

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

és

Általános Orvostudományi Kar

Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézet



Komplex optoelektronikai rendszer előállítása *Rhodobacter sphaeroides* bíborbaktériumból kivont reakciócentrum fehérjével

Tudományos Diákköri dolgozat

Készítette:

Nyerki Emil, molekuláris bionika mérnök BSc II. évfolyam

Tóth Tünde, fizika BSc III. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Nagy László, egyetemi docens

Szabó Tibor, PhD hallgató

2014

Tartalomjegyzék

1.	Függelék	2
2.	Rövidítés lista	3
3.	Bevezetés	4
4.	Irodalmi áttekintés	5
3.1.	Félvezető napcellák	5
3.2.	Organikus napcellák	6
4.	Célkitűzés	8
5.	Anyagok és módszerek	8
6.1.	Felhasznált anyagok	8
6.1.1.	ITO	8
6.1.2.	PEDOT:PSS	9
6.1.3.	P3HT	9
6.1.4.	MWCNT	9
6.1.5.	Reakciócentrum fehérje	10
6.1.6.	Elkészített kompozitok	12
6.2.	Felhasznált mérési módszerek	13
6.2.1.	Ciklikus voltammetria	13
6.2.2.	Feszültség-áram karakterisztika vizsgálat	13
6.2.3.	Előfeszítés nélküli fotoáram vizsgálata	14
6.3.	A minták előállítása	14
7.	Eredmények bemutatása	17
7.1.	U-I karakterisztikák	17
7.2.	Előfeszítés nélküli fotoáram mérése	20
8.	Következtetések	25
9.	Tovább lépési és felhasználási lehetőségek	25
10.	Köszönetnyilvánítás	25
11.	Irodalomjegyzék	27

1. Függelék

Kutatásunk során az alábbi mérési módszereket végeztük saját magunk, témavezetői útmutatások mellett:

- Kompozitok előállítása
- Minták előállítása ciklikus voltammetriával
- Mintatartó előállítása
- Minták összeszerelése
- Előfeszítés nélküli vizsgálatok
- U-I karakterisztikák mérése

2. Rövidítés lista

DSOSC - festékérzékenyített szerves napelem

ITO – indium-ón-oxid (indium-tin-oxide)

PEDOT:PSS - (Poli(3,4-etiléndioxitiofén):Polisztirén-szulfonát)

EDOT - 3,4-etiléndioxitiofén

MWCNT - többfalú szén nanocső (multi-walled carbon nanotube)

P3HT – poli(3-hexiltiofén)

RC - reakciócentrum fehérje

CV- ciklikus voltammetria

NYÁK - nyomtatott áramkör

3. Bevezetés

Az SZTE TTIK ÁOK Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézetében megalakulásának kezdete (az 1960-as évek közepe, akkori nevén Biofizikai Tanszék a József Attila Tudományegyetemen) óta a napfény fotoszintetikus energiahasznosításával foglalkoznak. Az 1980-as években kezdtek el foglalkozni elsősorban a *Rhodobacter sphaeroides* bíborbaktériumból történő reakciócentrum fehérje (RC) preparálásával és tisztításával és a benne lezajló fényindukált töltésszétválasztási folyamatok kinetikájának és energetikájának a tanulmányozásával. Az elmúlt kb. tíz évben annak a kutatócsoportnak a figyelme, amihez én is csatlakoztam, a RC különböző szervesetlen hordozóanyagokhoz való hozzákötésével létrehozott ún. bio-nanokompozitok felé fordult, és azok különböző tulajdonságait, mint például az aktivitást, stabilitást vagy a keltett fotoáramot vizsgálják. Ezeknek a bio-nanokompozitoknak széles felhasználási lehetőségei kínálóznak, például az integrált optoelektronika területén.

Eddig már sikeresen kötötték a RC fehérjét pl. indium-ón-oxidra a tanszéken szén nanocső segítségével, majd a kapott kompozit elektrokémiai és optikai tulajdonságait vizsgálták és elemezték.

Kutatásunk során olyan optoelektronikai rendszert terveztünk és alkottunk meg, amelynek az alapját az organikus napcellák képezik. Egy ilyen cellának az aktív rétegébe szén nanocső alapú kompozit segítségével juttattuk be a fehérjét, ezután mértük az áram-feszültség karakterisztikákat és a fotoáramot. Kontrollként olyan mintákat használtunk, amelyek az aktív rétegben nem tartalmaztak reakciócentrum fehérjét.

Dolgozatunk témája bakteriális reakciócentrum fehérje felhasználásával készített optoelektronikai rendszerek előállítása és karakterizálása, melyekben az egyik elektród egy üveglapon lévő indium-ón-oxid réteg volt, melyen egy (Poli(3,4-etiléndioxítiofén):Poliszitirén szulfonát) réteg, az aktív rétegben pedig fehérje-poli(3-hexiltiofén)-többszálú szén nanocső volt, ezt pedig egy ezüst anód követte. Vizsgáltuk a cellák élettartamát, fotoáramát illetve áram-feszültség karakterisztikáját.

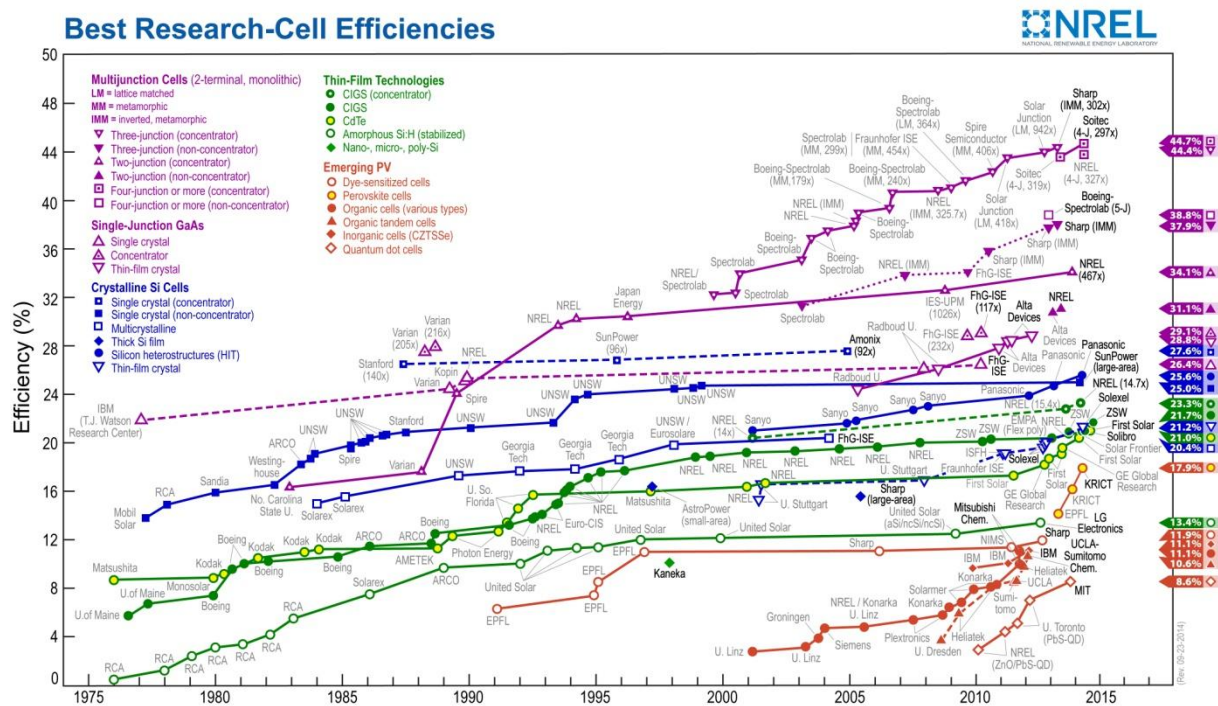
4. Irodalmi áttekintés

3.1. Félvezető napcellák

Manapság az emberiség energiaigényének 65-70%-át fosszilis energiahordozók, mint a kőolaj, a földgáz és a szén fedezik. [1] Az elmúlt évtizedben a megújuló energiaforrásokra való igény egyre gyorsabban növekedett, mert egyre nagyobb figyelem fordult a különböző fosszilis energiahordozók fogyatkozó mennyiségére, illetve az általuk okozott környezeti károkra. [2-3] Az egyik legígéretesebbnek tűnő megoldás a napenergia hasznosítása lehet, a legnépszerűbbnek tűnő alternatív napenergiahasznosító berendezésnek pedig az ún. napcella ígérkezik. A legismertebb napcellák szilíciumból készülnek, emellett jelentősek a vékonyréteg és organikus (szerves) napcellák. Az előbbiek közül a kadmium tellurit cellák versenyeznek csak a szilícium alapú cellákkal ár/teljesítmény arányban, viszont a kadmium mérgező, a tellúr pedig kis mennyiségben áll rendelkezésre. [4]

2013. szeptemberében a német Fraunhofer Institute of Solar Energy laboratóriumaiban sikerült megdönteniük a rekordot és elérni a legjobb hatásfokot, ami laboratóriumi körülmények között 44,7%-os volt. A tömeggyártásban lévő legnagyobb hatékonyságú szilícium alapú napcellák hatásfoka ennél jóval kisebb, jelenleg 24,7%. [5]

Az amerikai Nemzeti Megújuló Energia Laboratórium (National Renewable Energy Laboratory, USA) összesítette, hogy melyik típusú napcellának hogyan alakult a hatásfoka és melyik cégek vettek részt a fejlesztésben, az eredményt a 1. ábra mutatja.



