中華民國第 57 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組　工程學科(二)科

第二名

052405

以廢棄蝦殼製作染料敏化太陽能電池之研究

學校名稱：臺中市立大甲高級中等學校

作者：	指導老師：
高二 蔡佳霖	黃嘉男
高一 高湘琪	楊鍾鳴

關鍵詞：廢棄蝦殼、幾丁聚醣、染料敏化太陽能電池

摘要

幾丁質是地球上含量僅次於纖維素的第二豐富有機物，而依據台灣漁獲物中重要魚類之非食用廢棄率及廢棄量之統計，以蝦殼為主一年就有 5.7 萬噸。

本研究實際以「廢棄蝦殼」提煉及去乙醯化後製得幾丁聚醣薄膜。探討如何製作最佳化的幾丁聚醣薄膜為載體取代傳統的 ITO 玻璃，加入容易取得的染料與電解質合成染敏電池，而電池四周乾燥的幾丁聚醣膜可自然封裝電解液，並探討廢棄蝦殼染敏電池之各種發電效益。

以廢棄蝦殼粉、水、醋酸質量比 6：200：1 所製成的幾丁聚醣膜容易脫膜、透光度 72.4%可作為染敏電池的載體。以氯化鈉為電解液所製得 3cm*3cm 大小電池的最大電壓 0.72 V、電流 16.13mA 其電功率 11.61 mW，經 I-V 曲線求得轉換效率為 0.8％，以單一 cell 的方式就能使 LED 燈泡發亮。

壹、研究動機

經文獻探討，我們發現普通實驗室製程之染敏電池有其缺點，而由廢棄蝦殼所提煉出的幾丁聚醣恰巧具有一些彌補的性質,因此激發出我們想用廢棄蝦殼製作染敏電池的研究。兩種電池電池之優缺點比較如下表 1。

表 1 普通實驗室製程之染敏電池及利用廢棄蝦殼製作之電池之優缺點分析表

普通實驗室製程之染敏電池	利用廢棄蝦殼製作之電池
• 使用 ITO 玻璃不可彎曲	• 幾丁聚醣膜可彎曲
• 電解液的封裝不易，容易揮發	• 幾丁聚醣保濕性良好
• 用銦錫氧化物為導電層取之不易	• 可能具有高分子導電膜之特性
• 使用 KI、I_2 為電解液、不美觀	• 使用透明之電解液，可染色
• 回收不易處理，環保性低	• 回收易處理，生物可分解
• 需 TiO_2 高溫燒結產生奈米孔洞	• 幾丁聚醣結構具有孔洞無須燒結

幾丁聚醣若能成功的當作染敏電池的材料，便可以從大量的廢棄蝦殼中提煉出可觀的幾丁聚醣來製作染敏電池。

貳、研究目的

本研究希望從廢棄蝦殼中提煉出幾丁聚醣，利用所形成的薄膜具有保水性、透光性、化學結構可能具有奈米孔洞、對染料有良好的吸附等特性製作染敏電池，取代昂貴的 ITO 玻璃、解決 TiO_2 需要燒結的製程與染敏電池電解液容易流失的問題。因此我們從幾丁聚醣的薄膜製作開始進行探討，再從負極層、染色層、電解液層與正極層分層組裝探討，期待有好的發電效益。

圖 1 為市面上傳統染敏電池結構示意圖，由導電玻璃、二氧化鈦、染料、電解液、碳黑所組成；圖 2 為本研究所製作由鋁網銅箔兩片電極片加上全混溶液、去除二氧化鈦及碳黑，欲簡化製程，降低成本所製得的利用廢棄蝦殼染敏電池結構示意圖。

