

Обухова Т.Ю.

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

Семененко М.О.

Національна академія наук України

Барбаш В.А.

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

Мочук П.С.

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

МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В СТРУКТУРАХ НАНОЦЕЛЮЛОЗА–МЕЛАНІН

Стаття присвячена дослідженню механізмів діелектричних втрат і природи переносу заряду в багатошарових структурах типу «алюміній – наноцелюлоза – меланін – графіт», виготовлених із використанням водних розчинів меланіну різної концентрації. Актуальність дослідження зумовлена складною структурою меланіну, наявністю суперечливих даних щодо його електронної та іонної провідності, а також перспективністю цього біополімеру для застосувань в органічній електроніці.

В статті за допомогою методу імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні 4 Гц – 500 кГц встановлено наявність значних змін діелектричних характеристик при введенні шару меланіну в полімерну структуру. Показано, що за низьких частот домінують втрати, пов'язані з інтерфейсною поляризацією Максвелла–Вагнера, обумовленою рухом іонів води у межових областях меланін–наноцелюлоза. Виявлено зростання тангенса кута діелектричних втрат у діапазоні 100–500 кГц у структурах з меланіном, що свідчить про активацію внутрішніх механізмів релаксації, притаманних полімерній мережі меланіну.

Проведений в статті аналіз АС ВАХ за моделлю Джонхера дозволив визначити показник степеневих залежності $n = 0,38$, що вказує на стрибкоподібний (хопінг) механізм переносу заряду, характерний для аморфних напівпровідників.

Отримані результати демонструють, що провідність меланіну має змішану природу та залежить від ступеня гідратації: за низьких частотах переважає іонна (водна) складова, тоді як за високих – електронно-протонний хопінг у структурі полімеру. Проведений аналіз відкриває можливість цілеспрямованого керування діелектричними властивостями структур з меланіном для застосувань у біоелектроніці, сенсорних структурах та органічних напівпровідникових інтерфейсах.

Ключові слова: меланін, наноцелюлоза, імпедансна спектроскопія, багатошарові органічні структури, органічний гетероперехід.

Постановка проблеми. На сьогоднішній день обмежене розуміння механізмів провідності меланіну, дослідження якого активно продовжується. Це пояснюється тим, що, на відміну від інших біополімерів, таких як білки та нуклеїнові кислоти, природний біосинтез меланіну не пов'язаний безпосередньо з генетичними або контрольованими послідовністю процесів, а натомість мають місце змінні початкові мономерні одиниці, що

конденсуються, стекуються та полімеризуються в частинки розміром від нанометра до мікрона як композитні матеріали. Вважається, що меланіни утримуються разом завдяки численним взаємодіям, включаючи ковалентні і водневий зв'язки, катіон-π та ароматичні взаємодії [1, с. 2624]. Його висока хімічна складність і погана розчинність у більшості поширених розчинників зробили розуміння зв'язків структура-функція особливо

складним для меланінів. Це ще більше посилюється тим фактом, що матеріали мають високу молекулярну масу та складаються із зшитих олігомерів через механізми π -стекингу під час полімеризації [1, с. 2625].

Відсутність єдиної думки щодо молекулярної електронної структури як природного, так і синтетичного еумеланіну як різновиду меланіну перешкоджає раціональній оптимізації напівпровідникових інтерфейсів на основі цього біопігменту. Більше того, низка суперечностей щодо ключових властивостей еумеланіну все ще залишається остаточно не вирішеною.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Протягом останніх двох десятиліть меланін, як природний полімер, активно вивчається у контексті органічної електроніки, біоелектроніки та нанотехнологій. Завдяки своїм унікальним властивостям – змішаній провідності, спектру поглинання в УФ діапазоні, біосумісності та дешевості – меланін вважається перспективною основою для створення широкого спектра пристроїв: від суперконденсаторів до сенсорів та біобатарей [2, с. 14].

Особливу цікавість для науковців представляє можливість створення із застосуванням меланіну пристроїв гнучкої електроніки, зокрема сонячних елементів [2, с. 17] та можливість поєднання шарів меланіну з неорганічними та органічними підкладками [3, с. 4].

Відносна важливість іонних та електронних носіїв заряду, вплив води на провідність та активність радикальних видів все ще є предметом інтенсивних наукових дискусій. Деякі дослідження стверджують, що збільшення провідності еумеланіну залежить від гідратації і, отже, визначають первинними носіями заряду протони [4, с. 130]. Однак інші дослідження вказують на докази як електронного, так і протонного переносу заряду, та високу провідність у вакуумно-відпалених (безводних) плівках еумеланіну [5, с. 3].

