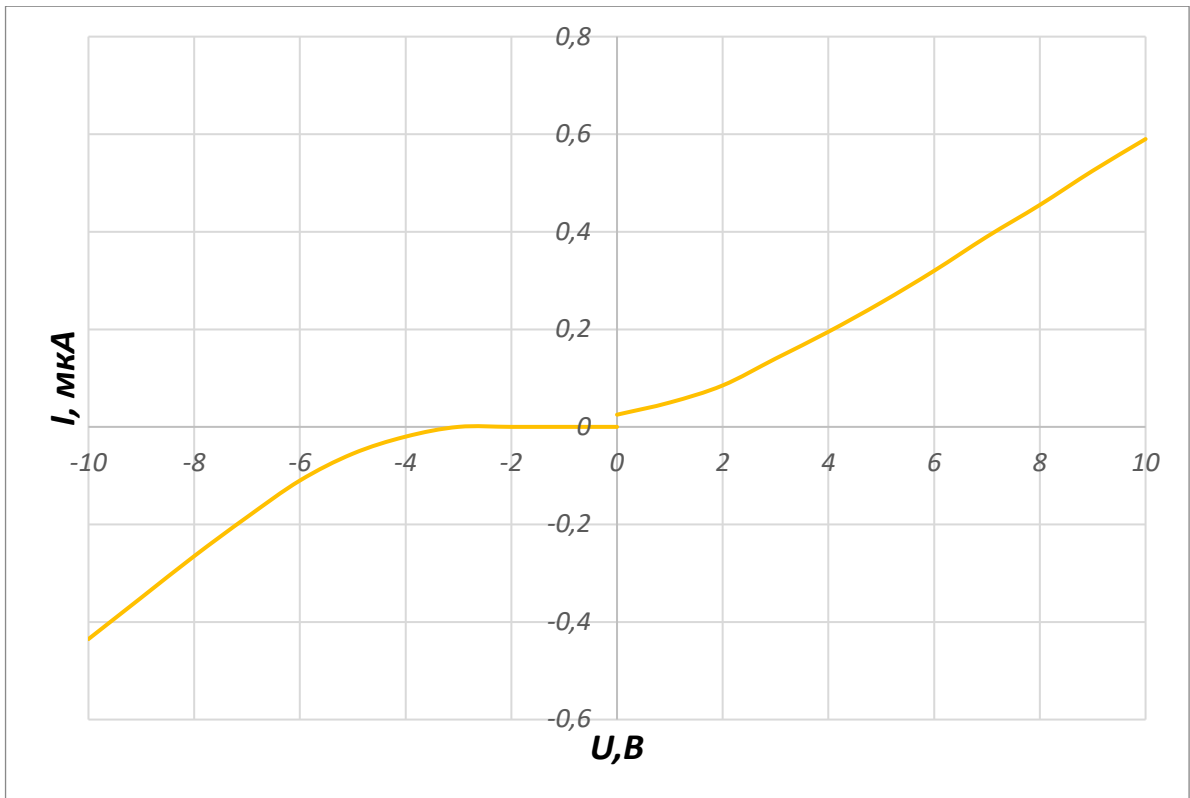


Рисунок 3.9 – Світлова ВАХ зразка наноцелюлози.

Пряма гілка світлової ВАХ зразка наноцелюлози показує незначне збільшення струму, фотоэффект майже відсутній. Зворотна гілка подібно до інших зразків показує вищий струм під дією світла, ніж зворотна гілка темної ВАХ, але ефект невиражений у порівнянні з іншими зразками.

### Зразок 1, концентрація 1:1

Таблиця 3.18 – Виміряні значення світлового струму ВАХ зразка 1 (1:1) по двох точках.

Зразок 1 1:1 (світлова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,03	0	0	0	0,02
1	0	1	0,04	1	0	1	0,02
2	0	2	0,04	2	0	2	0,03
3	0,01	3	0,05	3	0	3	0,03
4	0,01	4	0,07	4	0	4	0,04
5	0,02	5	0,09	5	0,01	5	0,06
6	0,04	6	0,11	6	0,02	6	0,07
7	0,07	7	0,14	7	0,03	7	0,09
8	0,1	8	0,16	8	0,05	8	0,1
9	0,13	9	0,19	9	0,07	9	0,12
10	0,16	10	0,21	10	0,09	10	0,14

Таблиця 3.19 – Середні значення світлового струму по двох точках зразка 1 (1:1).

Зворотня гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,025
-1	0	1	0,03
-2	0	2	0,035
-3	-0,005	3	0,04
-4	-0,005	4	0,055
-5	-0,015	5	0,075
-6	-0,03	6	0,09
-7	-0,05	7	0,115
-8	-0,075	8	0,13
-9	-0,1	9	0,155
-10	-0,125	10	0,175

