

УДК 541.14

ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК ПОРФИРИНОВ

И. А. Наговицын¹, Д. Ю. Щербаков¹, Г. К. Чудинова¹,
В. В. Савранский¹, Г. Г. Комиссаров²

Исследовано влияние пероксида водорода на фотовольтаические характеристики пленок Ленгмюра–Шефера Zn комплекса этиопорфирина II и мезотетрафенилпорфирина на SnO₂-оптически прозрачных электродах. Впервые показано увеличение светового, темнового потенциалов при возрастании концентрации пероксида водорода в электролите от 10⁻⁵ до 10⁻² М.

Ключевые слова: фотовольтаические преобразователи, эффект Беккереля, ленгмюровские пленки, пероксид водорода, порфирины, SnO₂-оптически прозрачные электроды.

Современное состояние исследований в области физики, биофизики, биохимии фотосинтеза характеризуется бурным развитием. Несмотря на явный прогресс в этих областях, механизм ключевой (световой) стадии фотосинтеза остается еще не до конца выясненным. В настоящей работе использована концепция фотосинтеза, согласно которой источником кислорода (водорода) в природном фотосинтезе является не вода, а пероксид водорода, экзо- и эндогенного происхождения. Современное состояние исследований, касающихся моделирования фотосинтеза и участия в природном фотосинтезе

¹Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38.

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, д. 4.

пероксида водорода представлено в [1 – 3]. Несмотря на обилие информации, касающейся световой стадии фотосинтеза, выяснение роли в ней пероксида водорода только начинается.

Фотовольтаический эффект (эффект Беккереля) был открыт Э. Беккерелем в 1839 г. и заключается в возникновении разности потенциалов между двумя электродами (платиновыми, золотыми и др.), находящимися в электролите. При этом один из электродов покрыт слоем светочувствительного вещества и подвергается действию света [1]. Описание различных типов фотоэффектов и различных типов преобразователей световой энергии можно найти в [4 – 6].

Фотовольтаические преобразователи являются адекватными системами для функционального моделирования фотосинтеза, где световая стадия представлена преобразованием световой энергии в электрическую, а в качестве светоулавливающего элемента, моделирующего процесс разделения зарядов в тилакоидной мембране хлоропласта, выступает пленка красителя [1, 2]. Такие соединения как порфирины и фталоцианины можно рассматривать как химические аналоги хлорофилла.

В 1968 г. была впервые предложена фотовольтаическая батарея в качестве устройства, осуществляющего функцию хлоропласта – выделение кислорода под действием видимого света. Потенциал батареи, состоящей из четырех платиновых электродов, покрытых пленками фталоцианина, составлял 2.4 В, что достаточно для электролиза воды (потенциал разложения воды составляет 1.23 В). Батарея функционирует в фотокаталитическом режиме, т.е. фталоцианин, которым сенсibilизирован светоприемный электрод, не расходуется в процессе реакции разложения воды [7].

Механизм образования фотопотенциала зависит от типа проводимости пигмента (дырочный или электронный). Возникновение положительного фотопотенциала в пленках порфиринов и фталоцианинов, которые представляют собой дырочные полупроводники, объясняется переносом фотогенерированных в толще полупроводника дырок к металлическому электроду, где они рекомбинируют с электронами [8, 9]. При поглощении кванта света в пигментном слое образуется экситон, который мигрирует к поверхности раздела пигмент/электролит. Электрон захватывается окислителем, адсорбированным на поверхности пигмента, а дырка мигрирует к поверхности электрода и вызывает появление положительного потенциала. Если в электролите присутствуют восстановители, то они могут вызвать нейтрализацию дырок и, следовательно, уменьшить положительный потенциал [10].

Исследования фотовольтаического эффекта систем важны для: 1) создания новых

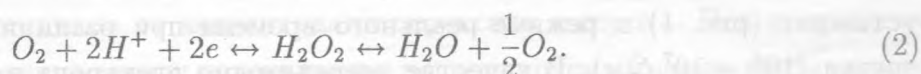
эффективных преобразователей солнечной энергии, 2) моделирования механизмов преобразования световой энергии в фотосинтезе, т.к. фоторазложение воды в такой модельной системе по существу идентично первичному фотохимическому акту фотосинтеза 3) использования продукта фоторазложения воды (водорода) в качестве источника энергии [1 – 5]. Фотовольтаические преобразователи обладают существенными технологическими преимуществами по сравнению с твердотельными преобразователями, а именно: сравнительная простота изготовления ячеек и менее жесткие требования к чистоте и структуре полупроводниковых материалов [5]. На эффективность фотон-электронной конверсии влияет структура использованных пигментов и фотоактивных красителей, общая структура пигментированного слоя и состав электролита в фотовольтаической ячейке.