Постановка завдання. Метою статті є визначення механізмів діелектричних втрат і природи переносу заряду в структурах наноцелюлоза-меланін.

Виклад основного матеріалу. Отримання зразків. У цьому дослідженні були використані багат шарові сандвіч-структури типу «алюміній–наноцелюлоза–меланін» описані в роботі [6, с. 300].

Як основний діелектричний шар використовувалися плівки наноцелюлози товщиною близько 400 мікрметрів, отримані з волокон очерету, згідно з методикою, описаною в роботі [7, с. 44]. В результаті спеціальної обробки отримані плівки

наноцелюлози, які склалися з однорідних частинок діаметром до 25 нанометрів, утворювали плівки з товщиною до 10 мікрметрів, що забезпечувало рівномірність структури та гладкість поверхні. На зворотній бік плівки наноцелюлози методом магнетронного напилення наносився суцільний шар алюмінію товщиною приблизно 8 мікрметрів, який виконував роль нижнього електрода. На протилежну сторону плівки наноцелюлози за допомогою крапельного методу наносився водний розчин меланіну з розрахунку 0.1 мл/см², концентрацією 0.3–0.5%, отриманий з вихідного 1% розчину меланіну виготовленого відповідно до методики, описаної в патенті [8]. Використання водного розчину дозволило значно спростити процес формування верхнього шару, а також сприяло частковому проникненню меланіну в поверхневі області наноцелюлозної плівки, що забезпечило гарну адгезію між шарами та якісний електричний контакт. Після висушування отримана плівка меланіну мала товщину в межах 1–2 мікрметрів.

Верхній точковий електрод із площею приблизно 1 мм² і товщиною в межах 50–70 мкм формувалася шляхом нанесення на поверхню плівки електропровідної графітової пасті. Площа отриманого конденсатора становила 1 мм².

За такою методикою виготовлено три серії зразків: контрольний зразок без нанесення меланіну на наноцелюлозну плівку та зразки з плівкою меланіну за концентрації вихідного розчину 0,33% та 0,5%.

Методика вимірювання. Для визначення електричних властивостей створеної багат шарової структури застосовувався комплексний аналіз з використанням імпедансної спектроскопії, яка є високочутливим методом дослідження, що дозволяє вивчати процеси поляризації та механізми переносу заряду в широкому частотному діапазоні [9, с. 65]. Зокрема, вона забезпечує доступ до мікро- та макроскопічних аспектів поляризації, виявляючи наявність дипольних моментів, міжфазної поляризації, зарядових пасток, а також характер енергетичних втрат у матеріалі. Метод дозволяє ідентифікувати релаксаційні процеси, визначати тип поляризації (іонну, дипольну, електронну тощо) та їхні частотні діапазони. Цей метод також широко використовується у вивченні фазових переходів, структури доменів, дисперсії діелектричної функції дисперсії та виявлення сегнетоелектричних властивостей. В контексті проведеного дослідження імпедансна спектроскопія

дозволяє встановити не лише якісні зміни в діелектричних властивостях при введенні меланіну, але й зробити висновки про домінуючі механізми провідності та релаксації в отриманих структурах.

В роботі проведено комплексний аналіз частотної залежності ємності досліджуваних структур при впливі змінного електричного сигналу з фіксованою амплітудою 100 мВ. Вимірювання здійснювалися у частотному діапазоні від 4 Гц до 500 кГц, що дозволяє охопити як низькочастотні релаксаційні процеси, так і середньочастотні діелектричні реакції матеріалу. Для реалізації вимірювального процесу використовувався прилад Rohde & Schwarz LCR Meter LCX200 LCR Meter.

У процесі проведення діелектричних вимірювань для інтерпретації отриманих результатів застосовувалася еквівалентна схема з паралельним включенням ємності (C_p) та тангенса кута діелектричних втрат (Dissipation factor), відома як модель паралельного кола C_p - D . У цьому підході ємність (C_p) відповідає здатності структури накопичувати заряд, а параметр D – тангенс кута діелектричних втрат, відображає величину діелектричних втрат, пов'язаних з процесами релаксації, провідністю або поляризаційними механізмами. Використання паралельної моделі дозволило адекватно описати особливості частотної поведінки ємності структури та здійснити розрахунок комплексної діелектричної проникності на основі експериментальних даних.

