



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Alžbeta Kuižová

# **Příprava a charakterizace fotovoltaických článků založených na fotosystému I**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2017

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Název práce: Příprava a charakterizace fotovoltaických článků založených na fotosystému I

Autor: Alžbeta Kuižová

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Využitie fotosystému I na premenu slnečnej energie na elektrickú je v dnešnej dobe aktuálnou témou hlavne vďaka jeho vysokej stabilite. Cieľom tejto práce bolo charakterizovať organické fotovolatické články, ktorých hlavnú zložku tvoril práve fotosystém I. Úlohou bolo porovnať tri dostupné elektrónové mediátory TMPD, DCIP a cytochrom c a vybrať ten najúčinnjší. V experimentálnej časti bol za najefektívnejší mediátor určený TMPD a ďalšie merania boli zamerané na optimalizáciu hrúbky článku, či koncentrácie fotosystému I a TMPD vo výslednom roztoku. Články boli charakterizované absorpčným a akčným spektrom a na určenie celkového výkonu článku bola použitá volt-ampérová charakteristika. Bolo ukázané, že užšie fotovolatické články či články naplnené roztokom s vyššou koncentráciou PSI a TMPD vykazujú lepšie výsledky.

Klíčová slova: fotosyntéza, solární článek

Title: Preparation and characterization of photovoltaic cells based on photosystem I

Author: Alžbeta Kuižová

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D., Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic

Abstract: Photosystem I is increasingly used for new types of photovoltaic devices because of high stability. The goal of this thesis was to characterize organic photovoltaic cells based on photosystem I. Our task was to compare three electron mediators, namely TMPD, DCIP and cytochrome c, and to choose the best one. In the experimental part of thesis, TMPD was selected as the most effective electron mediator. Subsequent measurements were performed to optimize the thickness of the cell and the concentration of photosystem I and TMPD in a final solution. Solar cells have been characterized by absorption and action spectra, and current-voltage characteristics were used to determine the overall power. It was found out that thinner photovoltaic cells work better and that the use of more concentrated solutions of photosystem I and TMPD leads to more efficient cells.

Keywords: photosynthesis, solar cell

V prvom rade by som sa chcela poďakovať svojmu vedúcemu bakalárskej práce doc. RNDr. Jakubovi Pšenčíkovi, Ph.D. za jeho cenné rady a pripomienky pri samotnom písaní práce, no aj za pomoc pri jednotlivých meraniach.

Za oboznámenie so samotnou výrobou fotovoltaiických článkov patrí veľká vďaka mojej konzultantke Mgr. Martine Matěnovej, ktorá bola ochotná podeliť sa o svoje skúsenosti a bola mi oporou hlavne pri prvých meraniach.

Veľmi rada by som sa poďakovala aj svojmu konzultantovi Dr. rer. nat. Heikovi Loksteinovi, Ph.D. za jeho ochotu pomôcť a za dodanie fotosytému I, ktorý tvoril najpodstatnejšiu časť nami skúmaných fotovoltaiických článkov.



# Obsah

Úvod	2
<b>1 Primárne procesy fotosyntézy</b>	<b>5</b>
1.1 Absorbcia svetla a prenos excitačnej energie . . . . .	5
1.2 Primárny elektrónový prenos v reakčných centrách . . . . .	6
1.3 Fotosystém I . . . . .	7
<b>2 Redoxný potenciál</b>	<b>9</b>
2.1 Gibsova voľná energia . . . . .	9
2.2 Chemický potenciál . . . . .	9
2.3 Redukčno-oxidačné reakcie . . . . .	10
2.4 Štandardný redoxný potenciál . . . . .	11
<b>3 Fotovoltaický článok založený na fotosystéme I</b>	<b>13</b>
3.1 Princíp funkcie a úlohy jednotlivých komponentov . . . . .	13
3.2 Charakteristika článkov . . . . .	16
3.2.1 IPCE . . . . .	16
3.2.2 Voltampérová charakteristika . . . . .	16
<b>4 Materiál a príprava fotovoltaických článkov. Meracie prístroje.</b>	<b>19</b>
4.1 Materiál . . . . .	19
4.2 Výroba fotovoltaických článkov . . . . .	19
4.3 Meracie prístroje . . . . .	21
<b>5 Výsledky merania a diskusia</b>	<b>23</b>
5.1 Porovnanie elektrónových mediátorov . . . . .	23
5.2 Optimálna hrúbka termofólie . . . . .	25
5.3 Absorpčné a akčné spektrá optimálneho článku . . . . .	26
5.4 V-A charakteristika . . . . .	29
5.5 Zmena koncentrácie elektrónového mediátora . . . . .	29
<b>Záver</b>	<b>32</b>
<b>Zoznam použitej literatúry</b>	<b>34</b>
<b>Zoznam obrázkov</b>	<b>36</b>

# Úvod

Náš každodenný život je spojený s využívaním rôznych foriem energie. Energetická spotreba ľudstva v dnešnej dobe je vyše  $10^{14}$  kWh za rok (Libra a Poulek (2010)) a neobnoviteľné zdroje energie pritom tvoria jej podstatnú časť. Konkrétne fosílna palivá predstavujú približne 80 % (WBG (2017)), nielenže ich rýchlo ubúda, ale pri ich spaľovaní trpí aj životné prostredie. Spotreba energie rok čo rok rastie a na zaistenie kvalitného života ďalším generáciám je nutné využívať obnoviteľné zdroje energie s čo najmenšou záťažou na životné prostredie. Za najlepšieho kandidáta na zdroj takejto čistej energie považujeme Slnko. Naša najbližšia hviezda nám ročne poskytuje približne  $10^4$ -krát viac energie, ako je súčasná svetová spotreba. To znamená, že naše energetické nároky by sme zvládli pokrytím približne 0,1 % povrchu Zeme fotovoltaickými článkami s účinnosťou 10 % (Grätzel (2005)).

Fotovoltaické články konvertujú slnečnú energiu na elektrickú. Najpoužívanejšie anorganické články v dnešnej dobe sú konštruované na báze kryštalického kremíku. Jedná sa o veľkoplošnú diódu, kde sa vďaka PN prechodu mení energia absorbovaných fotónov na energiu elektrickú. Energia fotónov, ktoré sa absorbujú je väčšia alebo rovná šírke zakázaného pásu kryštalického kremíka,  $\Delta E_g \approx 1,1$  eV (Libra a Poulek (2010)). Absorbovanému žiareniu v tomto prípade odpovedá vlnová dĺžka  $\lambda \leq 1100$  nm. To znamená, že kryštalické kremíkové fotovoltaické články sú citlivé na fotóny viditeľného a z časti infračerveného žiarenia. Pre žiarenie s väčšou vlnovou dĺžkou je kremík transparentný a fotóny polovodičom len prechádzajú. Účinnosť takýchto článkov sa pri sériovej výrobe pohybuje okolo 20 % a laboratórne vzorky sa postupným zdokonaľovaním dostali až nad 30 % (Libra a Poulek (2010)). Životnosť kvalitných článkov sa pohybuje až do 30 rokov. Veľkou výhodou tohto zdroja elektrickej energie je ľahká dostupnosť kremíka (druhý najrozšírenejší prvok), ktorý sa vo voľnej prírode vyskytuje vo forme oxidu kremičitého. Avšak získavanie čistého kremíka potrebného k výrobe solárnych článkov (akceptované nečistoty sú rádovo  $10^{-6}$ ) je energeticky náročné a jeho výroba zatažuje životné prostredie.

V súčasnosti sa čoraz väčší dôraz kladie na rozvoj organických fotovoltaických článkov. Výhodou týchto článkov je lacná a životné prostredie nezatažujúca výroba. Príkladom sú farbivom senzitivované solárne články (DSSC-Dye Sensitized Solar Cells). Oproti fotovoltaickým polovodičovým článkom sa DSSC vyrábajú pri nižších teplotách a na čistotu použitých materiálov sa nekladú také prísne podmienky. Anóda DSSC je tvorená vysoko poréznou vrstvou nanokryštalického oxidu titaničitého nanoseného na transparentné vodivé sklo. Na docielenie tenkej vrstvy sa používa koloidný roztok nanočastíc anatasu, ktorý sa po uschnutí na použitom vodivom skle žiha pri teplotách  $450^\circ\text{C}$  až  $500^\circ\text{C}$ . Na túto vrstvu je ďalej nanosené senzitivujúce farbivo. Katóda je tvorená vrstvou platiny na vodivom skle. Priestor medzi elektródami dopĺňa redoxný elektrolyt. Medzi najpoužívanejší redoxný elektrolyt v DSSC patrí kvapalný elektrolyt z redoxného páru  $I^-/I_3^-$  (Ridzoňová (2014)). Po osvetlení tohto článku molekuly farbiva absorbujú prichádzajúce fotóny a dochádza k prechodu molekuly do vzbudeného stavu. Excitovaný elektrón následne putuje do vodivostného pásu oxidu titaničitého a v molekulách farbiva vzniknú diery, ktoré sú nositeľmi kladného náboja.

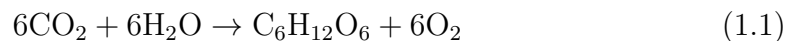
Elektróny sú ďalej odvedené na anódu, kde dochádza k zberu náboja. Vonkajší obvod zaisťuje odvedenie tohto náboja na katódu. Úlohou elektrolytu je rekombinovať farbivo a úlohou katódy je rekombinovať elektrolyt. Účinnosť týchto článkov sa v laboratórnych podmienkach postupným zdokonaľovaním dostala až na 13 % (Gong a kol. (2017)).

V našej práci sme sa sústredili na výrobu organických fotovoltaiických článkov, ktoré k svojej činnosti využívajú primárne procesy fotosyntézy. Fotosyntéza je nepochybne jeden z hlavných stavebných kameňov života na Zemi. Je pre nás dominantným zdrojom kyslíku a zaisťuje nám jedlo ako aj väčšinu zdrojov energie. Ide o proces v ktorom je slnečná energia premieňaná na energiu chemickú. Tejto premeny je schopné veľké množstvo organizmov od jednoduchých baktérií až po vyššie zelené rastliny. Primárne procesy fotosyntézy zahŕňajú absorpciu dopadajúceho žiarenia molekulou pigmentu a následné odvedenie excitačnej energie svetlozbernými komplexami (anténami) do reakčných centier. Tam je táto excitačná energia využitá na separáciu elektrónov (Chen a kol. (2015)). Hlavnú zložku nami študovaných článkov tvorí multiproteínový komplex fotosystém I (PSI- photosystem I). Naším cieľom bolo zhotoviť a charakterizovať tieto články za použitia vhodného elektrónového prenášača (mediátora). Implementácia PSI do rôznych systémov využívajúcich slnečnú energiu je vďaka jeho vysokej stabilite veľmi aktuálnou témou [Cieselski a kol. (2010), Ciobanu a kol. (2007), Stieger a kol. (2014), Stieger a kol. (2016), Terasaki a kol. (2006)]

# Teoretická část

# 1. Primárne procesy fotosyntézy

Fotosyntéza je dôležitý biologický proces, ktorý premieňa zachytenú slnečnú energiu na energiu chemickú. Tento proces je pre náš život nevyhnutný a je hlavným zdrojom energie pre väčšinu organizmov. My sa budeme zaoberať fotosyntézou založenou na funkcii chlorofylu.<sup>1</sup> Príkladom takýchto fotosyntetických organizmov sú vyššie rastliny, riasy či sinice. Počas fotosyntézy dochádza k zachytávaniu fotónov a k následnej syntéze organických látok z vody a oxidu uhličitého. Sumárnu reakciu oxygennej fotosyntézy (za vzniku kyslíku) vyjadrujeme nasledovne (Lodish a kol. (2000)):



Priebeh celej fotosyntézy môžeme rozdeliť do štyroch základných fáz, ktoré spolu tvoria kompletný proces (Blankenship (2002)):

1. Absorbcia svetla a následný rýchly prenos excitačnej energie.
2. Separácia elektrónu a jeho prenos v reakčných centrách.
3. Stabilizácia separovaného elektrónu sekundárnymi procesmi.
4. Syntéza organických zlúčenín - cukrov a škrobu.

Pre nás sú najzaujímavejšie práve prvé dva kroky, ktoré nazývame primárnymi procesmi fotosyntézy.

## 1.1 Absorbcia svetla a prenos excitačnej energie

Prvým krokom fotosyntézy je absorpcia svetla zo slnečného žiarenia. Slnko vyžaruje v širokej škále vlnových dĺžok a to od gama žiarenia až po rádiové vlny. Na chod fotosyntézy je však dôležitá oblasť približne od 400 nm do 1000 nm (Blankenship (2002)). Tento interval vlnových dĺžok odpovedá žiareniu vo viditeľnej až blízkej infračervenej oblasti. Dosiaľ nie je známy žiaden organizmus, ktorý by na chod fotosyntézy využíval slnečné žiarenie s vlnovou dĺžkou nad 1100 nm (Blankenship (2002)).