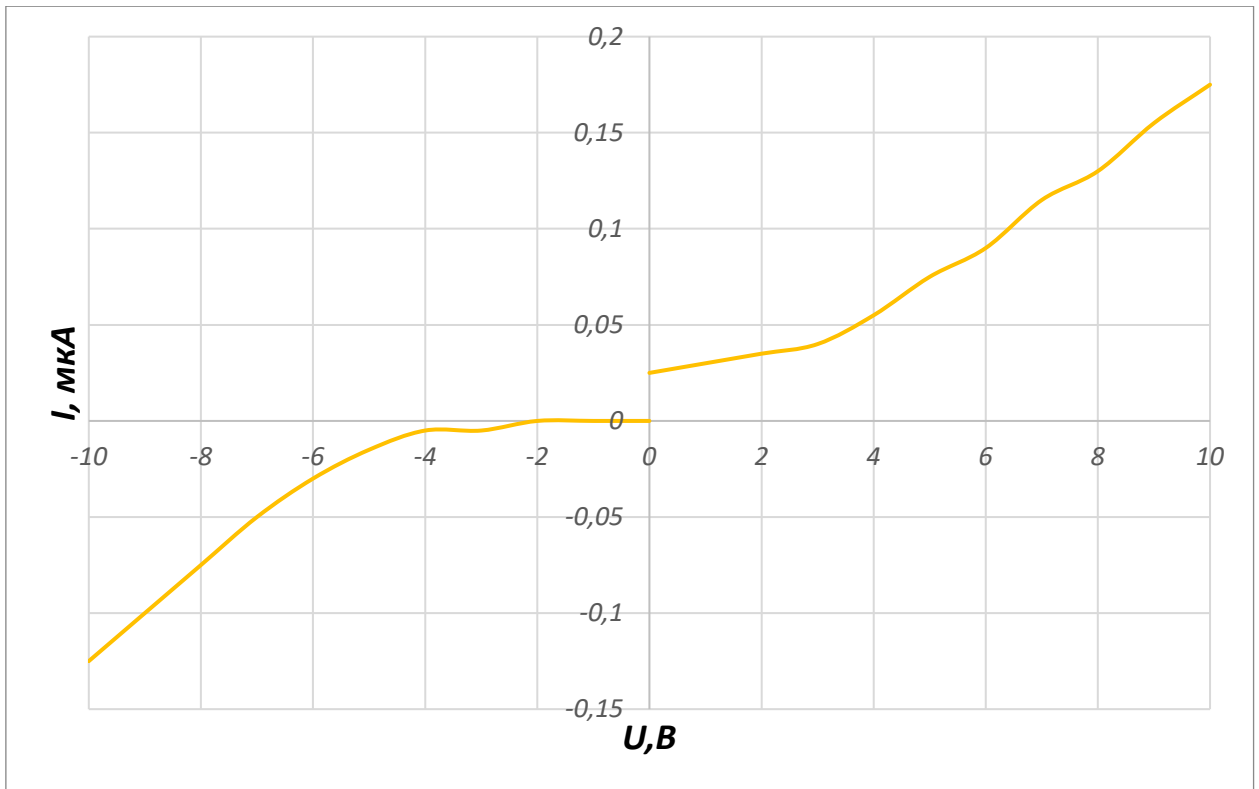


Рисунок 3.10 – Світлова ВАХ зразка 1 (1:1).

Пряма гілка світлової ВАХ показує значно менший струм, ніж темної. Також подібно до попередніх зразків, зворотний струм зростає під дією світла, наявна фотогенерація носіїв заряду, але менш виражена.



## Зразок 2, концентрація 1:1

Таблиця 3.20 – Виміряні значення світлового струму ВАХ зразка 2 (1:1) по двох точках.

Зразок 2 1:1 (світлова)							
Конт. 1				Конт. 2			
Підк. (-)		Підк. (+)		Підк. (-)		Підк. (+)	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,02	0	0	0	0,01
1	0	1	0,03	1	0	1	0,02
2	0	2	0,04	2	0	2	0,02
3	0,01	3	0,05	3	0	3	0,03
4	0,02	4	0,06	4	0	4	0,04
5	0,03	5	0,08	5	0,01	5	0,05
6	0,04	6	0,1	6	0,02	6	0,06
7	0,07	7	0,12	7	0,03	7	0,07
8	0,09	8	0,15	8	0,04	8	0,09
9	0,12	9	0,17	9	0,06	9	0,1
10	0,14	10	0,19	10	0,07	10	0,12

Таблиця 3.21 – Середні значення світлового струму по двох точках зразка 2 (1:1).

Зворотна гілка ВАХ		Пряма гілка ВАХ	
U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
0	0	0	0,015
-1	0	1	0,025
-2	0	2	0,03
-3	-0,005	3	0,04
-4	-0,01	4	0,05
-5	-0,02	5	0,065
-6	-0,03	6	0,08
-7	-0,05	7	0,095
-8	-0,065	8	0,12
-9	-0,09	9	0,135
-10	-0,105	10	0,155

