



УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ TiO_2 , СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ПИГМЕНТАМИ*

*Р.А. Волошин¹, В.С. Бедбенов¹, Д.А. Габриелян¹, Н.Г. Брэди²,
В.Д. Креславский^{1,3}, С.К. Жармухамедов³, М.В. Родионова¹, Б.Д. Брюс^{2,4},
С.И. Аллахвердиев^{1,3,5,6}*

¹Лаборатория управляемого фотобиосинтеза Института физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН
д. 35, ул. Ботаническая, г. Москва 127276, Россия
e-mail: suleyman.allakhverdiev@gmail.com

²Кафедра биохимии, клеточной и молекулярной биологии Университета Теннесси в Ноксвилле, США
д. 125, Остин Пий Билдинг., Ноксвилл, TN 37996, США
e-mail: bbruce@utk.edu

³Институт фундаментальных проблем биологии РАН
д. 2, ул. Институтская, г. Пушкино, Московская обл., 142290, Россия

⁴Кафедра микробиологии Университета Теннесси в Ноксвилле
д. 125, Остин Пий Билдинг, Ноксвилл, TN 37996, США

⁵Лаборатория бионанотехнологий Института молекулярной биологии и биотехнологии
Академии наук Республики Азербайджан, г. Баку, Азербайджан

⁶Кафедра физиологии растений биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
1/12 Ленинские горы, г. Москва 119991, Россия

doi: 10.15518/isjaee.2019.34-36.012-025

Заключение совета рецензентов: 12.03.19 Заключение совета экспертов: 07.05.19 Принято к публикации: 05.08.19

Одним из активно развивающихся направлений получения альтернативной энергии является проектирование электрохимических солнечных элементов (СЭ), в том числе на основе биологических пигментов. СЭ изучались при различных температурах, интенсивности света и спектральных условиях. Кроме того, для понимания процессов, происходящих в СЭ, необходимо также исследовать эффективность и стабильность с учетом условий окружающей среды. С этой целью было разработано и изготовлено новое измерительное оборудование для исследования влияния условий окружающей среды на силу фототока, генерируемого СЭ. Система может служить моделью, которая отражает условия, необходимые для эффективного и стабильного функционирования СЭ. Получены предварительные результаты для двух типов СЭ с двумя фотосенсибилизаторами: тилакоидные мембранные препараты и обогащенный антоцианами экстракт малины. Показано, что

*Волошин Р.А., Бедбенов В.С., Габриелян Д.А., Брэди Н.Г., Креславский В.Д., Жармухамедов С.К., Родионова М.В., Брюс Б.Д., Аллахвердиев С.И. Усовершенствование и определение свойств солнечного элемента на основе TiO_2 , сенсibilизированного различными растительными пигментами // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;34-36:12-25.



при 40 °С электрогенная активность снижается вдвое и при постепенном охлаждении возвращается к своему начальному значению. Максимальный ток, полученный в тилакоидном СЭ, составил 0,46 мА, а в СЭ на основе антоцианов – 1,75 мА. Цель данного исследования – поиск новых путей повышения эффективности и стабильности биологических СЭ. В дальнейшем это измерительное устройство может быть использовано для исследования СЭ на основе длинноволновых форм хлорофилла (Chld и Chlf) и компонентов фотосинтетического аппарата, содержащего эти хлорофиллы.

Ключевые слова: солнечные элементы; фототок; биологические пигменты; препараты тилакоидной мембраны; температура; свет.

OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF TiO₂-BASED SOLAR CELL DESIGN USING DIVERSE PLANT PIGMENTS

R.A. Voloshin^a, V.S. Bedbenov^a, D.A. Gabrielyan^a, N.G. Brady^b,
V.D. Kreslavski^{a,c}, S.K. Zharmukhamedov^c, M.V. Rodionova^a,
B.D. Bruce^{b,d}, S.I. Allakhverdiev^{a,c,e,f}

^aControlled Photobiosynthesis Laboratory, Institute of Plant Physiology, Russian Academy of Sciences
35 Botanicheskaya Str., Moscow, 127276, Russia

^bDepartment of Biochemistry, Cellular & Molecular Biology, University of Tennessee at Knoxville
125 Austin Peay Bldg., Knoxville, TN 37996, USA

^cInstitute of Basic Biological Problems, Russian Academy of Sciences
2 Institutskaya Str., Pushchino, Moscow Region 142290, Russia

^dDepartment of Microbiology, University of Tennessee at Knoxville, 125 Austin Peay Bldg., Knoxville, TN 37996, USA

^eBionanotechnology Laboratory, Institute of Molecular Biology and Biotechnology
Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

^fDepartment of Plant Physiology, Faculty of Biology, M.V. Lomonosov Moscow State University
1/12 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

doi: 10.15518/isjaee.2019.34-36.012-025

Referred 12 March 2019 Received in revised form 7 May 2019 Accepted 5 August 2019

The design of electrochemical solar cells (SCs), including those composed of biological pigments is an actively developing direction of obtaining alternative energy. SCs were studied under different temperatures, light intensities and spectral conditions. Furthermore, to understand processes occurring in the SCs, investigations characterizing the efficiency and stability with regard to environmental factors are also required. For this aim, novel instrumentation for the investigation of environmental effects on photocurrent generated by SCs has been designed and constructed. The system can be a model, which reflects conditions required for effective and stable functioning of the solar cells. Preliminary results are shown for two types of solar cells with two photosensitizers: thylakoid membrane preparations and anthocyanin-enriched raspberry extracts. It was shown that electrogenic activity decreased by a half at 40 °C and returned back to the initial value under gradual cooling. Maximum current obtained from the thylakoid-based SC was 0.46 mA, while maximum current generated by the anthocyanin-based SC was 1.75 mA. The goal of this investigation is to find new ways to increase efficiency and stability of bio based SCs. In future, this measuring system can be used for investigation of solar cells based on long-wave forms of chlorophylls (Chls d and f) and components of the photosynthetic apparatus comprising these chlorophylls.

Keywords: solar cells; photocurrent; biological pigments; thylakoid membrane preparations; temperature; light.



Роман Александрович
Волошин
Roman Voloshin

Сведения об авторе: науч. сотрудник в Институте физиологии растений им. Тимирязева, Лаборатория управляемого фотобиосинтеза.

Образование: физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, кафедра биофизики (2014 г.).

Область научных интересов: искусственный фотосинтез; влияние низкомолекулярных осмолитов на стабильность и активность фотосинтетического аппарата.

Публикации: 8.

h-индекс: 7

ORCID ID: 0000-0003-2557-5073

Information about the author: Senior Researcher in the Institute of Plant Physiology, Laboratory of Controlled Photobiosynthesis.

Education: Moscow State University, Faculty of Physics, 2014.

Research interests: designing, investigation and characterization of the solar cells based on the components of photosynthetic apparatus; impact of the osmolyte on the photosynthesis.

Publications: 8.





Сергей Куштаевич
Жармухамедов
Sergey
Zharmukhamedov

Сведения об авторе: канд. биолог. наук, вед. науч. сотрудник Федерального исследовательского центра «Пушкинский научный центр биологических исследований» РАН.

Образование: Казахский государственный университет, кафедра биохимии и биофизики (1983 г.); канд. биолог. наук (1993 г.), Пушкино.

Область научных интересов: биофизика и биохимия фотосинтеза (механизм ингибирующего действия гербицидов и стрессовых факторов).

Публикации: более 68.

Information about the author: Ph. D. in Biology, Senior Researcher at the Federal Research Center “Pushchino Research Center for Biological Research” RAS (Pushchino).

Education: Kazakhstan State University, Department of Biochemistry and Biophysics, 1983; Ph.D. in Biology, 1993, Pushchino).

Research interests: biophysics and biochemistry of photosynthesis (mechanism of inhibitory action of herbicides and stress factors).

Publications: more than 68.



Маргарита Викторовна
Родионова
Margarita Rodionova

Сведения об авторе: аспирант, младший научный сотрудник Института физиологии растений РАН.

Образование: Московский педагогический государственный университет (МПГУ), Институт биологии и химии (2015 г.).

Область научных интересов: фотосинтез; карбоангидраза; глутатионредуктаза; первичные процессы фотосинтеза; ингибиторы работы фотосистем; старение листа.

Публикации: 16 и 1 глава в книге «Прикладной фотосинтез – новый прогресс» (Ed: Najafpour M.M.).