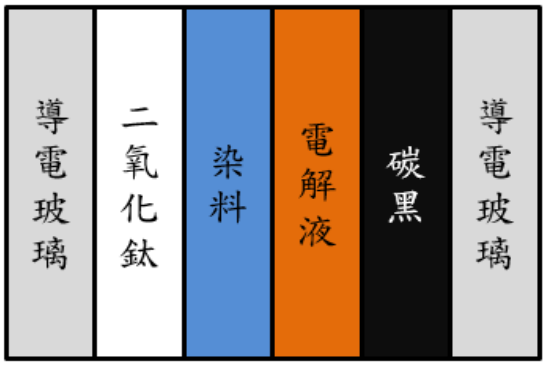


圖 1　傳統染敏電池結構示意圖

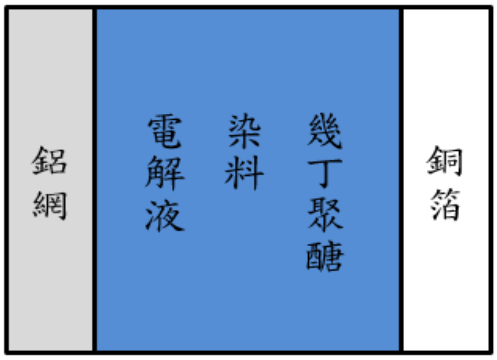


圖 2 廢棄蝦殼染敏電池結構示意圖

本研究利用廢棄蝦殼染料敏化太陽能電池之擬定研究目的與問題如下：

一、了解目前染敏電池製作方法，分析廢棄蝦殼染敏電池的可行性。

二、探討如何使用廢棄蝦殼製作染敏電池。

（一）如何提煉廢棄蝦殼？

（二）利用廢棄蝦殼製作幾丁聚醣膜的最佳參數為何？

三、探討製作廢棄蝦殼染敏電池的最佳參數。

（一）去除二氧化鈦對發電效益的影響為何？

（二）電解液種類對發電效益的影響為何？

（三）染料與電解液分層與混層對發電效益的影響為何？

（四）去除碳黑對發電效益的影響為何？

四、廢棄蝦殼染敏電池之發電特性與分析。

（一）廢棄蝦殼染敏電池有無照光對發電效益的影響為何？

（二）廢棄蝦殼染敏電持保存時間對發電效益的影響為何？？

（三）廢棄蝦殼染敏電池實際串並聯發電的情況為何？

（四）廢棄蝦殼染敏電池之 I-V 圖與轉換效率？

參、研究設備及器材

一、研究設備

本研究需要的實驗設備共 8 種，如表 2 所示。

表 2：實驗設備表

項次	名稱	項次	名稱	項次	名稱
1	三用電表(KT-2XX)	2	光度計(LX-103)	3	照射燈(E-27)
4	電子側微儀(211-101X)	5	平板加熱器(6795PR)	6	微型滴管(3111)
7	電子秤(DP-103B)	8	筆電		

二、本研究需要的實驗器材共 14 種，如表 3 所示：

表 3：實驗器材

項次	名稱	項次	名稱	項次	名稱	項次	名稱
1	醋酸	2	蒸餾水	3	玻棒	4	秤量紙
5	量杯	6	燒杯	7	蠟燭	8	銅箔(0.35mm)
9	鋁網	10	滴管	11	葡萄皮汁	12	模具 (4.5cm*4.5cm)
13	玻璃(10cm*10cm)	14	鱷魚夾				