Dopadajúce fotóny sú fotosyntetickým organizmom absorbované pomocou molekúl pigmentu. Všetky pigmenty vyšších rastlín a rias sú ukotvené v chloroplastových membránových štruktúrach, thylakoidoch. Thylakoidy sú z vonkajšej strany obklopené stromou, teda vnútorným prostredím chloroplastu a zvnútra tvoria dutinu, lumen. Rozlišujeme tri druhy fotosyntetických pigmentov s rôznymi funkciami, konkrétne sa jedná o chlorofyly, karotenoidy a fykobiliny. Najrozšírenejším chlorofylom je zelený chlorofyl *a*. Absorbciou slnečného žiarenia o správnej vlnovej dĺžke dochádza k excitácii molekuly a k následnému rýchlemu prenosu excitačnej energie (100 fs - 100 ps) smerom k reakčným centrách. Svetlozberné komplexy (obsahujú až tisícky molekúl pigmentu), takzvané antény, zozbierajú svetlo a sústreďujú túto svetelnú energiu v reakčnom centre, kde sa ďalej

---

<sup>1</sup>Existuje aj odlišná forma fotosyntézy prebiehajúca v niektorých baktériách, ktorá je založená na funkcii proteínu bakteriorodopsinu (Blankenship (2002)).

využíva na fotochemické procesy. Platí, že pigmenty nachádzajúce sa na okraji svetlozberných komplexov absorbujú fotóny s kratšou vlnovou dĺžkou, čoho dôsledkom je vznik excitovaných stavov s vysokou energiou. Nasleduje prenos tejto energie z vysokoenergetických pigmentov k nízkoenergetickým pigmentom. Každým čiastkovým prenosom dochádza k strate malého množstva energie, ktorá sa premení na teplo. Takýmto spôsobom je zaistený prenos energie len jedným smerom a to k reakčnému centru. Ako pomocné svetlozberné farbivá slúžia pigmenty karotenoidy, ktoré navyše chránia organizmus pred poškodením pri nadmernom ožiarení. Fykobiliny sú hlavné svetlozberné pigmenty v siniciach (Blankenship (2002), Žišková (2009)).

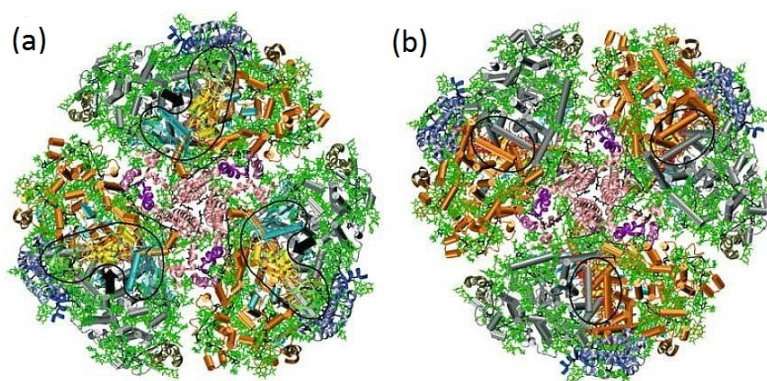
## 1.2 Primárny elektrónový prenos v reakčných centrách

Reakčné centrum (RC) je pigment-proteinový komplex ukotvený v thylakoidnej membráne. Práve na tomto mieste sa absorbovaná svetelná energia premieňa na energiu, ktorá umožňuje chemické zmeny v molekule. Obsahuje chlorofyly a kofaktory na prenos elektrónov. Primárnym elektrónovým donorom v RC (konkrétne vo fotosystéme I) je špeciálny dimer z pigmentov, ktoré sú chemicky totožné s pigmentmi prítomnými v svetlozbernej anténe, avšak prostredie v ktorom sa dané pigmenty nachádzajú im dodávajú špeciálne vlastnosti. Prenos absorbovanej energie končí práve v tomto dimery a spôsobuje jeho excitovaný stav. V RC následne dochádza k separácii elektrónu a k jeho rýchlemu prenosu.

Základný proces, ktorý prebieha v každom RC pozostáva z niekoľkých krokov. Chlorofyl v RC prijme energiu od svetlozbernej antény či prípadne sám absorbuje svetelné kvantum a dostáva sa do excitovaného stavu. Tento pigment je vo vzbudenom stave silné redukčné činidlo a má tendenciu odovzdávať elektrón najbližšej molekule akceptoru a zvyšovať tak svoje oxidačné číslo. Týmto spôsobom vzniká iónový pár, kde je pigment chlorofylu nositeľom kladného náboja. Excitačná energia z absorbovaného svetelného kvanta sa takto transformuje na chemickú redoxnú energiu. Vzniknutý systém je veľmi nestabilný. Ak by v túto chvíľu nastala spätná rekombinácia a odovzdaný elektrón by sa jednoducho vrátil späť do molekuly pigmentu, transformovaná chemická energia by sa premenila na teplo a systém by ju už ďalej nemohol využiť. V RC ale existujú mechanizmy, ktoré tejto rekombinácii predchádzajú. Nastávajú tu veľmi rýchle sekundárne procesy, ktorých výsledkom je výrazne oddelenie záporného a kladného náboja cez šírku membrány (cca 30 Å) tak, že rekombinácia je už málo pravdepodobná. Vo väčšine prípadov je teda kvantový výťažok separácie elektrónu na absorbovaný fotón takmer 1 (Blankenship (2002)).

## 1.3 Fotosystém I

Fotosystémom nazývame multiproteínový komplex, ktorý je tvorený svetlozberným komplexom a reakčným centrom. Rozlišujeme fotosystém I (PSI - photosystem I) a fotosystém II (PSII). PSII je v spojení s PSI (pracujú v tandeme) veľmi dôležitý pre náš život na Zemi, pretože práve ten má schopnosť oxidovať vodu  $H_2O$  na kyslík  $O_2$ . My sa však zameriame na PSI, a to v konkrétnej sinici.



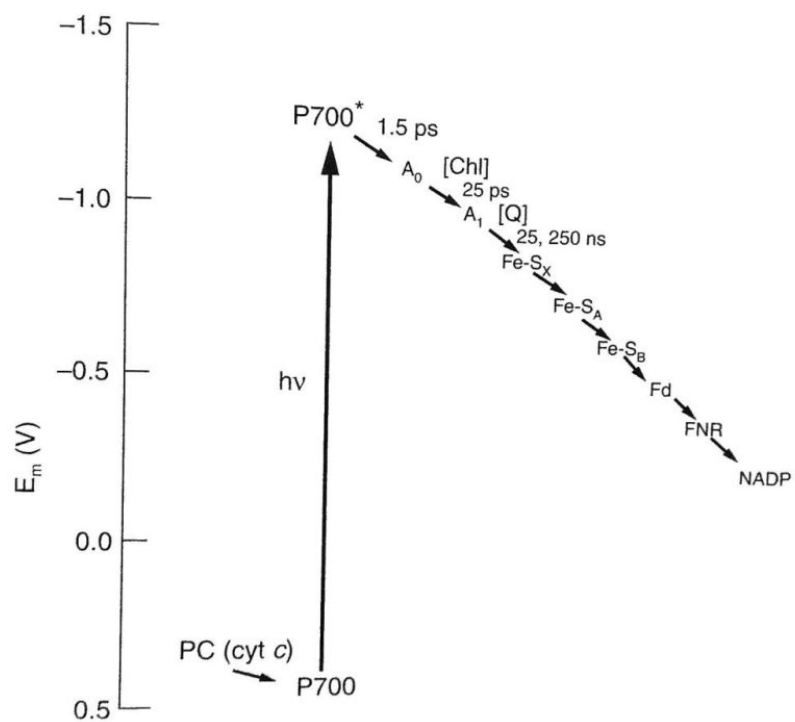
Obr. 1.1: Trimerový PSI v 2,5Å rozlíšení.

(a) Pohľad zo stromálnej strany membrány.

(b) Pohľad z lumenovej strany membrány.

Prevzaté z Grotjohann a Fromme (2005).

PSI v termofilnej sinici *Thermosynechococcus elongatus* (*T. elongatus*) je trimerový pigment-proteínový komplex (obr. č. 1.1). Skladá sa z 12 rozdielnych proteínových podjednotiek, 96 chlorofylov *a* (Chl *a*), 2 fylochinonov, 3 železo-sírových centier a 22 karotenoidov na jeden monomer. Väčšina chlorofylov slúži ako svetlozberný pigment a len 6 chlorofylov tvorí sieť na prenos elektrónu v reakčnom centre. Túto sieť ďalej tvoria 2 fylochinony (vitamín K1) a 3 železo-sírové centrá Fe-S (iron-sulfur clusters), označované ako  $F_X$ ,  $F_A$  a  $F_B$ . Po absorbovaní fotónov svetlozbernou anténou je excitačná energia odvedená do centra komplexu, kde nastáva separácia elektrónu a primárny elektrónový prenos. Tento proces začína excitáciou dimeru P700, ktorý je tvorený dvoma chlorofylmi, Chl *a* a Chl *a'*, nachádzajúcimi sa blízko vnútornej dutiny thylakoidu. Excitovaný dimer P700 je následne oxidovaný a elektrón je prenesený na iný chlorofyl (nazývaný  $A_0$ ). Elektrón ďalej putuje do fylochinónu  $A_1$  a následne prechádza cez železo-sírové centrá  $F_X \rightarrow F_A \rightarrow F_B$ . Elektrónový prenos pokračuje z PSI do rozpustného proteínu ferredoxinu (Fd), z ktorého prechádza na ferredoxin-NADP reduktázu (FNR). Nakoniec nastáva redukcia  $NADP^+$  na NADP. Na dokončenie cyklu je  $P700^+$  redukovaný proteínom cytochromom  $c_6$  alebo plastocyanínom nachádzajúcim sa na lumenovej strane membrány hneď pod dimerom P700. Detailnejší popis poskytuje napríklad Blankenship (2002) či Grotjohann a Fromme (2005). Na obrázku č. 1.2 vidíme schému popísaného elektrónového prenosu v PSI aj s časovými údajmi o jednotlivých prenosoch. Na ose y sú vynesené hodnoty redoxného potenciálu (viz kapitola č. 2) jednotlivých komponentov daného elektrónového prenosu vzhľadom k normálnej vodíkovej elektróde (NHE - normal hydrogen electrode).



Obr. 1.2: Energetický diagram elektrónového prenosu vo fotosystéme I. Prevzaté z Blankenship (2002)



## 2. Redoxný potenciál

### 2.1 Gibsova voľná energia

Gibsova voľná energia (skrátene voľná energia) študovaného systému je termodynamická veličina podľa ktorej dokážeme za istých podmienok určiť, či popisovaný proces je samovoľný a teda spontánny. Túto veličinu definujeme nasledovne (Blankenship (2002)):

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

kde  $H$  je entalpia,  $S$  je entropia a  $T$  je absolútna teplota v kelvinoch študovaného systému. Z tejto definície je možné odvodiť, že za konštantného tlaku a teploty musí byť zmena voľnej energie  $\Delta G$  pre spontánne procesy záporná. Ak je táto zmena kladná, spontánnym procesom je dej opačný. V prípade, že je zmena voľnej energie nulová, systém sa nachádza v rovnováhe.  $\Delta G$  môžeme vyjadriť ako rozdiel zmeny entalpie a zmeny entropie váženej absolútnou teplotou (Blankenship (2002)):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

Exotermické procesy, kde je zmena entalpie záporná ( $\Delta H < 0$ ), sú v prípade kladnej zmeny entropie stále spontánne. Endotermické procesy, kde je zmena entalpie kladná ( $\Delta H > 0$ ), môžu byť a nemusia byť procesmi spontánnymi, a to podľa veľkosti zmeny entropie vzhľadom k zmene entalpie.

Hodnoty Gibsovej voľnej energie sú tabelované pre veľké množstvo molekúl, vďaka čomu je zisťovanie  $\Delta G$  pri chemických reakciách jednoduchým výpočtom. Určenie, ktorá chemická či biochemická reakcia je samovoľná nie je teda ťažkou úlohou. Nesmieme však zabudnúť na dodatočné podmienky ako konštantnosť tlaku a teploty, ktoré sú ale pri biochemických procesoch zvyčajne splnené.

### 2.2 Chemický potenciál

Chemický potenciál  $\mu$   $i$ -tej látky je definovaný ako (Blankenship (2002)):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.3)$$

kde  $\mu_i^0$  reprezentuje voľnú energiu stiahnutú na 1 mol danej látky pri normálnom atmosférickom tlaku,  $R$  je plynová konštanta,  $T$  je absolútna teplota a  $a_i$  je termodynamická aktivita danej látky. Hodnota termodynamickej aktivity je vo väčšine prípadov veľmi podobná koncentrácii tejto zlúčeniny v zriedenom roztoku. (Ďalej budeme pracovať s rovnosťou týchto hodnôt.) Dôležitú výnimku tvoria ióny, ktorých aktivita sa aj v úplne zriedenom roztoku výrazne líši od hodnoty ich koncentrácie. Prínos chemického potenciálu spočíva práve v prepojení voľnej energie

s koncentráciou danej zlúčeniny v skúmanom roztoku. Jeho hodnota udáva súčet voľnej energie stiahnutej na 1 mol a členu, ktorý predstavuje korekciu teploty a voľnej energie vzhľadom na konkrétnu koncentráciu zlúčeniny v roztoku.

Na to, aby sme rozhodli, či je nejaká chemická reakcia spontánna, potrebujeme určiť znamienko zmeny voľnej energie. Pre zmenu voľnej energie s použitím vzťahu 2.3 platí (Blankenship (2002)):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (2.4)$$

kde  $\Delta G^0$  vyjadruje zmenu voľnej energie na 1 mol a  $Q$  je určené koncentraciami a stechiometrickými koeficientami produktov a reaktantov v danej chemickej rovnici (presný tvar môžeme nájsť napr. v publikácii Blankenship (2002)). Ak v reakcii nastane rovnováha a zmena voľnej energie  $\Delta G$  je nulová, potom  $Q$  predstavuje rovnovážnu konštantu a je premenované na  $K$ :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.5)$$

Pre spontánnu reakciu je  $\Delta G^0$  záporné a  $K$  je väčšie ako 1.