Information about the author: Ph.D. Student, Junior Researcher in Institute of plant physiology RAS.

Education: Moscow State Pedagogical University (MPSU), Institute of Biology and Chemistry, 2015.

Research interests: photosynthesis; carbonic anhydrase; glutathione reductase; primary processes of photosynthesis; inhibitors of photosystem activity; leaf senescence.

Publications: 16, one book chapter in Applied Photosynthesis – New Progress (Ed: Najafpour M.M.).



Сулейман Ифхан оглы
Аллахвердиев
Suleyman Allakhverdiev

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, заведующий Лабораторией управляемого фотобiosинтеза Института физиологии растений РАН; главный научный сотрудник Института фундаментальных проблем биологии РАН; профессор кафедры физиологии растений биологического факультета Московского государственного университета; преподаватель кафедры молекулярной и клеточной биологии Московского физико-технического института (Национального исследовательского университета); заведующий лабораторией бионанотехнологии в институте молекулярной биологии и биотехнологии Азербайджана (Баку).

Образование: физический факультет Азербайджанского государственного университета (Баку, 1973 г.); аспирантура в Институте фотосинтеза АН СССР (ныне Институт фундаментальных проблем биологии РАН, 1977 г.); канд. диссертация по специальности «Биофизика» (канд. физ.-мат. наук) в Институте биофизики АН СССР (1984 г.); док. диссертация в Институте физиологии растений РАН (2002 г.).

Область научных интересов: структура и функционирование фотосистемы 2, и в особенности водоокисляющего комплекса; искусственный фотосинтез; каталитическое преобразование солнечной энергии, стрессовые состояния растений; фоторецепторные системы сигналинга.

Публикации: более 300, включая 6 патентов на изобретения.

индекс цитирования – более 3 000
h-index 29.

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, the Head of the Controlled Photobiosynthesis Laboratory at the Institute of Plant Physiology of the Russian Academy of Sciences (RAS); Chief Research Scientist at the Institute of Basic Biological Problems RAS; Professor at the M.V. Lomonosov Moscow State University; Professor at the Moscow Institute of Physics and Technology (State University); Head of Bionanotechnology Laboratory at the Institute of Molecular Biology and Biotechnology of the Azerbaijan National Academy of Sciences.

Education: B.S. and M.S. in Physics from the Department of Physics, Azerbaijan State University, Baku; D.Sc. degree in Plant Physiology and Photobiochemistry from the Institute of Plant Physiology, RAS, 2002; Ph.D. in Physics and Mathematics (Biophysics), from the Institute of Biophysics, USSR, 1984.

Research interests: structure and function of photosystem II, water oxidizing complex, artificial photosynthesis, hydrogen photoproduction; catalytic conversion of solar energy, plants under environmental stress, and photoreceptor signaling.

Publications: more than 300, including 6 patents and eight books; he has been recognized by Thomson Reuters (Clarivate Analytics) the most highly cited Russian researcher worldwide in Biology.



1. Введение

В настоящее время в различных уголках мира проводится множество исследований, посвященных разработке и созданию нетрадиционных солнечных элементов (СЭ). Прежде всего эта тенденция обусловлена высокой себестоимостью производства традиционных кремниевых СЭ [1, 2]. Одной из наиболее перспективных альтернатив кремниевым СЭ является сенсibilизированный красителем солнечный элемент (СКСЭ), или ячейка

Гретцеля [3, 4]. В дальнейшем эти устройства могут конкурировать с кремниевыми СЭ за счет использования более дешевых компонентов и достижения эффективности, близкой к эффективности кремниевых элементов. В настоящее время лучшие лабораторные образцы СКСЭ обладают эффективностью на уровне 11 %, в то время как эффективность коммерческих кремниевых СЭ составляет менее 20 % [2,5].

Элементы СКСЭ состоят, как правило, из фотоанода, электролита и катода (рис. 1) [6].

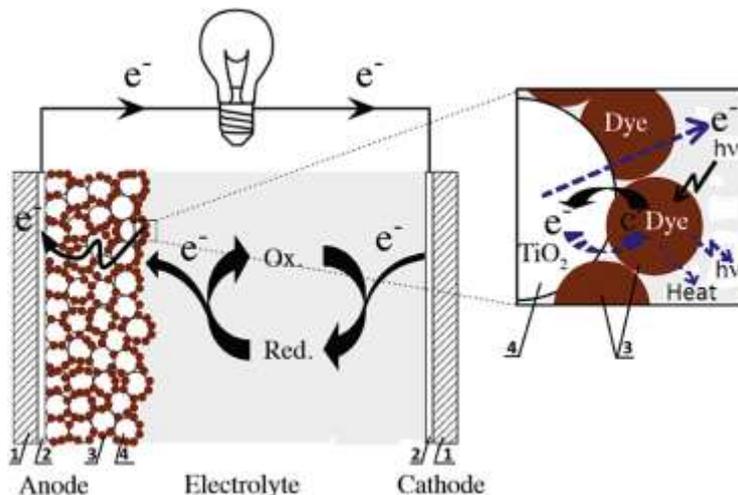


Рис. 1 – Структура и принцип работы СКСЭ: 1 – стеклянная пластина; 2 – проводящее покрытие; 3 – мезопористый полупроводниковый слой; 4 – молекулы (макромолекулярные комплексы) сенсibilизаторов; Ox. и Red. – окисленные и восстановленные формы редокс-медиатора в электролите соответственно; $h\nu_i$ – квант падающего света; $h\nu_f$ – квант флуоресценции; Heat – теплоотдача возбужденного состояния (сплошные стрелки – прямые реакции; пунктирные стрелки – обратные реакции)

Fig. 1 – Structure and working principles of DSSC: 1 – glass plate; 2 – transparent conductive covering; 3 – mesoporous semiconductor layer; 4 – molecules (macromolecular complexes) of sensitizers; Ox. and Red. – oxidized and reduced species of electrolyte, respectively; $h\nu_i$ – incident light quantum; $h\nu_f$ – fluorescence quantum; Heat – heat dissipation of excited state (solid arrows indicate forward reactions; dotted arrows indicate reverse reactions)

Оба электрода изготовлены из специального стекла с прозрачным проводящим слоем, нанесенным на одну из сторон. Анод покрыт пленкой из мезопористого полупроводникового материала. Этот мезопористый материал имеет большую удельную площадь поверхности, на которой адсорбируется сенсibilизирующий материал (краситель). Фактическая площадь поверхности полупроводникового слоя толщиной 10 нм с пористостью 50 % примерно в тысячу раз превышает площадь слоя, не обладающего пористостью [7]. В качестве полупроводника чаще всего применяется диоксид титана [7]. Типичными сенсibilизаторами для СКСЭ являются полипиридиловые комплексы рутения [8–11]. Между электродами расположен электролит, который облегчает перенос электронов от катода к аноду через окислительно-восстановительную пару. Реакции, протекающие в СКСЭ, подразделяются на прямые и обратные [10, 12]. Каждая из этих реакций характеризуется временем реакции (ВР) [14, 13]. Прямые реакции включают в себя улавливание света сенсibil-

лизаторами, перенос электронов из сенсibilизатора в зону проводимости полупроводника, диффузию электронов через полупроводник на электрод, регенерацию окисленных молекул сенсibilизатора восстановленными формами редокс-медиатора в электролите, диффузию окисленных в электролите редокс-медиаторов к катоду, где происходит восстановление, и наоборот, диффузию восстановленных частиц электролитов к катоду [10]. К обратным реакциям относятся флуоресценция или безызлучательная релаксация возбужденных состояний сенсibilизатора, восстановление окисленных частиц в электролите на аноде за счет электрона из зоны проводимости и восстановление окисленного сенсibilизатора электроном из зоны проводимости [10, 12]. В идеальном СКСЭ достигаются максимальные значения скорости прямых реакций, и обратных реакций не происходит. Чем выше скорость прямых реакций по сравнению с обратными реакциями, тем эффективнее СЭ.

Перенос электрона через электролит (лимитирующая стадия прямых реакций) и обратные реакции

рекомбинации зависят от температуры, что говорит о сложной взаимосвязи между эффективностью СЭ и температурой. Кроме того, фототок пропорционален интенсивности света [10].