Целью настоящей работы является исследование влияния пероксида водорода, добавленного в электролит, на фотовольтаические характеристики ленточных пленок порфиринов на SnO_2 -оптически прозрачных электродах. Такого рода исследования в настоящее время в литературе отсутствуют.

Как показано в экспериментах с напыленными на платиновые электроды пористыми пленками фталоцианинов, фотовольтаический эффект обусловлен следующими процессами [1]. В темновых условиях на поверхности металла идет реакция, обуславливающая темновой ток (концентрация $H_2O_2 < 10^{-7} M$):



Можно предположить, что на границе раздела пигмент/электрод идут следующие реакции:



Влияние пленки пигмента на механизм фотовольтаического эффекта в темновых условиях сводится к уменьшению концентрации реагентов у металлической поверхности пигментированного электрода, по сравнению с электродом сравнения, а также к ускорению распада образующегося на электроде пероксида водорода. Включение света приводит к появлению фотоэлектрохимической активности пигмента, поскольку видимый свет поглощается только последним. При этом происходит увеличение концентрации реагентов реакции (2), ускорение распада пероксида водорода и перенос носителей заряда через границу пигмент-электролит.

Толщина пленки существенно влияет на механизм фотовольтаического эффекта; это выражается в том, что процессом, происходящим на границе пигмент-электролит в толстых пленках можно пренебречь, и основной вклад будет вносить реакция (2), а также изменение ее скорости под действием света [1]. В тонких пленках, возможно, осуществляются все три процесса (увеличение количества реагентов, ускорение распада пероксида водорода, перенос носителей заряда), доля которых будет зависеть от степени покрытия поверхности электрода пигментом и структуры пигментного слоя.

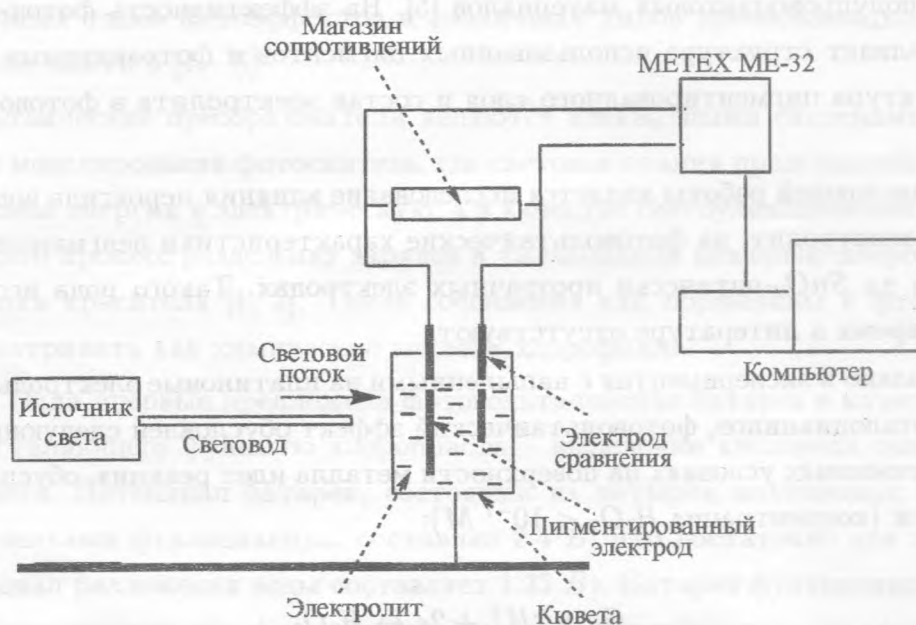


Рис. 1. Блок-схема установки для проведения фотоэлектрохимических измерений.