## 2.3 Redukčno-oxidačné reakcie

Základná schéma redukčno-oxidačných reakcií, skrátene redoxných reakcií, je nasledujúca:



kde  $O$  predstavuje oxidovanú formu a  $R$  redukovanú formu danej látky,  $n$  udáva počet elektrónov, ktoré sa podieľajú na chemickej reakcii. Práve redoxné reakcie tvoria podstatnú časť fotosyntézy, kde elektrón putuje z jednej látky (oxidácia) do druhej látky (redukcia). Podľa vzťahu 2.4 môžeme pre redoxnú reakciu 2.6 písať (Zoski (2007)):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.7)$$

kde  $[R]$  resp.  $[O]$  predstavuje koncentráciu redukovanej resp. oxidovanej formy danej látky. Z takto zistenej zmeny voľnej energie môžeme vďaka jednoduchému vzťahu určiť elektrický potenciál  $E$  (V), ktorý nám popisuje zmenu voľnej energie vo voltoch (Zoski (2007)):

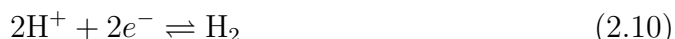
$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.8)$$

kde  $F$  je Faradayova konštantá.

Skombinovaním vzťahov 2.7 a 2.8 tak dostávame matematický výraz popisujúci elektrochemické procesy, Nerstovu rovnicu (Zoski (2007)):

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (2.9)$$

Typicky sa tento potenciál, a teda aj zmena voľnej energie, určuje vzhľadom k referenčnej štandardnej reakcii. Dôvodom je, že elektrický potenciál ako aj voľná energia nemajú absolútnu hodnotu a určujú sa ako hodnoty vzhľadom na referenčný stav, ktorým je napríklad chemická reakcia (Blankenship (2002)):



Táto reakcia reprezentuje normálnu vodíkovú elektródu (NHE) resp. štandardnú vodíkovú elektródu (SHE), ktorej štandardný redoxný potenciál  $E^0$  je stanovený na 0 V (pri teplote 298 K a pri koncentrácii  $\text{H}^+$  1 M). Referenčných elektród existuje niekoľko, avšak na záver je vhodné všetky hodnoty redoxných potenciálov prepočítať vzhľadom k jednej primárnej referenčnej elektróde, najčastejšie sa používa práve NHE.

## 2.4 Štandardný redoxný potenciál

Každú poloreakciu tvaru 2.6 môžeme charakterizovať štandardným redoxným potenciálom  $E^0$ , ktorého hodnota je nameraná vzhľadom k referenčnej elektróde. Štandardná resp. normálna vodíková elektróda nie je vhodná pre biochemické procesy, najčastejšie sa v týchto prípadoch používajú sekundárne referenčné elektródy ako kalomelová (ortuť pokrytá vrstvou  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  v roztoku KCl) či argentchloridová (strieborný drôtik pokrytý vrstvou Ag/AgCl v roztoku KCl) elektróda. Konečná nameraná hodnota sa následne na záver prepočíta vzhľadom k NHE. Pre nameraný potenciál vzhľadom k istej sekundárnej referenčnej elektróde platí (Blankenship (2002)):

$$E_{exp} = E - E_{ref} = E_{str}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} - E_{ref} \quad (2.11)$$

kde  $E_{exp}$  je nameraná hodnota potenciálu,  $E$  značí potenciál danej látky voči NHE,  $E_{ref}$  udáva potenciál použitej referenčnej elektródy a  $E_{str}^0$  predstavuje strednú hodnotu potenciálu danej látky. Na určenie štandardného redoxného potenciálu  $E^0$  je nutné použiť presné koncentrácie (aktivity) oxidovanej a redukovanej formy skúmanej látky, konkrétne 1 M. Pri biomolekulách je však ťažké dosiahnuť takéto vysoké hodnoty koncentrácie. Namiesto toho sa pri meraní používajú rovnaké koncentrácie oxidovanej aj redukovanej formy, čoho dôsledkom je, že logaritmický člen vo vzťahu 2.11 je rovný nule. Hodnota stredného redoxného potenciálu, ktorú získame týmto spôsobom nie je presná hodnota štandardného redoxného potenciálu, ale je mu veľmi blízka.

Doteraz spomínané redoxné potenciály boli v jednotkách napätia, voltoch, vzhľadom k istej referenčnej elektróde. Niekedy je ale vhodné vyjadrovať redoxné

potenciály vzhľadom k absolútnej škále, resp. vákuu. Na absolútnej škále platí (Zoski (2007)):

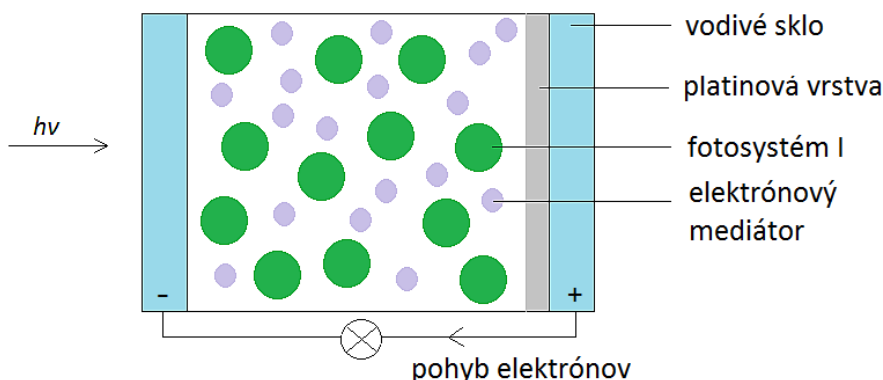
$$\tilde{E} = -4.5(\text{eV}) - eE(\text{V}) \quad (2.12)$$

kde  $\tilde{E}$  je redoxný potenciál v eV vzhľadom k absolútnej škále,  $E$  je redoxný potenciál skúmanej poloreakcie vzhľadom k NHE. Hodnota  $-4,5$  eV na absolútnej škále je všeobecne prijatá ako ekvivalentná hodnota pre redoxný potenciál NHE (0 V). Ide o prepojenie redoxných reakcií a reakcií v polovodičoch.

### 3. Fotovoltaický článok založený na fotosystéme I

V dnešnej dobe sa kladie veľký dôraz na využívanie slnečného žiarenia ako čistého zdroja energie. Vzorom pre umelé biohybridné systémy, ktoré konvertujú slnečné žiarenie na inú formu energie je fotosyntéza. Tento proces efektívne využíva energiu zo Slnka a v primárnych procesoch ju dokáže premieňať s kvantovou účinnosťou takmer 100 % (Voloshin a kol. (2015)). Veľký dôraz sa kladie obzvlášť na využívanie pigment-proteínového komplexu PSI, ktorý je na rozdiel od PSII stabilný (Cieselski a kol. (2010), Ciobanu a kol. (2007), Stieger a kol. (2014), Stieger a kol. (2016), Terasaki a kol. (2006)). Jeho výhodou je dobrá dostupnosť, finančná nenáročnosť a dá sa jednoducho izolovať z vyšších rastlín, či siníc. Práve PSI tvorí hlavnú zložku nami študovaných fotovoltaických článkov.

Skúmané organické fotovoltaické články sa skladajú z dvoch elektród. Katódu tvorí vodivé sklo a anódu tvorí vodivé sklo pokryté tenkou vrstvou platiny (zberná elektróda pre elektróny). Priestor medzi elektródami vyplní roztok PSI zmiešaný s roztokom elektrónového prenášača. Schematické znázornenie študovaných organických fotovoltaických článkov je na obr. č. 3.1.

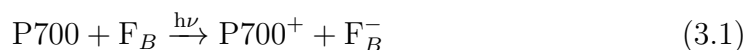


Obr. 3.1: Schéma organických fotovoltaických článkov

#### 3.1 Princíp funkcie a úlohy jednotlivých komponentov

Funkcia študovaného fotovoltaického článku je založená na prenose separovaného elektrónu z roztoku PSI cez elektrónový prenášač až na platinovú anódu. Po osvetlení článku cez katódu dochádza k absorpcii svetelných kvánt, najčastejšie v anténe, a k prenosu excitačnej energie v PSI čo vedie k excitácii jeho RC P700 na P700\* a k rýchlej oxidácii na P700<sup>+</sup>. Následne dochádza ku kaskádovému elektrónovému transportu, ktorý je detailne popísaný v kapitole 1, konkrétne v podkapitolách 1.2 a 1.3. Výsledkom tohto prenosu v PSI je oxidovaný P700<sup>+</sup> a redukovaný F<sub>B</sub><sup>-</sup>. Pri bežnej fotosyntéze tento elektrónový prenos ďalej pokračuje mimo PSI a končí až syntézou organických zlúčenín. Vo fotovoltaických článkoch

sa ale nachádza izolovaný PSI zo sinice *T. elongatus* a ďalší elektrónový prenos zabezpečuje elektrónový mediátor. Hlavná úloha mediátora je oxidácia  $F_B^-$  a prenos elektrónov na anódu, môže ale prispievať aj k transportu elektrónov z katódy a redukovať tak RC P700<sup>+</sup>, čím sa uzavrie cyklus prenosu elektrónu. Po úspešnom prenose oxidovaného elektrónu z  $F_B^-$  až na anódu dochádza k zberu náboja, ktorý je vonkajším obvodom odvedený na katódu a vracia sa späť do systému redukciou P700<sup>+</sup>. Tento proces môžeme popísať nasledujúcimi reakciami (Cieselski a kol. (2010)):



Reakcia 3.1 reprezentuje elektrónový transport, ktorý sa odohráva v PSI. Ďalšie reakcie 3.2 a 3.3 predstavujú redukciu P700<sup>+</sup> a oxidáciu  $F_B^-$ , kde *R* resp *O* predstavujú redukovanú resp. oxidovanú formu použitého elektrónového mediátora.

Chemické reakcie, ktorými dokážeme popísať činnosť skúmaných solárnych článkov patria do kategórie redukčno-oxidačných. S týmito reakciami sme sa bližšie zoznámili v kapitole č. 2. Na to, aby sme dokázali predpovedať, ktoré reakcie sú spontánne potrebujeme poznať štandardný redoxný potenciál skúmaných poloreakcií. V kapitole č. 1 sme detailne popísali elektrónový prenos vo fotosyntéze, ktorý sa takisto riadi hodnotami štandardných redoxných potenciálov jednotlivých redoxných párov. V skúmaných fotovoltaiických článkoch je dôležité vedieť predpovedať, kde elektrón poputuje z PSI a podľa toho zvoliť správny elektrónový mediátor.

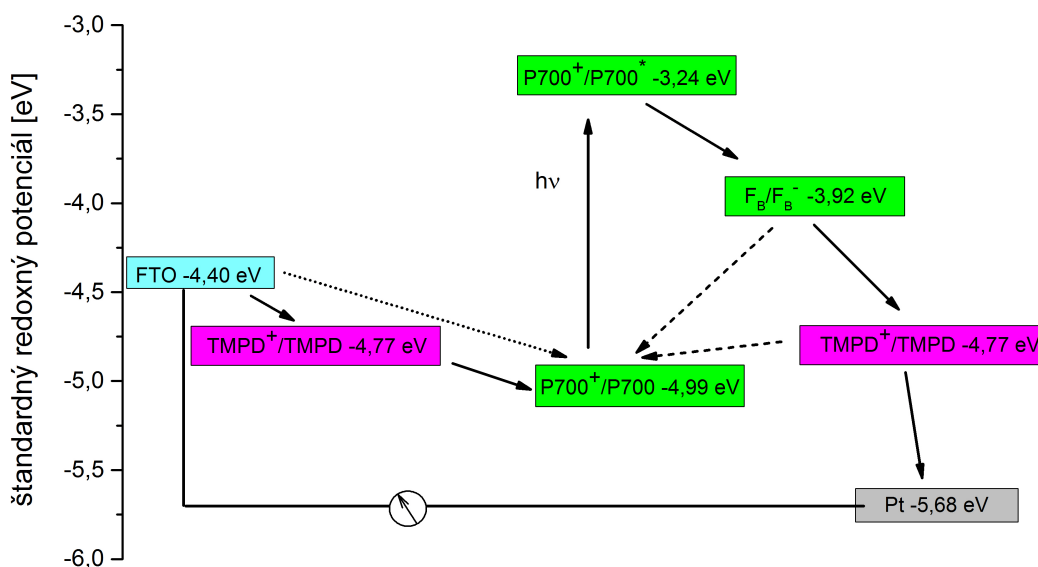
Redoxný pár	$E^0$ (V vs. NHE)	$\tilde{E}$ (eV vs. vákuum)
P700 <sup>+</sup> /P700	0,490	-4,990
P700 <sup>+</sup> /P700*	-1,260	-3,240
$F_B/F_B^-$	-0,580	-3,920
TMPD <sup>+</sup> /TMPD	0,270	-4,770
Cyt c (cicavčí) Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0,261	-4,761
DCIP <sup>+</sup> /DCIP	0,217	-4,717
Pt <sup>2+</sup> /Pt	1,180	-5,680
FTO	-0,100	-4,400

Tabuľka 3.1: Štandardný redoxný potenciál pre redoxné páry dôležité pre funkciu fotovoltaiického článku založeného na fotosystéme I. Hodnoty týchto potenciálov sú prevzaté z Blankenship (2002), Tan a kol. (2012), Zoski (2007)

Podľa Cieselski a kol. (2010) je vhodný mediátor napríklad vodný roztok dichloroindofenolu (DCIP), vitamínu C a NaCl vo fosfátovom pufri s pH 7, kde oxi-

dovaná forma redoxného páru DCIP/DCIPH<sub>2</sub> prítomná v roztoku je vhodný oxidant  $F_B^-$  a redukovaná forma je vhodný na redukciiu  $P700^+$ . Ďalším kandidátom na elektrónový prenášač je podľa Tan a kol. (2012) N,N,N',N'-Tetramethyl-p-Phenylenediamine (TMPD). Samotné TMPD by malo byť schopné redukovať  $P700^+$  a  $TMPD^+$  by malo byť vhodné na oxidáciu  $F_B^-$ . Redoxné potenciály týchto dvoch elektrónových prenášačov môžeme nájsť v tab. č. 3.1, kde sú zaznamenané aj niektoré potenciály redoxných poloreakcií v PSI, ktoré sú pre nás dôležité. Jedná sa o reakcie vzťahujúce sa na RC P700 a proteín  $F_B$ , v ktorom končí elektrónový prenos v PSI. V tabulke je ďalej zahrnutý aj redoxný potenciál použitého vodivého skla FTO, platiny a ďalšieho elektrónového mediátora, konkrétne cytochromu c (cyt c).