Сенсибилизаторы на основе рутения имеют ряд недостатков, среди которых:

1) высокая стоимость, так как данный комплекс является одним из самых дорогих компонентов СКСЭ [8, 15];

2) токсичность, так как включает в себя потенциально опасный тяжелый металл [8];

3) рекомбинация зарядов – быстрая обратная реакция переноса электронов с TiO_2 на сенсибилизатор ограничивает эффективность СКСЭ [10].

Биологические пигменты или пигментно-белковые комплексы обладают рядом преимуществ по сравнению с синтетическими рутениевыми красителями: простота получения, низкая стоимость и экологическая безопасность [8, 15, 16].

Наибольший интерес для использования в качестве природных сенсибилизаторов представляют антоцианы и компоненты фотосинтетического аппарата. Простыми и легкодоступными сенсибилизаторами оказались антоцианы из ягод и цветов [16], в связи с чем они часто используются в демонстрационных целях в образовательном процессе [17]. Определенный интерес представляют компоненты фотосинтетического аппарата, такие как изолированные комплексы фотосистемы I (ФС-1) или препараты тилакоидных мембран, поскольку они обеспечивают весьма эффективное разделение зарядов [18, 19]. Это сложные комплексы, которые включают в себя большой кластер антенных пигментов и систему слаженно работающих переносчиков электронов. За счет работы этой системы электронных медиаторов, определенным образом расположенных в фотосистеме, разделение заряда в реакционном центре, возбужденном энергией света, происходит с вероятностью 100 % [18]. Таким образом, обратная реакция переноса электронов из TiO_2 на молекулу хлорофилла, являющегося сенсибилизатором, крайне маловероятна. Однако СЭ на основе этих комплексов имеют низкую эффективность, что обусловлено рядом причин, таких как:

1) малое поперечное сечение поглощения таких ячеек;

2) слабое поглощение в зеленой, дальне-красной и околоультрафиолетовой частях спектра [20, 21];

3) низкая стабильность и высокая чувствительность изолированных фотосинтетических комплексов к изменениям окружающей среды [20].

Первую из перечисленных проблем можно решить созданием слоя TiO_2 с порами большого размера. Для второй проблемы существует несколько способов решения, таких как: внедрение комплексов с особыми молекулами хлорофилла, способных поглощать дальний красный свет [18, 22], или использование гибридных пигментно-белковых комплексов с квантовыми точками [23]. Третье ограничение мо-

жет быть смягчено с помощью специальных стабилизаторов или химических линкеров [18].

В настоящее время область знаний, связанная с СКСЭ, активно развивается, при этом все же остается множество аспектов, требующих совершенствования и оптимизации. Одним из таких аспектов, представляющих интерес с точки зрения оптимизации, является генерация фототока СЭ при различной интенсивности света и/или температуре. В широком диапазоне температур генерация фототока имеет нелинейный характер [10]. Кроме того, изолированные компоненты фотосинтетического аппарата весьма чувствительны к изменениям условий окружающей среды [20]. В научной литературе можно найти множество работ, посвященных влиянию температуры, интенсивности света и спектральных свойств на компоненты фотосинтетического аппарата в естественных и лабораторных условиях [24–26]. Кроме того, можно найти исследования влияния этих факторов на эффективность СЭ, не имеющих биологических красителей [10, 27, 28]. Согласно данным, полученным Пенг (*Peng*) и Бербероглу (*Berberoglu*) в 2013 г., эффективность рутениевых СКСЭ повышается с увеличением температуры в диапазоне от 5 °С до 15 °С и снижается с увеличением температуры в диапазоне от 15 °С до 50 °С [10]. Это объясняется тем, что в первом температурном диапазоне скорость прямой реакции возрастает, поскольку скорость диффузии ионов в электролите выше скорости обратной реакции рекомбинации, тогда как во втором диапазоне – наоборот. Кроме того, показано, что фототок имеет линейную зависимость от интенсивности света [10].

Вместе с тем еще предстоит выяснить зависимость фототока СКСЭ на основе биологических сенсибилизаторов от температуры, интенсивности света и длины волны. Необходима дальнейшая характеристика этих параметров, так как при высоких температурах в СКСЭ наблюдается деградация красителей. Очевидно, в предыдущих исследованиях зависимость этих систем от температурного режима не принималась во внимание. Однако данные о поведении СКСЭ, содержащие биологические пигмент-белковые комплексы, при различных значениях температуры, интенсивности света и длины волны могут оказаться весьма полезными для разработки и исследования таких элементов. Так, разработав систему для определения генерации фототока СКСЭ в разных температурных режимах, можно получить представление о значении этих параметров с точки зрения общей производительности системы.

Другой аспект заслуживает внимания. Водород является довольно привлекательным экологическим топливом, которое можно получить с помощью недорогих сенсибилизированных красителем фотоэлектрохимических элементов (СКФЭ) [29]. СКФЭ представляет собой топливный элемент для производства водорода, работающий по принципу СКСЭ. На одном из его электродов есть также сенсибилизированный красителем наноструктурированный слой TiO_2 . Разница заключается в следующем. Катод такого элемента по-



крыт слоем катализаторов окисления воды, а анодный краситель соединяется с катализатором синтеза водорода с помощью нанопровода. После поглощения квантов света электрон из красителя проходит через нанопровод и активирует катализатор выделения водорода.

СКФЭ на основе биологической ФС с гидрогеназой является одним из вариантов такой системы, освещенным в литературе. Вполне очевидно, что скорость выделения водорода в таких ФЭ зависит от температуры, интенсивности света и спектрального состава.

Список обозначений	
Аббревиатуры	
Asc-Na	Аскорбат натрия
Chl	Хлорофилл
DCPIP	2,6-дихлорфенолиндофенол
LED	Светодиод
TiO ₂	Диоксид титана
ВКЭ	Внешняя квантовая эффективность
ВР	Время реакции
ИФР РАН	Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук
ЛОМО	Ленинградское оптико-механическое объединение, Санкт-Петербург
ОВР	Окислительно-восстановительная реакция
РНФ	Российский научный фонд
СКСЭ	Сенсибилизированный красителем солнечный элемент
СКФЭ	Сенсибилизированный красителем фотоэлектрохимический элемент
СЭ	Солнечный элемент
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
УФ	Ультрафиолетовый
ФС	Фотосистема

2. Описание экспериментальной установки

Исследования условий окружающей среды, а также определение силы фототока, генерируемого СЭ, проводились на экспериментальной установке, разработанной и собранной в лаборатории управляемого фотобиосинтеза Института физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук (ИФР РАН) (рис. 2).

Представленная экспериментальная конструкция позволяет измерять ток в условиях различной интенсивности света, спектрального состава света и температуры окружающей среды. На рис. 3 изображена схема экспериментальной установки. Изменение интенсивности света достигается с помощью нейтральных оптических фильтров 6 различной оптической плотности. Оптические фильтры устанавливаются между источником света 5 и фокусирующей линзой 7 (или объектом исследования в отсутствие фокусирующей линзы). Кроме того, использование источников света с различными параметрами (мощность, спектральный состав света и т.д.) позволяет наблюдать по выходному сигналу тока зависимость тока СЭ 8 от интенсивности света в различных диапазонах.

Длину волны света можно изменить, установив светофильтры различного спектрального состава. Температура СЭ изменялась с помощью специаль-

ной камеры 10, в которой при заданной и контролируемой температуре циркулирует теплоноситель. Корпус элемента плотно прилегает к поверхности радиатора термостатической камеры 9, что обеспечивает постоянную передачу тепла и поддерживает температуру элемента на уровне температуры поверхности радиатора.

Постоянство температуры входящего потока можно достичь двумя способами. Первый способ заключается в подключении входных 11 и выходных 12 трубок камеры к термостату. В проведенном эксперименте применялся термоциркулятор MULTITEMP II LKB Bromma, работающий в температурном диапазоне от 0 °С до 90 °С. Второй способ регулирования температуры осуществлялся с помощью нагревательного элемента, который управлялся модулем терморегулятора. Для управления нагревательным элементом 16 определялась температура поверхности радиатора посредством двухканального регулятора 13 с точностью 0,25÷0,5 °С производства компании ОВЕН (Российская Федерация). Термопары платина-платина 14 и хромель-алюмель 15 подключались к терморегулятору. Термопара 1 фиксировала температуру теплоносителя в термостатической камере. Термопара 2 регистрировала температуру поверхности радиатора, на которой установлен элемент. Погрешность измерения сигнала от термопар 13 составила ±0,5 %.