1. ábra

A különböző napcellák hatásfokának fejlődése [6]

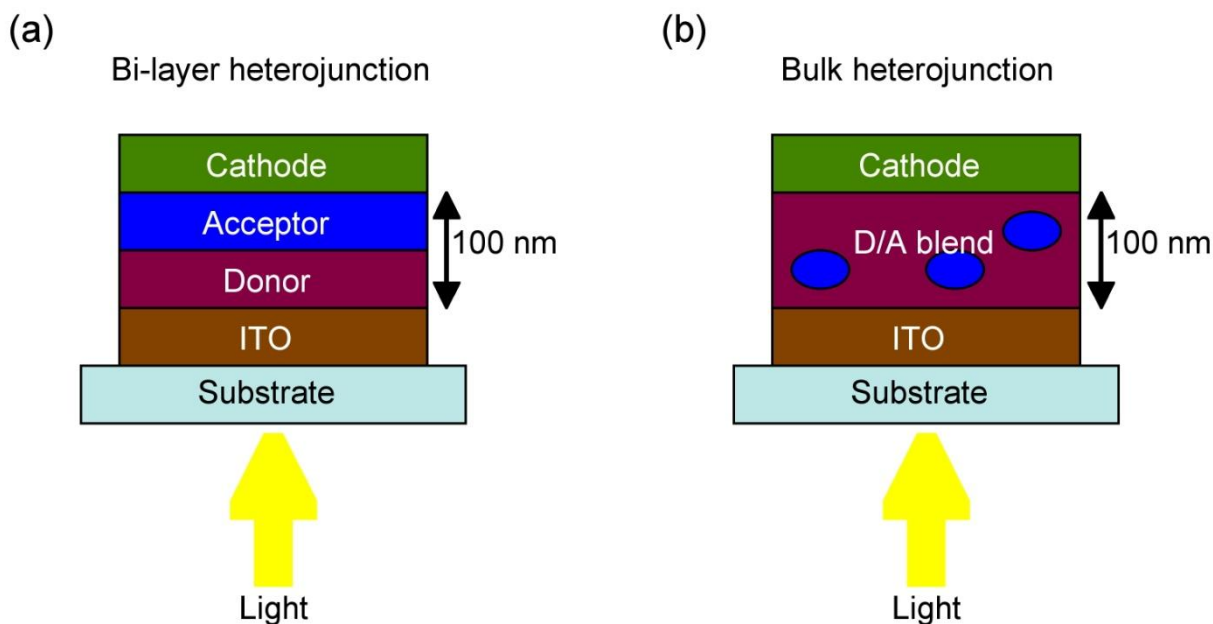
3.2. Organikus napcellák

Organikus napcelláknak olyan fotovoltaiikus cellákat nevezünk, amiben szilícium helyett különböző félvezető szerves polimerek találhatók. Nagy előnyük a "hagyományos" társaikkal szemben, hogy előállításuk sokkal olcsóbb. A kezdeti időkben ezek a cellák, amelyek közül az elsőt 1986-ban készítették el, kétrétegűek voltak, amelyben a két réteget réz-ftalocianin (CuPC) és perilén alkotta. Ez tekinthető az organikus cellák őseinek. Ezek az úgynevezett bi-layer heterojunction cellák. [7] A következő nagyobb előrelépés 1995-ben történt, amikor az aktív réteget poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilénvinil) (MEH-PPV) és fullerén (C60) kompozitjából készítették. Ezzel a cellával már két nagyságrenddel nagyobb hatásfokot tudtak elérni, mintha csak MEH-PPV lett volna a cellában. [8] Az új típusú celláknak két fő típusuk van: a kétrétegű és a kevert. Az előbbi típusban az elektronakceptor és elektrondonor molekulák két különböző rétegben találhatók, innen ered a nevük is. Az utóbbi cellában a keverék úgynevezett „bulk heterojunction” elrendezésben van, amely azt jelenti, hogy az elektronakceptor és -donor anyagokat ugyanabban a rétegben keverik. Az ilyen típusú rétegeknél nagy problémát jelent a gerjesztésben lévő elektronok és

lyukak rekombinációja. A 2. ábra jól szemlélteti a kétrétegű és a kevert típusú cellák közötti különbséget.

2007-ben készítettek egy olyan cellát, amely hasonlít az általunk kidolgozott cellára, azonban ebben az esetben az aktív rétegben szereplő kompozit poli-3-hexiltiofénből (P3HT), szén nanocsövekből (CNT) és fenil-C61-vajsav-metil-észterből (PCBM) állt. [10]

Az organikus napcellák egyik legjobban kutatott típusai az úgynevezett festékkérszenyített organikus napcellák (Dye-sensitized organic solarcell, DSOSC). Ezen cellák aktív rétegében különleges festékek vannak, amivel általában az abszorpciós keresztmetszetet tudják növelni. A legtöbb cella csak bizonyos hullámhossz tartományban tud elnyelni, a többi tartomány az energiahasznosítás szempontjából elvész. Ezek a festékek általában úgy működnek, hogy az előbb említett fel nem használt tartományban elnyelik a fényt és olyan tartományban emittálják őket, ahol már a rendszer maga is fel tudja használni. Ilyen festékek például a porfirin alapú festékek, az Eosin Y vagy a tributil-foszfát. [11-15]



2. ábra

Bilayer- és bulk heterojunction elrendezésű organikus napcellák sematikus rajza [9]

Mivel a biológiai rendszerek nagyon érzékeny és specifikus működésre fejlődtek az evolúció során, egy másik fő irány annak a kutatása lehet, hogy az aktív rétegbe hogyan lehet

fehérjéket vagy egyéb biológiai anyagokat bejuttatni, ezzel kialakítva egy nagyon hatékonyan és specifikusan működő fotoaktív bio-nanokompozitot. Ilyen anyagok lehetnek például növények, vagy a cianobaktériumok 1-es és 2-es fotoszintetikus apparátusa, fotoszintetikus szervezetek egész sejtjei, vagy csak specifikus fehérjék, mint az antenna fehérjék vagy pedig a reakciócentrum fehérjék. A kompozitok hordozóanyaga többféle lehet. Mi a tanszéken szén nanocsöveket, illetve porózus szilíciumot használunk főleg. Ezeknek a rendszereknek napcellaként történő alkalmazhatóságát a biológiai komponens stabilitása korlátozza. Jelentős lehetőségeket rejt viszont különböző szenzorként való alkalmazhatóságuk, nagy érzékenységük és specificitásuk miatt. [16-21]

4. Célkitűzés

Kutatásunk során az volt a célunk, hogy egy olyan optoelektronikai bio-nanokompozit rendszert fejlesszünk ki, ahol az aktív rétegben *Rhodobacter sphaeroides* bíborbaktériumból kivont reakciócentrum fehérje található.

Célunk volt az is, hogy az elkészített kompozit fénnnyel való gerjeszthetőségének (fotoaktivitásának) alapvető tulajdonságait (áram-feszültség karakterisztikái, keltett fotoáramok) meghatározzuk.

5. Anyagok és módszerek

6.1. Felhasznált anyagok

6.1.1. ITO

Az ITO (indium-tin-oxide), vagy magyarul indium-ón-oxid In_2O_3 és SnO_2 keveréke, mely tömegének általában 90%-át adja az indium-oxid, 10%-át pedig az ón-oxid. Kitűnő elektromos vezetőképessége és átlátszósága miatt gyakran használják fel optoelektronikában, mint például fotovoltaikus cellákban, illetve szenzorokban. Bár költségesebb a fotovoltaikus cellákban használt alumínium-cink-oxid borításoknál, viszont jobb tulajdonságai miatt elterjedtebb. [22] Tulajdonságait nagyban befolyásolja a bevonat elkészítési módja.