Для розрахунку складових комплексної діелектричної проникності використано наступні формули:

$$C_p = \epsilon' \epsilon_0 A / d, \quad (1)$$

де C_p – виміряна ємність, ϵ_0 – діелектрична проникність у вакуумі, ϵ' – дійсна складова комплексної діелектричної проникності, A – площа електродів, d – товщина діелектрика;

$$D = \epsilon'' / \epsilon', \quad (2)$$

де D – тангенс кута діелектричних втрат (dissipation factor), ϵ'' – уявна частина комплексної діелектричної проникності.

Аналіз результатів. У контрольному зразку полімерної структури без меланіну за частот нижче 50 Гц уявна частина діелектричної проникності перевищує реальну, що свідчить про домінування втрат енергії над її накопиченням (рис. 1). Це явище, ймовірно, обумовлене наявністю залишкової вологи в структурі наноцелюлози, яка забезпечує іонну провідність та мікроскопічні струми витоку. Дійсна частина діелектричної провідності слабо залежить від частоти, що свідчить про єдиний можливий механізм розсіювання за рахунок провідності. Відсутність ефективних поляризаційних механізмів у наноцелюлозі також знижує значення ϵ' , що підтверджує слабку діелектричну активність матеріалу без додаткових функціональних включень.

Додавання у структуру плівки з вмістом меланіну 0,50% не змінює частотну поведінку діелектричних характеристик, проте вносить суттєві кількісні відмінності (рис. 2). За низьких частот, до приблизно 200 Гц, уявна частина діелектричної проникності ϵ'' , що характеризує втрати електричної енергії, значно перевищує реальну частину ϵ' , яка відповідає здатності структури накопичувати

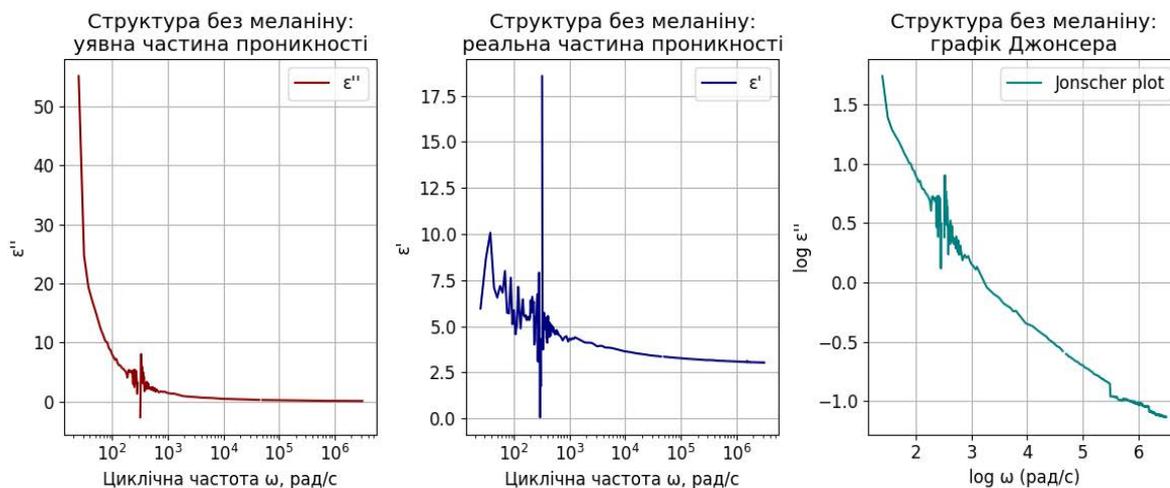


Рис. 1. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності та графік частотної залежності уявної частини діелектричної функції (модифікований графік Джонхера) для контрольного зразка без меланіну

заряд. Це вказує на домінування механізмів релаксаційних втрат. При подальшому зростанні частоти співвідношення змінюється: ϵ'' перевищує ϵ' , що свідчить про перехід матеріалу у режим переважного накопичення енергії електричного поля. Кількісно встановлено, що як втрати, так і здатність до поляризації значно зросли у порівнянні з контрольною структурою без меланіну. Значення ϵ'' досягає максимуму близько 500, тоді як ϵ' стабілізується на рівні близько 80, що у 10 разів більше, ніж у контрольній структурі.