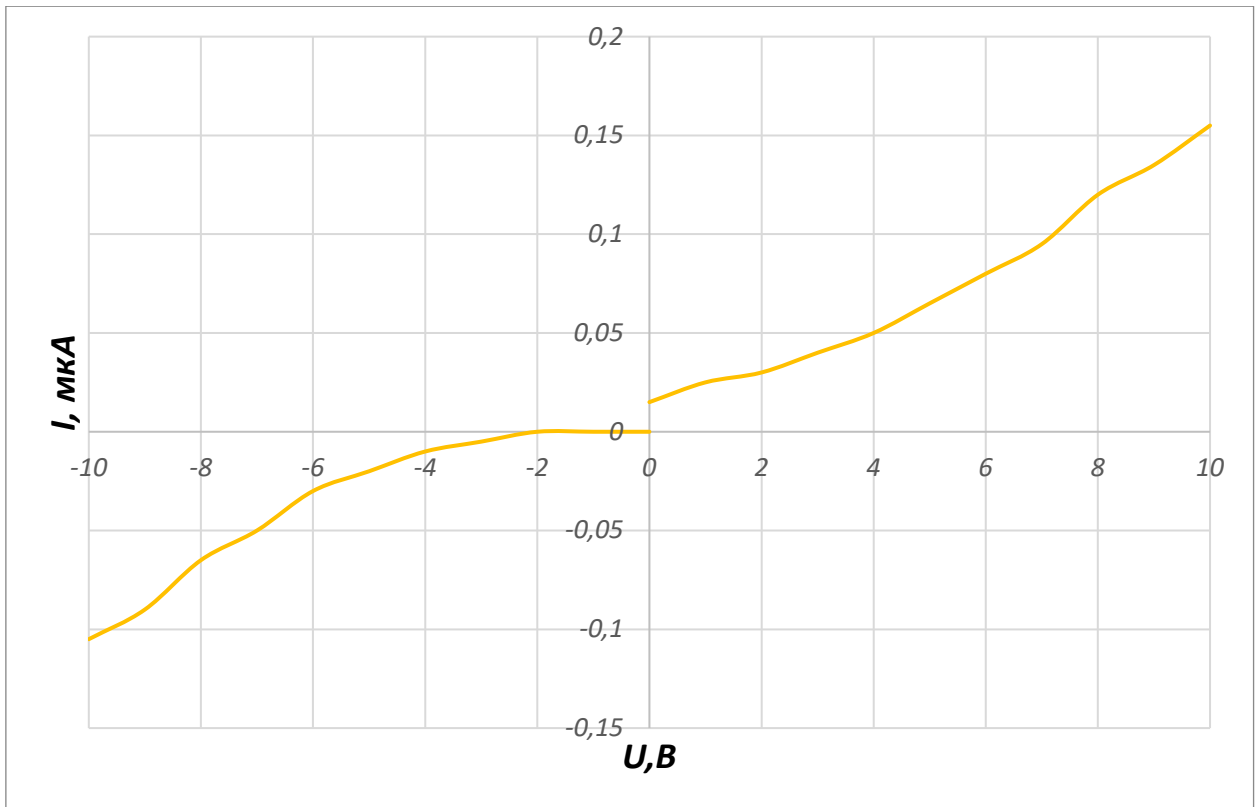


Рисунок 3.11 – Світлова ВАХ зразка 2 (1:1).

Подібно до зразка № 1, під дією світла, струм майже не змінюється, та залишається близьким до нуля при всіх напругах, що вказує на подібну низьку фоточутливість цих зразків при даній концентрації.