6.1.2. PEDOT:PSS

A PEDOT:PSS (poli(3,4-etilén-dioxitiofén)-poli(sztirén-szulfonát)), egy vezető szerves kopolimer. Nagy előnye, hogy igen stabil, a tiltott sávja és a redox potenciálja alacsony. A PEDOT maga vízben nem oldható, ezt a PSS kopolimer segítségével orvosolták a kezdeti időkben, sikeresen. Nagy előnye a többi, első generációs vezető polimerekhez képest, hogy gyártása olcsóbb és kevésbé mérgező. Vékony rétegben átlátszó, ami ideálissá teszi napcellákban és az optoelektronikában történő egyéb alkalmazásokban. Ahogy egyre vastagabb rétegekben használják, színe úgy lesz egyre sötétebb kék. Elektron donor molekulaként az egyik leggyakrabban használt anyag az organikus napcella kutatásban. [23]

6.1.3. P3HT

A félvezető/vezető polimer kutatásban a kezdetekben a fő cél az volt, hogy a fémek kiterjedt π -elektron rendszerét ötvözzék a polimerek könnyű és olcsó előállításával. Az első nagyobb sikerű próbálkozás a P3AT-vel (poli(3-alkiltiofén)) volt. Széles körű felhasználási lehetőségeinek az szabott határt, hogy rossz volt a fotokémiai stabilitása, ami nagyban csökkentette a használati idejét. Ezt sikerült kiküszöbölni a P3HT, azaz a poli(3 hexiltiofén)-nel. Ez a polimer akár órákat is kibír magas hőmérsékleten. A PEDOT:PSS mellett a P3HT a másik legelterjedtebb polimer az organikus napcella kutatásokban. [24]

6.1.4. MWCNT

A szén ismert két allotróp módosulatai, a grafit és a gyémánt mellett 1985-ben felfedezték a fulleréneket, majd a gyakorlati alkalmazások szempontjából talán legfontosabb szén nanocsöveket. [25] Ezek története 1991-re nyúlik vissza, mikor is a többfalú szén nanocsöveket (multi-walled carbon nanotubes: MWNT), majd két évre rá az egyfalú szén nanocsöveket (single-walled carbon nanotubes: SWNT) fedezték fel. [26]

Egyfalú szén nanocsövek esetében a nanocső hat szénatomot tartalmazó gyűrűk hálózataából felépülő tökéletes henger alakúra feltekert, egyetlen atom vastagságú grafitréteg. Attól függően, hogy hogyan tekerjük fel a grafit síkját, az egyfalú szén nanocső viselkedhet fémes vezetőként és félvezetőként is. Ezen kívül a feltekeredés módja alapján

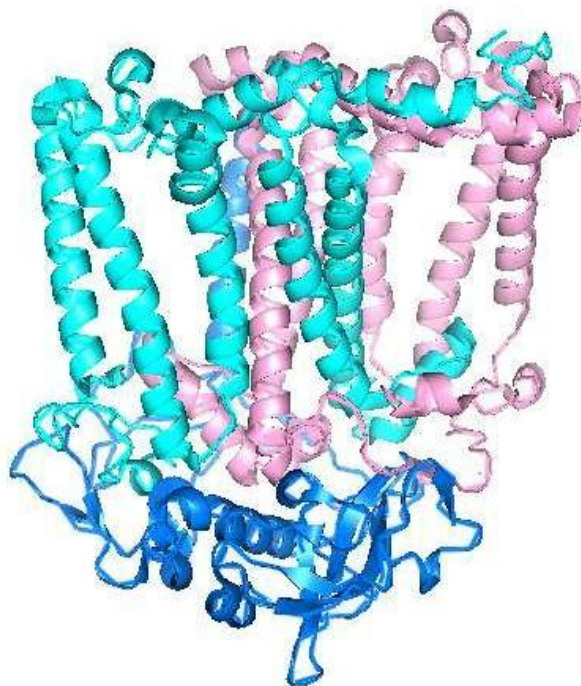
megkülönböztetünk akirális (karosszék, cikk-cakk) és királis szén nanocsöveket aszerint, hogy a királis szög milyen értéket vesz fel.

A többfalú szén nanocsövek egymásban koncentrikusan elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel. A szén nanocsövek szerkezetükből adódóan kiváló fizikai, mechanikai és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért elsősorban alkalmazhatóak kompozitok kialakítására. Rendkívüli tulajdonságaiknak köszönhetően, melyek közé elsősorban a páratlan rugalmasság, hajlékonyság, szakítószilárdság és hőstabilitás tartozik, felhasználási területe nem korlátozódik csupán a kutatásra, előszeretettel alkalmazzák a különböző sportágakban, járműiparban (pl. autók, repülőgépek karosszériájának elkészítésében), sőt még a hadászatban is.

6.1.5. Reakciócentrum fehérje

A fotoszintetikus reakciócentrum fehérje (RC) a fotoszintetikus membránban elhelyezkedő fehérje. Fotoszintetikus baktériumokban a fotoszintézis során elvégzi a fény kémiai energiává átalakításának legelső lépéseit. Az általunk felhasznált fehérjét a *Rhodobacter sphaeroides* R-26 nevű bíborbaktériumból tisztítottuk. Ezekben a fehérjékben az elsődleges töltésszétválasztás kvantumhatásfoka közel 100%, ezt ember által készített berendezés még megközelíteni sem tudta eddig. A fehérje három alegységből áll, amiket az angol nyelvből származó elnevezésük alapján (light, middle, heavy) L, M, H-val szoktak jelölni (3. ábra).

A HLM fehérjekomplexhez nem-fehérjetermészetű kofaktorok kapcsolódnak, amelyek redox aktivitásukkal biztosítják az elektrontranszportot a fehérjén belül a fénnel való gerjesztés után. A kofaktorok közül négy bakterioklorofill (Bkl); kettő bakteriofeofitin (Bfeo); a kinonok közül egyik az elsődleges kinon (Q_A); a másik a másodlagos kinon (Q_B) és egy nem-hemtípusú vas. A négy bakterioklorofill közül kettő dimert alkot a membrán citoplazmához közelebb levő oldala felől (P). Ezek elsődleges elektrondonorként vesznek részt a redox folyamatban. A monomer bakterioklorofill-molekulák a reakciócentrum ellentétes oldalain, a dimer és a bakteriofeofitin között helyezkednek el.

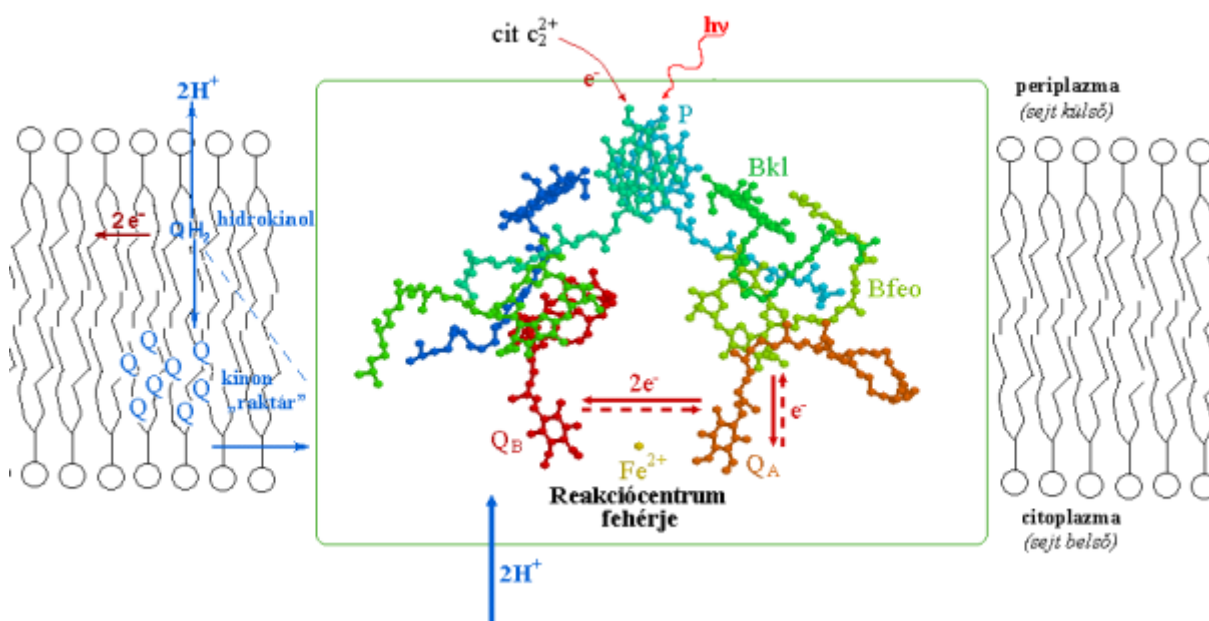


3. ábra

A *Rb. sphaeroides* bíorbaktérium fotoszintetikus reakciócentrumának fehérjealegység szerkezete. A különböző alegységeket más-más színnel jelöltük (türkiz M-alegység, rózsaszín L-alegység, kék H-alegység) [27]

A citoplazmatikus oldalon helyezkedik el a két kinon, amelyek közül az egyik az elsődleges (Q_A), a másik a másodlagos (Q_B) elektronakceptor. A kofaktorok két, a bakterioklorofill dimeren és a Fe^{2+} -on átmenő, a membránra merőleges síkra vonatkoztatott, megközelítőleg tükörszimmetrikus ágat (A és B) alkotnak. Az esetek döntő hányadában azonban csak az elsődleges kinon felőli A-ág aktív. A másodlagos kinon felőli B-ág mentén természetes körülmények között nem, hanem csak nagyon speciális körülmények között játszódik le elektrontranszfer (4. ábra).