肆、研究過程或方法

一、研究過程

本研究為比較目前染敏電池的製作方法，並使用廢棄蝦殼提煉物來製作染料敏化太陽能電池，實驗設計流程如下圖 4。

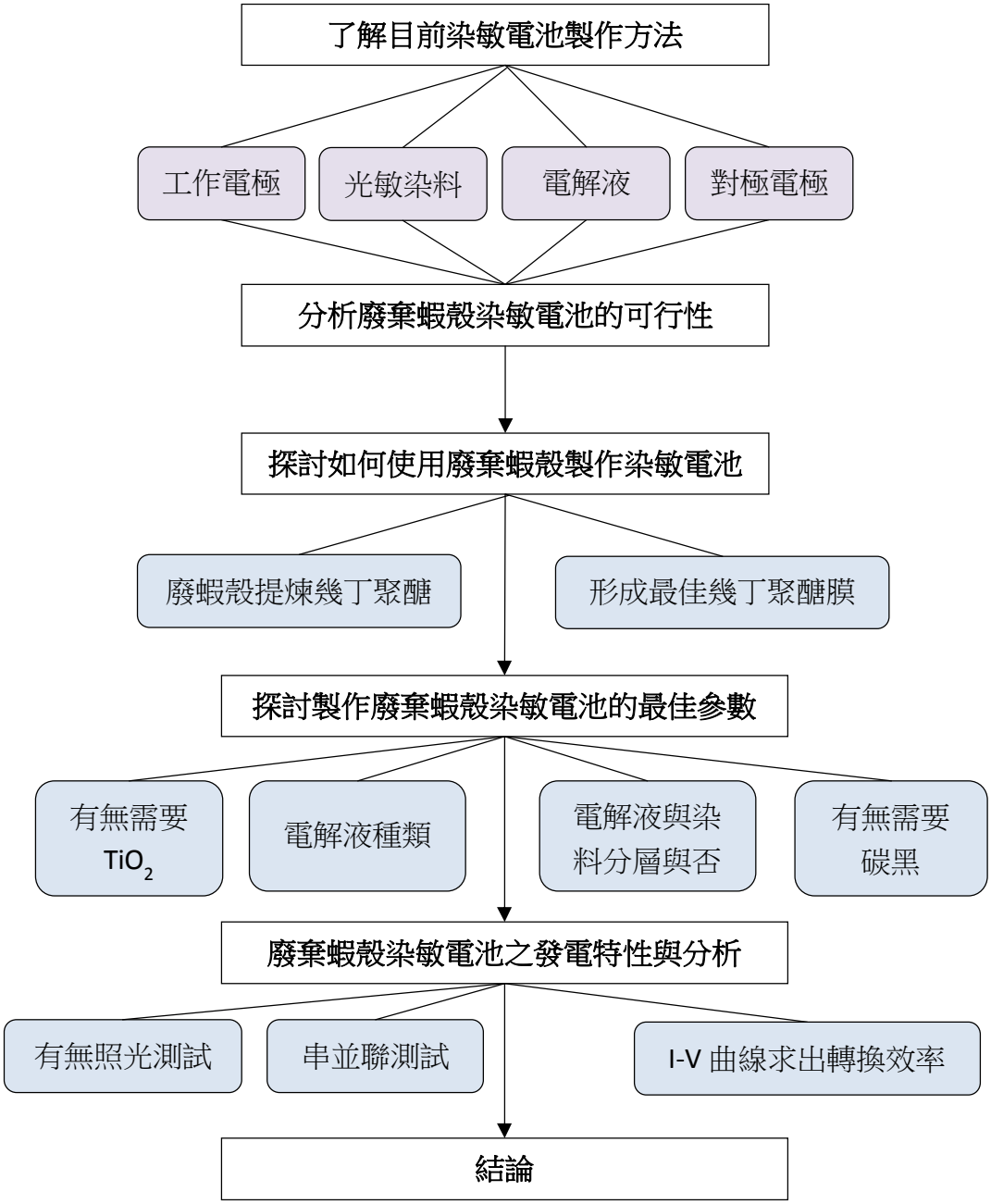


圖 4 本研究實驗流程圖

二、研究方法

本研究之研究方法分為四個部分，分述如下。

（一） 從現有染敏電池製作方式分析提出廢棄蝦殼染敏電池的可行性

從文獻資料透過染敏電池之「工作電極」、「光敏染料」、「電解液」、「對極電極」四大結構，依據一般實驗室可能進行之優勢、劣勢分析，廢棄蝦殼染敏電池製作的可能性與優勢。