## Загальний аналіз світлових ВАХ зразків

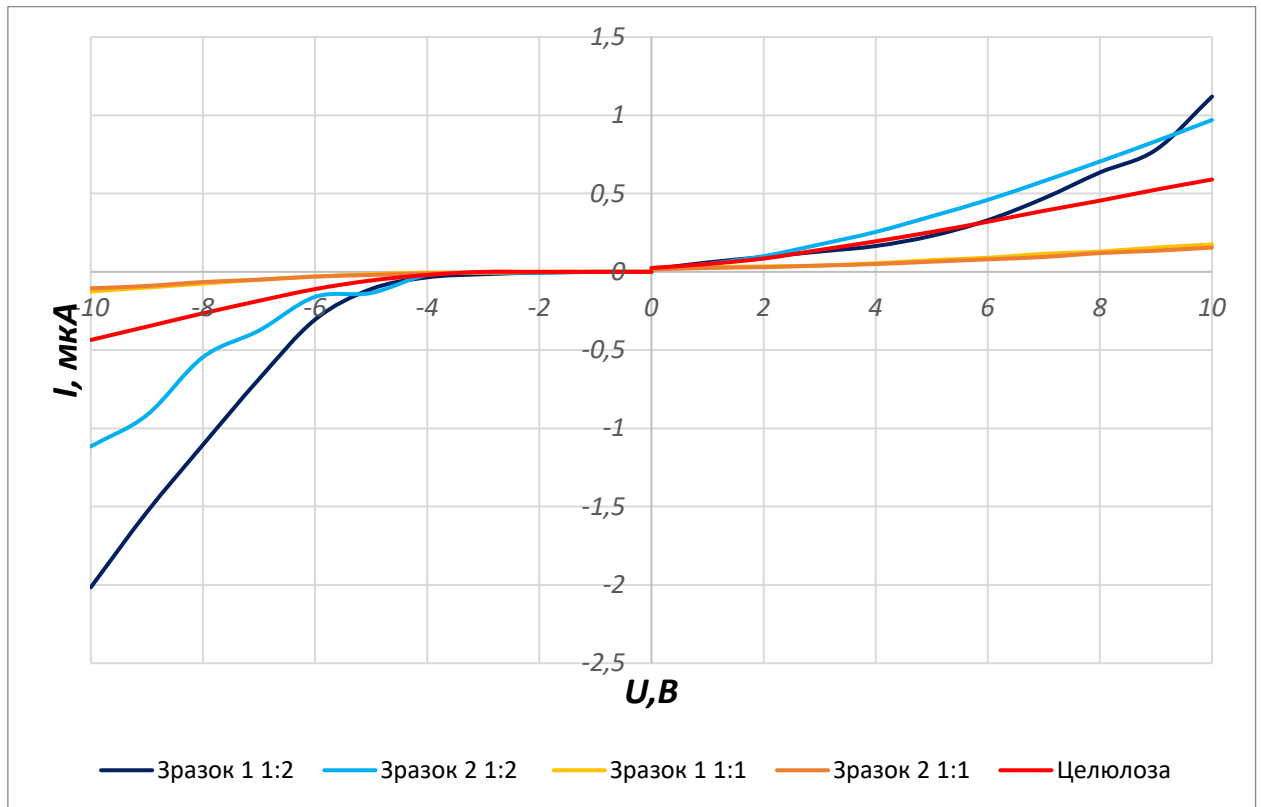


Рисунок 3.12 – Комбінована світлова ВАХ зразків.

У світлових характеристиках зразків загалом спостерігаються нижчі значення, ніж у темнових у обох гілках. У всіх зразків з наявним шаром меланіну простежується діодоподібна поведінка. Під дією світла, струм зростає, найкращу фоточутливість демонструють зразки з концентрацією меланіну 1:2. Значна різниця у значеннях з темновими характеристиками, а саме, зменшення струму у світлових ВАХ порівняно з темновими пояснюється особливостями структури меланіну. Як вже було зазначено, однією з особливостей меланінових шарів є неупорядкована структура. Наявність природних структурних дефектів, пасток, та створення світлом додаткових носіїв заряду призводить до їх рекомбінації на цих дефектах, що збільшує ефективний опір зразків. Іншим поясненням є можливість насиченість носіїв заряду в активній області структури, через що відносно невеликі зміни напруги не дають істотного приросту струму. У темряві або за нижчого рівня освітлення, додаткові фононні або електронні збудження зумовлені

фотогенерацією не відбуваються, через що ефективний опір структури не підвищується.

### 3.3.1 Фотострум

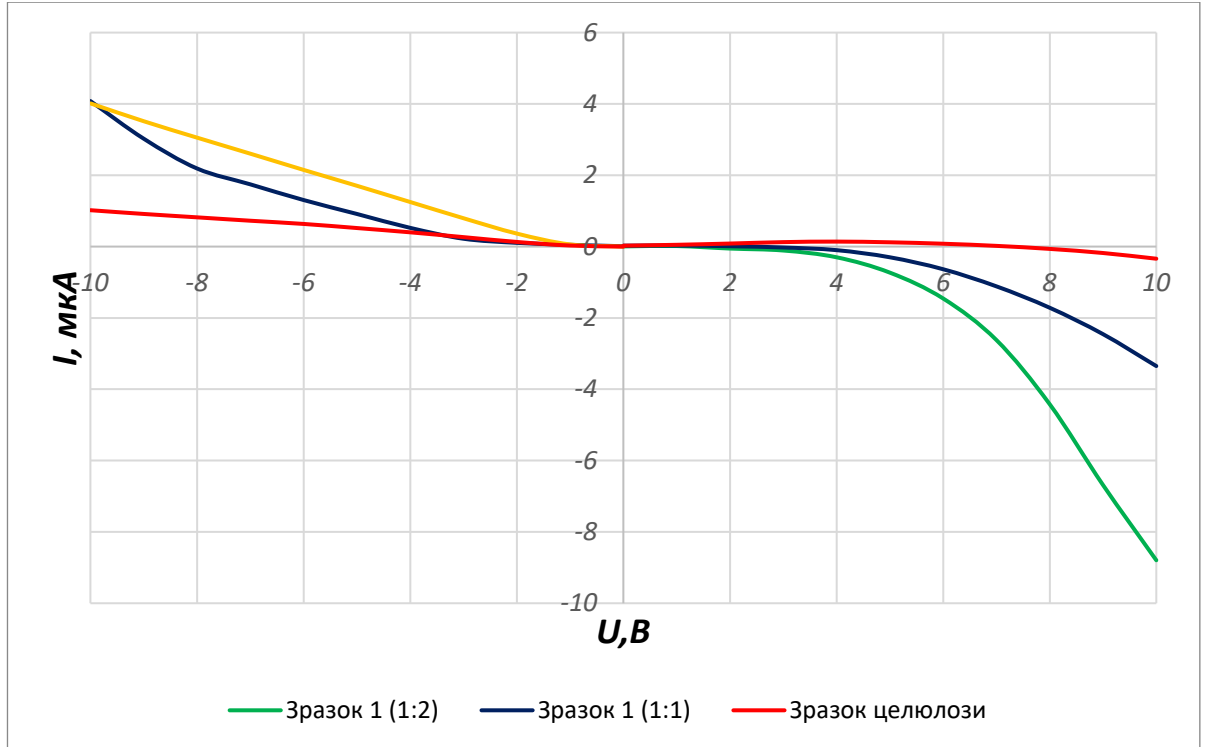


Рисунок 3.13 – Характеристика фотоструму зразків № 1 з різними концентраціями.