A kinonok oldatban „kételektron kémiaiával” rendelkeznek, azaz két elektronnal redukálhatók, a kettős redukció után két proton felvételére képesek. Jól definiált középponti redoxpotenciáljuk erősen függ a környezet polarizálhatóságától (dielektromos állandójától) és protonálhatóságától (az oldószer „protikus” vagy „aprotikus” voltától). [28-29] A RC fehérjében azonban az elsődleges kinon egy elektronnal redukálható, és csak a másodlagos kinon mutatja a „kételektron kémiaiát”.



4. ábra

A kofaktorok elrendeződése, valamint az elektrontranszfer (piros nyilak) és protonációs folyamatok (narancssárga nyilak) irányai a fotoszintetikus reakciócentrumban. A folytonos nyilak az előremenő, a szaggatott nyilak a töltésrekombinációs folyamatok irányát jelölik. [35-36]

6.1.6. Elkészített kompozitok

A minták alapja az egyik legelterjedtebb donor akceptor pár a PEDOT:PSS-P3HT. Sok kutató foglalkozik azzal, hogy hogyan lehetne ennek a kompozitnak az abszorpciós tartományát kiterjeszteni, úgymond érzékenyíteni. Sokan fullerénnel vagy különböző szén nanocső variánsokkal érik ezt el, mások pedig különböző festékekkel. A mi választásunk a MWCNT-re és a RC-ra együttesen esett. Első lépésként poli(hexiltiofén), többfalú szén nanocső és reakciócentrum fehérje felhasználásával kompozitot készítettünk. Az előállított kompozitot használtuk a napcellában aktív réteggént. [30-33]

6.2. Alkalmazott mérési módszerek

6.2.1. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria (CV) az egyik legfontosabb, a redox tulajdonságok jellemzésére alkalmas elektrokémiai módszer. A módszer lényege az, hogy két feszültségérték között időben lineárisan változtatjuk a munkaelektrodra kapcsolt feszültség értékét háromszög függvény szerint, és mérjük az áthaladó áram erősségét. A potenciál pozitív irányú növelése oxidációt eredményez a semleges formához képest, míg a potenciál csökkenése redukciót. A ciklikus voltammogrammon megfigyelhető csúcsok helyzetével, illetve a mért áramerősség értékekkel fontos információkat szerezhetünk az adott polimer redox tulajdonságairól. [34] A CV-t munkánk során elsősorban nem erre a klasszikus alkalmazásra használtuk, hanem arra, hogy a PEDOT:PSS réteget az ITO-ra elektrokémiai úton felvigyük.

6.2.2. Feszültség-áram karakterisztika vizsgálat

A feszültség-áram (U-I) karakterisztika során azt vizsgáltuk, hogy a minták egy adott feszültség hatására mekkora áramot generálnak. Mindegyik mintánál vizsgáltuk ezt a jelenséget sötétben és megvilágítva is. A megvilágításhoz (Dolan Jenner A3000 Fiber Lite) fényforrást használtunk. A készülék egy 150 W-os halogénlámpa fehér fényét hőszűrőn, majd száloptikán keresztül vetíti a mintára. A mérés során -1 V-tól 1 V-ig pásztáztuk a feszültséget, ezt a tartományt 1000 mérési pontra osztottuk fel. A mérést egy Keithley 2400-as programozható multiméterrel végeztük. A multiméter negatív kivezetését az ITO-hoz kötöttük, míg a pozitív kivezetést az ezüst elektródhoz. Minden mintánál először sötétben futtattuk végig a mérést, majd pedig megvilágítás mellett. A kiértékelésnél külön-külön megvizsgáltuk a két mérés eredményeit, ábrázolni viszont csak a két jel különbségét ábrázoltuk, hiszen ez ad releváns információt a keletkező fotoáramról.

6.2.3. Előfeszítés nélküli fotoáram vizsgálata

Az előfeszítés nélküli vizsgálatok során "napcellaként" vizsgáltuk a mintákat. Ebben az esetben is a fentebb említett 150 W-os lámpát használtuk, viszont ez esetben két külön programmal dolgoztunk. Az egyik csak a feszültséget mérte, a másik pedig csak az áramerősséget. Mindkettőnél külön mértük meg a sötétben és a megvilágítás során felvett értékeket. Minden mérés során a következő módszerrel vizsgáltuk a mintákat: fél perc sötétben, fél perc világosban és ez a ciklus ismétlődött háromszor. A sorozat lezárása egy sötét ciklus volt.

6.3. A minták előállítása

A minták alapját az 1x5 cm-es üveglapra felvitt ITO réteg képezte. Ezeket a lemezeket először etil-alkohollal majd acetonnal mostuk le. Ezután összeállítottuk az elektrokémiai cellát. Az EDOT:PSS törzsoldathoz 0,1 M-os NaPSS oldatot és 0,01 M-os EDOT oldatot mértünk. A cellában a munkaelektrod maga az ITO lemez volt, az ellenelektrod egy platina lapka, a referencia elektrod pedig egy ezüst-ezüstklorid elektrod. A CV szkennelések számát úgy választottuk meg, hogy minden esetben a mintákon lévő polimer rétegvastagsága 200 nm körül legyen, amit a mintán áthaladó töltésekből tudunk kiszámolni. Ez általában 3-5 szkennelést jelentett. Miután a szükséges mintát előállítottuk, egy éjszakára exikátorba helyeztük őket, hogy tökéletesen ki tudjanak száradni.

Amíg a mintáink alapjai száradtak, elkészítettük a P3HT-MWCNT kompozitot. A kompozit elkészítése után a tisztítása következett. Ez több körben történő centrifugálás volt, mely során 12500 fordulat/perces sebességgel 15 percig centrifugáltuk a mintákat. Ezután pasteur pipetta segítségével óvatosan eltávolítottuk a felesleges szerves oldószert, majd 1,5 ml foszfát puffert pipettáztuk a kompozitokra és felráztuk őket. Ezután az előbb említett paraméterekkel ismét lecentrifugáltuk a mintákat, a rajtuk lévő puffert, melyben egy kevés oldószer is maradt, eltávolítottuk. Végül 200 µl puffert pipettáztunk mindegyik mintára, majd a kiválasztott mintákba bemértük a RC-t.

A PEDOT:PSS réteg elkészítésének második napján a mintákra egy adott felületű maszkolás került, hogy a későbbiekben a felület ismeretében az áramsűrűségeket kiszámolhassuk. A MWNT-P3HT-RC kompozitot egyszerűen, csepegtetési módszerrel vittük fel, mindegyik rétegnél 5 µl kompozit került fel. Összesen mindegyik mintára három réteg került, a csepegtetések között a minták fél órát voltak elszívó fülkében a megfelelő száradás elősegítése érdekében.

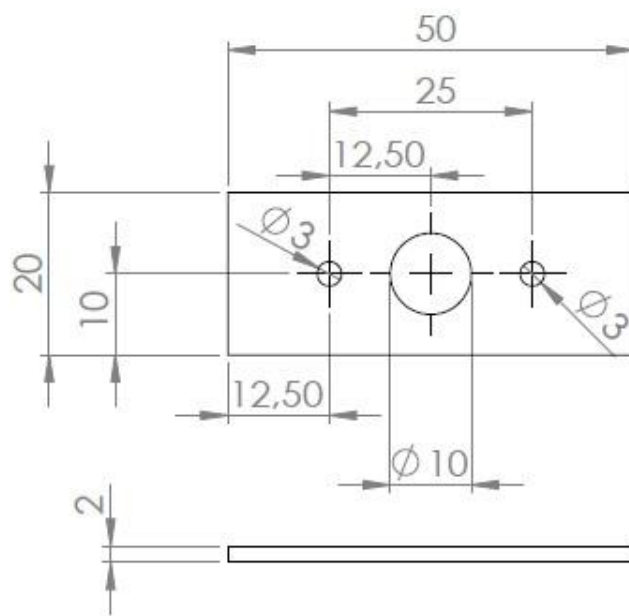
A rétegek száradása közben elkészítettük a katód réteget, ami az esetünkben ezüst volt. A kezdeti mérések során nano-ezüst (Supelco) festékekkel készült el ez a réteg, abba került bele a kivezetésként szolgáló réz vezeték. Ennek nagy hátránya volt, hogy igen sérülékeny és ha nem óvatosan állítottuk össze a mérési beállítást, akkor az ezüst réteg lepattant, tönkretéve ezzel a teljes mintát. Hogy ezt a problémát kiküszöböljük, egy üveglapra vittük fel az ezüstréteget, ezüst-tükör próba segítségével. A minták sematikus rajza az 5. ábrán látható.