V našej práci boli vyskúšané 3 elektrónové mediátory, konkrétne TMPD, DCIP a cyt c. Najlepšie výsledky vykazovalo TMPD, s ktorým boli organické foto-voltaické články skúmané detailnejšie. Obr. č. 3.2 predstavuje schému teoretického elektrónového prenosu aký v nami študovaných článkoch očakávame podľa hodnôt štandardných redoxných potenciálov jednotlivých komponentov článku. Prerušované čiary (čiarkované) odpovedajú možným prenosom elektrónu do  $P700^+$  z  $F_B^-$  a z  $TMPD$ , čo je pre nás nežiaduci efekt. Takýto prenos znižuje počet elektrónov prechádzajúcich vonkajším obvodom a tým aj celkovú vyprodukovanú elektrickú energiu. Bodkovaná prerušovaná čiara odpovedá prenosu elektrónu z FTO do  $P700^+$ , čo je alternatívna redukcia RC bez použitia elektrónového mediátora.



Obr. 3.2: Teoretický predpoklad transportu elektrónov v študovaných článkoch s elektrónovým prenášačom TMPD.

## 3.2 Charakteristika článkov

### 3.2.1 IPCE

Ku charakteristike fotovoltaiického článku patrí znalosť jeho IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency) resp. EQE (External Quantum Efficiency). IPCE vyjadruje, ako účinne dokáže fotovoltaiické zariadenie konvertovať absorbované fotóny na elektrickú energiu vzhľadom na vlnovú dĺžku dopadajúceho žiarenia. Je definované ako pomer počtu nositeľov náboja tvoriacich fotoprúd (elektrónov)  $N_{elek}$  k počtu absorbovaných fotónov o danej vlnovej dĺžke  $N_{fot}$ . IPCE započítava len fotoprúd vo vonkajšom obvode a zahŕňa v sebe tak straty spôsobené odrazom či rozptýlením svetla a prípadnú spätnú rekombináciu. Hodnotu IPCE môžeme určiť z nasledujúceho vzťahu (Bruder (2010)):

$$IPCE = \frac{N_{elek}}{N_{fot}} = \frac{I_{fot}}{P} \cdot \frac{hc}{\lambda q} \quad (3.4)$$

kde  $I_{fot}$  reprezentuje fotoprúd vo vonkajšom obvode,  $P$  je výkon dopadajúceho žiarenia na jednotku plochy,  $h$  je Planckova konštanta,  $c$  je rýchlosť svetla,  $q$  je elementárny náboj a  $\lambda$  predstavuje vlnovú dĺžku dopadajúcich fotónov. Po vyčíslení konštant vo vzťahu 3.4 dostávame vzťah:

$$IPCE = \frac{1240 I_{fot} [\mu A/cm^2]}{\lambda [nm] P [\mu W/cm^2]} \quad (3.5)$$

Celková hodnota IPCE závisí na účinnosti viacerých procesov, ako absorpcia fotónov  $\eta_{abs}$ , redukcia elektrónového prenášača (mediátora)  $\eta_{red}$  či odvedenie elektrónov až k elektróde  $\eta_{tran}$ .

$$IPCE = \eta_{abs} \times \eta_{red} \times \eta_{tran} \quad (3.6)$$

Konečná hodnota IPCE teda závisí na rôznych vlastnostiach jednotlivých súčastí daného fotovoltaiického článku. Účinnosť absorpcie fotónov v našom prípade závisí napríklad na vhodnej koncentrácii PSI v použítom roztoku. Redukcia molekúl mediátoru značne závisí na hodnote redoxného potenciálu a takisto od správnej koncentrácie v použítom roztoku.

### 3.2.2 Voltampérová charakteristika

Voltampérová charakteristika popisuje rôzne vlastnosti solárneho článku (Dominici a kol. (2009)) ako maximálny výkon  $P_{max}$ , skratový prúd  $I_{sc}$ , napätie na prázdno  $V_{oc}$  či plniaci faktor  $ff$  tzv. fill faktor.  $I_{sc}$  je prúd, ktorý prechádza článkom pri nulovom napätí, je to maximálna hodnota prúdu, ktorý môže solárny článok vyprodukovať.  $V_{oc}$  je napätie pri ktorom článkom nepreteká žiadny prúd a  $ff$  je daný nasledujúcim vzťahom (Bruder (2010)):

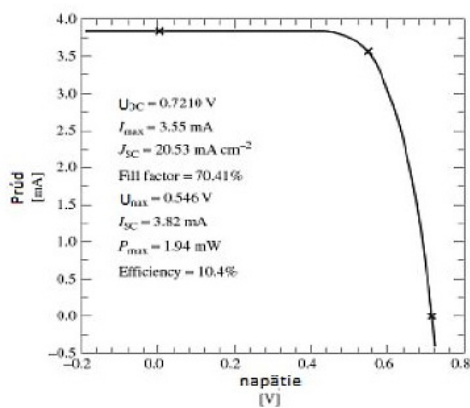
$$ff = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (3.7)$$



Maximálnu účinnosť fotovoltaiického článku  $\eta_{max}$  vyjadrujeme nasledovne [Bruder (2010)]:

$$\eta_{max} = \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{in}} ff \quad (3.8)$$

Kde  $P_{in}$  je výkon incidenčného, teda dopadajúceho žiarenia. Kvalitný solárny článok disponuje vysokými hodnotami  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  ako aj  $ff$ . Tieto parametre ako aj maximálny výkon  $P_{max}$  sú značne závislé na spektre dopadajúceho žiarenia a na ich určenie sa preto používa štandardné osvetlenie AM 1,5. Takéto osvetlenie predstavuje svetlo s hustotou výkonu  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  a so špeciálnym rozložením spektrálnej intenzity.<sup>1</sup> Typický priebeh V-A charakteristiky pre DSSC články môžeme vidieť na obr. č. 3.3. Takýto tvar je typický pre všetky fotovoltaiické články, teoretický popis môžeme nájsť napríklad v Dostál (2009).



Obr. 3.3: V-A charakteristika DSSC článku pri použití "black dye" farbiva. (Sokolský a Cirák (2010))

<sup>1</sup>Rozloženie spektrálnej intenzity pri štandardnom osvetlení odpovedá slnečnému žiareniu dopadajúceho na zemský povrch pod uhlom  $48,2^\circ$  (Gunes a kol. (2007))

# Experimentálna časť

# 4. Materiál a príprava fotovoltaiických článkov. Meracie prístroje.

## 4.1 Materiál

Na zhotovenie fotovoltaiických článkov bolo použité vodivé sklo TCO22 – 7 od švajčiarskej spoločnosti SOLARONIX. Tieto sklíčka majú hrúbku 2,2 mm a z pôvodných rozmerov  $5 \times 5$  cm boli rezané na obdĺžniky  $2,5 \times 1,25$  cm. Jednu stranu sklíčok pokrývala transparentná vodivá vrstva (transparentnosť  $> 70\%$  pre 470 – 1100 nm), ktorá bola tvorená oxidom ciničitým dopovaným o atómy fluóru (FTO - Fluorine Tin Oxide -  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). Plošný odpor tejto vrstvy je stanovený na  $7 \Omega/\text{sq}$  (ohm na štvorec).

K výrobe článku boli použité dve sklíčka s rovnakými rozmermi, z ktorého jedno tvorilo katódu a druhé, na ktorom bola nanosená vrstva platiny, tvorilo anódu. Vrstva platiny bola pripravená pomocou produktu firmy SOLARONIX Platisol T, čo je tekutá látka obsahujúca platínu. Na lepenie elektród bola použitá termofólia rôznej hrúbky ( $25\mu\text{m}$ ,  $60\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$ ) od firmy SOLARONIX.

Vonkajší obvod článku bol zabezpečený pomocou medených kontaktov vytvorených samolepiacou medenou páskou s elektrovodivým akrylovým lepidlom od firmy ELCHEMCO.

Vyrobený článok bol plnený roztokom PSI zmiešaným s roztokom elektrónového mediátora. K jeho príprave bol k dispozícii  $25\mu\text{M}$  PSI, ktorý nám pripravil a poskytol Dr. rer. nat. Heiko Lokstein, Ph.D.. Ako elektrónové mediátory boli použité TMPD, DCIP a cyt c od firmy Sigma Aldrich.

## 4.2 Výroba fotovoltaiických článkov

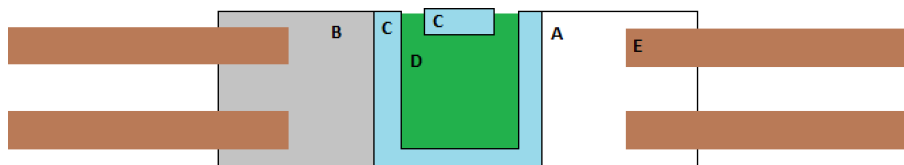
Na začiatku sme z vodivého skla FTO vyrezali 2 kusy sklíčok s rozmermi  $2,5 \times 1,25$  cm. Pôvodné sklo bolo rezané pomocou diamantového rezača po vodivej strane, ktorú sme určili pomocou voltmetra nastavenom na meranie odporu. Pri tomto úkone si bolo treba dávať pozor, aby bol rez rýchly a rovný z dôvodu zaistenia čo najrovnejšej bočnej strany sklíčok.<sup>1</sup> Následne sme vodivú vrstvu jedného zo sklíčok natreli platizolom tak, aby bol rovnomerne rozmiestnený po celej ploche danej strany. Vrstva platizolu schla pri izbovej teplote asi 10 min, pričom sklíčko bolo zakryté aluminiovou fóliou, aby bolo chránené pred svetlom. Po dôkladnom uschnutí tejto vrstvy bolo zakryté sklíčko uložené na studený ohrievač (Ceran 500/11A od spoločnosti Fisher Scientific), ktorý sme v tú chvíľu zapli na teplotu  $475^\circ \text{C}$ . Sklíčko s platizolom bolo na ohrievači zapekané približne 20 min. Po kompletnej transformácii platizolu na platínu sa zmenila jeho priehľadná farba na slabo sivú.

Pripravené elektródy sme k sebe lepili pomocou špeciálnej termofólie Surlyn

---

<sup>1</sup>Rovnosť týchto bočných strán je dôležitá pri plnení vyrobených článkov roztokom PSI zmiešaným s roztokom elektrónového mediátora.

s rôznou hrúbkou. Z fólie sme vystrihli 2 špeciálne tvary tak, aby nám po zlepení elektród vznikol priestor na roztok PSI a elektrónového prenášača. Na obr. č. 4.1 je znázornený už vyrobený článok, termofólia je označená písmenom C. Kanáliky, ktoré vznikli prilepením oboch častí fólie slúžia na plnenie článku potrebným roztokom. Rozmery okienka medzi elektródami sú  $0,7 \times 0,7$  cm, tretí rozmer je daný hrúbkou použitej termofólie. Vystrihnuté časti fólie sme uložili na vodivú stranu FTO sklíčka podľa obr. č. 4.1, termofóliu sme ku katóde prilepili zapekaním na ohrievači pri teplote  $130^\circ$  C. Pritlačením fólie k sklíčku počas zahrievania sme zaisťovali kvalitné prichytenie, čo sme vizuálne pozorovali spriehľadnením prilepených častí termofólie. Každá termofólia navyše z jednej strany obsahuje aj ochrannú fóliu, ktorú bolo nutné po vychladnutí prilepených častí opatrne odstrániť. Ďalším krokom bolo prilepenie druhej elektródy. Anódu sme položili platinovou vrstvou na vodivú stranu katódy tak, aby sa obe elektródy prekrývali práve v okienku z termofólie (obr. č. 4.1). Zároveň sme dávali pozor, aby na krajoch elektród ostalo dostatok priestoru na umiestnenie medených kontaktov. Konečné zlepenie elektród sme dosiahli na ohrievači znova pri  $130^\circ$  C.



Obr. 4.1: Znázornenie vyrábaných organických fotovoltaických článkov.

- A - FTO sklo - katóda
- B - FTO sklo s vrstvou platiny - anóda
- C - termofólia na zlepenie katódy a anódy
- D - roztok PSI a elektrónového prenášača
- E - medené kontakty

Na výrobu kontaktov bola použitá samolepiaca medená páska, ktorú sme podľa obr. č. 4.1 prilepili na jednotlivé elektródy. Miesta, kde sa kontakty dotýkajú elektród sme proti odlepeniu zaistili dvojzložkovým epoxidovým lepidlom (Loctite). Lepidlo sme naniesli aj z bočnej strany článku v mieste, kde nastáva prekryv elektród spojených termofóliou. Po dôkladnom uschnutí lepidla pri izbovej teplote bol článok pripravený na plnenie.

Vyrobený článok sme plnili vopred pripraveným roztokom PSI zmiešaným z roztokom elektrónového prenášača. Roztok sme do článku vnášali pipetou cez jeden z kanálikov. Pri plnení článku sme museli postupovať opatrne, aby sme zaplnili celý dostupný objem medzi elektródami. V prípade, že sa by sa druhý kanálik v článku zaplnil skôr ako štvorcové okienko, ďalší roztok by sa do článku už nevošiel, pretože vzduch z článku by sa nemal ako dostať von. Tento problém sa častejšie vyskytoval pri užších článkoch, kde sme použili tenkú termofóliu. Čím bol článok hrubší, tým ľahšie sa plnil pripraveným roztokom. Takto zhotovené články mali tú výhodu, že po meraní sme ich mohli vyprázdniť resp. vyfúknuť pomocou dusíku z tlakovej nádoby a znova naplniť.