У зразка з плівкою меланіну концентрацією 0,33% пікова величина ϵ'' сягає понад 1200, тоді як ϵ' стабілізується на рівні близько 200, тобто значення ϵ майже обернено пропорційними до концентрації меланіну в плівці (рис. 3).

Порівнюючи всі 3 зразка, можна зробити висновок: за низьких частот (до ~1 кГц) основний

внесок у діелектричні втрати вносить інтерфейсна поляризація на межі меланін–наноцелюлоза за рахунок залишкових іонів води. Цей ефект відомий як поляризація Максвела–Вагнера, який супроводжується зростанням уявної частини діелектричної проникності ϵ'' . При цьому зразки плівок з вищим вмістом води (тобто меншою концентрацією меланіну) демонструють більші втрати, що підтверджує переважний внесок іонів води в даному діапазоні.

Одним із важливих результатів проведеного дослідження стало виявлення збільшення тангенса діелектричних втрат на межі в інтервалі 100 кГц – 500 кГц для зразків, які містять меланін. Така поведінка може вказувати на активацію додаткових внутрішніх механізмів розсіювання, характерних саме для полімерних структур з меланіном.

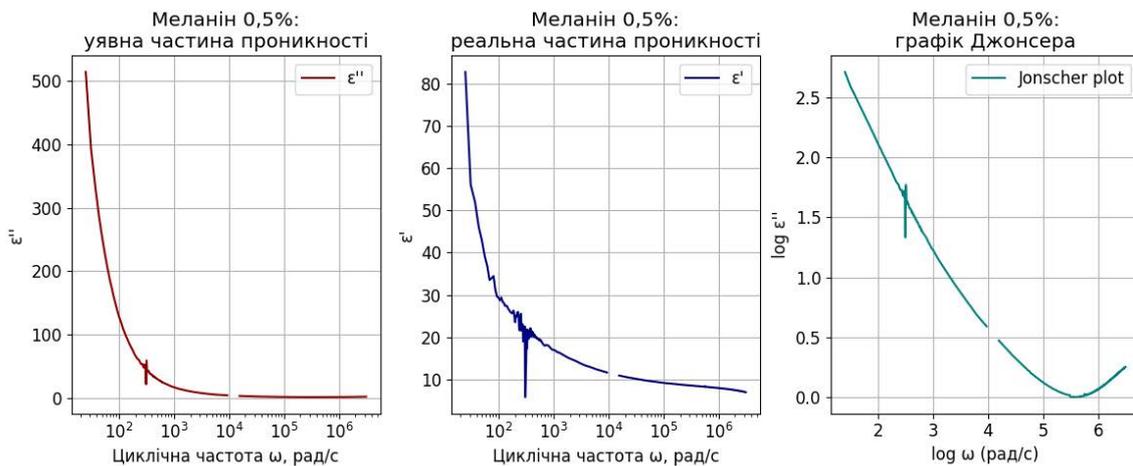


Рис. 2. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності та графік частотної залежності уявної частини діелектричної функції (модифікований графік Джонхера) для зразка плівки з 0,50% меланіну

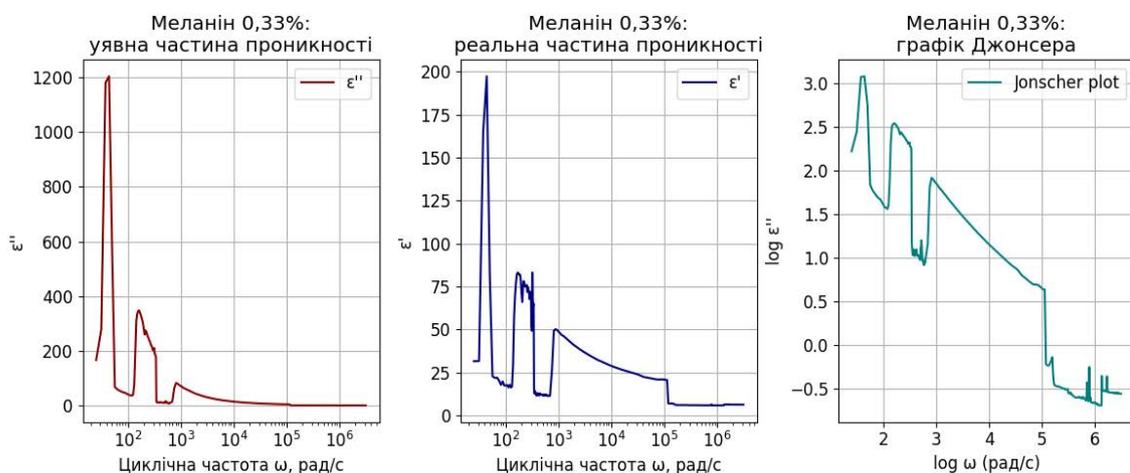


Рис. 3. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності та графік частотної залежності уявної частини діелектричної функції (модифікований графік Джонхера) для зразка плівки з 0,33% меланіну