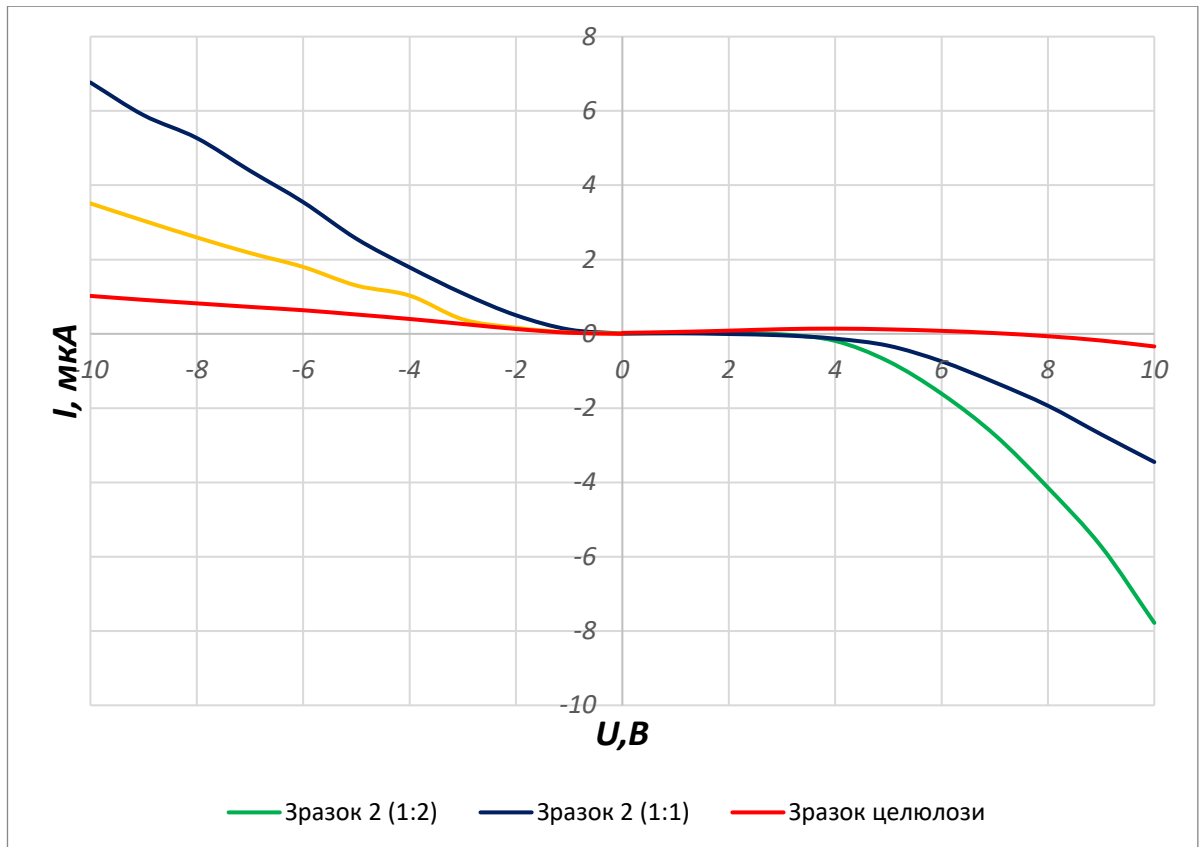


Рисунок 3.14 – Характеристика фотоструму зразків № 2 з різними концентраціями.

На графіках, найвищий порівняно з іншими фотострум простежується у зразків з концентраціями 1:2, дещо менший у зразків з концентраціями 1:1. Найменший фотострум спостерігається у зразка наноцелюлози, у якого шар меланіну відсутній. Хоча зразок № 1 з концентрацією 1:2 демонструє повільніше зростання струму, ніж зразок № 1 з концентрацією 1:1 на рис 3.13, можна помітити, що при 10 В його струм стає більшим від іншого зразка за тієї ж концентрації. Підвищений фотострум у зразках 1:2 пояснюється їх кращою фоточутливістю відносно інших зразків, як було описано раніше. Також з представлених характеристик можна зробити спостереження, що фотострум у всіх зразків незалежно від концентрації напрямлений протилежно прикладеній напрузі.

### 3.4 Коефіцієнти випрямлення

Для зразків меланіну з різною концентрацією були обраховані коефіцієнти випрямлення як співвідношення прямого струму до зворотного за напруги 7В. Обраний рівень напруги є вищим за порогові напруги для більшості зразків:

$$K_B = \frac{I_{пр}}{I_{зв}} \quad (3.1)$$

Де  $K_B$  – коефіцієнт випрямлення,  $I_{пр}$  – значення прямого струму,  $I_{зв}$  – значення зворотного струму.

Таблиця 3.22 – Коефіцієнти випрямлення зразків структур з різною концентрацією меланіну.

№/ Назва зразка	Концентрація	Темнові	Світлові
1	(1:2)	1,27	0,68
2	(1:2)	0,69	1,54
1	(1:1)	0,46	2,3
2	(1:1)	0,62	1,9
Зразок целюлози	-	0,40	2,1

Загальною тенденцією, яка простежується серед отриманих даних є те що коефіцієнти випрямлення вищі у світлових характеристиках, ніж у темнових, що є вірним для усіх зразків, окрім зразка № 1 з концентрацією 1:2, який має найвищий коефіцієнт випрямлення у темнових умовах. Найвищий коефіцієнт випрямлення з поміж усіх зразків спостерігається у світловій характеристиці зразка 1 з концентрацією 1:1, дещо менший коефіцієнт у зразка 2 з тією ж концентрацією.