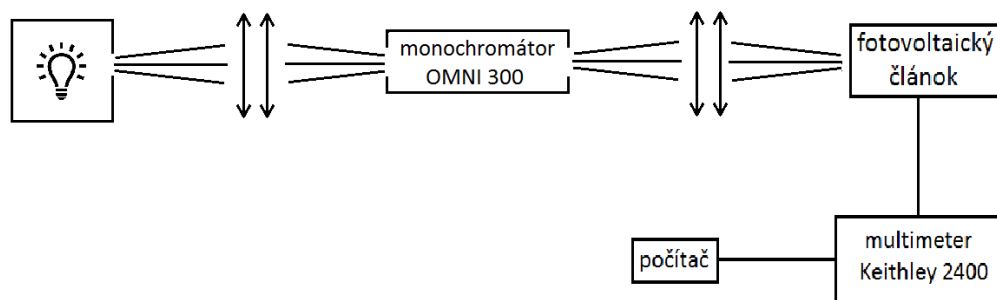
Na prípravu výsledného roztoku, ktorým sme plnili článok, sme mali k dispozícii  $25\mu\text{M}$  roztok PSI v pufrí 20mM tricínu (pH 8.0) + 0,02% DDM (n-Dodecyl  $\beta$ -D-maltoside) a rôzne roztoky elektrónových prenášačov. Konkrétne sa jednalo

o 1 mM roztok cytochromu c (cyt c), 1 mM roztok DCIP a 1 mM roztok TMPD. Roztoky DCIP a TMPD sme si pripravovali sami, kde rozpúšťadlom bola destilovaná voda. Článok bol po naplnení výsledným roztokom pripravený na meranie. Plniace kanáliky sme spočiatku uzatvárali parafilmom, aby sa roztok z článku nevyparoval, či iným spôsobom nedostal von. Pri hrubších článkoch mal parafilm skôr negatívny efekt a roztok po ňom vzlínal von, preto sme nakoniec kanáliky neuzatvárali vôbec.

### 4.3 Meracie prístroje

Pre všetky vyrobené fotovoltaické články sme zisťovali ich absorpčné spektrá, akčné spektrá (IPCE) a v niektorých prípadoch sme premeriavali aj V-A charakteristiky. Absorpčné spektrum (závislosť absorpcie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia) článku sme merali pomocou dvojlúčového spektrometru SPECORD 250 (Analytic Jena). Prístroj sme ovládali z počítača pomocou programu WinAspect. Zaujímala nás absorpcia článku v rozmedzí od 400 nm do 800 nm, kde meranie bolo vykonávané s krokom 1 nm. Ako referenciu sme používali dve FTO sklíčka, z ktorých jedno bolo na vodivej strane pokryté vrstvou platiny tak, ako anóda prítomná v článkoch.

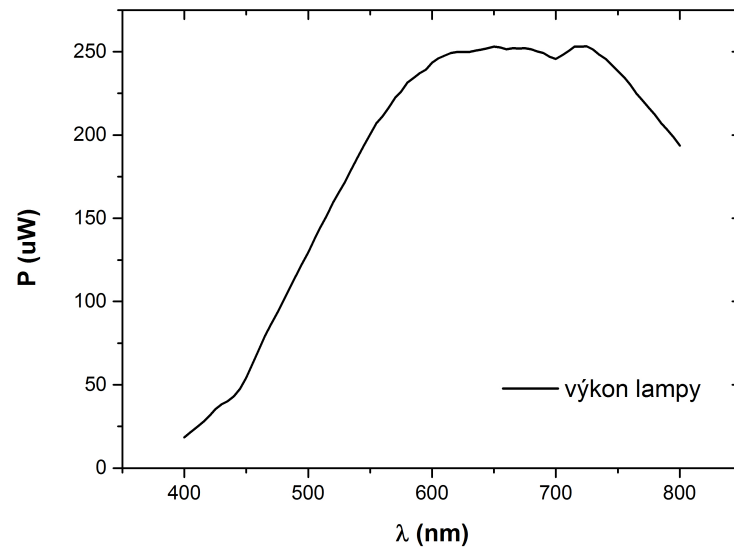
Akčné spektrá, teda závislosť IPCE (podkapitola 3.2.1) na vlnovej dĺžke sme merali podľa schémy na obr. č. 4.2. Ako zdroj svetla bola použitá wolfrámová žiarovka, na ktorú bolo privádzané napätie 180 V. Rozbiehavý zväzok lúčov z lampy dopadal na 2 spojné šošovky, ktoré zväzok sústredili do monochromátoru OMNI 300 (spoločnosť Lot-Oriel). V monochromátore dochádzalo k selektovaniu vlnovej dĺžky, ktorou bol osvetlený skúmaný fotovoltaický článok. Ožarovaný článok bol pomocou medených kontaktov pripojený k multimetru Keithley 2400, ktorý meral vygenerovaný fotoprúd v závislosti od danej vlnovej dĺžky. Nameraný fotoprúd bol v počítači vzhľadom na výkon lampy prepočítavaný na výslednú hodnotu IPCE. Fotovoltaický článok bol osvetľovaný cez katódu, aby sme minimalizovali straty absorpcie svetla platinovou vrstvou na anóde. Meranie prebiehalo v intervale vlnových dĺžok od 400 nm do 800 nm s krokom 5 nm, pre každý bod bolo urobených 100 meraní.



Obr. 4.2: Schéma zapojenia na meranie akčných spektier.

Pred samotným meraním solárneho článku sme potrebovali určiť výkon lampy v závislosti na vlnovej dĺžke (potrebný na zistenie hodnôt IPCE podľa vzťahu 3.5). Schéma zapojenia (obr. č. 4.2) je v tomto prípade mierne pozmenená. Namiesto multimetra Keithley 2400 sa pri meraní svetleného výkonu lampy použí-

vala mierka Field Master (spoločnosť Coherent) a namiesto fotovoltaiického článku sme svietili na senzor pripojený k mierke. Výsledkom merania bol výkon lampy v závislosti od vlnovej dĺžky, ktorý môžeme vidieť na obr. č. 4.3.



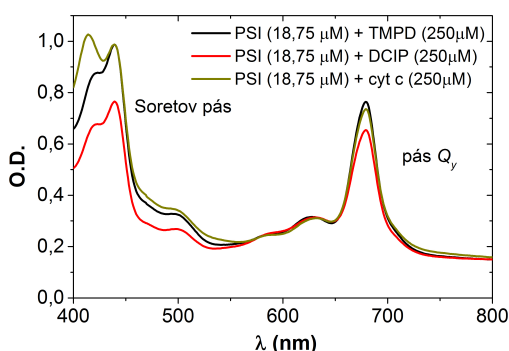
Obr. 4.3: Výkon lampy v závislosti na vlnovej dĺžke použitej na meranie akčných spektier.

V-A charakteristiku ( podkapitola 3.2.2) sme merali pomocou simulátora slnečného žiarenia Oriol Sol3A, ktorého zdroj svetla mal výkon  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Simulátor osvetľoval článok, ktorý bol od zdroja svetla vzdialený 30 cm. Fotovoltaiický článok bol cez medené kontakty napojený k multimetru Keithley 2400, ktorý bol zároveň pripojený k počítaču. Meranie jedného bodu, teda dvojice prúd - napätie, zahŕňalo dokopy 100 meraní.

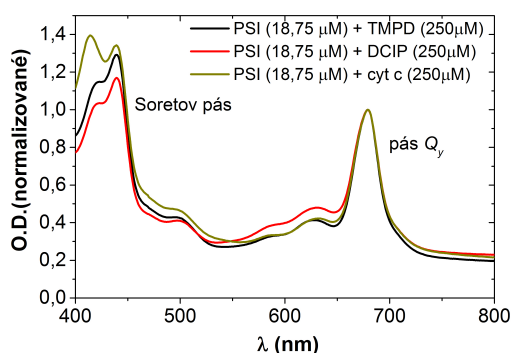
# 5. Výsledky merania a diskusia

## 5.1 Porovnanie elektrónových mediátorov

K dispozícii sme mali 3 elektrónové mediátory (TMPD, DCIP a cyt c) s rovnakou koncentráciou 1 mM a 25  $\mu$ M PSI. Výsledný roztok, ktorým sme plnili fotovoltaické články sme získali zmiešaním roztokov PSI a elektrónového mediátora v pomere 3 : 1 (PSI : mediátor). Koncentrácia PSI vo výslednom roztoku bola v tomto prípade 18,75  $\mu$ M a výsledná koncentrácia mediátora bola 250  $\mu$ M. Pre všetky 3 roztoky v 100  $\mu$ m fotovoltaických článkoch (pri lepení elektród bola použitá 100  $\mu$ m termofólia) boli namerané ich absorpčné spektrá (obr. č. 5.1).



Obr. 5.1: Absorpčné spektrá 100  $\mu$ m fotovoltaických článkov s rôznymi elektrónovými mediátormi.



Obr. 5.2: Normalizované absorpčné spektrá 100  $\mu$ m fotovoltaických článkov s rôznymi elektrónovými mediátormi.

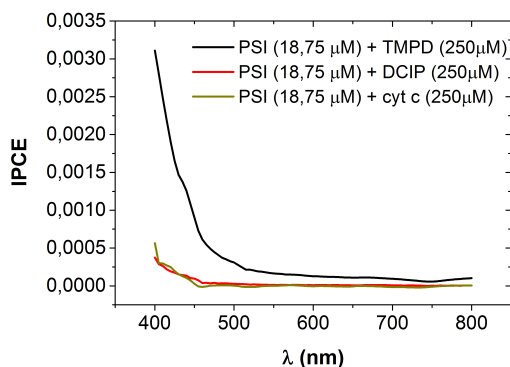
Absorpčné spektrum PSI sa vyznačuje výrazným Soretovým pásom ležiacim v blízkej UV až modrej oblasti a  $Q_y$  pásom ležiacim v červenej oblasti. V zelenej oblasti PSI neabsorbuje čo je dôvodom jeho zelenej farby.

Podľa Lambert-Beerovho zákona je absorpčné spektrum lineárne závislé na koncentrácii vzorky a na dĺžke absorpčnej vrstvy (v našom prípade hrúbka použitej termofólie). Všetky 3 absorpčné spektrá (obr. č. 5.1) boli namerané pre 100  $\mu$ m fotovoltaické články, kde by dĺžka absorpčnej vrstvy mala byť rovnaká. Pri lepení elektród ale mohlo dôjsť k nerovnomernému prerozdeleniu lepiacej termofólie, čo mohlo spôsobiť mierne odlišné hrúbky článkov. Rozdiel v optickej hustote (O.D. - optical density) v jednotlivých spektrách preto z malej časti pripisujeme odchýlkám v dĺžke absorpčnej vrstvy. Ďalší dôvod rôznej absorpcie článkov môže byť spôsobený mierne rozdielnou výslednou koncentráciou PSI vo vzorkách z nepresného namiešania konečného roztoku. Z obr. č. 5.1 tak môžeme dedukovať, že roztok PSI+DCIP nebol nariadený úplne v správnom pomere, keďže v maxime  $Q_y$  pásu vidíme malú odchýlku od zvyšných dvoch vzoriek.

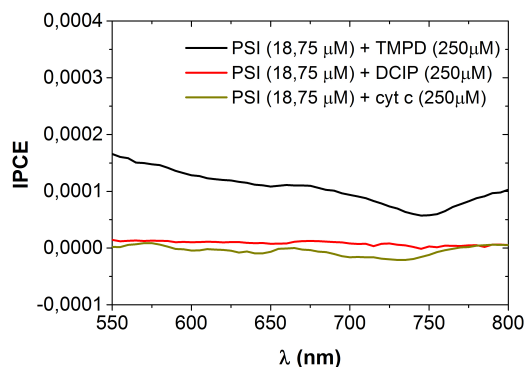
Z normalizovaných absorpčných spektier vzhľadom na pás  $Q_y$  (obr. č. 5.2) môžeme pekne vidieť, že šírka tohoto pásu je totožná pre každý použitý mediátor. Tieto spektrá sa mierne líšia v hodnote maxima Soretovho pásu, ale dôležité je, že maximá sa nachádzajú na rovnakej vlnovej dĺžke a pridaním mediátorov nedochádza k posunu. Pri vlnovej dĺžke cca 415 nm si môžeme všimnúť výrazný

pík pre roztok PSI + cyt c. Absorpcia pri tejto vlnovej dĺžke je charakteristická práve pre použitý mediátor cyt c.

Na samotnú charakteristiku týchto fotovoltických článkov sme odmerali ich akčné spektrá (obr. č. 5.3), teda závislosť IPCE na vlnovej dĺžke. Pri meraní týchto spektier sa meria generovaný fotoprúd vo vonkajšom obvode a výsledné hodnoty IPCE sa získavajú podelením výkonu lampy (obr. č. 4.3) a vlnovej dĺžky podľa vzťahu 3.5. Výsledok tohto merania by mal správne kopírovať absorpčné spektrum daného článku, avšak nami nameraný tvar IPCE (obr. č. 5.3) zďaleka nepripomína tvar odpovedajúcich absorpčných spektier (obr. č. 5.1). V rozmedzí od 400 do 500 nm je v akčnom spektre meraných článkov viditeľná hrana. Podľa nás je tento tvar spektier zapríčinený práve výkonom lampy (obr. č. 4.3), ktorou sú podelené namerané fotoprúdy. Výkon lampy v diskutovanej oblasti narastá čo spôsobuje práve výrazný pokles v hodnotách IPCE. Pri meraniach by teda bolo názornejšie používať lampu so stálym výkonom v meranej oblasti.



Obr. 5.3: Akčné spektrá  $100\mu\text{m}$  fotovoltických článkov s rôznymi elektrónovými mediátormi.



