

*На правах рукописи*



Волошин Роман Александрович

**Исследование искусственных преобразователей солнечной энергии на основе биологических пигментов**

03.01.05 — Физиология и биохимия растений

03.01.02 — Биофизика

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории управляемого фотобиосинтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук

**Научные руководители:**

доктор биологических наук Аллахвердиев Сулейман Ифхан оглы  
кандидат биологических наук Жармухамедов Сергей Куштаевич

**Официальные оппоненты:**

**Лукаткин Александр Степанович**

Доктор биологических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева

**Пищальников Роман Юрьевич**

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук

Защита состоится «29» апреля 2020 г. в 12 часов на заседании Совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 002.210.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук по адресу: 127276, г. Москва, Ботаническая ул., 35. Факс: (499) 678-54-20; e-mail: ifr@ippras.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук [www.ippras.ru](http://www.ippras.ru)

Автореферат разослан «27» февраля 2020 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат биологических наук



Азаркович Марина Ивановна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Недостатки представленных на рынке фотоэлементов (солнечных ячеек) стимулируют поиски новых альтернативных технологий (Grätzel, 2001). Исследование возможности использования фотосинтетического аппарата для преобразования энергии солнечного света в полезное человеку электричество является актуальной задачей в связи с проблемами традиционной энергетики (Allakhverdiev, 2012; Sekar, Ramasamy, 2014; Musazade *et al.*, 2017).

Конструкции гибридных ячеек на основе компонентов фотосинтетического аппарата различаются материалами неорганического субстрата, методами иммобилизации пигмент-белково-липидных комплексов, редокс-медиаторами (Sekar, Ramasamy, 2014; Voloshin *et al.*, 2016a; Musazade *et al.*, 2018). Стабильным, экологически чистым материалом для подложки, на которой происходит иммобилизация компонентов фотосинтетического аппарата, и который выполняет функции искусственного акцептора фотоэлектронов, является диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Известны методы приготовления наноструктурированного слоя  $\text{TiO}_2$ , с полостями и порами линейные размеры которых имеют порядок нескольких десятков нанометров. Такая поверхностная неоднородность необходима для увеличения площади поперечного сечения поглощения. Диоксид титана широко используется в солнечных ячейках, сенсibilизированных красителем; методики его получения и использования широко освещены. Однако, высокоэффективные стабильные ячейки на основе слоя  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного компонентами фотосинтетического аппарата, не были получены (Musazade *et al.*, 2018). Низкая стабильность биологических макромолекул и мембранных структур, выделенных из клеток фотосинтезирующих организмов, является одной из основных проблем, которые встают перед исследователями таких ячеек (Mershin *et al.*, 2012). Использование низкомолекулярных осмотически активных веществ типа глицин-бетаина и сахарозы позволит повысить стабильность работы и расширить условия эксплуатации ячеек (Voloshin *et al.*, 2017). Данные осмолиты известны как стабилизаторы изолированных компонентов фотосинтетического аппарата (Allakhverdiev *et al.*, 1996).

### **Цели и задачи**

Целью данной работы является исследование возможности повышения эффективности солнечных ячеек на основе тилакоидных мембран за счет низкомолекулярных осмолитов. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) на основе имеющихся литературных данных разработать методику сборки солнечных ячеек на основе тилакоидных мембран;

2) сконструировать установку, позволяющую исследовать генерацию фототока солнечной ячейкой при разных температурах и режимах освещенности;

3) апробировать установку и методику сборки ячеек на тестовых ячейках, сенсibilизированных экстрактом ягод малины обыкновенной, обогащенным антоцианами;

4) оценить стабилизирующее действие глицин-бетаина и сахарозы на препараты тилакоидных мембран, суспендированных в буфере;

5) исследовать влияние глицин-бетаина и сахарозы на эффективность солнечных ячеек, сенсibilизированных препаратами тилакоидных мембран.

### **Научная новизна**

Разработана методика приготовления пасты  $TiO_2$  для создания наноструктурированного слоя  $TiO_2$  и метод сборки солнечной ячейки, сенсibilизированной тилакоидными мембранами на основе этого слоя.

Впервые получены экспериментальные данные о влиянии глицин-бетаина и сахарозы на эффективность биофотоэлектрохимических ячеек, сенсibilизированных тилакоидными мембранами.

Впервые получены температурные зависимости силы фототока для солнечных ячеек на основе компонентов фотосинтетического аппарата.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в ходе работы результаты имеют теоретическое и практическое значение. С одной стороны, эти результаты вносят определенный вклад в общее понимание процессов, происходящих в гибридной структуре « $TiO_2$ -тилакоидная мембрана» под действием света. С другой стороны, разработанная в ходе экспериментов методика сборки солнечных ячеек может использоваться как основа для конструирования более эффективных и стабильных гибридных ячеек.

### **Методология и методы исследования**

Данная работа носит экспериментальный характер. Для оценки активности фотосинтетического аппарата использовались техника амплитудно-модулированной флуориметрии и полярографический метод оценки скорости выделения кислорода. Выбор экспериментальных методов был основан на анализе литературы. В работе представлена оригинальный метод сборки солнечной ячейки, сенсibilизированной тилакоидными мембранами. Так же в работе представлено описание установки для тестирования солнечных ячеек при различных температурных и световых условиях.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Генерация фототока в солнечной ячейке на основе препаратов тилакоидных мембран осуществляется посредством активных фотосистем, зафиксированных в порах диоксида титана.

- Глицин-бетаин и сахароза повышают эффективность солнечных ячеек на основе препаратов тилакоидных мембран, работающих при высоких температурах.

- Для сборки функционирующей солнечной ячейки, сенсibilизированной тилакоидными мембранами, эти мембраны должны обладать кислород-выделяющим комплексом или содержать экзогенный донор электронов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

В работе использованы современные биофизические и фотофизические экспериментальные методы, которые широко применяются учеными, работающими в данном направлении или в смежных областях и публикующими свои результаты в международных рецензируемых журналах. Эксперименты были проведены в трехкратной повторности, если не указано иное.

Результаты работы были представлены на 4-ех международных конференциях: «International Conference Photosynthesis Research for Sustainability» (Пушино, 2016); «8th International Conference Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability» (Хайдарабад, Индия, 2017); «1st Asia-Oceania International Congress on Photosynthesis» (Пекин, Китай, 2018); 10th International Conference Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability» (Санкт-Петербург, 2019); а так же на V съезде биохимиков СНГ (Сочи, 2016) и на IX съезде Общества физиологов растений России (Казань, 2019).

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, прошедших предварительную рецензию, из которых 4 — в международных рецензируемых изданиях и одна глава в сборнике.

**Связь с научными программами.** Работа выполнялась с 2014 по 2019 год в рамках темы НИР "Молекулярные механизмы функционирования и устойчивости фотосинтетического аппарата к действию стрессовых факторов окружающей среды. Моделирование природных фотосинтетических систем" (№ АААА-А19-119040290059-2) в лаборатории управляемого фотобиосинтеза ФГБУ ИФР им. К.А. Тимирязева РАН при поддержке грантов РФФИ №14-14-00039, 19-14-00118 и частичной поддержке гранта РФФИ № 18-54-06017.

**Личный вклад автора в исследование.** Автор работы принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, а также в обсуждении результатов и подготовке рукописей к публикации. Большая часть экспериментальных результатов получена лично автором или при его активном участии.

**Структура диссертации.** Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков и 3 таблицы в основном тексте и 9 рисунков и 1 таблицу в приложениях. Работа состоит из титульного листа, оглавления, текста диссертации,

списка литературы и приложений. Текст диссертации разделен на следующие главы: «Введение», «глава 1 Обзор литературы», «глава 2 Материалы и методы», «глава 3 Результаты и обсуждения» и «Заключение». Список литературы представлен 176 наименованиями, из которых 166 на английском языке.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Обзор литературы

В обзоре литературы проведен анализ современных исследований по разработке фотоэлементов на основе компонентов фотосинтетического аппарата. Особый акцент сделан на методе иммобилизации пигмент-белково-липидных фотосинтетических комплексов на подложке из наноструктурированного диоксида титана.