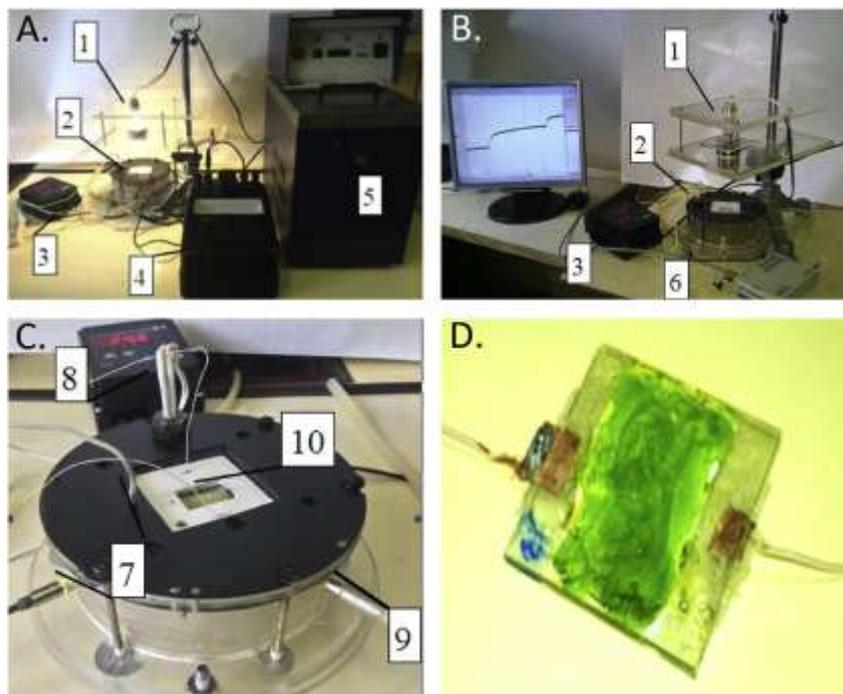


Рис. 2 – Изображения экспериментальной лабораторной установки: А. – общий вид лабораторной установки с термостатом в качестве устройства нагрева и охлаждения и аналогового гальванометра для измерения тока; В. – общий вид лабораторной установки с нагревательным элементом и водопроводной водой в качестве теплоносителя и системы АЦП + компьютер в качестве регистратора силы тока; С. – термостатическая камера; D. – лабораторный СЭ с тилакоидами (1 – источник света; 2 – термостатическая камера с СЭ; 3 – модуль регулирования температуры; 4 – гальванометр; 5 – термостат; 6 – модуль с аналого-цифровым преобразователем и выводом данных на компьютер; 7 – термопара; 8 – нагреватель; 9 – трубка подачи теплоносителя; 10 – лабораторный СЭ)

Fig. 2 – Pictures of the laboratory testing set-up: A. – General view of the laboratory set-up using the thermostat as a heating and cooling device and the analog galvanometer to measure current; B. – General view of the laboratory set-up using a heating element and tap water as a coolant; C. – thermostatic chamber; D. – Laboratory solar cell with thylakoids (1 – light source; 2 – thermostatic chamber with SC; 3 – temperature regulator module; 4 – galvanometer; 5 – thermostat; 6 – module with an analog to digital converter and output data to a computer; 7 – thermocouple; 8 – heater; 9 – coolant feed tube; 10 – laboratory solar cell)

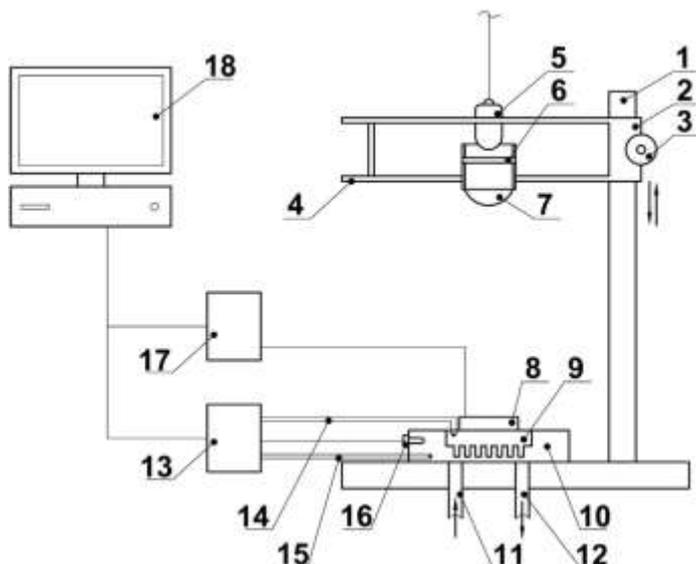


Рис. 3 – Схема экспериментальной лабораторной установки: 1 – кронштейн; 2 – подвижная платформа; 3 – опорная платформа; 5 – источник света; 6 – оптический фильтр; 7 – фокусирующая линза; 8 – СЭ; 9 – радиатор; 10 – термостатическая камера; 11 – вводная трубка теплоносителя; 12 – выводная трубка теплоносителя; 13 – модуль регулирования температуры; 14 – термопара 1 (радиатор); 15 – термопара 2 (камера); 16 – нагреватель; 17 – измеритель выходного сигнала постоянного тока; 18 – компьютер (контроль и анализ результатов)

Fig. 3 – The laboratory set-up scheme: 1 – stand; 2 – movable platform; 3 – movable platform locker; 4 – support platform; 5 – light source; 6 – optical filter; 7 – focusing lens; 8 – SC; 9 – radiator of thermostatic chamber; 10 – thermostatic chamber; 11 – input coolant tube; 12 – output coolant tube; 13 – temperature regulator module; 14 – thermocouple 1 (radiator); 15 – thermocouple 2 (chamber); 16 – heater; 17 – DC output current signal meter; 18 – computer (control and analysis of results)

К модулю терморегулятора подключается нагревательный элемент 16 мощностью 80 Вт, который автоматически включается и выключается в

зависимости от заданных в модуле граничных температур. Температура теплоносителя в камере 10 измеряется термопарой 15.

В качестве источника света используется светодиодная лампа LED G9-01 мощностью 2,2 Вт и цветовой температурой 3 000 К.

Различный спектральный состав света получали с помощью цветных оптических стекол производства ЛОМО (Ленинградского оптико-механического объединения). От источника 5 свет фокусируется объективом 7, при этом подвижная платформа 2 фиксируется локером 3 на расстоянии от рабочей поверхности термостатной камеры, так что световое пятно охватывает всю рабочую область с установленным СЭ.

Для измерения выхода постоянного тока 15 применялись высокочувствительный многодиапазонный портативный гальванометр (GOERZ, Германия) со световым указателем и гальванометр, измеряющий силу тока в диапазоне от 0,5 мА до 1 мА. Точность измерения составляет $\pm 1\%$ от полной шкалы во всех диапазонах измерения. Питание модуля регулятора температуры, источника света и гальванометра осуществляется от сети 220 В. В качестве другого устройства для измерения постоянного тока используется многоканальный аналого-цифровой преобразователь E14-440 L-CARD, способный экспортировать данные в компьютер. Анализ данных проводился в программе Power Graph 3.0.

Интенсивность света измерялась фотометром LICOR LI-189. Спектральные характеристики света и интенсивность изменялись с помощью оптических фильтров нейтральной плотности [30]. На экспериментальной установке проведены первичные анализы двух типов СЭ. В качестве сенсibilизатора в элементах первого типа использовался экстракт малины.

В СЭ второго типа в качестве фотосенсibilизатора использовались тилакоидные мембраны, выделенные из листьев гороха.

3. Материалы и методы

3.1. Материалы

В качестве фотосенсibilизаторов использовались замороженные ягоды красной или европейской малины (*Rubus idaeus*) и свежие листья саженцев карликового гороха (*Pisum sativum*, LaxtonProgress № 9). Для повышения стабильности препаратов тилакоидных мембран применялся глицин-бетаин (SigmaAldrich, США). Повышение скорости восстановления окисленного сенсibilизатора осуществлялось с помощью аскорбата натрия и 2,6-дихлорфенолиндофенола (DCPIP) (SigmaAldrich, США). В эксперименте использовалось полированное листовое стекло с прозрачным проводящим покрытием из оксида индия ($R_s = 9 \div 15$ Ом) и линейными размерами

(25x25x0,7мм) производства Delta Technologies, США. В обоих типах элементов применялась паста на основе TiO₂ и йода, приобретенная у компании Solaronix, Швейцария.