（二） 如何使用廢棄蝦殼製作染敏電池

1. 從廢棄蝦殼中提煉出幾丁聚醣

(1) 清除蝦殼中的雜質得到幾丁質

我們使用自釣蝦場取得之廢棄蝦殼(圖 5)要從中提煉出幾丁質，有化學法及酵素法。化學法為先後以強酸強鹼作用後去除其所含的雜質，即可得到幾丁聚醣。酵素法為乳酸菌發酵後所產生的大量有機酸去除礦物質，後以蛋白酶生產的菌物進行去蛋白作用也可得到幾丁聚醣。從這兩項步驟中，我們所選擇的是「化學法」，其操作簡單較符合我們的需求。不過其危險性高於酵素法需特別注意。化學法提煉幾丁質，步驟如下：

圖 5 自釣蝦場取得之廢棄蝦殼

A. 蝦殼和鹽酸反應：將 5g 的廢棄蝦殼和 500ml 10M 的鹽酸進行反應(圖 6)，均勻攪拌後，以清水洗至 pH 值接近中性(圖 7)。目的是為了去除蝦殼中的碳酸鈣。

圖 6 蝦殼和鹽酸反應

圖 7 以清水水洗

B. 蝦殼和丙酮反應：將上述洗淨後的廢棄蝦殼和 20ml 的丙酮反應(圖 8)，均勻攪拌 10 分鐘後，以清水洗至 pH 值接近中性(圖 9)。目的：去除蝦殼中的蝦青素。

圖 8 蝦殼和丙酮反應

圖 9 以清水水洗

C. 蝦殼和氫氧化鈉反應：將上述洗淨後的蝦殼和 500ml 12.5M 的氫氧化鈉反應(圖 10)，以電磁攪拌器均勻攪拌後，以清水洗至 pH 值接近中性(圖 11)，用來去除蝦殼中蛋白質。

圖 10 蝦殼和氫氧化鈉反應

圖 11 以清水水洗

(2) 幾丁質去乙醯化得到幾丁聚醣粉

成功將幾丁質提煉出來後，必須經過去乙醯化才能得到幾丁聚醣。步驟如下：

A. 將上述提煉出的幾丁質加入 50%的氫氧化鈉溶液，以 80°C 加熱 2 小時(圖 12)。

圖 12 幾丁質置於氫氧化鈉水溶液中加熱

B.將原來幾丁質上的乙醯基（-NHCOCH$_3$）轉變為胺基（-NH2），也就是去乙醯化後的蝦殼，將其從溶液中撈起。即可得到幾丁聚醣，如圖 13。

圖 13 將去乙醯化後的蝦殼撈起，放入水中

C. 磨碎成粉末：將洗淨後 pH 值接近於 7 的蝦殼(圖 14)放入磨碎機絞碎成粉末狀，如圖 15。

圖 14 洗淨後蝦殼

圖 15 絞碎成粉末狀

2. 形成最佳化的幾丁聚醣膜

為了將幾丁聚醣膜應用在染敏電池上，第一要素是透光度，第二薄膜儘量薄而不容易破，第三電阻低，找出以幾丁聚醣粉、水、醋酸所形成薄膜之最佳比例。實驗步驟如下：

(1) 在燒杯中加入 10g 的水，再分別加入 0.1g、0.3 g、0.5 g、0.7 g、0.9 g 的自行提煉幾丁聚醣粉末，放置電子攪拌器上以轉速 1150rpm 轉 15 秒後，加入 0.05 g 醋酸。

(2) 將調配的幾丁聚醣溶液放置電子攪拌器上再以轉速 1150rpm 轉 10 秒後均勻倒入模具中，並以 80 度烘乾（模具尺寸為 4.5cm＊4.5cm）。

(3) 靜待幾丁聚醣完全乾燥後，觀察脫膜完整程度。(脫膜完整程度 1~3，3 為最不完整)