### Глава 2. Материалы и методы

**Получение тилакоидных мембран.** Тилакоиды выделяли из листьев шпината по методике, описанной в литературе (Dean, 2014). Для сбора листьев использовали 14-и дневные растения шпината (*Spinacia olerace*). Листья очищали от черешков и сутки выдерживали в холодной комнате. Процедура выделения включает две основные стадии: а) получение цельных, неразрушенных хлоропластов из листьев; б) разрушение хлоропластов и выделение тилакоидов. Перед выделением готовилось три буферных раствора. Для выделения хлоропластов использовался изотонический раствор (в дальнейшем раствор А): 20 мМ HEPES (pH 7,8), 400 мМ сахарозы, 15 мМ NaCl, 1 мМ ЭДТА. Для разрушения хлоропластов и выделения тилакоидов использовался гипотонический раствор Б: 20 мМ HEPES (pH 7,8), 15 мМ NaCl, 10 мМ MgCl<sub>2</sub>. Для хранения тилакоидов использовался раствор В: 20 мМ MES (pH 6,5), 330 мМ сахарозы, 15 мМ NaCl, 10 мМ MgCl<sub>2</sub>. Все операции проводились в холодной комнате при +4°C и слабом освещении зеленым светом. Листья, очищенные от черешков, измельчали в блендере в растворе А. Клеточный дебрис осаждали центрифугированием при 2000 g в течение 2 мин (центрифуга К-70). Отбирали супернатант и центрифугировали при 5000 g в течение 30 мин. Осадок, фракцию цельных хлоропластов, ресуспендировали в буфере Б. Суспензию инкубировали в темноте в растворе Б 15 мин для полного разрушения хлоропластов. Затем центрифугировали получившуюся суспензию при 5000 g в течение 30 мин для осаждения тилакоидных мембран. Осадок ресуспендировали в растворе В. Для хранения в полученную суспензию доливали глицерин до 10% (v/v). Получившиеся препараты замораживали в жидком азоте и сохраняли в низкотемпературном лабораторном морозильнике при температуре -70°C.

Концентрацию хлорофилла определяли спектрометрическим методом, описанным в литературе (Arnon, 1949; Dean, 2014).

**Получение тилакоидных мембран, лишенных марганцевого кластера.** В основе метода удаления кислород-выделяющего комплекса (КВК) лежит обработка препаратов хлоридом кальция, гидроксиламином и ЭДТА для удаления эндогенного марганца (Svensson et al., 2004; Sharp, Yokum, 1980; Chen et.al., 1994). Все работы с размороженными мембранами проводили на льду в холодной комнате при +4°C и слабом освещении зеленым светом. После разморозки, препараты мембран дважды отмывали центрифугированием при 10000g в течение 10 мин и ресуспендировали в буфере, содержащем 42,5 мМ MES, 15,5 мМ NaCl, 1М CaCl<sub>2</sub> и 400 мМ сахарозы, pH 6,49 Конечная концентрация хлорофилла была 1мг/мл. Мембраны инкубировали в данном буфере 30 минут при постоянном перемешивании. Затем препараты отмывали от хлорида кальция, ресуспендировали в исходном буфере, добавляли гидроксиламин до конечной концентрации 5 мМ и инкубировали в течение часа при постоянном перемешивании. После этого в систему добавляли ЭДТА до конечной концентрации 2 мМ. Концентрация хлорофилла в итоге составляла 1 мг/мл. Затем препараты отмывали от ЭДТА, ресуспендировали в исходном буфере, содержащем глицерин 10% (v/v).

**Оценка фотосинтетической активности выделенных мембран методом PAM-флуориметрии.** Измерения квантового выхода фотосистемы 2 (ФС2) проводили на приборе IMAGING-PAM (Walz, Германия). Для снятия индукционных кривых флуоресценции при различных фиксированных температурах, планшет располагался на элементе Пельтье, подключенном к регулируемому источнику питания. Перед измерением препарат размораживали, отмывали однократным центрифугированием от сахарозы и глицерина и ресуспендировали в буфере, содержащем 15 мМ MES, 15 мМ NaCl, и 0,5 или 1 М стабилизирующего соединения (глицин-бетаин или сахароза), pH 6,55. Измерительный свет, действующий свет и насыщающие импульсы обеспечивались светодиодами ( $\lambda = 450$  нм). Образцы адаптировали в темноте 10 мин перед измерением.

**Определение скорости фотоиндуцированного выделения или поглощения кислорода.** Скорость фотоиндуцированного выделения кислорода оценивали с помощью полярографической ячейки Кларка (электрода Кларка) и системы измерения фирмы Hansatech (Великобритания). Буфер для измерения скорости выделения кислорода (pH 6,55 ) содержал 15 мМ MES, 15 мМ NaCl, стабилизатор (сахароза или глицин-бетаин), а также 5 мМ феррицианида калия (искусственный акцептор электронов) и 5 мМ хлорида аммония (разбавитель протонного градиента). Концентрация хлорофилла: [Chl] = 30 мкг/мл. Образец выдерживали в темноте 5 мин, затем начинали регистрацию данных.

Активность первой фотосистемы (ФС1) оценивалась по поглощению кислорода за счет работы ФС1 в присутствии 50 мкМ DCMU, 4 мМ аскорбата натрия, 0,4 мМ дихлорфенолиндифенола, 0,1 мМ метилвиологена.

**Работа с солнечными ячейками.** Для сборки солнечной ячейки, сенсibilизированной пигмент-белково-липидными комплексами, требуются:

- стекла, покрытые слоем прозрачного проводящего оксида; легированного фтором оксида олова (fluorine-doped tin oxide, FTO) или оксида-индия-олова (indium-tin-oxide, ITO);
- паста или суспензия  $\text{TiO}_2$ , для создания наноструктурированного слоя;
- суспензия пигмент-белково-липидных комплексов (сенсibilизатор);
- электролит.

Метод сборки ячеек и описание установки для измерения фототока при различных температурах среды приведены в главе 3 «Результаты и их обсуждение». Исследуемые в данной работе солнечные ячейки являются аналогом сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (Dye-sensitized solar cell, DSSC). В данных ячейках наноструктурированный слой  $\text{TiO}_2$  сенсibilизирован искусственными рутений-содержащими пигментами (Grätzel, 2001). Высокая стоимость этих искусственных сенсibilизаторов и наличие в составе тяжелого металла рутения являются недостатками данного типа ячеек (Musazade *et al.*, 2017).

Молекулы антоцианов в ячейках типа DSSC служат более дешевым естественным аналогом рутениевых комплексов. В отличие от фрагментов тилакоидных мембран, антоцианы являются мономолекулярным сенсibilизатором. Таким образом, ячейки, сенсibilизированные антоцианами, являются частным случаем ячеек типа DSSC.

В качестве сырья были использованы замороженные ягоды малины садовой (*Rubus idaeus*). Ягоды размораживались и растирались в ступке с небольшим количеством дистиллированной воды. Мезгу отфильтровывали от твердого остатка через два слоя марли.

Для ячеек на основе  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного антоцианами, была определена спектральная внешняя квантовая эффективность (External quantum efficiency, EQE). Для этого использовали систему измерения квантовой эффективности (Oriel, США). Затем был проведен ряд экспериментов с ячейками, сенсibilизированными тилакоидными мембранами.

### Глава 3. Результаты и их обсуждение

**Методика сборки солнечных ячеек.** Методика приготовления пасты  $\text{TiO}_2$ :

- 1) к 0,25 г нанопорошка  $\text{TiO}_2$  (Sigma, США) добавляется 3 мл деионизированной воды и 0,5 мл уксусной кислоты;



2) полученная суспензия перемешивается на магнитной мешалке два часа, после чего подвергается обработке ультразвуком в течение 15 мин;

3) затем суспензия разбавляется в два раза водным раствором порообразующего агента 0,05% (w/v), приготовленным заранее;

4) полученная паста встряхивается в вибрационной мельнице с бусами при максимальной частоте в течение 40 мин; диаметр бус – 0,1 мм;

Порообразующий агент — это органический полимер с большой молекулярной массой. В качестве порообразующего агента использовали гидроксиэтилцеллюлозу. Так же были попытки приготовить пасту на водной основе с полиэтиленгликолем в качестве порообразующего агента, но они не увенчались успехом.