3.2. Методы

3.2.1. Приготовление сенсibilизатора

Сенсibilизатор на основе антоцианов приготовлен путем дробления в ступе замороженных ягод. Для удаления твердых частиц полученную смесь фильтровали через марлю. Из листьев гороха выделялись тилакоиды, и по известным методикам [31] в полученной смеси определялась концентрация хлорофилла. К этому препарату добавлялись аскорбат натрия, DCPIP и глицин-бетаин. В полученном растворе содержалось $2,9 \pm 0,15$ мг хлорофилла/мл, 0,5 М глицин-бетаина, 50 мМ Asc-Na и 1,25 мМ DCPIP.

3.2.2. Приготовление ячейки

С помощью ракедельного ножа на токопроводящую сторону стеклянных электродов наносилась паста TiO₂. Толщина слоя составила 38 ± 7 мкм. Затем при температуре 500 °С аноды в течение 15 мин спекались на программируемой плитке (ИКА С-MAG HP 7).

Для определения наноструктуры получившегося TiO₂ слоя были сделаны снимки с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), представленные на рис. 4. После того, как данный электрод охлаждался до комнатной температуры, на него наносили сенсibilизатор. При использовании СЭ на основе антоциана этот электрод примерно 24 ч был погружен в экстракт ягод малины. В СЭ на основе тилакоидов несколько капель суспензии мембран наносились на TiO₂ слой, распространялись по всей поверхности электрода, и тилакоиды адсорбировались на поверхности TiO₂ в течение 16 ч. В завершение неабсорбированные остатки удалялись с анодов путем аккуратного ополаскивания стекла этанолом. Затем на верх такого анода помещалась еще одна стеклянная пластина без слоя TiO₂. Пластины соединялись двусторонней клейкой лентой или скотчем. Небольшая часть каждого электрода оставалась открытой (ни чем не покрывалась) для электрических контактов. Электрический контакт осуществлялся с помощью проводов, которые приклеивались к стеклянным электродам токопроводящим клеем. Между электродами добавлялось 10 мл электролита, проникающего между кусочками стекла под действием капиллярных сил. Как известно, TiO₂ поглощает свет в ультрафиолетовом и фиолетовом диапазонах спектра [32]. Однако фототок, генерируемый СКСЭ на видимом свете без сенсibilизатора, сопоставим с шумами.



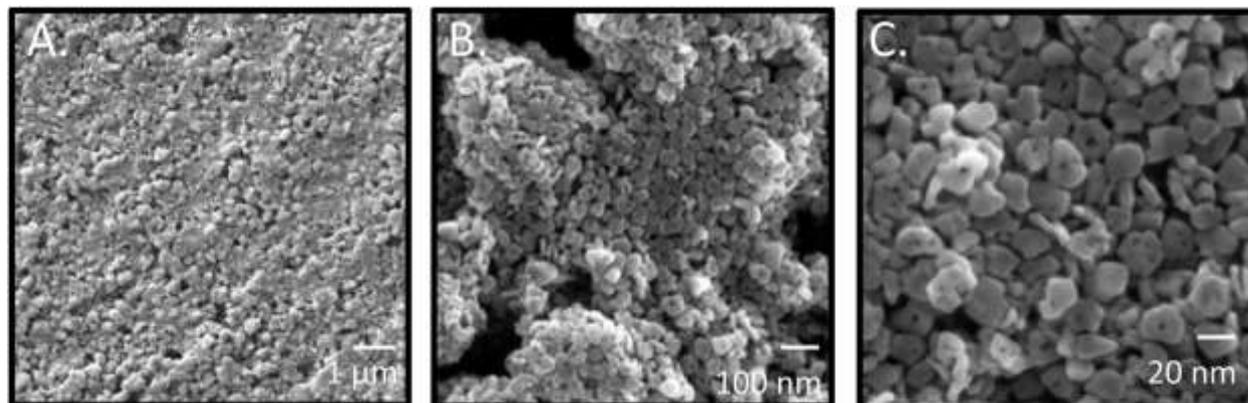


Рис. 4 – СЭМ-изображения наночастиц TiO₂. Слой TiO₂ наносится с помощью ракельного ножа на проводящую сторону ИТО-стекла и спекается 90 мин при температуре 375 °С. После спекания поверхность сканировалась с помощью системы AURIGA (FIB-SEM), работающей при 3 кВ в условиях вакуума 5,5 × 10⁻⁶ мбар: **А.** – 17,4-кратное увеличение;

В. – 161-кратное увеличение; **С.** – 333-кратное увеличение

Fig. 4 – SEM of the TiO₂ nanoparticles. The TiO₂ has been doctor bladed on ITO polished glass slides and sintered at 375 °C for 90 min. Following sintering the surface was imaged using our Auriga FIB SEM operating at 3 kV and 5.5 × 10⁻⁶ mbar vacuum: **A** is shown at 17.4 K X magnification; **B** is shown at 161 K X magnification; **C** is shown at 333 K X magnification

Активность первичных процессов фотосинтеза подтверждена в тилакоидных мембранах. Максимальный фотохимический квантовый выход в тилакоидных препаратах составил около 0,62 ± 0,05. Флуоресцентный анализ проводился на флуориметре IMAG-PAM MINI (Waltz, Германия).

3.3. Параметры эксперимента

3.3.1. Температурный эффект

Температура повышалась ступенчато, при этом сила тока измерялась постоянно. Температура поддерживалась на постоянном уровне в течение 6÷8 мин, после чего возрастала до следующего уровня. Всего было 3÷4 таких температурных ступени. После завершения последней ступени нагреватель выключался и температура опускалась до комнатной.

Время перехода между двумя стационарными температурными состояниями составило около 2÷3 мин. В этом эксперименте элемент освещался белым светом с интенсивностью $I = 60 \pm 2$ мкмоль квантов м⁻²/с⁻¹. В СКЭС на основе антоцианов температура регулировалась следующим образом:

$$21,4 \pm 0,1 \rightarrow 27,8 \pm 0,1 \rightarrow 32,5 \pm 0,1 \rightarrow 39,5 \pm 0,1 \rightarrow 21,4 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

В тилакоидных СКЭС:

$$23,6 \pm 0,1 \rightarrow 29,5 \pm 0,5 \rightarrow 39,0 \pm 0,3 \rightarrow 22,5 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

3.3.2. Модуляция света

Первым изучалось влияние интенсивности белого света на фототок. Интенсивность света изменялась путем добавления или удаления светофильтров нейтральной плотности при постоянном измерении тока. До начала измерений СКЭС в течение 10 мин адап-

тировались к темноте. В обоих случаях интенсивность света изменялась пошагово следующим образом: $20,6 \pm 0,2 \rightarrow 59,5 \pm 0,7 \rightarrow 95,6 \pm 1,1$ мкмоль квантов м⁻²/с⁻¹. На каждом шаге камера подвергалась воздействию в течение 3 мин. В ходе всего эксперимента температура СКЭС поддерживалась постоянной на уровне 26 ± 1 °С. В настоящем исследовании приведены типичные результаты для обоих типов СКЭС. Затем измерялся фототок при падающем свете различного состава с одинаковой интенсивностью на уровне $13,0 \pm 1,1$ мкмоль квантов м⁻²/с⁻¹ при температуре 26 ± 1 °С. При этом применялись светофильтры трех цветов: голубой, зеленый и красный. Значения интенсивности выравнивались светофильтрами нейтральной плотности. Значения силы фототока регистрировались после стабилизации сигнала.

3.3.3. Определение ВКЭ,

или внешней квантовой эффективности

Измерения проводились с помощью системы измерения квантовой эффективности Oriel® Instruments, Newport Corporation. Экстракт ягод малины извлекался описанным ранее способом, размороженные ягоды дробились в ступе и фильтровались через Miracloth (Calbiochem). Значения ВКЭ измерялись в диапазоне от 375÷675 нм с шагом в 10 нм. СКЭС были приготовлены в двух экземплярах, которые на 10 % расходились по внешней квантовой эффективности. Планки погрешности представляют собой стандартное отклонение для 9 повторений. Измерения кривых ВКЭ проводились при комнатной температуре. Для подтверждения того, что вклад чистого TiO₂ в фототок минимален перед добавлени-



ем пигментов была выполнена такая же кривая для элементов без сенсibilизаторов.