Obr. 5.4: Akčné spektrá priblížené do oblasti  $Q_y$  pásu PSI pre  $100\mu\text{m}$  fotovoltické články s rôznymi elektrónovými mediátormi

V oblasti  $Q_y$  pásu absorpčného spektra PSI je v akčných spektrách očakávaný pík (obr. č. 5.4), ktorý znamená, že pri zvýšenej absorpcii fotónov dochádza k elektrónovému prenosu cez vonkajší obvod solárneho článku a generuje sa fotoprúd. Fotovoltické články naplnené roztokmi PSI + DCIP a PSI + cyt c nevykazujú v tejto oblasti očakávaný priebeh, narozdiel od roztoku PSI + TMPD, kde vidíme slabý náznak. Ďalšou dôležitou oblasťou v akčnom spektre je oblasť vlnových dĺžok Soretovho pásu PSI. Akčné spektrum pre článok naplnený roztokom PSI + TMPD vykazuje v oblasti okolo 440 nm mierne vychýlenie (obr. č. 5.3), ktoré evokuje práve spomínaný Soretov pás.

Absencia píkov v očakávaných oblastiach (Soretov pás a  $Q_y$  pás) môže mať viacero dôvodov. Hodnoty redoxných potenciálov (tab. č. 3.1) naznačujú, že s prenosom elektrónu z PSI do molekúl mediátorov by nemal byť problém. Avšak nesmieme zabudnúť, že používame fotosystém izolovaný z jeho prirodzeného prostredia, v ktorom elektrón putuje z PSI priamo do proteínu ferredoxinu. V umelom systéme sa PSI môže správať inak, ako by sme očakávali. Jednou z možností je, že elektrón vôbec neopustí PSI a z  $F_B^-$  putuje priamo do oxidovaného reakčného centra  $P700^+$ , kde nastáva redukcia a nevygeneruje sa žiadny fotoprúd vo vonkajšom obvode článku. Ak elektrón úspešne opustí PSI a redukuje elektró-



nový mediátor, môžu nastať dva prípady. Elektrón sa môže z mediátoru vrátiť naspäť do PSI a redukovať P700<sup>+</sup>, čím sa ale znova nevygeneruje žiadny vonkajší fotoprúd. Druhou možnosťou je, že redukované molekuly mediátoru úspešne difundujú až k platinovej elektróde, kde dochádza k ich oxidácii a prenosu elektrónu na anódu. Týmto prenosom je generovaný fotoprúd, ktorý meriame a z ktorého sa určuje hodnota IPCE.

Na základe meraní so všetkými 3 dostupnými mediátormi sme dospeli k záveru, že v našich článkoch je najúčinnější práve TMPD a ďalšie merania a pokusy o zlepšenie akčných spektrier boli vykonávané práve s týmto elektrónovým prenášačom.

## 5.2 Optimálna hrúbka termofólie

K výrobe článkov sme použili termofólie rôznej hrúbky, konkrétne 25  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Pripravili sme aj 200 $\mu\text{m}$  článok, kde sme elektródy lepili dvojitoú vrstvou 100 $\mu\text{m}$  fólie. Naším cieľom bolo nájsť optimálnu hrúbku článku (termofólie), aby redukované molekuly použitého mediátoru (TMPD) dokázali difundovať k platinovej elektróde skôr, ako rekombinujú s reakčným centrom PSI.

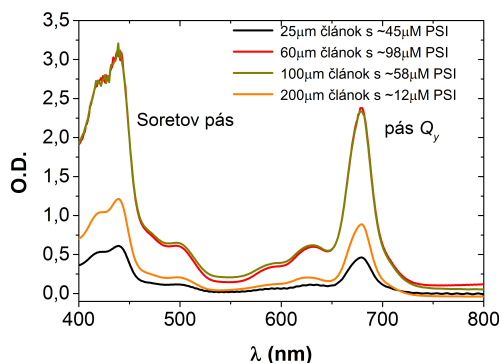
Na určenie optimálnej hrúbky termofólie sme porovnávali fotoprúdy v závislosti na vlnovej dĺžke generované jednotlivými článkami (25  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ ). Pre porovnanie sme použili najlepšie dosiahnuté výsledky pre dané hrúbky článkov, kde sme menili aj koncentráciu PSI, koncentrácia TMPD bola pri týchto meraniach zachovaná (250 $\mu\text{M}$  vo výslednom roztoku). PSI sme koncentrovali pomocou 30 kDa centrikonu<sup>1</sup> a stolnej centrifúgy (Minispin Plus Eppendorf). V 25 $\mu\text{m}$  článku mal PSI výslednú koncentráciu približne  $\sim 45 \mu\text{M}$ , v 60 $\mu\text{m}$  článku to bolo približne  $\sim 98 \mu\text{M}$ , v 100 $\mu\text{m}$  článku  $\sim 58 \mu\text{M}$  a v najhrubšom 200 $\mu\text{m}$  článku to bolo približne  $\sim 12 \mu\text{M}$ . Približné hodnoty výslednej koncentrácie PSI sme určili vďaka lineárnej závislosti absorpčného spektra na dĺžke absorpčnej dráhy a koncentrácie vzorky (Lambert-Beerov zákon). Pri výpočte sme sa riadili údajmi z obr. č. 5.1 pre roztok PSI + TMPD (3 : 1 - PSI : TMPD), kde pre 100 $\mu\text{m}$  článok s koncentráciou PSI 18,75  $\mu\text{M}$  bolo namerané O.D.  $\approx 0,76$ .

Na porovnanie výslednej absorpcie PSI v jednotlivých článkoch sme namerali ich absorpčné spektrá (obr. č. 5.5). Normalizované absorpčné spektrá vzhľadom k maximálnej hodnote O.D v  $Q_y$  páse pre 60 $\mu\text{m}$  článok (obr. č. 5.6), sa podľa očakávania takmer prekrývajú (pre všetky články je zachovaný rovnaký pomer O.D. v miestach, kde PSI absorbuje a v miestach, kde nie). Pri meraní absorpčných spektier bolo obtiažne merať referenciu, preto sa v nameraných spektrách v oblastiach nad 700 nm (oblasť, kde PSI neabsorbuje) hodnoty nameraných O.D. mierne líšia.

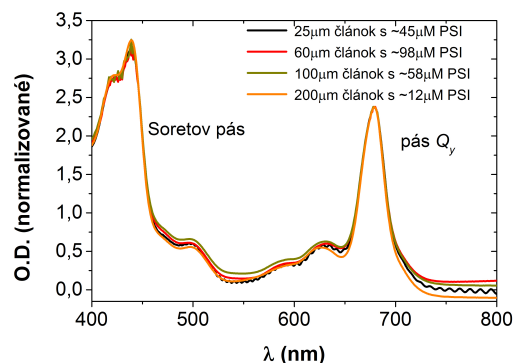
Nás zaujímal hlavne tvar nameraných hodnôt fotoprúdu (obr. č. 5.7), kde v oblastiach dominantnej absorpcie PSI, teda v Soretovom a  $Q_y$  páse, boli očakávané výrazné píky. Tieto píky sú dôsledkom zvýšeného prenosu elektrónov na anódu a teda úspešnej difúzie redukovaných molekúl mediátoru. Z tohto hľadiska sa ukázalo, že 200 $\mu\text{m}$  článok túto závislosť nevykazuje a takmer žiadne píky nepozorujeme. Užšie články (25  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ ) ale potvrdzujú naše

---

<sup>1</sup>Používali sme centrikon, ktorého veľkosť pórov na membráne obmedzovala priechod molekulám s väčšou váhou než 30 kDa.

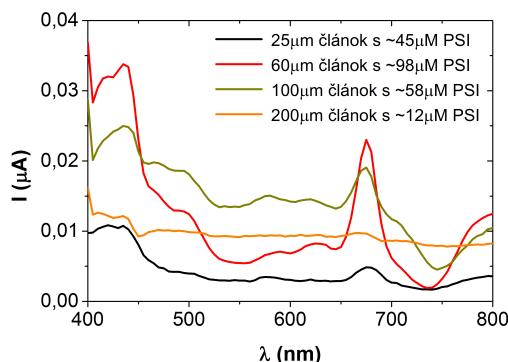


Obr. 5.5: Absorpčné spektrá článkov rôznej hrúbky naplnených roztokom PSI + TMPD.

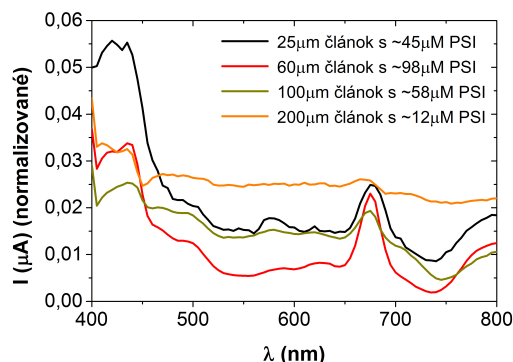


Obr. 5.6: Absorpčné spektrá normalizované na maximum  $Q_y$  pásu  $60\mu\text{m}$  článku pre rôzne hrúbky článkov naplnených roztokom PSI + TMPD.

očakávaní a v oblastiach absorpcie PSI pozorujeme výrazný nárast fotoprúdu. Z normalizovaných kriviek fotoprúdu (obr. č. 5.8), ktoré odpovedajú normalizovaným absorpčným spektrám (obr. č. 5.6), teda ak by všetky články mali rovnakú hodnotu O.D. v maxime  $Q_y$  pásu ako  $60\mu\text{m}$  článok, majú najkrajšie tvary  $25\mu\text{m}$  a  $60\mu\text{m}$  článok. Hodnoty nameraných fotoprúdov sú ale pre  $60\mu\text{m}$  článok výrazne väčšie, preto sme túto hrúbku článku zvolili za optimálnu.



Obr. 5.7: Namerané hodnoty fotoprúdu pre články rôznej hrúbky naplnených roztokom PSI + TMPD.



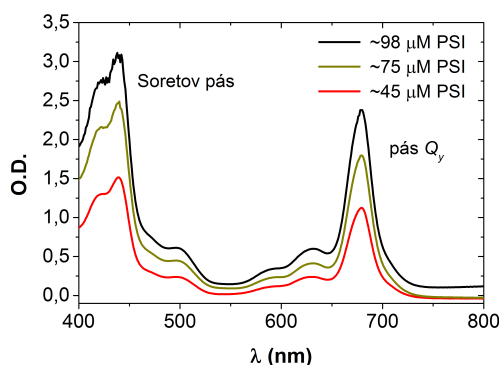
Obr. 5.8: Krivky fotoprúdu normalizované k maximálnej hodnote O.D.  $Q_y$  pásu  $60\mu\text{m}$  článku pre rôzne hrúbky článkov naplnených roztokom PSI + TMPD.

### 5.3 Absorpčné a akčné spektrá optimálneho článku

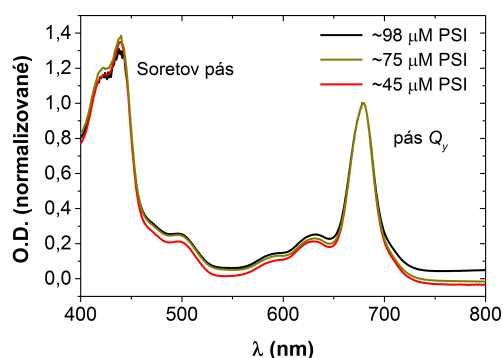
V predchádzajúcej podkapitole 5.2 sme dospeli k záveru, že hrúbka použitej termofólie na lepenie elektród hrá dôležitú úlohu pre výslednú funkciu článku. Ďalším dôležitým faktorom je aj koncentrácia PSI vo výslednom roztoku, ktorým

je článok naplnený. Malá koncentrácia má za následok, že väčšina svetla cez článok len prejde a fotóny nie sú absorbované. O tom koľko fotónov sa absorbuje nám hovorí práve absorpčné spektrum článku. Čím vyššia je koncentrácia PSI, tým viac svetla sa absorbuje. Avšak pri veľmi veľkej koncentrácii môže účinnosť článku začať klesať. Pre nadmieru koncentrované články, ktoré sú osvetľované cez katódu, dochádza k problému s difúziou redukovaných molekúl elektrónového mediátora. Na úspešnú generáciu fotoprúdu musia molekuly mediátora prekonať celú šírku článku, aby sa dostali od katódy k anóde, čo je v príliš koncentrovanom roztoku ťažšie a málo pravdepodobné. Na správnu funkciu článku teda vplýva ako hrúbka termofólie, tak aj koncentrácia PSI vo výslednom roztoku.

Na plnenie  $60\mu\text{m}$  fotovoltaického článku sme vyrobili 3 roztoky PSI + TMPD v pomere 3 : 1 (PSI : TMPD). Východzia koncentrácia elektrónového mediátora TMPD bola v každom roztoku rovnaká (1 mM) narozdiel od koncentrácie PSI. Fotosystém s pôvodnou koncentráciou ( $25\mu\text{M}$ ) sme vložili do centrikonu (veľkosť porón  $30\text{kDa}$ ) a pomocou stolnej centrifúgy sme ho viac krát skoncentrovali. Pre všetky 3 rozdielne koncentrácie PSI boli namerané absorpčné spektrá článkov naplnených výsledným roztokom PSI + TMPD (obr. č. 5.9). Približné hodnoty výslednej koncentrácie PSI v roztoku ( $\sim 98\mu\text{M}$ ,  $\sim 75\mu\text{M}$ ,  $\sim 45\mu\text{M}$ ) sme určili rovnako ako v podkapitole 5.2. Koncentrácia TMPD bola v každom roztoku rovnaká  $250\mu\text{M}$ .



Obr. 5.9: Absorpčné spektrá  $60\mu\text{m}$  hrubých článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI.