(4) 透光度量測：以光度計量測初始光度後將各組幾丁聚醣膜放置感測器量測，透光度公式如下。

$$透光度 = \frac{置膜後感測數值}{初始數值}$$

(5) 電阻量測：後再表面加入一滴水及一滴酸並以三用電表將探針置於正反兩面測量其電阻值。

（三） **探討製作廢棄蝦殼染敏電池的最佳參數**

基於幾丁聚醣膜無法承受高溫，因而工作電極所需要的奈米二氧化鈦無法達到相轉變，然而幾丁聚醣的特殊環狀分子結構可能仍具有工作電極的特性，因此探討二氧化鈦在廢棄蝦殼染敏電池存在的必要性。而幾丁聚醣對色素具有高吸附力，光敏染料在沒有二氧化鈦附著的情況下，將染料直接混合於幾丁聚醣中可能會有較好的發電效益。為了材料取得方便進一步取用不同日常電解液進行探討。最後因本研究已使用銅箔當作對極電極，故探討碳黑存在之必要性。實驗步驟如下：

1. 先在模具上放上鋁網倒入一層幾丁聚醣溶液烘乾固定後，使用下表 4 所列各處理方式製作各原料配方：

幾丁聚醣---以 0.22g 自行提煉幾丁聚醣、7.5ml 水、0.05g 醋酸。

色素---以 1ml 的人工色素加入 20ml 的酒精。

電解液---以碘與碘化鉀各 5g 加入 10ml 的酒精。

碳黑---利用蠟燭燻黑銅箔。

二氧化鈦--0.1g 加入 1ml 的酒精。

各組變因如表 4：

表 4 實驗各組變因表

組別	處理方式	幾丁聚醣	染料	電解液	碳黑	二氧化鈦
A	分層	✓	✓	✓	✓	✓
B		✓	✓	✓	✓	
C		✓	✓	✓		
D	混層	✓	✓	✓	✓	✓
E		✓	✓	✓	✓	
F		✓	✓	✓		

合成電池後，以三用電表測量其電流電壓及發電功率。

2. 先在模具上放上鋁網倒入一層幾丁聚醣溶液烘乾固定後，使用去除二氧化鈦全混層之處理方式製作。電解液層以碘化鉀、硝酸鉀、硝酸鈉、碳酸氫鈉、氯化銨、氯化鈉等不同種類電解液，調製 1M 溶液後再上述溶液加入 2 毫升製備使用。合成電池後，用三用電表測量其電流電壓及發電功率。

（四）**廢棄蝦殼染敏電池之發電特性與分析**

將前述實驗研究所得最佳化的廢棄蝦殼染敏電池進行有無照光功率變化、串並聯效益、及 I-V 圖測量求得轉換效率。實驗步驟如下：

1. 幾丁聚醣電池有無照光放電特性之比較

(1) 先在模具上放上鋁網(3cm*3cm)倒入一層幾丁聚醣溶液烘乾固定後，使用去除二氧化鈦全混層之處理方式製作。

(2) 電解液部分：加 1M、2ml 氯化鈉至上述混層溶液中。

(3) 割一銅箔(3cm*3cm)，並在中間割出中空(2.5cm*2.5cm)並以蠟燭燻碳黑。

(4) 合成電池後，以 110 瓦之燈泡照射，用三用電表測量其電流電壓及發電功率。

(5) 連續照光 2 小時之後不照光 2 小時，每 5 分鐘測量一次。

2. 製作 10 個 cell 的廢蝦殼染敏電池，記錄串並聯數目後的電流、電壓及電功率。

3. 製作封裝良好的廢蝦殼染敏電池，至大學實驗室，測量做 I-V 圖，並計算轉換效率。

伍、研究結果

一、從染敏電池的四大組成分析製作廢棄蝦殼染敏電池具有可行性。

染料敏化太陽能電池主要由工作電極、光敏染料、電解液及對極電極所組成。當工作電極上上的染料分子受到光照射，染料分子由基態變成為激發態，而激發態上之電子注入半導體電極料材料內傳至導體基材，經由外部電路傳輸至對極電極，染料分子失去電子後藉由電解液進行氧化還原反應，同時氧化後的電解液由對極電極上的電子進行還原，最後完成整個電子傳輸過程。本研究依據普通高中實驗室所能進行的製程方式，分析現有染敏電池製作在四個組成上的劣勢，提出廢棄蝦殼提煉幾丁聚醣應用在染敏電池的可行性分析如下表 5。