3.3.4. Измерение поглощения

Спектры поглощения свежего экстракта ягод малины получены с помощью спектрофотометра Thermo Scientific™ Evolution™ 350 UV-Vis. До начала анализа извлеченный пигмент разбавлялся в 20 раз и трижды сканировался. Результаты трех сканирований показали менее 1 % расхождений, а на значении 515 нм зафиксировано максимальное поглощение (~0,8 AU).

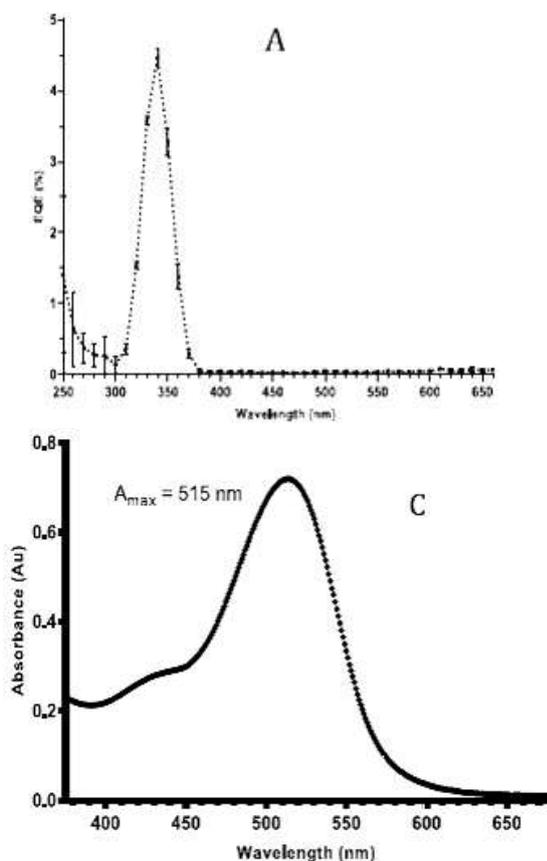


Рис. 5 – ВКЭ СКЭС и кривая поглощения экстрактом красной малины: **А** – спектры ВКЭ СКЭС без пигмента, демонстрирующие собственную фотоактивность TiO₂ при освещении светом УФ-диапазона; **В** – ВКЭ СКЭС, сенсibilизированного малиновым соком, усредненное изображение из 9 повторений (планки погрешности указывают на стандартное расхождение во всех измерениях для данной длины волны); **С** – спектры поглощения малинового сока, полученные на спектрофотометре UV-vis
Fig. 5 – EQE of DSSCs and absorption curve of red raspberry juice: **A** – EQE spectra of DSSC without pigment, showing TiO₂ photon conversion in the UV region, note lack of activity from TiO₂ in conversion region of raspberry DSSC; **B** – EQE of DSSC sensitized with raspberry juice, averaged over 9 scans. Error bars indicate standard deviation across all measurements for given wavelength; **C** – Absorption spectra of raspberry juice measured by UV-vis spectrophotometer

ВКЭ – доля фотонов, достигающих поверхности ячейки заданной длины волны, которая производит фотоэлектроны в ячейке (%). Эти электроны мигрируют к стеклу и дальше во внешнюю цепь. В ходе сканирования СКЭС с шагом 10 нм в диапазоне 375÷675 нм измерялся генерируемый фототок. Этот анализ показал значения длин волн, при которых устройство генерирует электричество. При сравнении спектра активации фотоэлектричества и спектра поглощения экстракта ягод малины, представленных на рис. 5В и С соответственно, можно отметить, что максимальное значение ВКЭ сдвинуто в коротковолновую область спектра относительно максимума поглощения малинового красителя приблизительно на 20 нм. Аналогичный анализ чистого TiO₂ демонстрирует

4. Результаты

Нанесение пасты TiO₂ с помощью ракедельного ножа позволило получить тонкий слой TiO₂, который при спекании становился токопроводящим и пористым. Пористость и наноструктура схематически изображены на рис. 1, а также на СЭМ-изображениях, представленных на рис. 4. При сильном увеличении видно, что диаметр наночастиц составляет 15÷25 нм. Предварительная работа показала, что эти частицы имеют геометрию решетки анатаза.

На рис. 5В показаны кривые внешней квантовой эффективности (ВКЭ) СКЭС, состоящих из TiO₂, пропитанных экстрактом красной малины.

его характерную активность на уровне ~350 нм и отсутствие активности в зоне поглощения антоцианов. Результаты исследования СКЭС на основе антоциана представлены на рис. 6А и В. На рис. 4А показана связь между температурой и фототоком этого элемента. Верхняя диаграмма характеризует кинетическую кривую фототока, показывая, как фототок изменяется со временем. На нижнем графике показано изменение температуры в ходе эксперимента. Как видно, при высоких температурах ток падает в заданном температурном диапазоне. СКЭС вырабатывают 1,69 мА при 21,4 °С и 1,34 мА при 39,5 °С. Однако это падение обратимо, поскольку с понижением температуры в этом температурном диапазоне ток увеличивается.

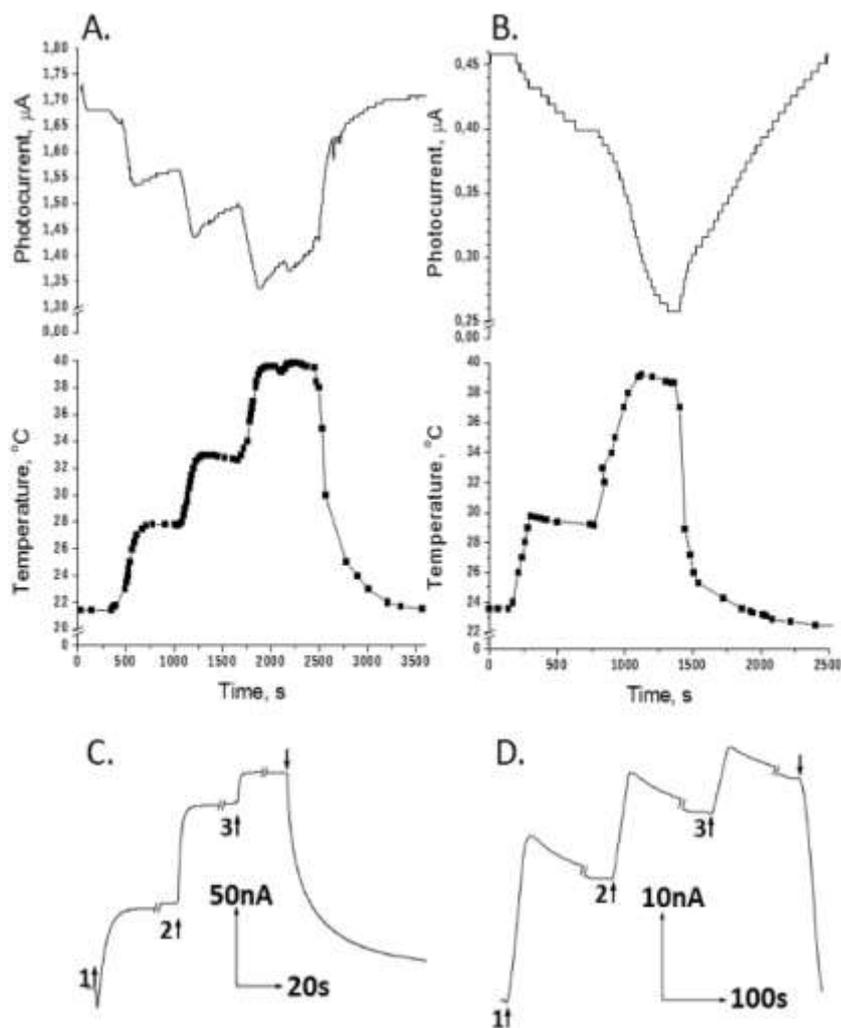


Рис. 6 – Кинетика фототока СКЭС: **A, B** – сенсibilизированных экстрактом ягод малины (СКЭС на основе антоцианов) и **C, D** сенсibilизированных препаратами тилакоидных мембран, где **A, C** – изменение температуры; **B, D** – изменение интенсивности света. Вертикальные короткие стрелки на **B** и **D** обозначают: включение света 1; увеличение света 2, 3; выключение света (стрелки вниз)

Fig. 6 – Photocurrent kinetics of DSSC: (A, B) raspberry extracts (anthocyanin-based DSSC) and (C, D) thylakoid preparations with: A, C – temperature altering; B, D – light intensity altering. Vertical short arrows on B and D indicate light turning on (1), light increasing (2, 3), light turning off (downward arrows)