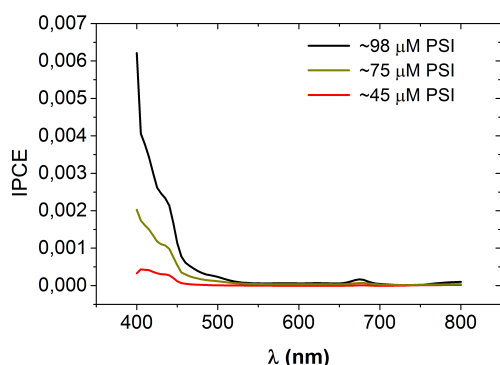
Obr. 5.10: Normalizované absorpčné spektrá  $60\mu\text{m}$  hrubých článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI.

Normalizované absorpčné spektrá (obr. č. 5.10) sa pre všetky 3 východzie koncentrácie PSI v celej meranej oblasti takmer prekrývajú. Rozdielna koncentrácia PSI zapríčinila len zmenu maximálneho O.D. a nedošlo k žiadnemu posunu pík. Článok s najvyššou východzou koncentráciou PSI dosahuje približne  $\text{O.D.} \approx 2,4$ , článok s najnižšou koncentráciou dosahuje približne  $\text{O.D.} \approx 1,1$  a pre PSI so strednou východzou koncentráciou sme namerali približne  $\text{O.D.} \approx 1,8$ .

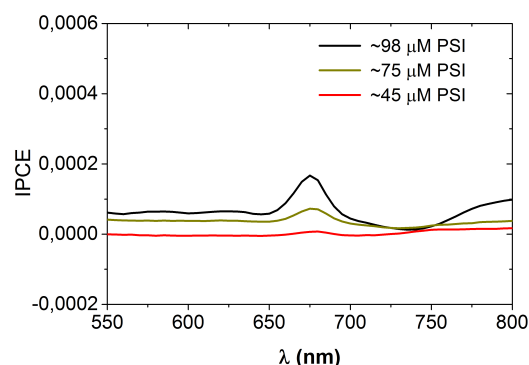
Namerané akčné spektrá (obr. č. 5.11) ukázali, že článok s najvyšším O.D. a teda najvyššou východzou koncentráciou PSI vykazuje najväčšie hodnoty IPCE, kde dokážeme rozoznať aj Soretov, aj  $Q_y$  pás. Čím je nižšia koncentrácia, tým nižšie sú hodnoty akčných spektier a tým menej sú viditeľné dominantné absorpčné pásy PSI. Približná oblasť vlnových dĺžok odpovedajúca  $Q_y$  pásu PSI (obr. č. 5.12) dokazuje, ako sa so znižovaním koncentrácie PSI v roztoku znižuje

aj očakávaný pík, kde pri najnižšej koncentrácii ho takmer nerozoznáme.

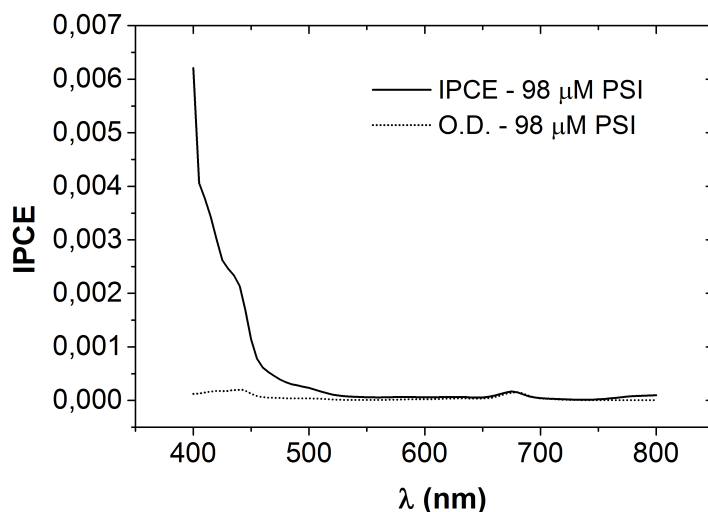
Porovnaním tvaru IPCE a normalizovaného absorpčného spektra  $60\mu\text{m}$  článku s najvyššou koncentráciou PSI (obr. č. 5.13) si môžeme všimnúť, že maximá píkov v  $Q_y$  pásu sú na rovnakej vlnovej dĺžke, čo potvrdzuje, že pík v akčnom spektre je výsledkom zvýšenej absorpcie PSI v danej oblasti. Na krivke IPCE je rozoznateľný náznak píku aj v oblasti Soretovho pásu. Vidíme, že pomer maxim v týchto dvoch dominantných absorbujúcich oblastiach je v akčnom spektre iný ako v absorpčnom spektre, čo môže byť spôsobené jednak nepresnou kalibráciou a použitím lampy, ktorej výkon v danej oblasti práve prudko rastie (hodnota IPCE je výsledkom podelenia fotoprúdu týmto výkonom podľa vzťahu 3.5) a jednak rozdielnou účinnosťou injekcie elektrónu do mediátoru v Soretovom a  $Q_y$  pásu.



Obr. 5.11: Akčné spektrá  $60\mu\text{m}$  článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI.



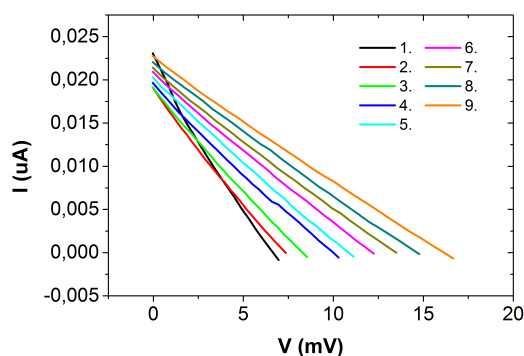
Obr. 5.12: Priblížené akčné spektrá  $60\mu\text{m}$  článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI do oblasti  $Q_y$  pásu PSI.



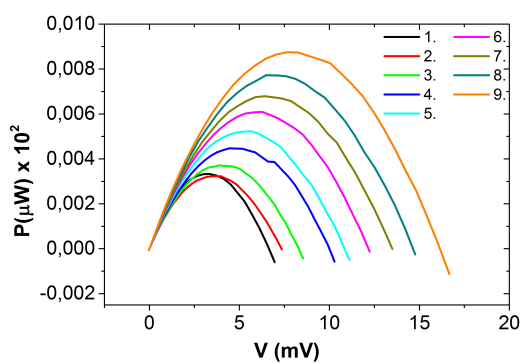
Obr. 5.13: Porovnanie IPCE a normalizovaného absorpčného spektra (vzhľadom k pásu  $Q_y$ ) pre  $60\mu\text{m}$  článok naplnený roztokom PSI + TMPD (3 : 1) s koncentráciou PSI  $\sim 98\mu\text{M}$ .

## 5.4 V-A charakteristika

Na popis ďalších vlastností fotovoltaických článkov je vhodná V-A charakteristika. Z tejto krivky dokážeme určiť maximálny výkon, skratový prúd, či napätie na prázdno. Závislosť prúdu na napätí sme merali so  $60\mu\text{m}$  článkom naplneným roztokom s najvyššou koncentráciou PSI ( $\sim 98\mu\text{M}$ ). Meranie prebiehalo 9 krát bezprostredne za sebou (obr. č. 5.14). Z nameraných hodnôt dvojíc prúd - napätie sme následne určili odpovedajúcu závislosť výkonu článku na priloženom napätí (obr. č. 5.15). Prúd pri zvyšovaní napätia klesá takmer lineárne, čo neodpovedá typickému tvaru V-A charakteristiky pre fotovoltaické články (obr. č. 3.3). Podľa Dostál (2009) môže byť nami nameraný tvar spôsobený veľkým vnútorným odporom článku, ku ktorému prispieva samotný roztok, elektródy či prilepené kontakty, podľa nás je ale hlavným dôvodom malá koncentrácia elektrónového mediátora vo výslednom roztoku.



Obr. 5.14: V-A charakteristika pre  $60\mu\text{m}$  článok naplnený roztokom PSI + TMPD (3 : 1) s koncentráciou PSI  $\sim 98\mu\text{M}$ .



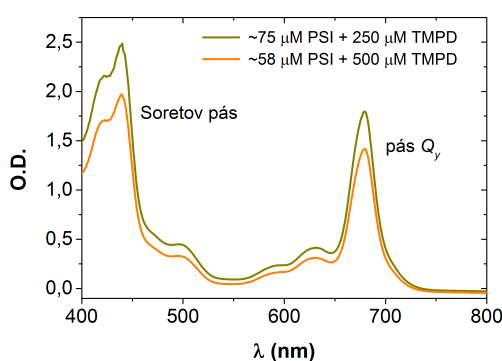
Obr. 5.15: Výkon v závislosti na napätí pre  $60\mu\text{m}$  článok naplnený roztokom PSI + TMPD (3 : 1) s východovou koncentráciou PSI  $\sim 98\mu\text{M}$ .

Výkon článku vzhľadom na vlnovú dĺžku sa pri každom novom meraní (spolu 9) zvyšoval. Z poslednej nameranej závislosti, sme určili maximálny dosiahnutý výkon článku na  $8,75 \cdot 10^{-5}\mu\text{W}$ . Takéto zlepšovanie výkonu článku sa však považuje za nepriaznivé, keďže sa tým prejavuje časová nestabilita.

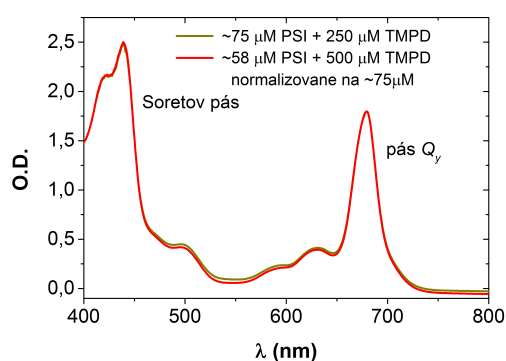
## 5.5 Zmena koncentrácie elektrónového mediátora

Na zlepšenie dosiahnutých výsledkov sme skúsili namiešať výsledný roztok v inom pomere ako doteraz. Chceli sme dvojnásobne zvýšiť koncentráciu mediátora a zároveň mať dobre koncentrovaný PSI. Pomocou už spomínanej centrifúgy a centrikonu sme skoncentrovali PSI až do výslednej hodnoty  $\sim 116\mu\text{M}$  (približná koncentrácia je vypočítaná vzhľadom k O.D. výsledného roztoku v  $60\mu\text{m}$  článku ako v podkapitole 5.2). Pripravený PSI sme zmiešali s  $1\text{mM}$  TMPD v pomere 1 : 1, výsledný roztok teda obsahoval  $\sim 58\mu\text{M}$  PSI a  $500\mu\text{M}$  TMPD. Absorpčné

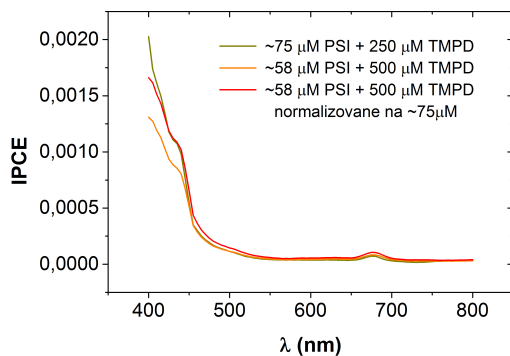
spektrum  $60\mu\text{m}$  článku naplneného týmto roztokom (obr. č. 5.16) sme porovnali s absorpčným spektrom článku naplneného  $\sim 100\mu\text{M}$  PSI a  $1\text{mM}$  TMPD v pomere 3 : 1, kde výsledný roztok obsahoval  $\sim 75\mu\text{M}$  PSI a  $250\mu\text{M}$  TMPD. Po znormalizovaní týchto absorpčných spektier vzhľadom k maximálnej hodnote O.D.  $Q_y$  pásu článku s menšou koncentráciou TMPD ( $250\mu\text{M}$ ) vidíme, že sú takmer totožné (obr. č. 5.17). Absorpcia TMPD je teda v danom rozsahu vlnových dĺžok ( $400 - 800\text{ nm}$ ) minimálna. Pri porovnaní akčných spektier spomínaných článkov (obr. č. 5.18) pozorujeme, že článok naplnený roztokom s vyššou koncentráciou TMPD má v oblasti  $Q_y$  pásu výraznejší pík aj napriek nižšej koncentrácii PSI. Ak by sme hodnoty IPCE z akčného spektra s koncentrovanejším TMPD prepočítali vzhľadom k normalizovanému absorpčnému spektru z obr. č. 5.17, rozdiel v oblasti  $Q_y$  pásu by bol ešte výraznejší (obr. č. 5.19).



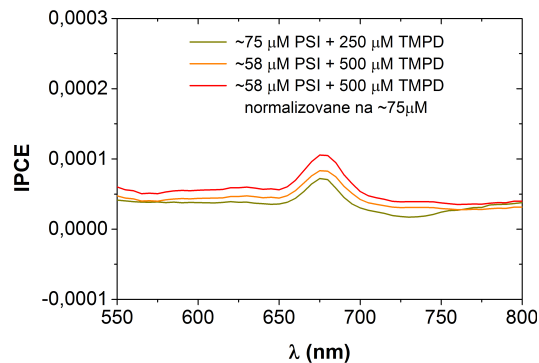
Obr. 5.16: Absorpčné spektrá  $60\mu\text{m}$  hrubých článkov naplnených roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI.



Obr. 5.17: Absorpčné spektrá normalizované na maximum  $Q_y$  pásu  $\sim 75\mu\text{M}$  PSI pre  $60\mu\text{m}$  hrubé články naplnené roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI .



Obr. 5.18: Akčné spektrá  $60\mu\text{m}$  článkov naplnených roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI.