5. ábra

MWNT-P3HT (balra) és MWCNT-P3HT-RC (jobbra) kompozitos cellák sematikus ábrája

Erre a rétegre ragasztottuk rá kontakt ragasztóval a kivezető réz vezetékét. Végül, hogy stabilan, hosszú időn keresztül tudjuk mérni a minták jellemzőit, mindegyiknek egy kisebb tartó vázat készítettünk. Ez két darab nyers, nyomtatott áramkörökhöz használt (NYÁK) lemezből állt, mindegyik 5 cm hosszú, 3 cm széles volt. A párból a felsőnek kiválasztott lemez közepére egy 1 cm átmérőjű lyukat fúrtunk, ahol a mérések során meg tudtuk világítani a mintákat. A központi lyuktól mindkét oldalon 0,5 cm-re egy kisebb lyukat fúrtunk, ahova csavarokat helyeztünk, ezzel tudtuk összefogatni a felső és az alsó lemezt. A mintatartók műszaki rajza a 6. ábrán látható.



6. ábra

A mintatartók műszaki rajza

A lemezeknek a rézzel bevont felülete volt kifelé, így elkerülhető volt az esetleg összerakás során létrejövő rövidzár, illetve ez nagyban elősegítette a mérés során a kontaktus kialakítását. Miután a két üveglapot összefordítottuk óvatosan, hogy az esetleges elmozdulás hatására ne menjen tönkre a minta, beraktuk a két NYÁK lemez közé. Miután ez megtörtént, a lemezeket összeszorítottuk anyás csavarokkal, ahol vigyázni kellett, hiszen ha nincs eléggé összeszorítva, akkor nem lesz jó a kontaktus, ha pedig túlságosan rá van szorítva, akkor eltörhetnek a minták. Mikor ezzel végeztünk, a felső NYÁK lemezre ráforrasztottuk a kivezetés vezetékét.

7. Az eredmények bemutatása

Méréseink során összesen 6 db mintánk volt, melyek a következők voltak: 2db ITO-PEDOT:PSS-P3HT, 2db ITO-PEDOT:PSS-P3HT-MWCNT és 2db ITO-PEDOT:PSS-P3HT-MWCNT-RC. Mindhárom típusból 2-2 mintát készítettünk a reprodukálhatóság ellenőrzése céljából. Mindegyik mintánk működött, mutatta a fotoáramot, de a dolgozatban a reprezentatív eredményeket mutatjuk be.

7.1. U-I karakterisztikák

A minták feszültség-áram (U-I) karakterisztikáját már a 0. napon megmértük, közvetlenül a minták összerakása után. Az ezt követő néhány napban minden nap mértük a karakterisztikát, hiszen ekkor "érett" össze a minta, a RC adaptálódott a környezetéhez, így ebben az időszakban még sokat változott a karakterisztika. A második héttől kezdve minden másnap mértük a minták karakterisztikáit, hiszen ekkor már jelentős különbségek nem voltak a különböző napok mérési eredményei között. Az utolsó mérést a minták elkészítésének 48. napján végeztük, ekkor már annyira minimális volt a különbség a megvilágított és a sötétben felvett értékek között, hogy a további méréseknek nem láttuk értelmét. Sajnos az egyik P3HT-s minta majdnem az összes mérésnél olyan kicsit jelet adott, hogy az alig emelkedett ki a zajszintből. Általánosságban még elmondhatjuk, hogy a kontrollnak tekinthető P3HT-s illetve a MWCNT-P3HT kompozitos minták, miután adaptálódtak a rendszerhez, nem változtak jelentősen az inkubálási idő során. A mért fotoáramok egy bizonyos tartományon belül változtak a napi mérések során. Azon minták esetében, amelyekben a RC volt az aktív rétegben, a fotoáram egy átmeneti növekedés, majd egy maximum elérése után csökkenni kezdett az inkubálási idővel. Az "adaptálódási" időre valószínűsíthetően azért van szükség, mert a rendszer különböző alkotói oldatban vagy szuszpenzióban vannak, a mintákat viszont száraz állapotban mérjük és ennyi idő szükséges a rétegek teljes kiszáradásához, a megfelelő rétegszerkezet kialakításához.

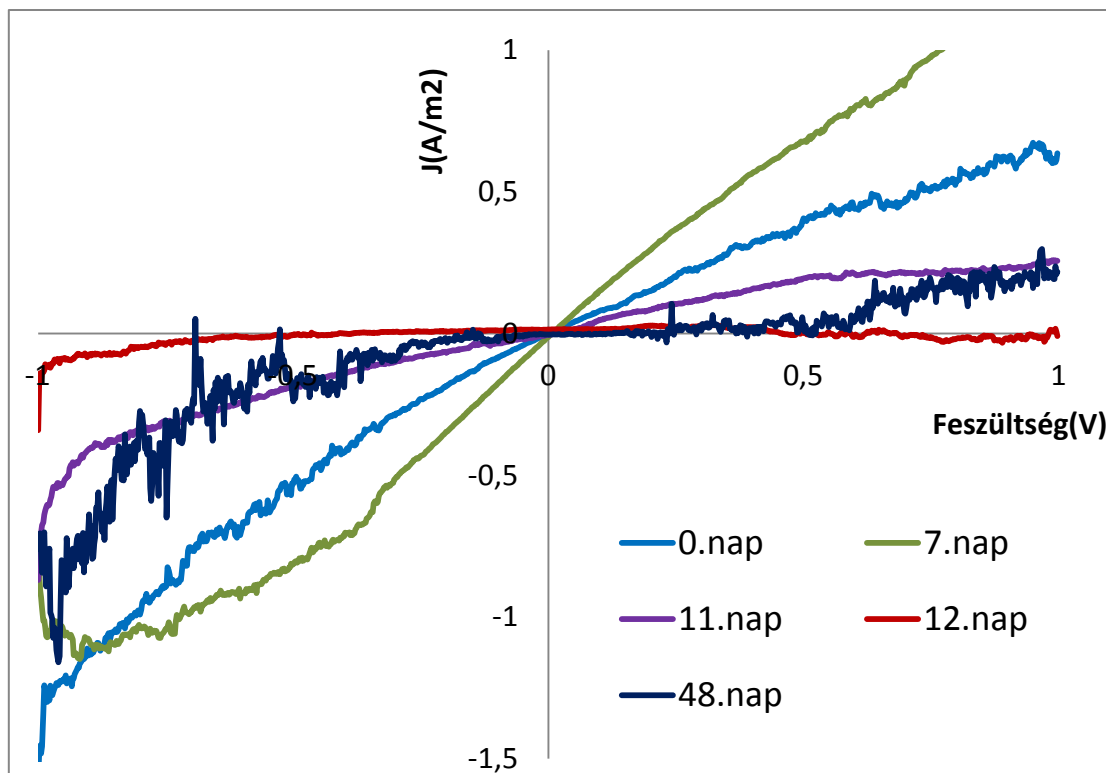
A kiértékelés során a kapott értékeket egy TXT file-ból olvastuk be, a mérési pontoknak megfelelően. Először kiszámoltuk, hogy mekkora a minták megvilágított felülete,

ennek ismeretében az eredményeinket normáltuk, így az adatainkat áramsűrűség értékben adhattuk meg (A/m^2). Az ábrákon dióda karakterisztika szerű diagramokat vártunk, hiszen a félvezető anyagok miatt, elvárásaink szerint, a mintáink lényegében diódaként működhetnek. Az ettől eltérő diagram jelezheti a különböző anyagok specifikus tulajdonságait, vagy esetleg azt is, ha a celláink tönkrementek.

Abban a mintában, melyben az alap napcella szerkezet ITO-PEDOT:PSS-P3HT-ezüst volt, annyira minimális volt a mért áram, hogy azt a dolgozatban nem szerepeltetjük.