Для вивчення механізмів діелектричних втрат у структурах на основі меланіну застосовано графічний метод Джонхера (Jonscher's Universal Dielectric Response) [10, с. 58]. У класичному формулюванні цей підхід базується на дослідженні частотної залежності змінної провідності матеріалу $\sigma(\omega)$, яка описується виразом:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^n \quad (3)$$

де: σ_{dc} – статична (DC) провідність, ω – циклічна частота, n – показник, що характеризує механізм переносу заряду.

Однак, у випадках, коли пряме вимірювання провідності не проводиться або є складним, допустимим є використання уявної частини діелектричної проникності ϵ'' , яка пов'язана з провідністю через співвідношення:

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon''(\omega) \quad (4)$$

Таким чином, логарифмічна залежність $\log(\epsilon'')$ від $\log(\omega)$ є лінійно зміщеним аналогом $\log(\sigma(\omega))$ до $\log(\sigma(\omega))$, і може використовуватись для визначення параметра $n = \text{slope} - 1$. Побудовані модифіковані графіки Джонхера зображені на рисунках 1–3.

Найбільш оптимальною для аналізу є залежність для зразка полімерної плівки з 0,50% меланіну. Для даного графіку виконано лінійну апроксимацію, що дозволило визначити коефіцієнт нахилу прямої $n=0,38$. Це значення лежить у межах $0 < n < 1$, що характерно для стрибкоподібного механізму переносу заряду, притаманного аморфним напівпровідникам, до яких належить меланін. Такий підхід широко застосовується в діелектричній імпедансній спектроскопії полімерних, органічних та біологічних матеріалів (зокрема, в дослідженнях поліаніліну, PEDOT:PSS, меланіну тощо).

Щоб з'ясувати природу частинок, які беруть участь у цьому механізмі, слід врахувати структурні особливості меланіну, спосіб його нанесення та ступінь гідратації.

У присутності залишкової вологи, що зберігається після крапельного нанесення водного розчину меланіну, у матеріалі можуть формуватися гідратовані протонні кластери (наприклад, H_3O^+), які переносять заряд за механізмом Гротгуса [11, с. 4195] – тобто стрибками між полярними групами по водневим зв'язкам. Однак, у нашому

випадку діелектричні втрати були вищими для зразків із меншою кількістю залишкової вологи, що зменшує ймовірність того, що протонна провідність є домінуючим механізмом у цьому діапазоні.

Висновки. У роботі досліджено частотні залежності ємності та тангенса кута діелектричних втрат багатошарових сандвіч-структур типу «алюміній – наноцелюлоза – меланін – графітова паста». Проаналізовано три серії зразків сандвіч-структур, дві з яких містили водний розчин меланіну з концентрацією 0,33% і 0,50% та контрольний зразок без меланіну. Встановлено, що з додаванням шару меланіну в полімерну структуру вводиться додаткова волога, яка суттєво впливає на поведінку системи, зокрема зумовлює підвищення діелектричних втрат. Джерелом втрат виступають рухливі на малих частотах іони води, які підвищують рівень інтерфейсної поляризації на межі меланін–наноцелюлоза (відповідно до моделі Максвелла–Вагнера).

Ключовим результатом дослідження стало спостереження зростання тангенса кута діелектричних втрат у частотному діапазоні 100–500 кГц, що особливо яскраво видно для зразка з 0,50% вмістом меланіну, має меншу залежність для плівки з 0,33% меланіну і відсутнє для зразка без меланіну. Така поведінка вказує на активацію внутрішніх механізмів втрат, притаманних саме шару меланіну. Для подальшого аналізу було побудовано модифіковану проекцію Джонхера та виконано лінійну апроксимацію у відповідному частотному діапазоні. Отримане значення нахилу прямої $n=0,38$ свідчить про реалізацію стрибкоподібного механізму переносу заряду, характерного для аморфних напівпровідників.