FTO-стекла для электродов промывали ацетоном и дистиллированной водой. На проводящую сторону стекла наносили пасту  $TiO_2$ . После того, как слой  $TiO_2$  высыхал, стекло обжигали на плите с постепенным увеличением температуры. После того, как стекло, покрытое наноструктурированным слоем  $TiO_2$ , остывало до комнатной температуры, на его поверхность наносили раствор сенсibilизатора. Стекло в растворе сенсibilизатора инкубировали при  $+4^\circ C$  в течение ночи. Затем электрод промывали буфером, чтобы убрать незафиксированный на диоксиде титана материал. Стекло затем высушивали, на рабочую поверхность наносили 10 мкл электролита. Получившийся фотоанод соединяли с необработанным FTO-стеклом, выполняющим функцию катода двусторонней клейкой лентой.

**Установка для измерения силы фототока при различных температурах.** Разработанная установка позволяет регистрировать силу фототока, генерируемого солнечной ячейкой при различных параметрах внешней среды, таких как интенсивность света, спектральный состав света, температура окружающей среды (Рис. 1).

Термостатирование ячейки осуществляется с помощью элемента Пельтье, подключенного к регулируемому источнику тока. Отвод тепла осуществляется проточной водой.

**Тестирование установки.** В ячейке, сенсibilизированной антоцианами, появляется пик генерации фототока, сдвинутый в красную область примерно на 20 нм относительно пика в спектре поглощения антоцианов (Рис. 2). Во-первых, данный результат подтверждает успешную сенсibilизацию, а во-вторых, показывает, что оптические свойства сенсibilизаторов, адсорбированных на  $TiO_2$ , изменяются. Если взять для сравнения величины EQE при длине волны 535 нм, то получим, что для чистого  $TiO_2$  без сенсibilизатора  $EQE_{535} < 0,05$ , в то время как для  $TiO_2$ , сенсibilизированного малиновым экстрактом,  $EQE_{535} = 0,385 \pm 0,035$ .

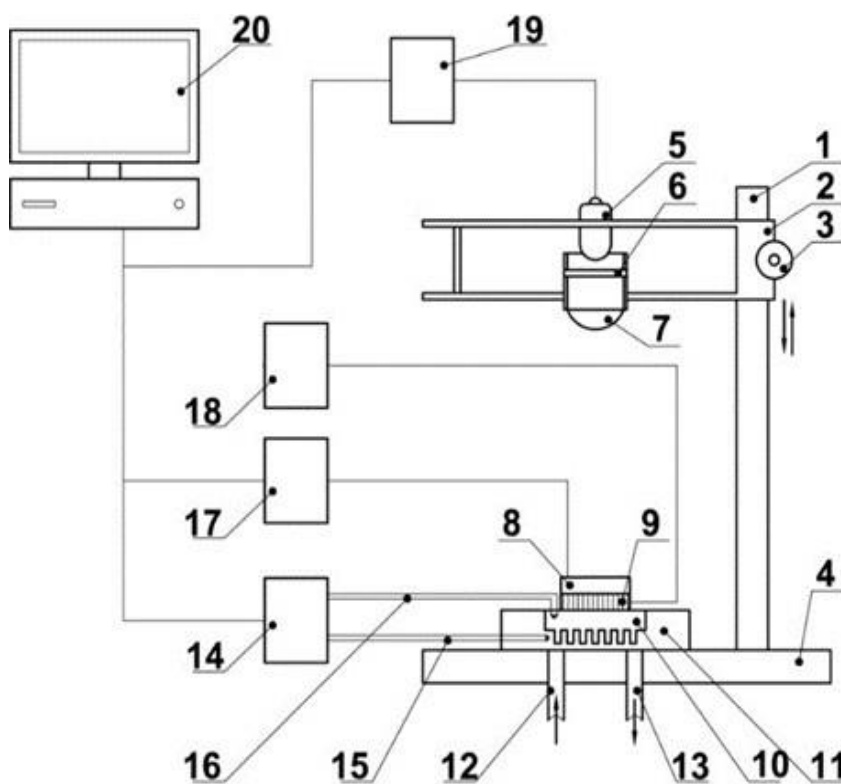


Рисунок 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – стойка; 2 – подвижная платформа; 3 – фиксатор подвижной платформы;
- 4 – опорная платформы;
- 5 – источник света;
- 6 – светофильтр;
- 7 – фокусирующая линза;
- 8 – солнечная ячейка;
- 9 – элемент Пельтье;
- 10 – радиатор;
- 11 – термостатированная камера; 12, 13 – трубки подвода и отвода теплоносителя; 14 – система регистрации температуры;

15 – термопара №1; 16 – термопара №2; 17 – измеритель выходного сигнала постоянного тока; 18 – регулируемый источник постоянного тока; 19 – светорегулятор; 20 – компьютер.

На рисунке 3 представлена кинетика силы фототока для ячеек, сенсibilизированных экстрактом ягод малины, при изменяющейся температуре. При росте температуры сила фототока падает, однако при поддержании температуры на постоянном уровне после нагревания, сила фототока незначительно возрастает. При охлаждении ячейки сила фототока возрастает до своего изначального уровня. Полученная температурная зависимость типична для DSSC (Peng, Verberoglu, 2012).

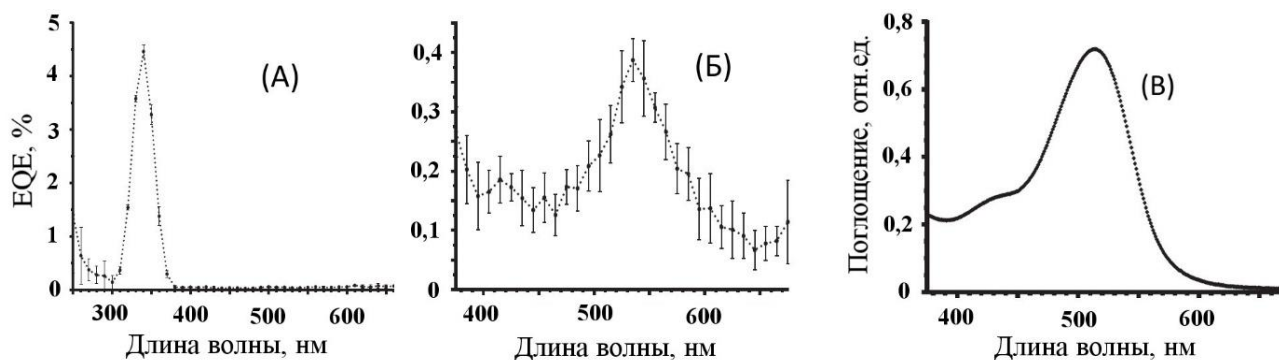


Рисунок 2. А - Спектр эффективности солнечной ячейки без сенсibilизатора; Б - спектр эффективности солнечной ячейки, сенсibilизированной экстрактом ягод малины, обогащенным антоцианами (взят спектральный диапазон не включающий пик поглощения  $TiO_2$ ); В – спектр поглощения экстракта ягод малины.

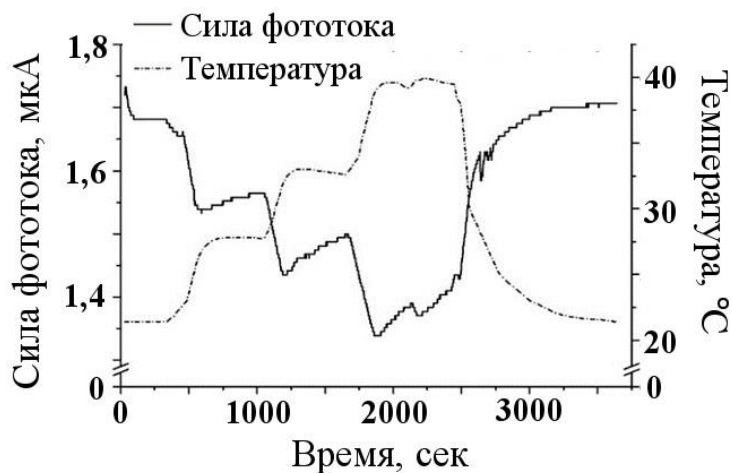


Рисунок 3. Кинетика силы фототока для ячеек, sensibilizированных экстрактом ягод малины, при изменяющейся температуре.