表 5 廢棄蝦殼提煉幾丁聚醣應用在染敏電池的可行性分析

四大組成	現有染敏電池製程劣勢	廢棄蝦殼染敏電池的可行性	廢蝦殼染敏電池優點
工作電極	以 TiO_2 塗布但需要高溫 450℃ 的燒結產生相轉變，才可以產生奈米孔洞、產生能階。	幾丁聚醣本身的環狀分子結構提供了奈米孔洞，且對染料有高吸附性	無須高溫燒結
光敏染料	通常使用 N3、N719、Black dye 等價格昂貴的光敏染料	使用一般的蔬果汁即可	染料取得方便且可回收利用（如：食用後的葡萄皮）
電解液	使用碘化鉀與碘液具有非常強的氧化還原的特性	使用日常常見的電解液（如：氯化鈉、氯化銨）	價格低廉且易取得
對極電極	通常使用鉑或碳黑幫助導電外，可以催化電解液的氧化還原	碳黑容易取得，但不同的電解液可能無須碳黑。可以直接使用金屬薄片當作對極電極。	碳黑若不需要可以減少製程

從上述的分析結果可以知道，使用幾丁聚醣仍可以作為染敏電池的材料，但也有一些應用上的問題需要注意：

1.所以形成染敏電池因保水性的關係會呈現膠態，文獻上也有膠態的染敏電池，但在封裝上容易漏出需特別注意。幾丁聚醣在完全乾燥的情況下會形成如紙片般的薄膜，

只要在廢棄蝦殼染敏電池四周確實烘乾就可以自然包覆膠態的電解液而不怕外漏。

2.並非實驗室製程之奈米孔洞的二氧化鈦工作電極，所得的廢棄蝦殼染敏電池轉換效率可能較低。

二、廢棄蝦殼經由去除剩肉、雜質等得到幾丁質，再經去乙醯化可以得到幾丁聚醣粉。從廢棄蝦殼自行提煉得到的幾丁聚醣粉提煉率約為 2.29%。1 公斤的廢棄蝦殼可以提煉得到 22.9g 的幾丁聚醣粉。製得的幾丁聚醣粉加入醋酸混合後烘乾可以得到幾丁聚醣薄膜。