Механізм переносу заряду в меланіні, залежно від умов, може включати електронний хопінг (перехід електронів між локалізованими станами), протонну провідність за механізмом Гротгуса (через водневі зв'язки між молекулами води або функціональними групами) та міграцію гідратованих іонів (зокрема, гідронію H_3O^+) при наявності залишкової вологи. Залежність рівня втрат від вмісту води вказує на те, що за низьких частотах домінують водні іони за механізмом Гротгуса, тоді як за високих – активується внутрішня структура меланіну, яка забезпечує електронно-протонну хопінг-провідність.

Список літератури:

1. Wei Cao [et al.] Unraveling the structure and function of melanin through synthesis. *Journal of the american chemical society*. 2021. No. 143. P. 2622–2637.
2. Mostert A.B. Melanin, the What, the Why and the How: An Introductory Review for Materials Scientists Interested in Flexible and Versatile Polymers. *Polymers*. 2021. Vol. 13. Article ID: 1670.

3. Benitez-Lara A., Eduardo Coutino-Gonzalez F. Morales-Morales, Mario Alberto Ávila-Gutiérrez, J. Carrillo-Lopez, Ana L. Hernández-Orihuela, and Agustino Martínez Antonio. Vegetal melanin-induced radiative recombination centers in porous silicon. *Optical Materials*. 143. 2023. 114182.

4. Vahidzadeh, Ehsan, Aarat P. Kalra, and Karthik Shankar. Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond. *Biosensors and Bioelectronics*. 122. 2018. 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.026>

5. Migliaccio L., et al. Evidence of Unprecedented High Electronic Conductivity in Mammalian Pigment Based Eumelanin Thin Films After Thermal Annealing in Vacuum. *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7. No.162.

6. Обухова Т.Ю., Зінченко А.Ю., Барбаш В.А., Душейко М.Г. Електрофізичні властивості структур меланін-наноцелюлоза. *Вчені Записки Таврійського Національного Університету Імені В.І. Вернадського Серія: Технічні науки*. Том 35 (74) № 6. 2024. Ч. 2. 299–303.

7. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Gondovska A.S., Yakymenko O.S. Nanocellulose from reed stalks to improve the properties of paper for packaging food products. *KPI Science News*. 2021. No. 2. P. 90–96.

8. Davidenko S. 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: пат. DE102004003801A1 USA. 2005.

9. Поплавко Ю.М., Молчанов В.І., Казміренко В.А. Мікрохвильова діелектрична спектроскопія. Київ, 2011.

10. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectrics Press. 1983.

11. Pivovar B. S. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer*. 2006. 47(11), 4194–4202.

Obukhova T.Yu., Semenenko M.O., Barbash V.A., Mochuk P.S. MECHANISMS OF CHARGE TRANSPORT IN NANOCELLULOSE–MELANIN STRUCTURES

The article is devoted to the study of dielectric loss mechanisms and the nature of charge transport in multilayer structures of the “aluminum – nanocellulose – melanin – graphite” type, fabricated using aqueous melanin solutions of various concentrations. The relevance of this research stems from the complex structure of melanin, the presence of contradictory data regarding its electronic and ionic conductivity, and the promising potential of this biopolymer for applications in organic electronics.

Using impedance spectroscopy in the frequency range of 4 Hz–500 kHz, the article establishes the presence of significant changes in dielectric characteristics upon the introduction of a melanin layer. It is shown that at low frequencies, losses associated with Maxwell–Wagner interfacial polarization dominate, caused by the movement of water ions in the interfacial regions of melanin–nanocellulose. An increase in the dielectric loss tangent in the 100–500 kHz range is observed in structures containing melanin, indicating the activation of internal relaxation mechanisms inherent to the polymer network of melanin.

The analysis conducted using the Jonscher model made it possible to determine the power-law exponent $n = 0.38$, which indicates a hopping charge-transport mechanism typical of amorphous semiconductors.

The obtained results demonstrate that melanin conductivity has a mixed nature and depends on the degree of hydration: at low frequencies, the ionic (water-related) component prevails, whereas at high frequencies, electron-proton hopping within the polymer structure becomes dominant. The analysis opens the possibility for targeted control of the dielectric properties of melanin-based structures for applications in bioelectronics, sensing devices, and organic semiconductor interfaces.

Key words: melanin, nanocellulose, impedance spectroscopy, multilayer organic structures, organic heterojunction.

Дата надходження статті: 25.11.2025

Дата прийняття статті: 12.12.2025

Опубліковано: 30.12.2025