Измерение фотовольтаических характеристик проводили на компьютеризированной установке (рис. 1) в режиме реального времени при различных сопротивлениях нагрузки ($10^4 - 10^7 \text{ Ом}$). В качестве токоъемного электрода использовали допированное диоксидом олова проводящее стекло, пигментированное пленками порфирина. Нанесение пленок осуществляли методом Ленгмюра-Шефера на установке Jouce Loebie (Великобритания). Электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод, электролит – 0.1 M водный раствор KCl . Мощность белого света, падающего на поверхность электрода составляла 80 мВт/см^2 . Данные регистрировали с помощью мультиметра МЕТЕХ МЕ-32 (Южная Корея), при параллельно подключенном магазине сопротивлений. Мультиметр преобразовывал аналоговый сигнал в цифровой, который регистрировался с интервалом в 1 с . Исследование влияния H_2O_2 проводили при сопротивлении

нагрузки (R_H) = 10^5 Ом, при котором достижение стационарного значения потенциала после включения света происходит за время < 1 мин. При увеличении R_H время достижения стационарного значения возрастает от нескольких минут до нескольких десятков минут, что неприемлемо для регистрации быстротекущих процессов, поскольку достижение нового значения темнового потенциала при добавлении пероксида водорода происходит за время менее 1 минуты. Фотопотенциалом называется разница величины потенциала, регистрируемого при включенном освещении (светового потенциала), и величины потенциала, регистрируемого при выключенном источнике света (темнового потенциала).

Концентрацию пероксида водорода (исходная концентрация 30 массовых %) контролировали титрованием с использованием перманганатных стандарт-титров (Россия). В кювету объемом 20 см^3 добавляли рассчитанное количество раствора пероксида водорода с концентрацией на два порядка больше той, которую было необходимо получить в электролите, затем осторожно перемешивали 1 минуту. Для каждого приготовленного электрода в течение одного эксперимента создавали в электролите различные концентрации H_2O_2 от 10^{-5} M до $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, причем объем электролита в кювете оставался постоянным. Последовательное увеличение концентрации пероксида водорода в течение опыта с одним электродом позволяет избавиться от разброса данных, возникающих при приготовлении пленок для серии электродов. Нельзя исключать вероятность разложения пигмента под действием света и высоких концентраций пероксида водорода, а также его перекристаллизацию в процессе эксперимента, который занимал в среднем 3 – 3.5 часа, что может вносить дополнительную погрешность. Другими словами, изменение потенциала может быть объяснено также и вышеуказанными факторами. На рис. 2 показаны зависимости изменения (приращения) темнового потенциала, светового потенциала и фотопотенциала от концентрации пероксида водорода. Под приращением подразумевается разница между потенциалом, регистрируемым после достижения в кювете следующего значения концентрации пероксида водорода, и значением потенциала, зарегистрированным при предыдущем значении концентрации пероксида водорода. Представленные ниже результаты являются усреднением трех экспериментальных значений. Для приготовления рисунков использовали программу Microcal Origin v. 5.0. При обработке зависимостей, представленных на рисунках, использовали стандартные методы интерполяции, доступные в указанной программе (spline, b-spline).

Потенциал пленок Zn комплекса этиопорфирина II (ZnЭП) значительно уменьшается по мере выдерживания электрода в кювете [11]. На фоне падения потенциала не