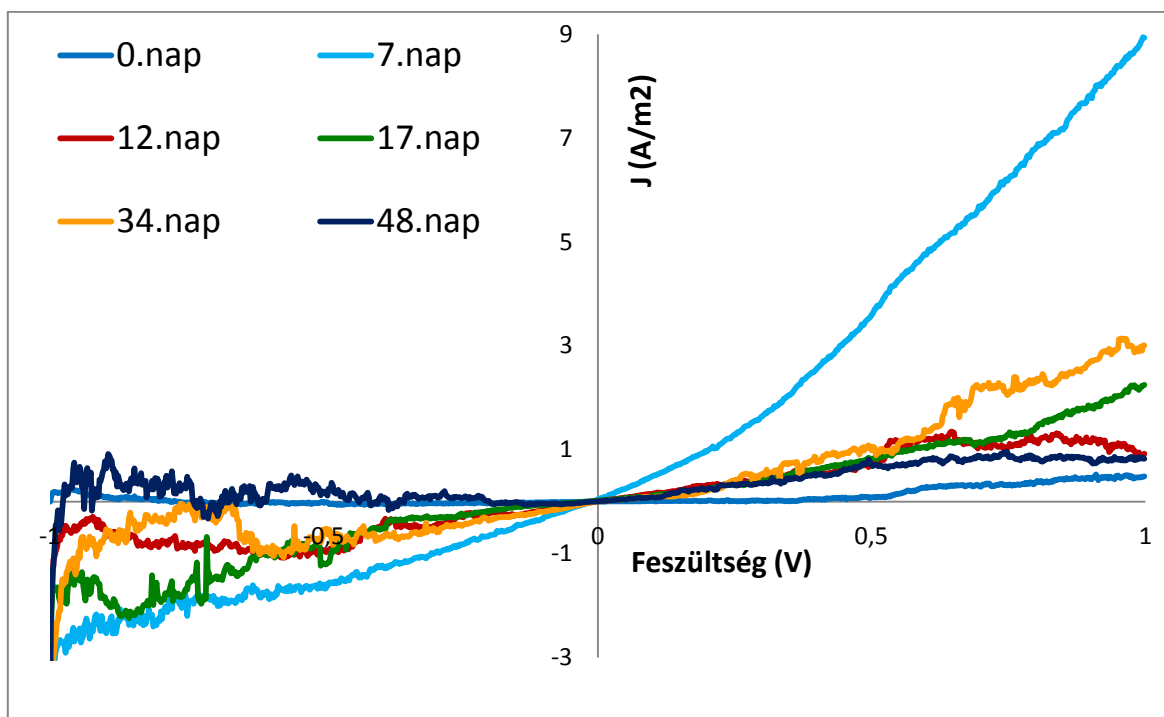
A 7. ábra a MWCNT-P3HT kompozitos cella reprezentatív mérési eredményét mutatja. Látható, hogy a mintán mért fotoáram az első hét után érte el a maximális áramsűrűség értékét. A 7. és 48. nap közötti mérések során a mintán mért fotoáramok csak egy bizonyos szóráson belül változtak. Érdeemes kiemelni, hogy a későbbi mérések során mérhető értékek az elkészítés napi értékeknél alacsonyabbak voltak.

Azoknál a mintáknál, amelyek RC-ot tartalmaztak, megfigyelhető az, amit a kísérletek elején is vártunk. Néhány nap, jelen esetben 1 hét adaptálódás után érte el a maximális értéket a cella árama. Ezt a maximumot megtartani nem tudta, a következő hetekben egy bizonyos szóráson belül változott az értéke (8. ábra). A 48. napon mért utolsó áram értékek is nagyobbak voltak, mint a készítés napján, ebből arra következtettünk, hogy a fehérje rendesen adaptálódott a kompozitba. Emellett ennek a mintának a maximuma sokkal meghaladja a MWCNT-P3HT kompozitos minta maximumát, sőt a 48. napon is jelentős különbségek tapasztalhatóak az érzékenyített minta javára.



7. ábra

A MWCNT-P3HT kompozit áramsűrűség-feszültség fény-sötét különbségi diagramja az inkubálási idő függvényében



8. ábra

A MWCNT-P3HT-RC kompozitos minta reprezentatív fény-sötét diagramja az inkubálási idő függvényében

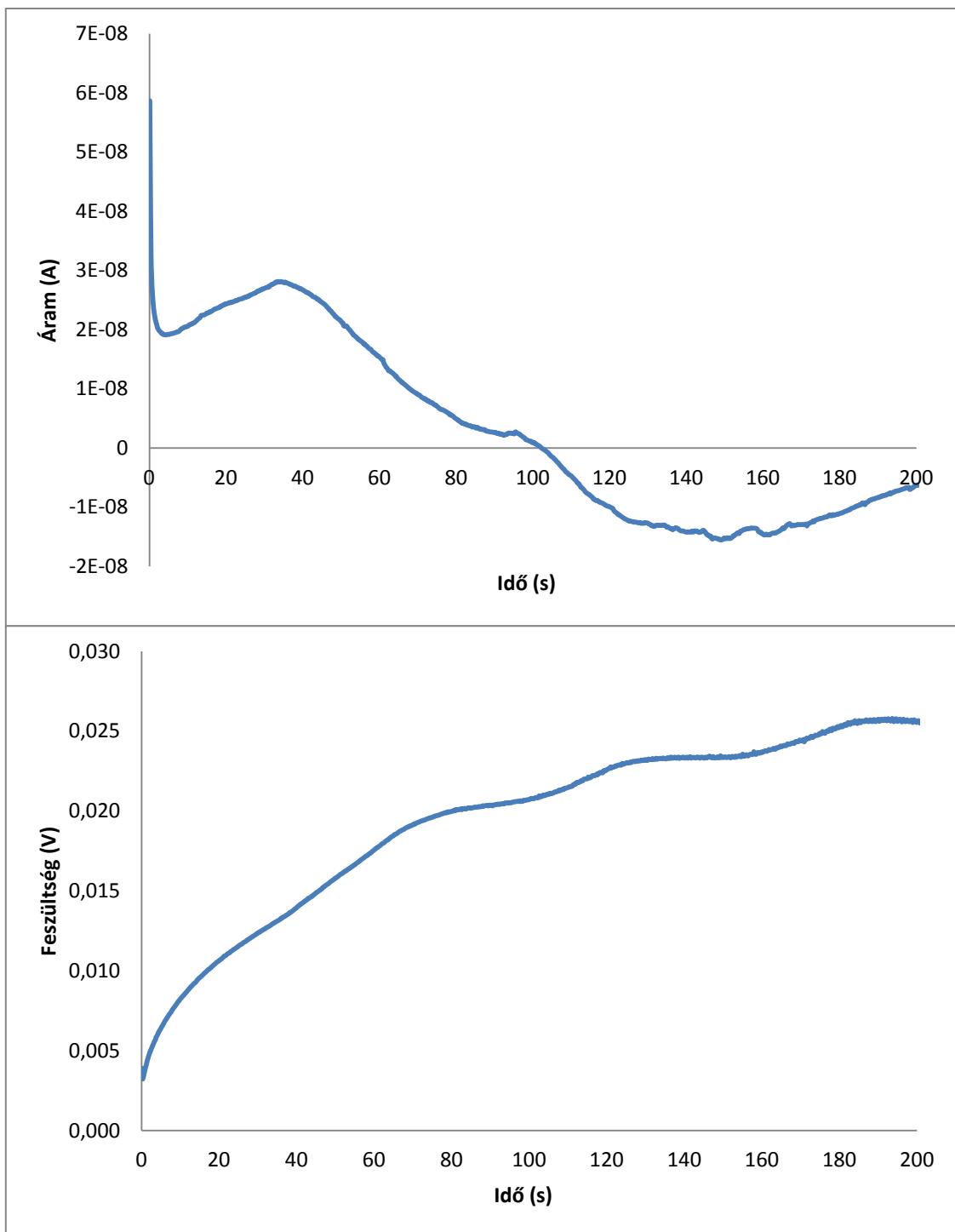
7.2. Előfeszítés nélküli fotoáram mérése

Megmértük, hogy a RC fehérjét tartalmazó celláink hogyan viselkednek akkor, ha "napelemként" vizsgáljuk őket, tehát nincs előfeszítés, csupán megvilágítottuk mindegyik mintát és mértük a termelt fotoáramot, illetve a feszültségváltozást. Erre a minták előállításának 25. napján került sor. Ekkor már az RC-ot is tartalmazó cellák is beálltak egy stabil U-I karakterisztikára, így ekkor volt a legideálisabb az előfeszítés nélküli mérés. Ezeknél a méréseknél lényegében arra voltunk kíváncsiak, hogy mennyire gyorsan reagálnak az adott minták, a cellák, és milyen gyorsan tudnak válaszként áramot illetve feszültséget termelni.

Ebben a mérésben a RC-ot nem tartalmazó, P3HT-s kontroll mintán mértünk ugyan kis áramot, de mind az áram, mind a feszültség görbéje alig változik a megvilágítás hatására (9. ábra).