### 3.5 Температурні дослідження

Для дослідження роботи гетеропереходів за інших температурних умов, були відібрані два зразки з різною концентрацією та поміщені у нагрівальний апарат для симуляції умов високотемпературного середовища. До зразків було підключено мультиметр для реєстрації змін струму у діапазоні температур від 17,5 °C до 50 °C

Таблиця 3.23 – Дані температурних досліджень зразків 1 (1:2) та (1:1).

t, °C	Зразок 1 1:2		Зразок 1 1:1	
	Підк. (-), Зразок 1 (1:2)	Підк. (+), Зразок 1 (1:2)	Підк. (-), Зразок 1 (1:1)	Підк. (+), Зразок 1 (1:1)
17,5	0,5	0,6	0,92	0,78
18	0,9	1,29	2,11	3,02
20	4,19	4,55	5,4	10,4
22	8,47	7,54	12,13	13,06
24	7,27	8,39	11,9	12,43
26	6,4	7,4	11,5	9,7
28	5,4	4,8	5,7	9,3
30	4,07	4,8	5,27	8,15
32	3,13	3,63	5,9	6,57
34	2,41	3,62	8,23	5,51
36	1,88	2,56	4,59	7,37
38	1,28	2,23	3,12	7,72
40	1,31	1,59	4,25	6,21
42	1,08	1,42	3,36	3,45
44	0,75	1,48	2,36	3,89
46	0,46	0,74	1,45	2,26
48	0,49	0,61	3,79	2,36
50	0,38	0,48	1,91	1,45

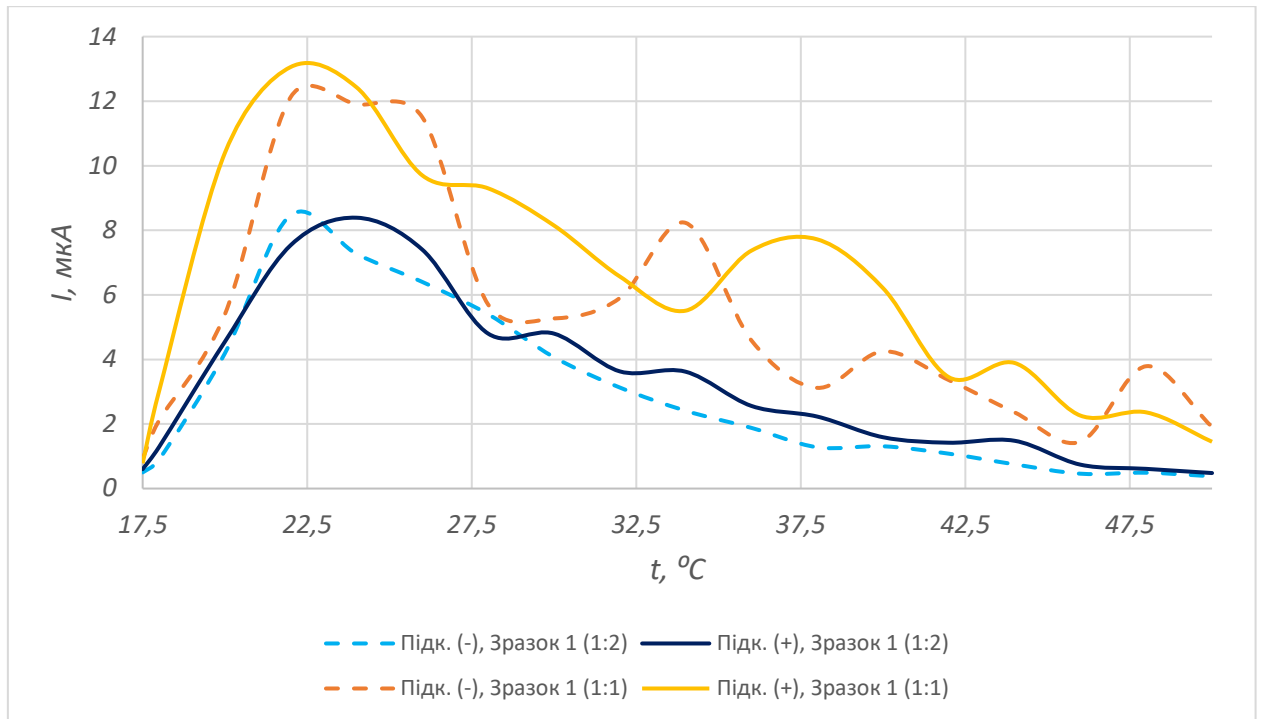


Рисунок 3.15 – Температурна характеристика зразків №1 з концентраціями меланіну 1:2 та 1:1.

У характеристиці, наведеній на рис. 3.15 видно, що зразок з більшою концентрацією меланіну демонструє загалом вищий струм у всьому діапазоні температур, використаному у цьому дослідженні. Зразок № 1 з вищою концентрацією меланіну досягає піку провідності 13,06 мкА при температурі 22 °С.