**Тилакоиды sensibilizируют диоксид титана.** Фиксация тилакоидных мембран на поверхности  $\text{TiO}_2$  в процессе сборки ячеек была подтверждена сравнением спектров поглощения чистого диоксида титана и диоксида титана, sensibilizированного препаратами тилакоидных мембран (Рис. 4).

Диоксид титана поглощает свет в ультрафиолетовой области спектра (Hashimoto, Irie, Fujishima, 2005). Наличие в спектре sensibilizированного  $\text{TiO}_2$  дополнительного плеча в районе 440 нм и дополнительного пика в районе 680 нм соответствует пикам поглощения хлорофилла в препаратах тилакоидных мембран (Рис. 4).

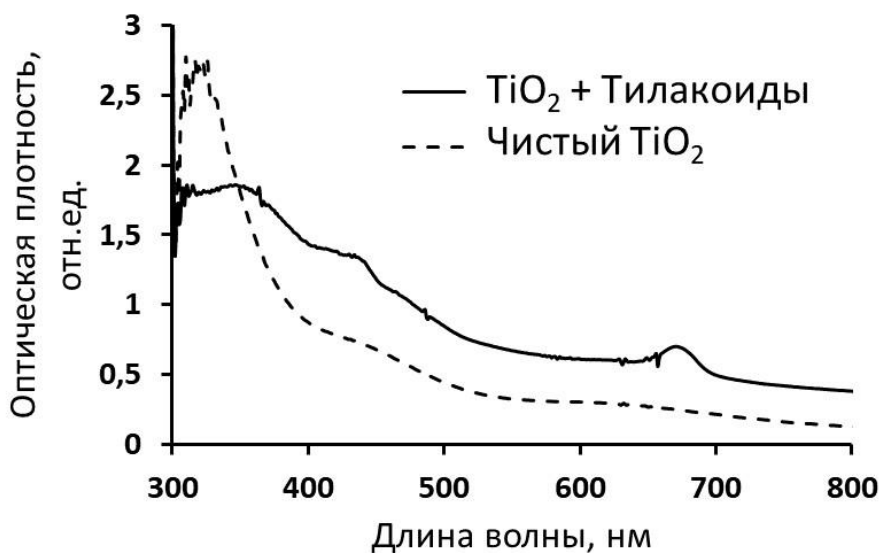


Рисунок 4. Сравнение спектров поглощения чистого слоя  $\text{TiO}_2$ , нанесенного на FTO-стекло (пунктирная линия), и слоя  $\text{TiO}_2$ , sensibilizированного препаратами тилакоидных мембран (сплошная линия).

Нами проводилось сравнение сил фототока, возбуждаемых светом с разным спектром, и дальнейшего сопоставления полученных результатов со спектром поглощения суспендированных препаратов тилакоидных мембран (Рис. 5). На зеленом

свету сила фототока была почти в два раза ниже, чем на красном свете и более чем в два раза ниже по сравнению с синим светом. Так как оптическая плотность диоксида титана падает с увеличением длины волны, а спектр поглощения тилакоидных мембран имеет провал в зеленой области спектра, то можно сделать вывод, что чувствительность солнечной ячейки к видимому свету обусловлена именно фотосинтетическими пигментами.

Для функционирования солнечных ячеек требуется, чтобы фотосинтетический аппарат тилакоидных мембран, используемых в качестве сенсibilизатора, был активен, т.е. способен к фотоиндуцированному разделению зарядов в реакционном центре (РЦ). Данный вывод был сделан на основе результатов сравнения силы фототока в солнечных ячейках, сенсibilизированных препаратами тилакоидных мембран с активными фотосистемами и препаратами тилакоидных мембран, дезактивированными путем сорокаминутной тепловой обработкой при температуре 60°C. Солнечные ячейки без сенсibilизатора или сенсibilизированные мембранами прошедшими обработку высокими температурами не генерировали заметный фототок на видимом свете в отличие от ячеек, сенсibilизированных мембранами с активным фотосинтетическим аппаратом.

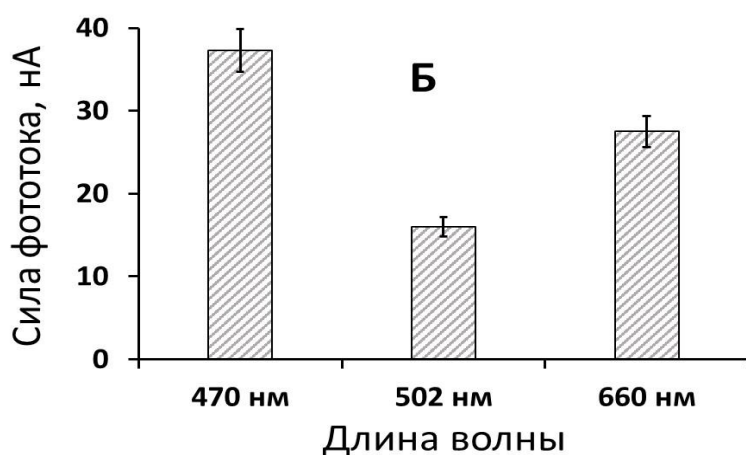
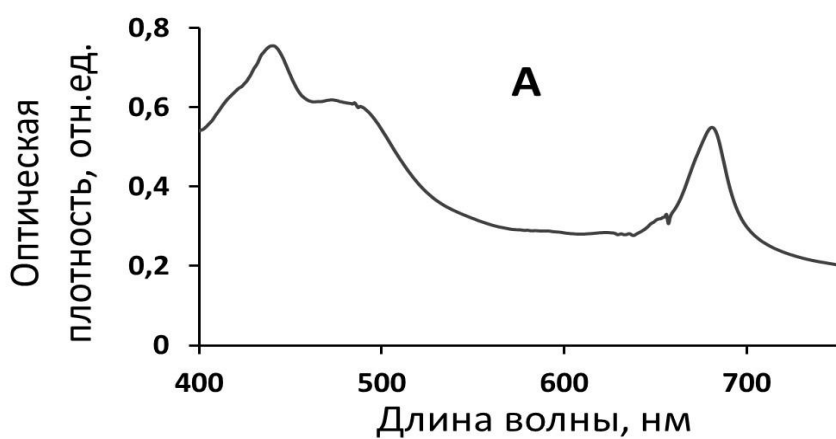


Рисунок 5. А – спектр поглощения препаратов тилакоидных мембран; Б – значения силы фототока солнечной ячейки, сенсibilизированной тилакоидными мембранами, при облучении светом разного спектрального состава, но с одинаковой интенсивностью (около 50 мкмоль квантов/(м²с)).

На основе данных результатов можно сделать вывод, что выбранная методика приготовления солнечных ячеек является удовлетворительной для проведения исследований: эффект генерации фототока на видимом свете обеспечивается за счет сенсбилизации диоксида титана активными препаратами тилакоидных мембран.

Нами были проведены измерения кинетики силы тока при периодическом освещении светом увеличивающейся интенсивности (Рис. 6). С увеличением интенсивности света наблюдается увеличение силы фототока. При высоких интенсивностях света это увеличение становится менее заметно – ячейка оказывается в условиях близких к световому насыщению.