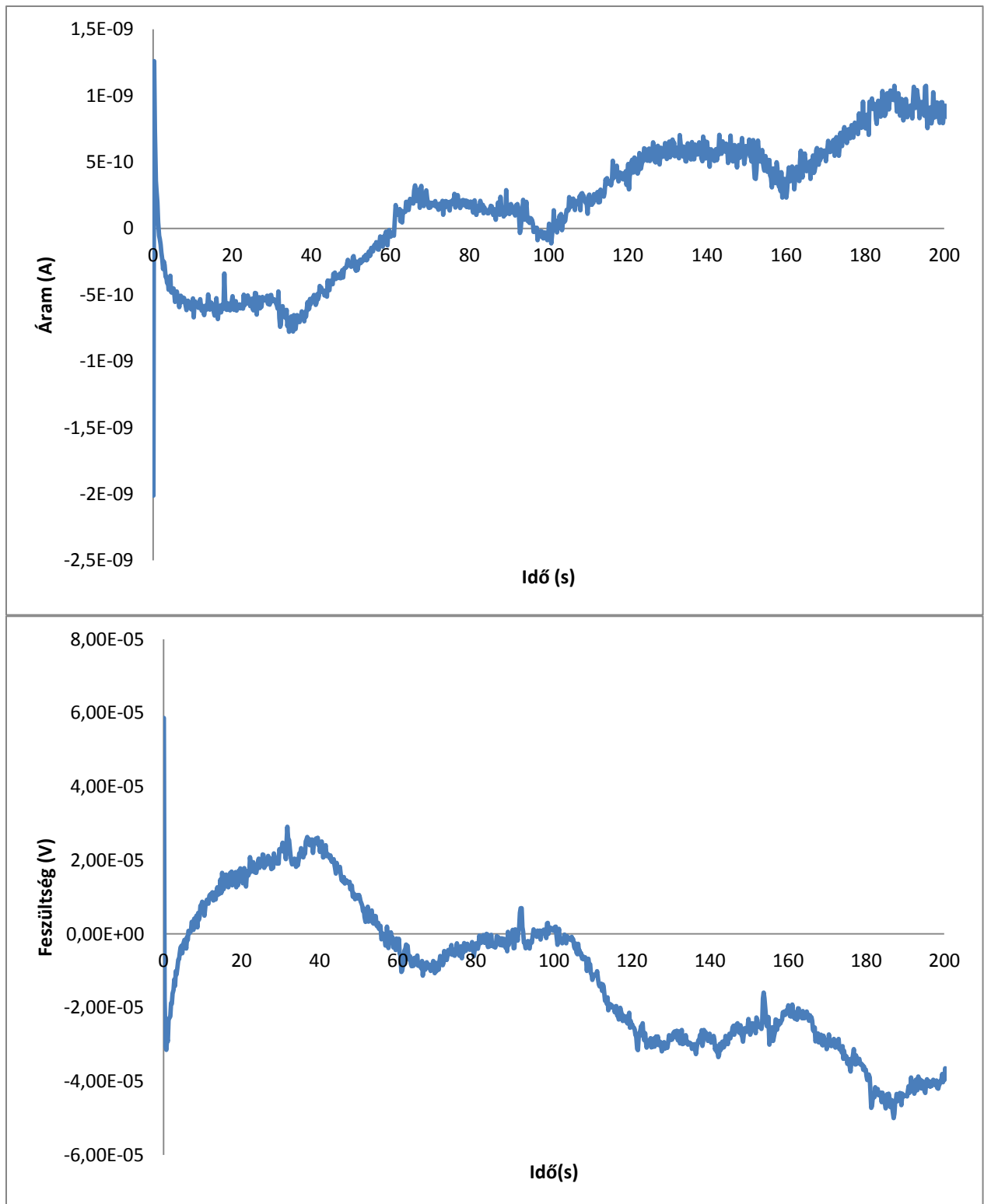
A 10. ábrán a szén nanocsövet is tartalmazó MWCNT-P3HT-s minta reprezentatív mérési eredményei láthatók. Mindkét ábra jól szemlélteti, hogy, bár abszolút értékében kisebb áramokat termel a cella, mint a P3HT-s, sokkal látványosabban reagál a megvilágításra és annak megvonására.

A két RC-ot tartalmazó mintán mért eredmények összesítése látható a 11. ábrán. Látható, hogy nagyon gyorsan reagál a megvilágítás hatására, majd annak kikapcsolására is. Ez jól szemlélteti a fehérje érzékenyítő hatását. Ugyancsak megfigyelhető, hogy ez a minta egy nagyságrenddel nagyobb áramot termel, mint a csak MWCNT-P3HT kompozitot tartalmazó.



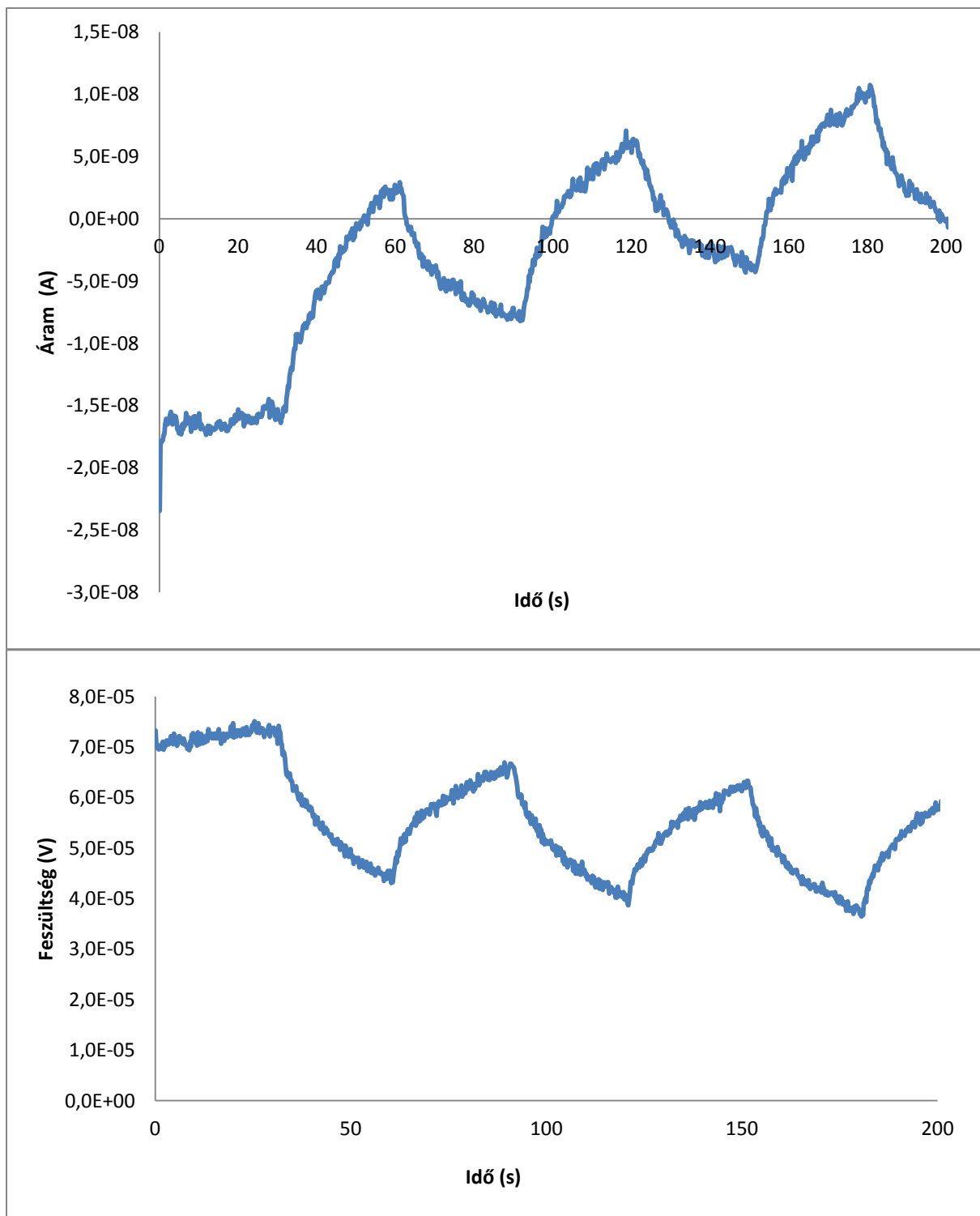
9. ábra

P3HT-s (kontroll) minta mérése előfeszítés nélkül. Felül a mért áram, alul a mért feszültség



10. ábra

A szén nanocsövet tartalmazó MWCNT-P3HT-kompozitos minta reprezentatív mérési eredményei előfeszítés nélkül. Felül a mért áram, alul a mért feszültség



11. ábra

A RC-ot tartalmazó MWCNT-P3HT-RC-kompozitos minta fotoárama (felül) és
fotofeszültsége (alul) előfeszítés nélkül

8. Következtetések

Sikeresen előállítottunk a célkitűzésben szereplő *Rhodobacter sphaeroides*ből kivont reakciócentrum fehérjével érzékenyített fénnel gerjeszthető, ún. fotoáramot termelő cellákat. A mintákat hosszú időn keresztül mértük előfeszítés segítségével, amivel azt vizsgáltuk, hogy a fehérje mennyi ideig marad aktív a kompozitban. Az 48. napon még lehetett mérni áramot a mintákon, ebből arra következtettünk, hogy közel 2 hónapig aktívak az általuk készített minták. A mintakészítés 25. napján megvizsgáltuk a mintáinkat előfeszítés nélkül, mint egy napelemet. A mérés eredménye az lett, hogy a RC-ot tartalmazó minták gyorsan és érzékenyen tudnak reagálni a sötét-világos átmenetekre, emellett nagyobb áramot is képesek termelni.