### 3.5.1 Обчислення ТКО

У цьому підрозділі обчислено температурні коефіцієнти опору (ТКО) для двох відібраних зразків на ділянках зростання та спадання струму.

Таблиця 3.24 – Розраховані опори зразків 1 (1:2) та (1:1) при різних температурах на ділянці зростання струму.

t, °C	Зразок 1 1:2		Зразок 1 1:1	
	I, A	R, Ом	I, A	R, Ом
17,5	0,55	18,18182	0,85	11,76471
18	1,095	9,13242	2,565	3,898635
20	4,37	2,28833	7,9	1,265823
22	8,005	1,249219	12,595	0,793966



Таблиця 3.25 – Розраховані опори зразків 1 (1:2) та (1:1) при різних температурах на ділянці спадання струму.

t, °C	Зразок 1 1:2		Зразок 1 1:1	
	I, A	R, Ом	I, A	R, Ом
24	7,83	1,277139	12,165	0,82203
26	6,9	1,449275	10,6	0,943396
28	5,1	1,960784	7,5	1,333333
30	4,435	2,254791	6,71	1,490313
32	3,38	2,95858	6,235	1,603849
34	3,015	3,31675	6,87	1,455604
36	2,22	4,504505	5,98	1,672241
38	1,755	5,698006	5,42	1,845018
40	1,45	6,896552	5,23	1,912046
42	1,25	8	3,405	2,936858
44	1,115	8,96861	3,125	3,2
46	0,6	16,66667	1,855	5,390836
48	0,55	18,18182	3,075	3,252033
50	0,43	23,25581	1,68	5,952381

ТКО обчислювалися за ф-лою (3.2):

$$TKO = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} \quad (3.2)$$

Зразок 1 (1:2), ділянка зростання

$$TKO_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} = \frac{1,2492 - 18,1818}{18,1818(22 - 17,5)} = -2,2069 \text{ 1/}^\circ\text{C} \quad (3.3)$$

Зразок 1 (1:1), ділянка зростання

$$TKO_2 = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} = \frac{0,7939 - 11,7647}{11,7647(22 - 17,5)} = -0,1340 \text{ 1/}^\circ\text{C} \quad (3.4)$$

Зразок 1 (1:2), ділянка спадання

$$TKO_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} = \frac{23,2558 - 1,2771}{1,2771(50 - 24)} = 0,6619 \text{ 1/}^\circ\text{C} \quad (3.5)$$

Зразок 1 (1:1), ділянка спадання

$$\text{TКО}_2 = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} = \frac{5,9523 - 0,8220}{0,8220(50 - 24)} = 0,2400 \text{ 1/}^\circ\text{C} \quad (3.6)$$

Наведені обчислення корелюють з даними відображеними на температурній характеристиці (рис 3.15). Обидва зразки демонструють негативний ТКО на ділянці зростання, що дуже характерно для напівпровідників та свідчить про зниження їх опору на даному температурному інтервалі, причому зразок 1 з концентрацією 1:2 демонструє значний негативний ТКО, відповідно його опір знижується різко, кількість носіїв заряду збільшується. Зразок № 1 з концентрацією теж демонструє негативний ТКО, його опір зменшується, але менш виражено. На ділянці спадання току, ТКО обидвох зразків збільшується, що є ознакою збільшення опору зі збільшенням температури внаслідок розсіювання носіїв заряду. Як і під час зростання, ТКО зразка з концентрацією 1:2 більший, що є ознакою вищої чутливості до змін температури.

## ВИСНОВОК

Екологічні питання перед якими постало суспільство зумовили пошук нових біосумісних рішень для зменшення відходів виробництва компонентів електроніки. Наноцелюлоза та меланін, до яких прикуто багато уваги дослідників в останні роки через їх унікальні властивості та структуру, постають як перспективні, екологічно чисті та доступні біоматеріали. Можливості застосування меланіну в різних галузях електроніки досліджуються вже понад 40 років, з моменту виявлення його напівпровідникових властивостей. Сьогодні, багато наукової літератури розглядає застосування полімерних плівок меланіну у виробництві різноманітних сенсорів та фотовольтаїці. Наноцелюлоза вирізняється з поміж інших матеріалів як надзвичайно механічно міцний, еластичний та низькотоксичний матеріал у порівнянні з аналогами. Також, наноцелюлоза має широкі можливості модифікації структури.

У цій роботі були досліджені електрофізичні властивості структур утворених з цих матеріалів. За результатами було встановлено, що в усіх наявних зразках за виключенням контрольного зразка наноцелюлози без шару меланіну, утворюються гетеропереходи між наноцелюлозою та меланіном з коефіцієнтами випрямлення 0,40-1,27 у темнових характеристиках та 0,68-2,3 у світлових.

Темнові ВАХ показують різке зростання струму у всіх зразках. Дослідження порогових напруг показали зниження потенціального бар'єру у структурах зразків з більшою концентрацією меланіну.

Світлові ВАХ усіх зразків демонструють зниження струму у структурах при вищому рівні освітлення. Це пояснюється наявністю у структурі меланіну пасток та природних дефектів, на яких рекомбінують фотогенеровані носії заряду, що призводить до збільшення ефективного опору зразків. Краща

провідність у всіх характеристиках спостерігалася у зразків з концентрацією меланіну 1:2, що пояснюється вищою концентрацією молекул води у шарах меланіну.