Obr. 5.19: Akčné spektrá priblížené do oblasti pásu  $Q_y$  pre  $60\mu\text{m}$  články naplnené roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI.

Výsledkom je, že funkcia fotovoltaického článku úzko súvisí s výslednou koncentráciou elektrónového prenášača v použítom roztoku. Vyššia koncentrácia mediátora TMPD znamená väčší počet molekúl, ktoré sú schopné oxidovať PSI a prenášať elektrón k anóde, a tým väčšiu pravdepodobnosť, že dôjde k úspešnému vygenerovaniu fotoprúdu.

# Záver

Našou úlohou bolo charakterizovať nový typ solárnych organických článkov založených na PSI pre rôzne elektrónové mediátory. K dispozícii sme mali 3 elektrónové prenášače, konkrétne TMPD, DCIP a cyt c. Po premeraní absorpčných a akčných spektier článku naplneného roztokom PSI zmiešaným s roztokom elektrónového prenášača, sme za najúčinnější zvolili TMPD. Podľa hodnôt redoxných potenciálov daných mediátorov, by mal byť separovaný elektrón z PSI schopný redukovať všetky spomenuté prenášače. Jedným z dôvodov, prečo fungoval iba TMPD môže byť aj tvar a veľkosť samotných molekúl, ktoré nemusia interagovať s PSI tak, ako proteíny v prirodzenom prostredí PSI. Ďalším dôvodom môže byť pomalý prenos elektrónu z PSI na daný prenášač, v tú chvíľu je pre PSI výhodnejšie rekombinovať so svojím reakčným centrom, ako predať elektrón inej molekule.

Na zlepšenie výsledkov s TMPD sme skúšali vyrobiť články rôznej hrúbky použitím rôznych termofólií. K dispozícii sme mali  $25\mu\text{m}$ ,  $60\mu\text{m}$  a  $100\mu\text{m}$  termofóliu, pričom bol vyrobený aj  $200\mu\text{m}$  článok s dvojitoú vrstvou  $100\mu\text{m}$  fólie. Porovnaním tvarov vygenerovaných fotoprúdov cez vonkajší obvod sme za optimálnu hrúbku článku zvolili  $60\mu\text{m}$ . Problém pri hrubších článkoch je veľká vzdialenosť, ktorú musia redukované molekuly mediátora od katódy až k anóde prekonať. Pri difúzii týchto molekúl môže byť často pravdepodobnejšie redukovať reakčné centrum PSI, ako odovzdať elektrón anóde. Pri užších článkoch je pravdepodobnosť prechodu elektrónu od jednej elektródy k druhej väčšia, čo sa prejavilo aj na tvare nameraných fotoprúdov. Závislosť generovaného fotoprúdu na vlnovej dĺžke pre užšie články vykazovala nárast práve v oblastiach dominantnej absorpcie PSI, teda v Soretovom a  $Q_y$  páse.

Pre optimálnu hrúbku článku bolo ďalej skúmané, aký vplyv na jeho funkciu má koncentrácia PSI vo výslednom použitom roztoku. Boli porovnávané 3 rôzne koncentrácie, kde sa jednoznačne ukázalo, že čím je koncentrácia väčšia, tým krajšie tvary akčných spektier vykazovali namerané hodnoty. Pri nízkej koncentrácii PSI, môže veľa svetla cez článok iba prejsť bez toho, aby bolo absorbované a nedôjde tak k separácii elektrónu z PSI. Výsledkom sú nízke hodnoty akčných spektier. Posledným krokom bolo skúmanie vplyvu koncentrácie elektrónového mediátora vo výslednom roztoku. Ukázalo sa, že vyššia koncentrácia TMPD viedla k zlepšeniu výsledkov aj napriek nižšej výslednej koncentrácii PSI. Dochádzalo teda k účinnejšiemu prenosu elektrónov až na anódu. Pri menšej koncentrácii TMPD a väčšej koncentrácii PSI mohlo dochádzať k nadmernému množstvu separovaných elektrónov k počtu molekúl TMPD. Zvýšením množstva molekúl TMPD sa táto situácia zmenila a my sme mali možnosť pozorovať vylepšené akčné spektrá.

Tvar nameranej V-A charakteristiky napovedal veľký vnútorný odpor článku a jej hodnoty ukázali malý celkový výkon ( $8,75 \cdot 10^{-5}\mu\text{W}$ ). K vnútornému odporu článku prispieva okrem iného aj použitý roztok, kde pri zvýšení koncentrácie TMPD článok vykazoval zlepšenie, čo podľa nás súvisí práve so zmenšením spomínaného odporu.

Pri vyrábaní samotných článkov sme sa nestretli s problémami. Tie nastali až pri samotnom plnení článkov výsledným roztokom. Užšie články šlo plniť veľmi ťažko a nie vždy sa nám podarilo článok naplniť celý. Hrubšie články šlo naplniť



lahšie, no výsledky s týmito článkami boli horšie.

Celková funkcia nami vyrábaných fotovoltických organických článkov s mediátorom TMPD závisí na viacerých parametroch. Konkrétne sa jedná o hrúbku článku, koncentráciu PSI a koncentráciu TMPD. Ukázalo sa, že články vykazujú lepšie výsledky pri použití tenšej termofólie a koncentrovanejších roztokov PSI a TMPD. Nami vyrobené a skúmané články vykazovali malú účinnosť a veľký vnútorný odpor, no úspechom bolo, že tento nový druh článkov funguje a vykazuje pekné tvary fotoprúdu. Pre skúmané organické solárne články je viacero možností ako sa pokúsiť o vylepšenie dosiahnutých výsledkov. Jedna z alternatív je hľadanie účinnejšieho elektrónového mediátora, či prípadné zlepšenie vhodnej kombinácie koncentrácií PSI a TMPD spolu s hrúbkou článku.

# Zoznam použitej literatúry

- (2017). World development indicators: Energy production and use. URL <http://wdi.worldbank.org/table/3.6>. (online 26.03.2017).
- BLANKENSHIP, R. E. (2002). *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Publishing. ISBN 978-0-632-04321-7.
- BRUDER, I. (2010). *Organic solar cells: Correlation between molecular structure, morphology and device performance*. PhD thesis, Fakultat Mathematik und Physik der Universität Stuttgart.
- CHEN, L. A KOL. (2015). Optimal Energy Transfer in Light-Harvesting Systems. *Molecules*, **20**(8), 15224–15272.
- CIESELSKI, P. A KOL. (2010). Photosystem I – Based biohybrid photoelectrochemical cells. *Bioresource Technology*, **101**, 3047–3053.
- CIOBANU, M. A KOL. (2007). Electrochemistry and photoelectrochemistry of photosystem I adsorbed on hydroxyl-terminated monolayers. *Electroanalytical Chemistry*, **599**, 72–78.
- DOMINICI, L. A KOL. (2009). *Dye Solar Cells: Basic and Photon Management Strategies*. InTech. ISBN 978-953-307-735-2.
- DOSTÁL, J. (2009). Interaction of Artificial Light-Harvesting Antenna with Electron Acceptors. Master's thesis, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- GONG, J. A KOL. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **68**, 234–246.
- GROTJOHANN, I. a FROMME, P. (2005). Structure of cyanobacterial Photosystem I. *Photosynthesis Research*, **85**, 51–72.
- GRÄTZEL, M. (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic chemistry*, **44**, 6841–6851.
- GUNES, S. A KOL. (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.*, **107**, 1324–1338.
- ŽIŠKOVÁ, E. (2009). Analýza pigmentového složení přírodních společenstev sladkovodních fotosyntetických mikroorganismů. Master's thesis, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Přírodovědecká fakulta.
- KARAPETYAN, N. V. A KOL. (1999). The photosystem I trimer of cyanobacteria: molecular organization, excitation dynamics and physiological significance. *FEBS Letters*, **460**, 395–400.
- LIBRA, M. a POULEK, V. (2010). *Fotovoltaika. Teorie i praxe využití solární energie*. Praha: ILSA, 2. edition. ISBN 978-80-904311-5-7.

- LODISH, H. A KOL. (2000). *Molecular Cell Biology*. New York: W. H. Freeman, 4. edition. ISBN 0-7167-3136-3.
- MUH, F. a ZOUNI, A. (2005). Extinction coefficients and critical solubilisation concentrations of photosystems I and II from *Thermosynechococcus elongatus*. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1708**, 219–228.
- RIDZOŇOVÁ, K. (2014). Interakce bakteriochlorofylu c a jeho derivátu s oxidem titaničitým. Master's thesis, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- SOKOLSKÝ, M. a CIRÁK, J. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells: Material and Processes. *Acta Electrotechnica et Informatica*, **10**(3), 78–81.
- STIEGER, K. R. A KOL. (2014). Advanced unidirectional photocurrent generation via cytochrome c as reaction partner for directed assembly of photosystem i. *Royal Society of Chemistry, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15667–15674.
- STIEGER, K. R. A KOL. (2016). Biohybrid architectures for efficient light-to-current conversion based on photosystem i within scalable 3D mesoporous electrodes. *Material Chemistry A*, **4**, 17009–17017.
- TAN, S. C. A KOL. (2012). Generation of Alternating Current in Response to Discontinuous Illumination by Photoelectrochemical Cells Based on Photosynthetic Proteins. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6667–6671.
- TEPLÁ, M. Fotosyntéza. URL <http://www.studiumbiochemie.cz/fotosynthese.html>. (online 8.04.2017).
- TERASAKI, N. A KOL. (2006). Fabrication of novel photosystem I–gold nanoparticle hybrids and their photocurrent enhancement. *Thin Solid Films*, **499**, 153–156.
- VOLOSHIN, R. A. A KOL. (2015). Photoelectrochemical cells based on photosynthetic systems: a review. *Biofuel Research Journal*, **6**, 227–235.
- ZOSKI, C., editor (2007). *Handbook of Electrochemistry*. ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY. ISBN 978-0-444-51958-0.

# Zoznam obrázkov

1.1	Trimerový PSI v 2,5Å rozíšení. . . . .	7
1.2	Energetický diagram elektrónového prenosu vo fotosystéme I. Prevzaté z Blankenship (2002) . . . . .	8
3.1	Schéma organických fotovoltaiických článkov . . . . .	13
3.2	Teoretický predpoklad transportu elektrónov v študovaných článkoch s elektrónovým prenášačom TMPD. . . . .	15
3.3	V-A charakteristika DSSC článku pri použití "black dye"farbiva. (Sokolský a Círák (2010)) . . . . .	17
4.1	Znázornenie vyrábaných organických fotovoltaiických článkov. . . . .	20
4.2	Schéma zapojenia na meranie akčných spektier. . . . .	21
4.3	Výkon lampy v závislosti na vlnovej dĺžke použitej na meranie akčných spektier. . . . .	22
5.1	Absorpčné spektrá 100μm fotovoltaiických článkov s rôznymi elektrónovými mediátormi. . . . .	23
5.2	Normalizované absorpčné spektrá 100μm fotovoltaiických článkov s rôznymi elektrónovými mediátormi. . . . .	23
5.3	Akčné spektrá 100μm fotovoltaiických článkov s rôznymi elektrónovými mediátormi. . . . .	24
5.4	Akčné spektrá priblížené do oblasti $Q_y$ pásu PSI pre 100μm fotovoltaiické články s rôznymi elektrónovými mediátormi . . . . .	24
5.5	Absorpčné spektrá článkov rôznej hrúbky naplnených roztokom PSI + TMPD. . . . .	26
5.6	Absorpčné spektrá normalizované na maximum $Q_y$ pásu 60μm článku pre rôzne hrúbky článkov naplnených roztokom PSI + TMPD. . . . .	26
5.7	Namerané hodnoty fotoprúdu pre články rôznej hrúbky naplnených roztokom PSI + TMPD. . . . .	26
5.8	Krivky fotoprúdu normalizované k maximálnej hodnote O.D. $Q_y$ pásu 60μm článku pre rôzne hrúbky článkov naplnených roztokom PSI + TMPD. . . . .	26
5.9	Absorpčné spektrá 60μm hrubých článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI. . . . .	27
5.10	Normalizované absorpčné spektrá 60μm hrubých článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI. . . . .	27
5.11	Akčné spektrá 60μm článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI. . . . .	28
5.12	Priblížené akčné spektrá 60μm článkov naplnených roztokom PSI + TMPD pre rôznu východziu koncentráciu PSI do oblasti $Q_y$ pásu PSI. . . . .	28
5.13	Porovnanie IPCE a normalizovaného absorpčného spektra (vzhľadom k pásu $Q_y$ ) pre 60μm článok naplnený roztokom PSI + TMPD (3 : 1) s koncentráciou PSI $\sim 98\mu\text{M}$ . . . . .	28

5.14	V-A charakteristika pre $60\mu\text{m}$ článok naplnený roztokom PSI + TMPD (3 : 1) s koncentráciou PSI $\sim 98 \mu\text{M}$ . . . . .	29
5.15	Výkon v závislosti na napätí pre $60\mu\text{m}$ článok naplnený roztokom PSI + TMPD (3 : 1) s východnou koncentráciou PSI $\sim 98 \mu\text{M}$ . . .	29
5.16	Absorpčné spektrá $60\mu\text{m}$ hrubých článkov naplnených roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI. . .	30
5.17	Absorpčné spektrá normalizované na maximum $Q_y$ pásu $\sim 75\mu\text{M}$ PSI pre $60\mu\text{m}$ hrubé články naplnené roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI . . . . .	30
5.18	Akčné spektrá $60\mu\text{m}$ článkov naplnených roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI. . . . .	31
5.19	Akčné spektrá priblížené do oblasti pásu $Q_y$ pre $60\mu\text{m}$ články naplnené roztokom PSI + TMPD v rôznom pomere a s rôznou koncentráciou PSI. . . . .	31