На рис. 6B показано поведение фототока, генерируемого СКЭС, при различной интенсивности света. Темновой ток, образующийся в результате темновых окислительно-восстановительных реакций (ОВР) на электродах СКЭС, составил $0,34 \pm 0,1$ мА. Через 30 с после включения света ($I_{\text{свет}} = 20,6$ мкмоль квантов $\text{м}^{-2}/\text{с}^{-1}$), сила тока увеличивается до $0,84 \pm 0,1$ мА. Далее при таком освещении сила тока достигает $0,88$ мА. Затем интенсивность света увеличилась с $20,6 \pm 0,2$ до $59,5 \pm 0,7$ мкмоль квантов $\text{м}^{-2}/\text{с}^{-1}$. При этом сила фототока за 25 с увеличилась до $1,54$ мА и в течение 4 мин оставалась на этом значении постоянной. При очередном повышении интенсивности света до $95,6 \pm 1,1$ мкмоль квантов $\text{м}^{-2}/\text{с}^{-1}$, сила тока в течение 10 с увеличилась до $1,75$ мА. Точно так же в течение 4 мин это значение не изменялось. Когда свет выключился, фототок уменьшился до $0,43$ мА и 5 мин оставался стабильным.

На рис. 6C и D представлены результаты измерения температуры и светочувствительности тилакоидных СЭ. Фототок уменьшился с $0,46$ мА до $0,26$ мА, в то время как температура повысилась с 24 °C до 39 °C. При последующем понижении температуры до 23 °C фототок увеличился до $0,46$ мА.

Темновой ток этого элемента при температуре 26 ± 1 °C составил $0,07$ мА. В условиях минимальной интенсивности света фототок увеличивался до $0,26$ мА, затем в течение 4 мин понижался до $0,21$ мА, все еще не достигнув стационарного состояния. С повышением интенсивности света фототок менее чем за 10 с вырос до $0,34$ мА, а затем в течение 4 мин снизился до $0,29$ мА. При следующем повышении интенсивности света фототок вырос до $0,37$ мА, а затем в течение 4 мин снизился до $0,33$ мА. После выключения света ток за 1 мин упал до $0,01$ мА.

Таблица 1

Спектральная зависимость фототока

Table 1

Spectral dependence of photocurrent

Цветной светофильтр	Полуширина полосы пропускания (нм)	Тип СКЭС	
		Тилакоидный СКЭС	Антоциановый СКЭС
		Фототок (нА)	
Зелено-голубой	370÷540	37,3 ± 2,6	105,7 ± 7,3
Желто-зеленый	520÷582	16,0 ± 1,2	100,4 ± 7,4
Оранжево-красный и красный	606÷710	27,5 ± 1,9	57,5 ± 4,0

Результаты исследования спектральной зависимости фототока обоих типов элементов приведены в табл. 1. В СЭ на основе антоцианов максимальный фототок генерировался под воздействием синего света, немного меньше – под воздействием зеленого света и меньше всего – под воздействием красного света. В тилакоидных СЭ максимальный фототок генерировался также при голубом свете, меньше – при красном и минимальное количество – при зеленом. Погрешность измерений <7 %.

5. Обсуждение результатов

С помощью собранной в лаборатории установки были получены предварительные результаты, указывающие на зависимость фототока от температуры и интенсивности падающего света. В исследуемом температурном диапазоне данные соответствуют ранее опубликованным результатам [10]. При температуре от 20 °С до 40 °С сила тока обратно пропорциональна температуре. Поскольку уменьшение тока, вызванное повышением температуры, носит обратимый характер, можно предположить, что основным механизмом такого уменьшения фототока является не деградация сенсibilизатора, а обратимое ускорение переноса электронов из зоны проводимости TiO₂ в окисленную форму редокс-медиатора в электролите.

Амплитуда тока, генерируемого в тилакоидном СКЭС, в 3÷4 раза меньше, чем амплитуда тока, генерируемого при той же температуре и интенсивности света в СКЭС на основе экстракта малины. Это может быть связано с тем, что поперечное сечение поглощения тилакоидных СЭ меньше, чем у СЭ на основе малинового экстракта. Возможно, такое небольшое сечение поглощения обусловлено довольно крупным размером мембранных фрагментов по сравнению с порами TiO₂, при этом большинство из этих пор предположительно остаются незанятыми сенсibilизатором. Кроме того, элементы на основе тилакоида более инертны: до достижения плато задержка изменения тока в ответ на изменения температуры может занимать до нескольких минут (см. рис. 4С). В то же время в элементах на основе малинового экстракта после стабилизации уровня температуры через 10÷20 сек начинается медленное увеличение фототока при по-

стоянной температуре (см. рис. 4А). Возможно, инерцию тилакоидных элементов вызывает медленная реакция рекомбинации между TiO₂ и электролитом, которая происходит за счет большой площади TiO₂, не покрытой красителем (см. рис. 1). Между тем, температурные колебания тока в элементах на основе малинового экстракта связаны с более активным восстановлением окисленных молекул красителя электронами TiO₂, так как непрерывное окрашивание затрудняет перенос электронов от TiO₂ к электролиту (см. рис. 1). Ток, генерируемый элементами на основе экстракта ягод малины, практически не меняется на световых кривых при неизменном уровне освещения. После того как ток в тилакоидных элементах достигает максимального уровня при данном постоянном освещении, он начинает уменьшаться. Это также может быть связано с медленной утечкой электронов из TiO₂ в электролит. Этот процесс можно записать как последовательность событий, происходящих в СКЭС: 1) увеличение интенсивности света повышает частоту инжекции электронов в зону проводимости TiO₂; 2) концентрация электронов в зоне проводимости повышается, и, следовательно, повышается вероятность восстановления электролита. Но эта реакция протекает медленнее, чем перенос электрона к стеклянному электроду внутри TiO₂ [10], поэтому результат ее действия заметен только после достижения максимального фототока.

Предположительно степень обратного переноса электронов из TiO₂ в электролит в элементах на основе малинового экстракта крайне низка. Основная рекомбинация электронов происходит из TiO₂ в окисленные молекулы красителя (см. рис. 1). Однако эта реакция намного быстрее, чем предыдущая. Как следует из результатов спектрального анализа фототока, оба типа элементов ведут себя в соответствии со спектром поглощения своих сенсibilизаторов [16, 22]. Кроме того, по сравнению со спектром поглощения малинового экстракта, «синий» сдвиг в ВКЭС может быть связан с электронными свойствами полупроводникового слоя TiO₂, возмущающими электронное состояние молекулы антоциана в красителе. В качестве альтернативы только часть общего количества извлекаемых пигментов антоцианов может селективно прикрепляться к поверхности слоя



TiO₂ или функционировать в роли эффективных красителей для переноса электронов в TiO₂.

6. Заключение

В статье представлена лабораторная установка для измерения фототока в различных рабочих режимах. Установка довольно чувствительна и способна фиксировать малейшие изменения тока с разрешением 10 нА. В ходе эксперимента получены предварительные результаты расчетов зависимости тока от температуры окружающей среды и интенсивности падающего света, которые хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами. Это демонстрирует надежность данных, полученных с помощью лабораторной установки, а также широкие возможности для дальнейшего анализа и определения характеристик СЭ на основе биологических сенсбилизаторов.

Дальнейшее развитие описанных в статье технологий предполагает модернизацию экспериментальной установки, а также разработку автоматизированных процессов управления и измерения. Экспериментальную установку можно усовершенствовать, добавив в ее конструкцию следующие компоненты:

1. Элемент Пельтье (термоэлектрический генератор) достаточной мощности, подключенный к регулируемому источнику питания для более точного и стабильного поддержания температуры.

2. Светодиодные лампы с регулировкой интенсивности для автоматического изменения параметров освещения, что позволит и в дальнейшем исследовать автоматизацию системы, устанавливая изначальные параметры модернизированной экспериментальной установки с помощью компьютерного интерфейса. Так, предполагается провести исследования в более широком температурном диапазоне (10÷90 °С) при различной интенсивности света и спектральных свойствах с помощью усовершенствованных светодиодных ламп, избегая необходимости использовать светофильтры.