При дослідженні температурних залежностей струму в діапазоні 17.5-50 °C у всіх зразків спостерігалася складна залежність зі збільшенням струму у 14 разів від початкових значень у зразка з концентрацією 1:2, та у 16 разів у зразка з концентрацією 1:1 при температурі 22 °C, з подальшим зниженням струму до початкових значень. Зростання провідності найімовірніше зумовлено термоактивацією носіїв заряду поблизу гетеропереходу.

На даний момент, біосумісна електроніка знаходиться на стадії активного розвитку. Наявні компоненти та пристрої ще не демонструють високих характеристик, притаманних конвенціональній електроніці, через що надзвичайно важливо проводити подальші дослідження їх електричних, фізичних, оптичних властивостей, структури, методів синтезу, та поведінки за різних умов з метою пошуку шляхів покращення їх характеристик та подальшої інтеграції у пристроях електроніки.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] d'Ischia M., Manini P. Melanins. *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg, 2021. P. 1–7.
- [2] PROTA G. NEUROMELANIN. *Melanins and Melanogenesis*. 1992. P. 119–133.
- [3] Microbial melanin: Recent advances in biosynthesis, extraction, characterization, and applications / S. Singh et al. *Biotechnology Advances*. 2021. P. 107773.
- [4] Recent Advances and Progress on Melanin-like Materials and Their Biomedical Applications / L. Huang et al. *Biomacromolecules*. 2018. Vol. 19, no. 6. P. 1858–1868.
- [5] Naturally derived electrically active materials for eco-friendly electronics / B. Ozlu et al. *Materials Today Advances*. 2024. Vol. 21. P. 100470.
- [6] Ferroelectric-like behaviour of melanin: Humidity effect on current-voltage characteristics / S. L. Bravina et al. *Materials Research Bulletin*. 2016. Vol. 80. P. 230–236.
- [7] Melanin and Melanin-Like Hybrid Materials in Regenerative Medicine / C. Cavallini et al. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 1518.
- [8] Eumelanin-inspired Nanomaterials in Electrochemical Energy Storage Devices: A Review / J. Pan et al. *Chemical Engineering Journal*. 2022. P. 138607.
- [9] <https://patents.google.com/patent/DE102004003801A1/en> Recovering melanin from plant materials, for use e.g. in cancer treatment or as semiconductor, by extracting with sodium hydroxide solution, acidifying extract and purifying precipitate.
- [10] Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin / A. B. Mostert et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012. Vol. 109, no. 23. P. 8943–8947.
- [11] On the origin of electrical conductivity in the bio-electronic material melanin / A. Bernardus Mostert et al. *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 100, no. 9. P. 093701.

- [12] Vahidzadeh E., Kalra A. P., Shankar K. Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 122. P. 127–139.
- [13] Melanin/PEDOT:PSS blend as organic mixed ionic electronic conductor (OMIEC) for sustainable electronics / N. L. Nozella et al. *Materials Advances*. 2023.
- [14] Ou-Yang H., Stamatias G., Kollias N. Spectral Responses of Melanin to Ultraviolet A Irradiation. *Journal of Investigative Dermatology*. 2004. Vol. 122, no. 2. P. 492–496.
- [15] Characterization and electrochemical deposition of natural melanin thin films / N. Madkhali et al. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 4. P. 4987–4993.
- [16] Emergence of melanin-inspired supercapacitors / L. Yang et al. *Nano Today*. 2021. Vol. 37. P. 101075.
- [17] Heng W., Weihua L., Bachagha K. Review on design strategies and applications of flexible cellulose-carbon nanotube functional
- [18] Nanocellulose as a new sustainable material for various applications: a review / F. Fahma et al. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 2, no. 109. P. 49–64.
- [19] Advanced Nanocellulose-Based Composites for Flexible Functional Energy Storage Devices / T. Xu et al. *Advanced Materials*. 2021. P. 2101368.
- [20] Nanocellulose-based functional materials for physical, chemical, and biological sensing: A review of materials, properties, and perspectives / Y. Liu et al. *Industrial Crops and Products*. 2024.
- [21] Septevani A. A., Burhani D., Sampora Y. Nanocellulose in electronics and electrical industry. *Nanocellulose Materials*. 2022. P. 217–246.
- [22] Nanocellulose-Enabled Electronics, Energy Harvesting Devices, Smart Materials and Sensors: A Review / R. Sabo et al. *Journal of Renewable Materials*. 2016. Vol. 4, no. 5. P. 297–312.

- [23] Nanocellulose composites for electronic applications / A. Atiqah et al. *Industrial Applications of Nanocellulose and Its Nanocomposites*. 2022. P. 481–502.
- [24] Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates / Y. Zhou et al. *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3, no. 1.
- [25] Inverted organic solar cells using nanocellulose as substrate / S. V. Costa et al. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133, no. 28.
- [26] The influence of reed nanocellulose on the quality indicators of paper-basis for wallpapers / V. Barbash et al. *Proceedings of the NTUU “Igor Sikorsky KPI”. Series: Chemical engineering, ecology and resource saving*. 2024. No. 1. P. 42–51.