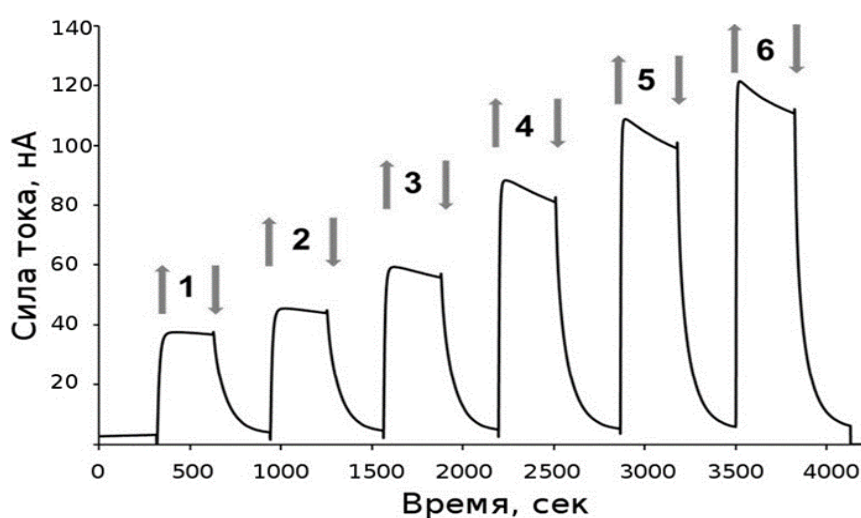


Рисунок 6. Кинетика силы фототока при освещении светом различной интенсивности.

Длительность периода освещения около 5 мин. Период темновой адаптации около 5 мин.

1: 40 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с); 2: 60 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с); 3: 95 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с); 4: 205 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с); 5: 365 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с); 6: 570 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с).

**Мембраны без КВК как сенсбилизаторы.** На рисунке 7 представлены результаты хроноамперометрического анализа солнечных ячеек, сенсбилизированных препаратами тилакоидных мембран, отмытых от нативного КВК, с аскорбатом натрия и без добавления экзогенного донора электронов.

Препараты, отмытые от марганцевого кластера, плохо функционируют в качестве сенсбилизатора, хотя присутствие аскорбата натрия заметно повышает силу фототока. Аскорбат натрия, функционирующий как антиоксидант, может повышать стабильность мембран. На основе полученного результата мы делаем вывод, что для данной методики приготовления гибридных солнечных ячеек препараты тилакоидных мембран должны обладать кислород-выделяющим комплексом или экзогенным донором электронов для предотвращения инактивации в процессе приготовления.

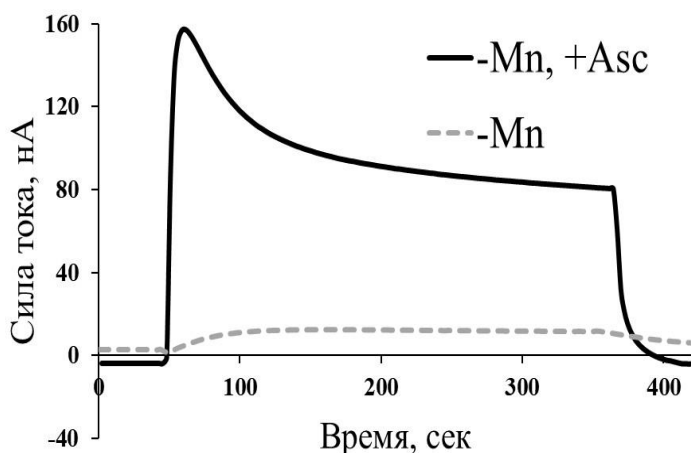


Рисунок 7. Кинетика фототока для солнечных ячеек, сенсibilизированных препаратами тилакоидных мембран лишенных КВК.  $-Mn$  – тилакоиды без  $Mn_4Ca$ -кластера.  $-Mn, +Asc$  – тилакоиды без  $Mn_4Ca$ -кластера, но содержащие аскорбат натрия (0,5 М). Ячейки освещали белым светом, интенсивность 100 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с).

**Влияние осмолитов на фотосинтетическую активность.** Термопротекторное влияние низкомолекулярных осмолитов широко известно (Allakhverdiev *et al.*, 1996; Kotakis *et al.*, 2018). Длительная инкубация наноструктурированного слоя  $TiO_2$  в суспензии пигмент-белково-липидных комплексов – распространенная техника получения сенсibilизированного слоя  $TiO_2$  (Lukashev *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2015). При наличии окислителей в окружающей атмосфере белки и мембраны будут разрушаться в ходе инкубации. Добавление веществ, которые стабилизируют активность фотосинтетического аппарата в суспензии, будет способствовать лучшему сохранению сенсibilизатора. С другой стороны, при использовании стабилизирующих соединений могут изменяться свойства мембран и возрастать их способность к слипанию (MacDonald, 1985). При увеличении степени агрегации, даже при повышенной эффективности и стабильности фотосинтетического аппарата, возрастает риск того, что мембранные фрагменты не смогут зафиксироваться на диоксиде титана. Это тоже стоит учитывать при проектировании гибридных фотоэлементов и выбирать оптимальные концентрации осмолитов, повышающие стабильность и эффективность гибридных фотоэлементов. Фотосинтетический аппарат содержит различные компоненты, связанные с тилакоидной мембраной. Анализ влияния осмолитов на различные участки фотосинтетической электрон-транспортной цепи и сопоставление полученных данных с результатами экспериментов по влиянию соответствующих осмолитов на активность гибридной ячейки позволит лучше понять взаимосвязь между фотосистемами и диоксидом титана. Для анализа эффективности КВК применялся полярографический метод оценки скорости выделения кислорода. Для анализа активности ФС2 применялась техника РАМ-флуориметрии.

На рисунке 8А представлена зависимость максимального квантового выхода ФС2 от температуры при различных концентрациях стабилизатора. Из данного графика следует, что при температурах до 45°C препараты не сильно чувствительны к присутствию осмолита.  $\Delta F/F_m$  плавно уменьшается с увеличением температуры в этом температурном диапазоне. При температуре 50°C появляется заметная разница в значениях максимального квантового выхода ФС2 между контролем и препаратами, содержащими 1 М сахарозы. При температуре 55°C контрольные образцы и препараты, содержащие глицин-бетаин, демонстрируют заметно меньший сигнал в сравнении с препаратами, содержащими сахарозу. Так, контрольный образец и образец, содержащий 0,5 М ГБ, демонстрируют значения  $\Delta F/F_m$  ниже 0,1; для препарата с 1 М ГБ  $\Delta F/F_m \approx 0,12$ , в то время как препараты с сахарозой сохраняют значение данного параметра на уровне 0,42.

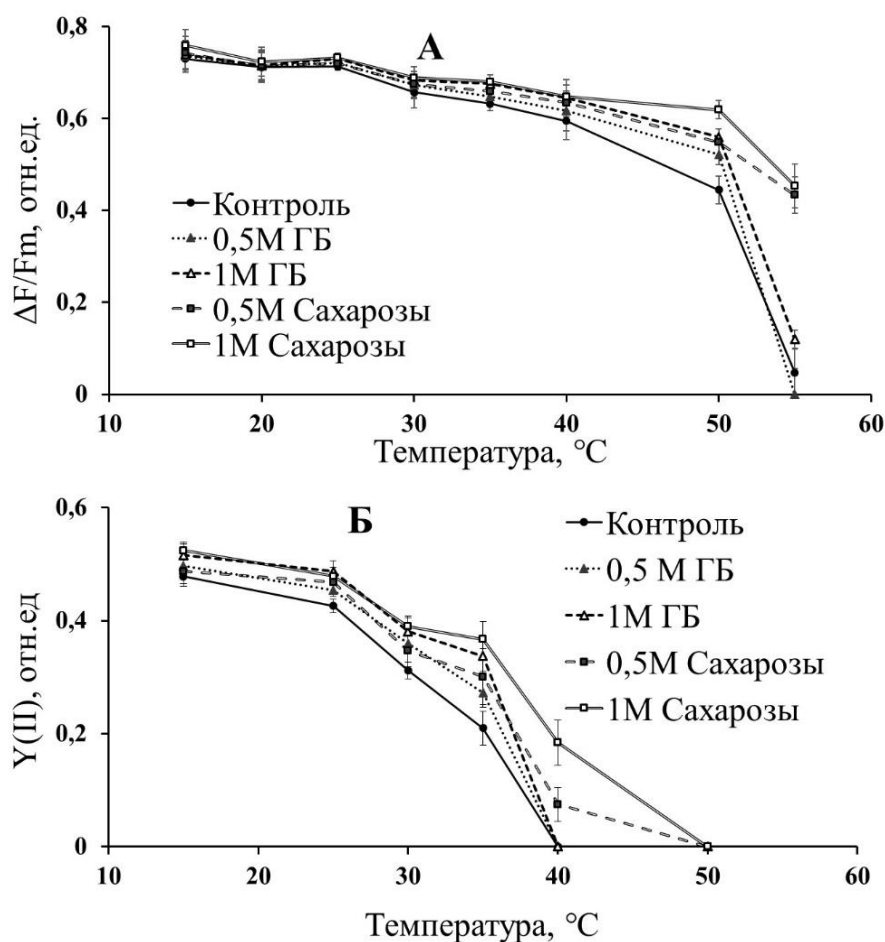


Рисунок 8.