3. Определенный интерес представляет изучение влияния света и температуры на СКСЭ, содержащий различные виды пигментов. Большое разнообразие пигментов позволит расширить спектры поглощения СЭ. Зависимость температуры от эффективности СЭ может различаться в зависимости от пигментного состава красителя. С этой точки зрения привлекательными являются компоненты фотосинтетического аппарата цианобактерий, содержащие Chlf- и Chld-, поскольку длинноволновый максимум в спектре поглощения Chlf- и Chld- смещен в сторону более длинных волн. Кроме того, на основе конструкции представленной в работе лабораторной установки можно разработать измерительную систему для исследования СКФЭ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант РФФ № 14-14-00039). Б.Д. Брюс и Н.Г. Брэди выражают признательность Нацио-

нальной научной организации США за частичное финансирование в рамках экспериментальной программы стимулирования конкурентных исследований TN-SCORE (EPS-1004083), а также кафедре биохимии, клеточной и молекулярной биологии (UTK BCMB) Университета Теннесси и Семейному Фонду Гибсон.

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation No. 14-14-00039 (to SIA). BDB and NGB acknowledge support from TN-SCORE, a multidisciplinary research program sponsored by NSF-EPSCoR (EPS-1004083). NGB and BDB acknowledge support from the UTK BCMB Department and from the Gibson Family Foundation.

Список литературы

- [1] Voloshin R.A., Rodionova M.V., Zharmukhamedov S.K., Hou H., Shen J.-R., Allakhverdiev S.I. Components of natural photosynthetic apparatus in solar cells. In: Najafpour M.M., editor. Applied photosynthesis new progress. Rijeka, Croatia: InTech; 2016; p. 161–88; <http://dx.doi.org/10.5772/62238>.
- [2] Gratzel M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Phil Trans R Soc A*, 2007;365:993–1005.
- [3] Rakesh K., Pandikumar A., Jothivenkatachalam K. Dye sensitized solar cell: a summary. *Mater. Sci. Forum*, 2014;771:1–24; <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.771.1>.
- [4] Gratzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001;414:338–44.
- [5] Gratzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts Chem. Res.*, 2009;42(11):1788–98; <http://dx.doi.org/10.1021/ar900141y> CCC.
- [6] Martineau D. Dye solar cells for real/the assembly guide for making your own solar cells. *Solaronix SA*, 2012; http://www.solaronix.com/documents/dye_solar_cells_for_real.pdf.
- [7] Gratzel M. Review dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem Rev.*, 2003;4:145–53; [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- [8] Falsgraf E.S. Biologically-derived dye-sensitized solar cells: a cleaner alternative for solar energy. *Pomona Senior Theses.*, 2012; p. 61.
- [9] Hamann T.W., Jensen R.A., Martinson A.B.F., Ryswyk H.V., Hupp J.T. Advancing beyond current generation dye sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2008;1:66–78; <http://dx.doi.org/10.1039/b809672d>.
- [10] Peng E., Berberoglu H. Temperature and irradiance dependence of a dye sensitized solar cell with acetonitrile based electrolyte. *J. Sol. Energy Eng*, 2012;134:1–7.
- [11] Suait M.S., Ahmad A., Badri K.H., Mohamed N.S., Rahman M.Y.A., Azanza Ricardo C.L., et al. The potential of polyurethane biobased solid polymer electrolyte for photoelectrochemical cell application. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39(6):3005–17; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.117>.



[12] Jasim K.E. Dye sensitized solar cells e working principles, challenges and opportunities. In: Kosyachenko L.A., editor. Solar cells e dye-sensitized devices. In-Tech: 2011; p. 171–204.

[13] Martinson A.B.F., Hamann T.W., Pellin M.J., Hupp J.T. New architectures for dye-sensitized solar cells. *ChemEur J.*, 2008;14:4458–67; <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200701667>.

[14] Bisquert J., Zaban A., Greenshtein M., Mora-Sero I. Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. *J Am Chem Soc.*, 2004;126(41):13550–9; <http://dx.doi.org/10.1021/ja047311k>.

[15] Hassan H.C., Abidin Z.H.Z., Chowdhury F.I., Arof A.K.A. High efficiency chlorophyll sensitized solar cell with quasi solid PVA based electrolyte. *Int J Photoenergy*, 2016:1–9; <http://dx.doi.org/10.1155/2016/3685210>.

[16] Alhamed M., Issa A.S., Doubal A.W. Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells(DSSC). *J Electron Devices*, 2012;16:1370–83.

[17] Smestad G.P., Gratzel M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye sensitized nanocrystalline energy converter. *J Chem Educ.*, 1998;75:752–6.

[18] Maksimov E.G., Lukashev E.P., Seifullina N.Kh., Nizova G.V., Pashchenko V.Z. Photophysical properties of hybrid complexes of quantum dots and reaction centers of purple photosynthetic bacteria *Rhodospira rubra* adsorbed on crystalline mesoporous TiO₂ films. *Nanotechnol Russ*, 2013;8(7):423–31; <http://dx.doi.org/10.1134/>.

[19] Kavadiya S., Chadha T.S., Liu H., Shah V.B., Blankenship R.E., Biswas P. Directed assembly of thylakoid membrane on nanostructured TiO₂ for a photoelectrochemical cell. *Nanoscale*, 2016;8:1868–72; <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR08178E>.

[20] Merzhin A., Matsumoto K., Kaiser L., Yu D., Vaughn M., Nazeeruddin M.K., et al. Self-assembled photosystem-I biophotovoltaics on nanostructured TiO₂ and ZnO. *Sci Rep.*, 2012;2:1–7; <http://dx.doi.org/10.1038/srep00234>.

[21] Voloshin R.A., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Bedbenov V.S., Ramakrishna S., Allakhverdiev S.I. Photoelectrochemical cells based on photosynthetic systems: a review. *Biofuel Res J.*, 2015;6:227–35.

[22] Scheer H. An overview of chlorophylls and bacteriochlorophylls: biochemistry, biophysics, functions

and applications. In: Grimm B., Porra R.J., Rudiger W., Scheer H., editors. Chlorophylls and bacteriochlorophylls: biochemistry, biophysics, functions and applications. Dordrecht: Springer; 2006; p. 4–11.

[23] Allakhverdiev S.I., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Voloshin R.A., Korol'kova D.V., Tomo T., et al. Chlorophylls d and f and their role in primary photosynthetic processes of cyanobacteria. *Biochemistry (Moscow)*, 2016;81:201–12; <http://dx.doi.org/10.1134/S0006297916030020>.

[24] Berginc M., Krasovec U.O., Jankovec M., Topic M. The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methylimidazolium iodide electrolyte. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2007;91(9):821–8.

[25] Xue G., Guo Y., Yu T., Guan J., Yu X., Zhang J., et al. Degradation mechanisms investigation for long-term thermal stability of dye-sensitized solar cells. *Int J Electrochem Sci.*, 2012;7:1496–511.

[26] Yaakoubi H., Hamdani S., Bekalé L., Carpentier R. Protective action of spermine and spermidine against photoinhibition of photosystem I in isolated thylakoid membranes. *PLoS One*, 2014;9(11): e112893; <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0112893>.

[27] Novakova A.A., Khval'kovskaya E.A., Aleksandrov A.Y., Kiseleva T.Y., Davletshina L.N., Semin B.K., et al. Comparative study of thermal degradation of iron-sulfur proteins in spinach chloroplasts and membranes of thermophilic cyanobacteria: mössbauer spectroscopy. *Biochemistry (Moscow)*, 2001;66:520–3.

[28] Dobrikova A.G., Apostolova E.L. Damage and protection of the photosynthetic apparatus from UV-B radiation. II. Effect of quercetin at different pH. *J Plant Physiol.*, 2015;184:98–105; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jplph.2015.06.008>.

[29] Yua Z., Lia F., Sun L. Recent advances in dye-sensitized photoelectrochemical cells for solar hydrogen production based on molecular components. *Energy Environ Sci.*, 2015;8:760–75; <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE03565H>.

[30] GOST (GOCT) 9411-91. Optical color filters. Moscow, 1992.

[31] Dean R.L. Measuring light-dependent proton translocation in isolated thylakoids. *J Lab Chem Educ.*, 2014;2(3):33–43.

[32] Jensen K.F., Brandt H., Im C., Wilde J., Hinsch A. Stability of UV illuminated dye sensitized solar cells (Dsc) studied by photoinduced absorption in the second range. 28th European PV solar energy conference and exhibition. Paris, French; 2013. p. 6.