9. Továbblépési és felhasználási lehetőségek

Az előállított cellák felhasználásának több lehetősége is van. Az egyik az, hogy a fehérjékkel érzékenyített napcelláknak egy tökéletes modellje lehet. Ez a kevésbé járható út, hiszen napcellákban fontos a tartósság, fehérjékkel pedig ezt nehezen lehet elérni. A másik lehetséges felhasználási mód, ha különböző fényérzékeny szenzorokat csinálunk.

10. Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani témavezetőinknek Dr. Nagy Lászlónak (egyetemi docens) és Szabó Tibornak (PhD hallgató), hogy bármikor fordulhattunk hozzájuk kérdéseinkkel, mindig segítettek, ha elakadtunk akár az irodalmazásban, akár pedig a kísérletekkel kapcsolatban.

Hálával tartozunk Endrődi Baláznak (egyetemi tanársegéd) és Samu Gergelynek (PhD hallgató) (SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Elektrokémiai Laboratórium, Prof. Visy Csaba munkacsoportja), hogy az elektrokémiai kérdésekkel kapcsolatban mindig fordulhattunk hozzájuk, számíthattuk a segítségükre az elektrokémiai vizsgálatok során.

Köszönetet szeretnénk mondani Csikós Sándornak (tanársegéd, SZTE Mérnöki Kar), hogy a különböző műszaki jellegű kérdésekben mindig fordulhattunk hozzá, illetve hogy segédkezett a műszaki rajz elkészültében.

Külön köszönet illeti a SZTE TTIK ÁOK Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézet, Biofizika Tanszék és az Elektrokémiai Kutatócsoport minden munkatársát a kellemes légkörért, amelyben végezhattük a munkánkat.

A munkát anyagilag támogatta a Swiss Contribution (SH/7/2/20) és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0060) projekt.

11.Irodalomjegyzék

- [1] www.iea.org
- [2] R.W. Bentley, Energy Policy 30 (2002) 189–205.
- [3] R.A. Kerr, Science 318 (2007) 1230.
- [4] Fthenakis, Vasilis M. (2004). "Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production" (PDF). Renewable and Sustainable Energy Reviews 8 (4): 303–334.
- [5] Youn-Jung Lee, Byung-Sung Kim and S. M. Ifitiquar, Silicon Solar Cells: Past, Present and the Future, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 65, No. 3, August 2014, pp. 355~361
- [6] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [7] C.W. Tang: Two-layer organic photovoltaic cell, Applied Physics Letters, 48,183 1986
- [8] G. Yu, J. Gao, J. C. : Hummelen Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, Science Volume 270 1995
- [9] T. Kietzke: Recent advances in organic solar cells, Adv. Optoelectron. 40285 (2007). 2007,
- [10] S. Berson, R.Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, B.Jousselme: Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells, Advanced Functional Material, 17, 3363–3370 2007
- [11] Prashant Baviskar , Ahmed Ennaoui ,Babasaheb Sankapal ,Influence of processing parameters on chemically grown ZnO films with low cost Eosin-Y dye towards efficient dye sensitized solar cell, Solar Energy 105 (2014) 445–454
- [12] G.D. Sharma ,G.E. Zervaki , P.A. Angaridis, Stepwise co-sensitization as a useful tool for enhancementof power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells:The case of an unsymmetrical porphyrin dyad and a metal-free organic dye, Organic Electronics 15 (2014) 1324–1337

- [13] M. Afrooz, H. Dehghani, Enhanced photovoltaic properties of modified redox electrolyte dye-sensitized solar cells using tributyl phosphate as additive, *Journal of Power Sources* 262 (2014) 140-146
- [14] H. Krysova, J. Trckova-Baraková, J. Prochazka, Titania nanofiber photoanodes for dye-sensitized solar cells, *Catalysis Today* 230 (2014) 234–239
- [15] P. Docampo, S. Guldin, T. Leijtens, Lessons Learned: From Dye-Sensitized Solar Cells to All-Solid-State Hybrid Devices, *Adv. Mater.* 2014, 26, 4013–4030
- [16] L. Nagy, K. Hajdú, B. Fisher, K. Hernádi, K. Nagy, J. Vincze: Photosynthetic Reaction Centres – from Basic Research to Application Possibilities, *Notulae Scientiae Biologicae*, 2 (2), 7-13 2010
- [17] M. Dorogi, Z. Bálint, K. Hernádi, L. Forró, L. Nagy: Stabilization Effect of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Functioning of Photosynthetic Reaction Centers, *Journal of Physical Chemistry* 110, 21473-21479 2006
- [18] K. Hajdu, Cs. Gergely, M. Martin, L. Zimányi, V. Agarwal, G. Palestino, K. Hernádi, Z. Németh, László Nagy: Light-harvesting bio-nanomaterial using porous silicon and photosynthetic reaction center, *Nanoscale Research Letters*, 7:400 2012
- [19] K. Hajdu, Cs. Gergely, M. Martin, T. Cloitre, L. Zimányi, K. Tenger, P. Khoroshyy, G. Palestino, V. Agarwal, K. Hernádi, Z. Németh, L. Nagy: Porous Silicon/Photosynthetic Reaction Center Hybrid Nanostructure, *Langmuir*, 28, 11866–11873 2012
- [20] T. Szabó, G. Bencsik, M. Magyar, C. Visy, Z. Gingl, K. Nagy, Gy. Váró, K. Hajdu, G. Kozák, L. Nagy: Photosynthetic reaction centers/ITO hybrid nanostructure, *Materials Science and Engineering C* 33 769–773 2013
- [21] T. Szabó, M. Magyar, Z. Németh, K. Hernádi, B. Endrődi, G. Bencsik, Cs. Visy, E. Horváth, A. Magrez, L. Forró, L. Nagy: Charge stabilization by reaction center protein immobilized to carbon nanotubes functionalized by amine groups and poly(3-thiopheneacetic acid) conducting polymer, *Physica Status Solidi B* 249, No. 12, 2386–2389 2012)
- [22] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey: Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–

- oxide thin films for organic light-emitting devices, *Journal of Applied Physics* 86, 6451 1999
- [23] L. Bert Groenendaal, Friedrich Jonas, Dieter Freitag, Harald Pielartzik, and John R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.* 2000, 12, No. 7
- [24] M. Manceau, A. Rivaton, J. Gardette, S. Guillerez, The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 898–907
- [25] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien: C-60 – Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162-163 1985
- [26] S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 56 1991
- [27] H. Füvesi: A fotoszintetikus reakciócentrum fehérje és az egyfalú szén nanocső közötti kölcsönhatás, diplomamunka 2007
- [28] L.E. Morrison, J.E. Schelhorn, Th.M. Cotton, Ch.L. Bering és P. A. Loach: Electrochemical and spectral properties of ubiquinones and synthetic analogs: Relevance to bacterial photosynthesis, In: Trumpower B.L. (ed) *Function of quinones in energy conserving systems*, pp. 35-58, Academic Press, New York 1982
- [29] M. Magyar : A fotoszintetikus reakciócentrum fehérje stabilitása különböző hordozó felületeken, diplomamunka 2010
- [30] J. Liu, J. Zou, L. Zhai, Bottom-up Assembly of Poly(3-hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1387–1391
- [31] J. Liu, J. Zou, L. Zhai, Bottom-up Assembly of Poly(3-hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits, support informations *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1387–1391
- [32] F. Boon, S. Desbief, L. Cutaia, Synthesis and Characterization of Nanocomposites Based on Functional Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Multiwall Carbon Nanotubes, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1427–1434

- [33] A.M. Varga: Nanoszerkezetű poli(3-hexiltiofén) – szén nanocső kompozitok előállítása és jellemzése, szakdolgozat 2012
- [34] A. J. Bard, L. R. Faulkner: Electrochemical Methods 2th edition VI fejezet 226-260
- [35] P. Maroti, A bakteriális fotoszintézis reakciocentrumának protonfelvétele, Akadémiai doktori értekezés, Szeged, 29-37, (1990)
- [36] L. Rinyu, A primer kinon energetikai változásai a fotoszintetizáló baktériumok reakciocentrumában: mutáció, késleltetett fluoreszcencia és modell-számítások, PhD disszertáció 2007