А – Зависимость максимального квантового выхода ФС2 препаратов тилакоидных мембран от температуры в присутствии различных осмолитов;  
 Б – зависимость эффективного квантового выхода ФС2 препаратов тилакоидных мембран от температуры в стационарном состоянии после периода освещения действующим светом.

Разница в значениях эффективного квантового выхода, регистрируемого через полторы минуты после выключения действующего света, становится заметна при более низких температурах (Рис. 8Б). Препараты, содержащие осмолиты, демонстрируют большую способность к восстановлению активности фотосинтетического аппарата после светового стресса. При температуре 35°C,

эффективность квантового выхода в контроле ниже, чем в суспензиях, содержащих осмолиты, а в образцах с 1 М сахарозы она наибольшая. При температуре 40°C только препараты с сахарозой демонстрируют ненулевую эффективность ФС2. При этом эффективность в препаратах с 1 М сахарозы примерно в 2 раза больше чем в препаратах с 0,5 М сахарозы. При 50°C эффективный квантовый выход ФС2 равен нулю во всех препаратах. В данном эксперименте получается довольно длительная обработка высокими температурами. Таким образом, сложно оценить, какой вклад в снижение  $Y(II)$  при обработке препаратов высокими температурами является основным: собственно, температурный эффект, или инактивирующее влияние света на фоне повышенной температуры. Исходя из того, что период адаптации препаратов в темноте порядка 10 мин, а время измерения – менее пяти минут и температура ниже 50°C слабо влияет на  $\Delta F/F_m$ , мы делаем предположение, что, основным фактором влияющим на  $Y(II)$  является фотоинактивация на фоне высоких температур.

Иная картина наблюдается в температурных кривых скорости выделения кислорода (Рис. 9). Активность КВК была измерена в температурном диапазоне от 15 до 55°C. В первую очередь стоит отметить, что данный процесс обладает максимальной эффективностью при температурах близких к комнатной ( $T \approx 25^\circ\text{C}$ ). При меньших и больших температурах наблюдается снижение активности КВК. Кривая активности КВК для препаратов, содержащих 1 М сахарозы, лежит выше других кривых на всём температурном диапазоне, хотя при пониженных температурах эта разница не является статистически достоверной. При температурах, начиная с 40°C и выше, как контрольные образцы, так и образцы с добавками глицин-бетаина или сахарозы демонстрируют существенно сниженный сигнал. При этом нет достоверных различий между активностями КВК для препарата с 0,5 М ГБ и для контрольного препарата. Другие препараты с осмолитами демонстрируют существенно больший сигнал в сравнении с контролем при температурах, начиная с комнатной и выше. Наиболее заметное влияние стабилизаторов установлено для температур выше 35°C. При 55°C выделения кислорода не происходит ни в одном из образцов. Полученные результаты согласуются с литературными данными о положительном влиянии сахарозы и глицин-бетаина на активность КВК при комнатных температурах (Allakhverdiev *et al.*, 1996; Halverson, Barry, 2003); причем данный эффект менее выражен при пониженных температурах. Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что более быстрые процессы, протекающие в реакционных центрах, в меньшей степени подвержены температурным изменениям в сравнении с более медленными процессами, протекающими в КВК. Кривая активности КВК в этом же диапазоне температур демонстрирует максимум при температурах чуть выше комнатных. Пик активности при температурах близких к комнатной температуре



особенно выражен для препаратов, содержащих осмолиты. При более низких температурах скорость выделения кислорода снижается. Это связано с тем, что для взаимодействия с КВК молекулы воды из толщи буфера должны преодолеть активационный барьер, вероятность чего повышается при более высоких температурах. В то же время разделение заряда в РЦ осуществляется за счет фиксированных и определенным образом расположенных в мембране кофакторов, и активационный барьер для данной реакции в меньшей степени определяется температурой.

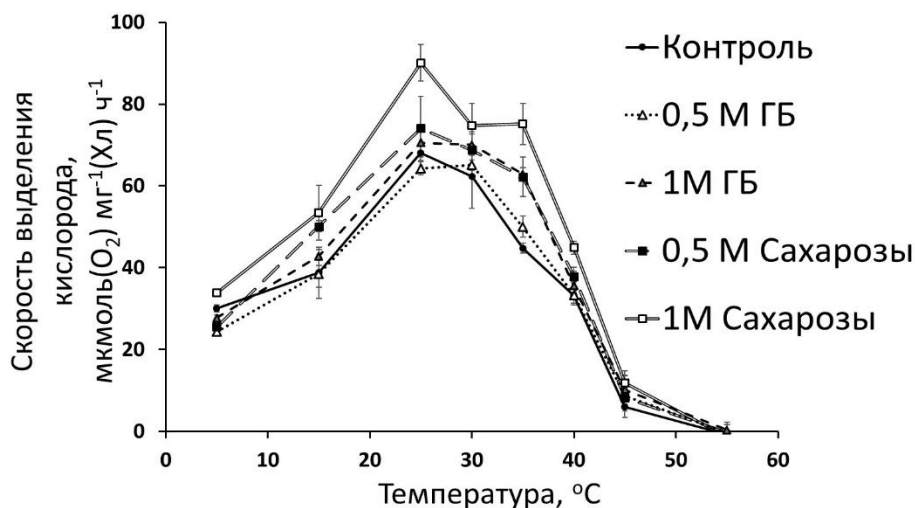


Рисунок 9.  
Зависимость активности КВК от температуры для препаратов с различным содержанием стабилизаторов.

Таким образом, наши данные свидетельствуют, что наличие в среде осмолитов позволяет дольше сохранять активность фотосинтетического аппарата при неблагоприятных условиях, таких как, высокая температуры и очень интенсивный свет. Реакционный центр ФС2 локализован внутри мембраны и изолирован от воды (Svensson, Vass, Styring, 1991). Можно сделать вывод, что большая активность процесса разделения заряда в РЦ ФС2 в присутствии осмолитов при длительном тепловом и световом стрессах вызвана большей упорядоченностью молекул воды и мембранных структур за счет взаимодействия осмолит-вода. Протекторное действие сахарозы в данном эксперименте выражено в большей степени. Это можно объяснить значительно большим гидратным числом сахарозы по сравнению с глицин-бетаином (Engelsen, Pérez, 1996; Fedotova, Kruchinin, 2017). В присутствии 0,5 М сахарозы существенно повышается энергия, необходимая для разрушения гидратной оболочки и гидратированных мембран.

**Влияние осмолитов на эффективность солнечной ячейки.** Размороженные препараты тилакоидных мембран перед нанесением на электрод были суспендированы в буфере, содержащим глицин-бетаин или сахарозу. Буфер содержал 25 мМ MES и 10 мМ NaCl, pH 6,5. Конечная концентрация стабилизатора была 0,5 М, конечная концентрация хлорофилла была  $1,2 \pm 0,1$  мг/мл.

В основе каждого эксперимента лежит одиночное измерение: при фиксированной температуре в темноте начинается регистрация сигнала, через 2 мин включается свет, через 10 мин свет выключается, еще через минуту регистрация прекращается. За десять минут сигнал выходит практически на стационарный уровень. По полученной кривой мы определяли значение силы фототока на 500-ой секунде после начала освещения. Такие измерения были проведены при различных температурах, и в итоге была построена кривая зависимости силы фототока от температуры при фиксированной интенсивности света.