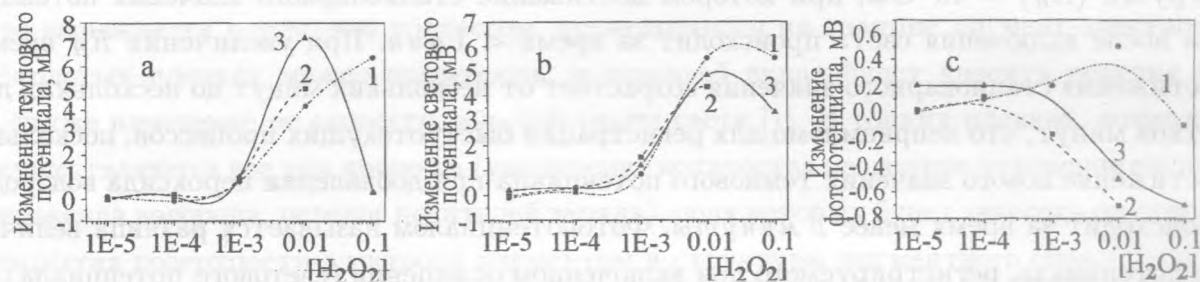


Рис. 2. Изменения (приращения) темнового потенциала (а), светового потенциала (б) и фотопотенциала (с) с увеличением концентрации пероксида водорода в электролите по сравнению с предыдущими значениями. 1 – 15 мН/м, 1 слой ТФП; 2 – 20 мН/м, 3 слоя ТФП; 3 – 15 мН/м, 12 слоев ТФП. $R_H = 10^5 \text{ Ом}$.

удалось однозначно зарегистрировать изменения фотопотенциала в области концентрации H_2O_2 $10^{-5} - 10^{-3} \text{ М}$. Отметим, что именно этот интервал концентраций, близкий к физиологическому, представляет особый интерес в связи с выяснением роли пероксида водорода в природном фотосинтезе. С использованием пленок $ZnЭП$ исследование концентрационной зависимости потенциала при концентрации $H_2O_2 > 10^{-2}$ не проводили.

Пленки мезотетрафенилпорфирина (ТФП) в условиях эксперимента дали следующие значения фотопотенциала (световой потенциал минус темновой): 0.5, 5, 43, 266 мВ (1 слой, перенесенный на электрод при поверхностном давлении 15 мН/м); 0.7, 6, 53, 277 мВ (12 слоев, 15 мН/м); 1.4, 15, 125, 380 мВ (3 слоя, 20 мН/м) при $R_H = 10^4, 10^5, 10^6, 10^7 \text{ Ом}$ соответственно.

Изменения темнового, светового и фотопотенциала в пленках ТФП при изменении концентрации пероксида водорода показаны на рис. 2. Кривые изменения темнового потенциала при увеличении концентрации H_2O_2 (рис. 2а) близки по форме и значениям к таковой для светового потенциала (рис. 2б). Обращает на себя внимание тот факт, что величины изменения светового потенциала в области $10^{-5} - 10^{-2} \text{ М } H_2O_2$ и темнового в области $10^{-5} - 10^{-3} \text{ М } H_2O_2$ (рис. 2а) для пленок различной толщины практически совпадают. Это подтверждает результаты, полученные для напыленных пленок фталоцианинов, и говорит о том, что получаемые пленки пористы и основной вклад в исследуемый процесс вносит реакция пероксида водорода на поверхности SnO_2 -электрод/пигмент [1].

Анализ полученных результатов показывает, что изменение фотопотенциала (рис. 2с) в области концентраций H_2O_2 $10^{-5} - 10^{-3} \text{ М}$ для всех образцов, кроме тонких пленок, происходит за счет большего возрастания светового потенциала по сравнению с тем-

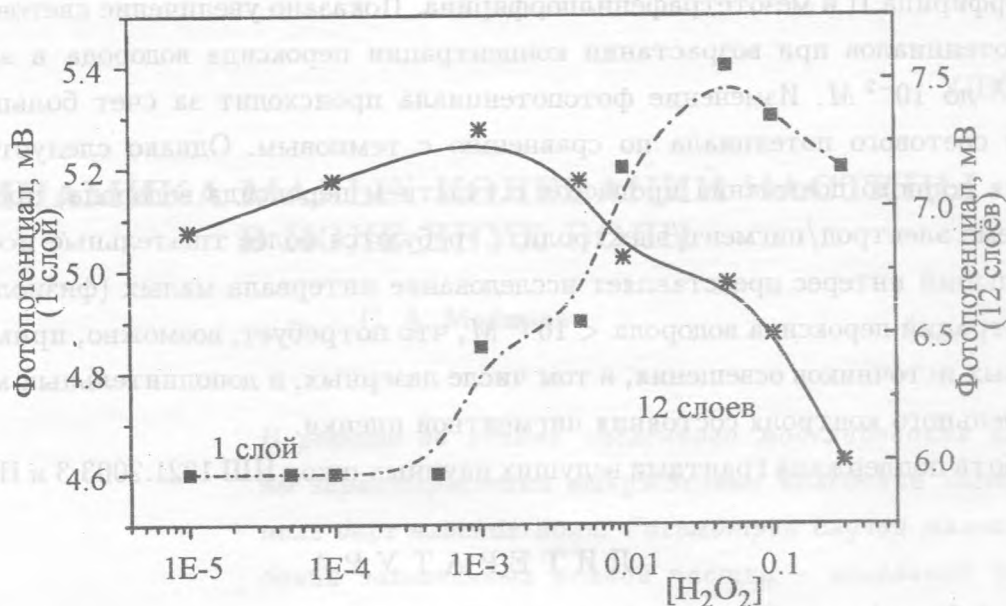


Рис. 3. Зависимость фотопотенциала пленок ТФП от концентрации пероксида водорода в электролите. $R_H = 10^5$ Ом.

новым при возрастании концентрации H_2O_2 , что объясняется фотоэлектрохимической активностью пигмента. Для пленок с 3 и 12 слоями увеличение концентрации H_2O_2 до 10^{-2} М приводит к большему возрастанию темнового потенциала, чем светового. Вероятно, при значительных концентрациях H_2O_2 большой вклад вносит взаимодействие H_2O_2 с пигментом в толще слоя – процесс в тонких пленках малопроявленный.

Отметим, что во всех исследованных образцах ($ZnЭП$ и ТФП), при увеличении концентрации H_2O_2 в электролите до 10^{-2} М, темновой потенциал возрастает (рис. 2а). Кривая зависимости фотопотенциала от концентрации H_2O_2 (рис. 3) имеет максимум, после которого происходит падение фотопотенциала, т.е., по-видимому, концентрация пероксида водорода настолько высока, что превалирует обратный процесс в реакции (2). Для однослойной пленки максимум приходится на концентрацию H_2O_2 $5 \cdot 10^{-2}$ М, для толстой пленки процесс падения фотопотенциала начинается при концентрациях $> 10^{-3}$ М (рис. 3). Более высокие значения фотопотенциала в толстой пленке, по-видимому, объясняются избытком пигмента и вкладом в общий процесс его фотоэлектрохимической активности при облучении.

Таким образом, впервые исследовано влияние пероксида водорода на фотовольтаические характеристики лангмюровских пленок порфириновых соединений Zn комплекса

этиопорфирина II и мезотетрафенилпорфирина. Показано увеличение светового, темного потенциалов при возрастании концентрации пероксида водорода в электролите от 10^{-5} до 10^{-2} М. Изменение фотопотенциала происходит за счет большего возрастания светового потенциала по сравнению с темновым. Однако следует отметить, что для полного понимания процессов с участием пероксида водорода, происходящих в системе электрод/пигмент/электролит, требуются более тщательные исследования. Наибольший интерес представляет исследование интервала малых (физиологических) концентраций пероксида водорода $< 10^{-3}$ М, что потребует, возможно, применения импульсных источников освещения, в том числе лазерных, и дополнительных методов для параллельного контроля состояния пигментной пленки.

Работа поддержана грантами ведущих научных школ НШ 1221.2003.3 и НШ 1788.2003.2.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход, М., УРСС, 2003, 224 с.
- [2] Комиссаров Г. Г. Химическая физика, **22**, N 1, 24 (2003).
- [3] Комиссаров Г. Г. Оптика и спектроскопия, **83**, N 4, 656 (1997).
- [4] Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа, под ред. М. Герцеля, М., Мир, 1986.
- [5] Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии, часть 1, Химические и биологические методы, отв. ред. чл.-корр. АН СССР К. И. Замараев. Новосибирск; Изд-во "Наука", Сибирское отделение, 1985.
- [6] Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники, М., Мир, 1970.
- [7] Комиссаров Г. Г., Шумов, Ю. С., Борисевич Ю. Е. ДАН СССР, **187**, 670 (1969).
- [8] Пуцейко Е. К. ДАН СССР, **150**, N 2, 343 (1963).
- [9] Пуцейко Е. К. ДАН СССР, **165**, N 6, 1419 (1965).
- [10] Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, Л., Наука, 1967.
- [11] Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Румянцева В. Д. и др. Биофизика, **46**, N 4, 625 (2002).

Поступила в редакцию 25 ноября 2003 г.