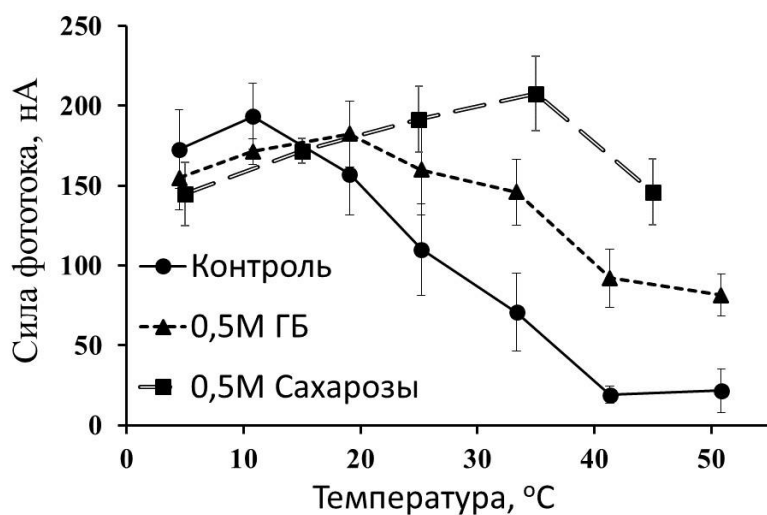
Проводились попытки сенсibilизировать диоксид титана препаратами тилакоидных мембран, содержащих концентрации стабилизатора большие, чем 0,5 М. Однако при больших концентрациях снижалась способность препаратов фиксироваться на диоксиде титана. Например, при нанесении препаратов, содержащих 0,7 М сахарозы, фиксируется меньше 30% мембран. Эта величина была определена по суммарному хлорофиллу, вымытому с поверхности диоксида титана после инкубации электрода в суспензии тилакоидных мембран. Для препаратов, содержащих 1 М ГБ, не так заметно снижение способности фиксироваться на диоксиде титана, как для препаратов, содержащих 1 М сахарозы. Однако температурные измерения для ячеек с 1 М ГБ не проводились.

Как видно из рисунка 10, при температурах вплоть до 20°C, сила фототока практически не зависит от присутствия стабилизатора. Участок кривой для контрольной ячейки в этой температурной области пролегает выше соответствующих участков для препаратов, содержащих осмолиты, однако статистически это различие не достоверно. При дальнейшем росте температуры наблюдается спад сигнала в контрольной ячейке. При 40°C контрольные ячейки уже генерируют очень слабый фототок, который не отличается от фототока при 50°C. В то же время ячейки, содержащие осмолиты, генерируют заметный фототок при высоких температурах. При этом стабилизирующий эффект в большей степени выражен для ячеек, содержащих сахарозу.

Способность ячеек, содержащих осмолит, при высоких температурах генерировать фототок большей силы, чем фототок, генерирующийся в контрольных ячейках при аналогичных условиях, может свидетельствовать о стабилизирующей активности осмолитов не только в растворе за счет взаимодействия с водой, но и в высушенном состоянии в фиксированных препаратах на диоксиде титана. Отчасти это может быть связано с взаимодействием с молекулами воды, которые сохраняются в связанном виде после иммобилизации препаратов тилакоидных мембран на диоксиде титана.

Закономерно предположить, что повышение термоустойчивости солнечных ячеек, сенсibilизированных препаратами тилакоидных мембран в присутствии осмолита,

свидетельствует об ином, помимо упорядочивания молекул воды, способе влияния данных молекул на тилакоидные мембраны. Стоит отметить, что сахароза повышает при высоких температурах как скорость выделения кислорода препаратами, суспендированными в жидкости, так и эффективность солнечной ячейки на основе этих препаратов. Так как было показано, что донорная система необходима ФС2, можно предположить, что сахароза повышает стабильность внешних белков тилакоидной мембраны, за счет чего и повышается эффективность солнечных ячеек при высоких температурах.



*Рисунок 10. Зависимость силы фототока от температуры для солнечных ячеек, сенсibilизированных препаратами тилакоидных мембран с разным содержанием осмолитов.*

В работе было так же показано, что глицин-бетаин влияет на сохранение функций солнечной ячейки, сенсibilизированной препаратами тилакоидных мембран в течение 12 дней хранения. В данном эксперименте шесть ячеек хранились в холодильнике в течение двух недель с момента сборки. Две ячейки содержали в составе сенсibilизирующей смеси 0,5 М глицин-бетаина, две ячейки содержали 1 М ГБ и две ячейки не содержали стабилизатора. В течении 12 дней несколько раз проводили измерение силы фототока в данных солнечных ячейках и определяли, на сколько падает сила тока, генерируемая ячейкой с течением времени хранения. Измерения проводили при одних и тех же условиях: интенсивность белого света 60 мкмоль квантов/(м<sup>2</sup>с), температура 18°C.

Солнечные ячейки с 1 М ГБ в растворе сенсibilизатора в первый день генерировали ток наименьшей силы, в то время как солнечные ячейки с содержанием ГБ – 0,5 М демонстрировали наилучший результат. Тем не менее, на 12-й день хранения сила фототока для солнечной ячейки с 1 М ГБ превышала результат для контрольных ячеек. Мы использовали следующую формулу для расчета инактивации:

$$\text{Инактивация} = \frac{I_{500}(1) - I_{500}(12)}{I_{500}(1)} * 100\%$$

где  $I_{500}(x)$  – сила тока через пятьсот секунд после начала освещения;

х – число дней, прошедших со дня сборки.

С помощью этой формулы мы проводили сравнение между ячейками разных типов (Таблица 1). Таким образом ячейки, для которых суспензия сенсibilизатора содержала 1 М ГБ, изначально генерируют фототок с меньшей эффективностью, по сравнению с контрольными ячейки, но при этом демонстрируют меньшую степень инактивации вызванной длительным хранением. На основании этих результатов, можно сделать вывод, что высокие концентрации стабилизатора с одной стороны препятствуют фиксации комплексов на подложке, с другой стороны, обеспечивают дополнительную стабильность и поддерживают ячейку в активном состоянии большее время.

Таблица 1. Степень инактивации солнечных ячеек с различным содержанием ГБ за 12 дней хранения при 4°C

	Контроль	0,5 М ГБ	1 М ГБ
Инактивация, %	60	50	30

### Заключение

В настоящей работе была реализована, оптимизирована и апробирована методика сборки солнечных ячеек на основе диоксида титана, сенсibilизированного препаратами тилакоидных мембран.

Ячейки, приготовленные по данной методике, обладают низкой активностью для практического применения, но тех величин силы фототока, который они производят, достаточно, чтобы выявлять температурные зависимости.

Основной массив экспериментов проводился на сконструированной в лаборатории измерительной установке. Данная установка была в первую очередь опробована на ячейках, сенсibilизированных ягодным экстрактом, обогащенным сенсibilизаторами. Следом за этим, исследовались ячейки на основе тилакоидных мембран.

Существенно более высокие значения силы фототока, генерируемого ячейками сенсibilизированными антоцианами по сравнению с аналогичными величинами для ячеек, сенсibilизированных тилакоидными мембранами, могут быть объяснены большим эффективным сечением поглощения слоя антоцианов в сравнении со слоем тилакоидных мембран: тилакоиды содержат значительную долю не участвующих в поглощении света компонентов липидной и белковой природы, которые занимают существенное место в порах диоксида титана. Антоцианы, в отличие от тилакоидных мембран, способны осаждаться из водного раствора на поверхность диоксида титана и

фиксироваться на его поверхности без сопутствующего окружения, не поглощающего свет.

На основе результатов сравнения ячеек без сенсibilизатора, ячеек, сенсibilизированных активными фотосинтетическими мембранами, и ячеек, сенсibilизированных мембранами с инактивированным фотосинтетическим аппаратом, можно сделать вывод, что для эффективной генерации фотоэлектричества данным ячейкам требуются активные компоненты фотосинтетического аппарата. Ячейки, сенсibilизированные препаратами тилакоидных мембран, наиболее эффективно работают при температурах 10-15°C. Этот максимум увеличивается и сдвигается в сторону больших температур при использовании стабилизаторов: глицин-бетаина и сахарозы. Препаратам тилакоидных мембран необходим экзогенный или эндогенный донор электронов ФС2 для успешного функционирования в солнечной ячейке, несмотря на то что восстановителем в ячейке является ион йода, а окружающий раствор имеет не водную основу.

Было показано, что осмолиты, такие как глицин-бетаин и сахароза, повышают эффективность преобразования солнечного света в электричество при высоких температурах. Сахароза в большей степени способна поддерживать активность солнечных ячеек при температурах от 30°C. Аналогично она действует на скорость выделения кислорода суспендированными препаратами тилакоидных мембран. В то же время сахароза заметно ухудшает способность мембран фиксироваться на подложке при высоких (порядка 1 М) концентрациях.

**Выводы.** По результатам проделанной работы можно сформулировать следующие выводы:

- 1) разработанная методика сборки солнечных ячеек применима для дальнейших исследовательских работ как в области сенсibilизации антоцианами, так и в области сенсibilизации компонентами фотосинтетического аппарата;
- 2) сконструированная установка позволяет исследовать генерацию фототока солнечной ячейкой при разных температурах и режимах освещенности;
- 3) присутствие глицин-бетаина или сахарозы в суспензии тилакоидных мембран влияет на активность процесса выделения кислорода;
- 4) глицин-бетаин и сахароза не существенно повышают эффективность генерации фототока в ячейках на основе препаратов тилакоидных мембран при высоких температурах.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах:

1. Voloshin R.A., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Bedbenov V.S., Ramakrishna S., Allakhverdiev S.I. (2015) Photoelectrochemical cells based on photosynthetic systems: A review. *Biofuel Res J*, **2**, pp. 227–235. IF=4.3, Q1.  
<http://dx.doi.org/10.18331/BRJ2015.2.2.4>  
[https://www.biofueljournal.com/article\\_8880\\_8497199bdd6403f8d0f0a1db5bbdd203.pdf](https://www.biofueljournal.com/article_8880_8497199bdd6403f8d0f0a1db5bbdd203.pdf)
2. Voloshin R.A., Bedbenov V.S., Gabrielyan D.A., Brady N.G., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Rodionova M.V., Bruce B.D., Allakhverdiev S.I. (2017) Optimization and characterization of TiO<sub>2</sub>-based solar cell design using diverse plant pigments. *Int J Hydrogen Energy*, ScienceDirect - Elsevier, **42**, pp. 8576–85. IF= 4.084, Q1.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.148>  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991633436X?via%3Dihub>
3. Musazade E., Voloshin R.A., Atashova S., Rodionova M.V., Feyziyev Y.M., Huseynova I.M., Allakhverdiev S.I. (2017) Electricity from the sunlight and photosynthetic apparatus. *Transactions of the Institute of Molecular Biology & Biotechnologies, ANAS*, **1**, pp. 125-132. (Новый журнал).
4. Musazade E., Voloshin R.A., Brady N.G., Mondal J., Atashova S., Zharmukhamedov S.K., Huseynova I., Ramakrishna S., Najafpour M.M., Shen J-R., Bruce B.D., Allakhverdiev S.I. (2018) Biohybrid solar cells: Fundamentals, progress, and challenges. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, ScienceDirect - Elsevier, **35**, pp. 134–56. IF=10.405, Q1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.04.001>  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556718300030?via%3Dihub>
5. Voloshin R. A., Brady N. G., Zharmukhamedov S. K., Feyziyev Y. M., Huseynova I. M., Najafpour M. M., Shen Jian-Ren, Veziroglu T. N., Bruce B. D., Allakhverdiev S. I. (2019) Influence of osmolytes on the stability of thylakoid-based dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, Wiley Online Library, **43(14)**, pp. 8878-8889. IF=3.343, Q1.  
<https://doi.org/10.1002/er.4866>  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/er.4866>

### Главы в сборниках

- Voloshin R.A., Rodionova M.V., Zharmukhamedov S.K., Hou H., Shen J.-R., Allakhverdiev S.I. (2016) Components of Natural Photosynthetic Apparatus in Solar Cells. in *Applied Photosynthesis - New Progress*, Najafpour M.M. (ed.), InTech, Rijeka, Croatia, pp. 161-188.  
<http://dx.doi.org/10.5772/62238>  
<https://www.intechopen.com/books/applied-photosynthesis-new-progress/components-of-natural-photosynthetic-apparatus-in-solar-cells>

### Тезисы докладов на конференциях:

1. Волошин Р.А., Жармухамедов С.К., Креславский В.Д., Бедбенев В.С., Аллахвердиев С.И. Обзор последних достижений в области искусственного фотосинтеза. Тезисы докладов: XXI Пуштинские чтения по фотосинтезу и Всероссийская конференция «Фотосинтез и фотобиотехнология. Фундаментальные и прикладные аспекты», Пушкино, 2015, с. 29.
2. Voloshin R., Gabrielyan D. A., Bedbenov V. S., Kreslavski V., Zharmukhamedov S., and Suleyman I. Allakhverdiev S.I. Measuring system for investigation of photosynthetic apparatus components-based bio-solar cells. Тезисы докладов международной конференции “Photosynthesis Research for Sustainability-2016: in honor of Nathan Nelson and T. Nejat Veziroglu”, Пушкино, 2016, с. 112.
3. Габриелян Д.А., Бедбенев В.С., Волошин Р.А., Аллахвердиев С.И. Установка для исследования эффективности работы солнечных ячеек в зависимости от условий окружающей среды. «V съезд биохимиков СНГ», Сочи, 2016. *Acta naturae*, спецвыпуск, т.1: 220.
4. Волошин Р.А., Габриелян Д.А., Бедбенев В.С., Креславский В.Д., Жармухамедов С.К., Аллахвердиев С.И. «Исследование зависимости эффективности солнечных ячеек на основе компонентов фотосинтетического аппарата от температурных и световых условий окружающей среды», V съезд биохимиков СНГ. Сочи, 2016. *Acta naturae*, спецвыпуск, т.1: 219.
5. Voloshin R. A., Rodionova M. V., Zharmukhamedov S. K., Allakhverdiev S. I. A set-up for studying effects of environmental factors on a photocurrent generated by a solar cell based on titanium dioxide and plant photosensitizers. Тезисы докладов международной конференции «Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability-2017», Хайдерабад, Индия, 2017, с. 90.
6. Musazade E., Voloshin R. A., Atashova S., Zharmukhamedov S. K., Huseynova I.M., Bruce B.D., Allakhverdiev S. I. Sustainability of thylakoids-sensitized solar cell based on TiO<sub>2</sub>. Тезисы докладов международной конференции «Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability-2017», Хайдерабад, Индия, 2017, с. 107.
7. Voloshin R. A., Musazade E., Atashova S., Rodionova M. V., Zharmukhamedov S. K., Huseynova I.M., Bruce B.D., Allakhverdiev S. I. Glycine-betaine allows more photocurrent generation in thylakoid-sensitized solar cells at the elevated temperature. Тезисы докладов международной конференции «Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability-2017», Хайдерабад, Индия, 2017, с. 114.
8. Voloshin R., Atashova S., Zharmukhamedov S. K., Huseynova I., Shen, J.-R., Allakhverdiev S. I. The stabilizing effect of glycine betaine on the photosynthetic apparatus can contribute to an increase in the stability of bio-based solar cell. Тезисы докладов международной конференции «1st Asia-Oceania International Congress on Photosynthesis (AOICP2018)», Пекин, Китай, 2018, с. 84-85.

9. Voloshin R. A., Zharmukhamedov S. K., Allakhverdiev S. I. The interaction between various redox species, widely used in the study of photosynthesis. Тезисы докладов международной конференции «Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability-2019», Санкт-Петербург, 2019, с. 99.

10. Волошин Р.А., Жармухамедов С.К., Аллахвердиев С.И. Влияние сахарозы на стабильность солнечной ячейки, сенсibilизированной тилакоидными мембранами, Тезисы докладов VI Съезда биофизиков России, Сочи, 2019, Т.1., с. 219.

11. Волошин Р.А., Жармухамедов С.К., Аллахвердиев С.И. Влияние осмолитов на фотосинтетический электронный транспорт и эффективность работы солнечных ячеек, сенсibilизированных тилакоидными мембранами. Тезисы докладов IX Съезда общества физиологов растений России «Физиология растений – основа создания растений будущего», Казань, 2019, с. 103.