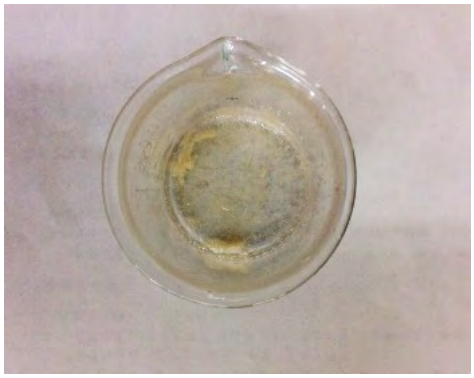


圖 16 自製幾丁聚醣粉

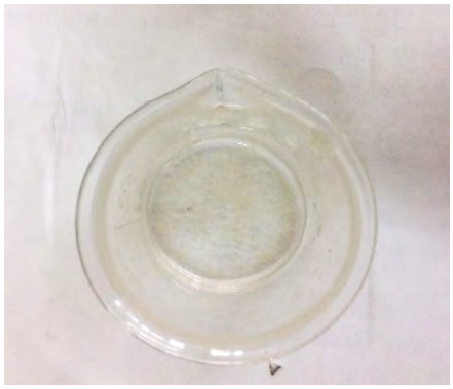


圖 17 加酸溶解

圖 18 烘乾脫膜

三、形成最佳化之幾丁聚醣膜之配方比例

以不同質量之自製幾丁聚醣粉加入 10g 水、0.05g 醋酸混合倒入模具（4.5cm＊4.5cm）結果如表 6。

表 6 以不同質量之自製幾丁聚醣粉加入 10g 水、0.05g 醋酸之結果

質量	脫膜前	脫膜後	脫膜完整程度	平均透光度	平均電阻值
0.1g			可以脫膜但易破（評分 2）	86.95%	990Ω
0.3g			脫膜完整不易破裂（評分 1）	70.88%	1112Ω
0.5g			脫膜完整但厚薄不均勻容易皺摺（評分 3）	66.48%	1114Ω
0.7g			脫膜不完整	68.15%	1164Ω
0.9g			脫膜不完整	24.72%	1124Ω

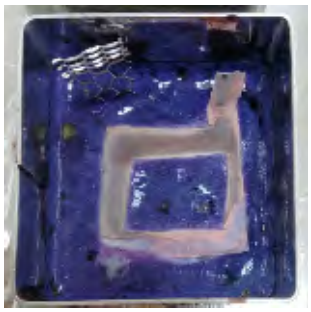
以幾丁聚醣粉、水、醋酸質量比 0.3：10：0.05 ＝6：200：1 所製得的薄膜透光度保有 70%，電阻值約 1000Ω，乾燥後的厚度約 0.07mm。

四、幾丁聚醣電池不同結構處理的發電效益結果如下表 7：

表 7 幾丁聚醣電池不同結構處理的發電效益結果

處理方式		平均電壓 (V)	平均電流 (mA)	平均電功率 (mW)
分層	A：二氧化鈦 --- 染料 --- 電解液 --- 碳黑	0.55	0.48	0.26
	B：染料 --- 電解液 --- 碳黑	0.43	0.40	0.18
	C：染料 --- 電解液	0.49	0.42	0.21
混層	A：二氧化鈦＋染料＋電解液＋碳黑	0.40	0.63	0.24
	B：染料＋電解液＋碳黑	0.51	0.60	0.31
	C：染料＋電解液	0.34	0.61	0.26

※註：電解液使用碘液與碘化鉀溶液；染料使用食用後的葡萄皮汁。

A		B		C	
D		E		F	

1. 混層的處理所得的平均電功率大於分層處理。

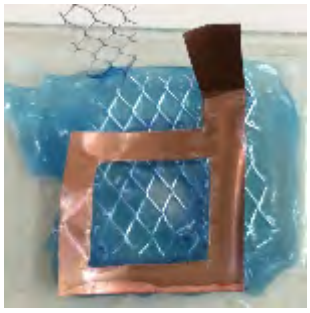
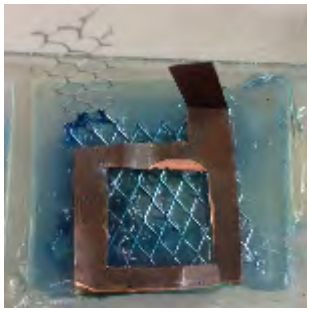
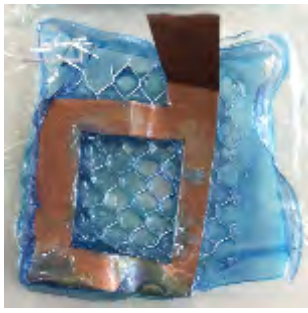
2. 無二氧化鈦的混層處理可得最大的發電功率。

3. 廢棄蝦殼染敏電池以去除二氧化鈦、將電解液與色素混層、保留燻製的碳黑於銅箔上的處理可得最大的發電效益：電壓 0.51V、電流 0.60mA、電功率 0.31mW。

五、日常電解液對發電效益的差異結果如表 8，電解液皆調配 1M 濃度，以日常方便取得的氯化鈉溶液有最佳的發電效益：電壓 0.68V、電流 13.42mA、電功率 10.47mW

表 8 日常電解液對發電效益的差異結果

電解液	平均電壓 (V)	平均電流 (mA)	平均電功率 (mW)
碘化鉀	0.33	0.43	0.03
硝酸鉀	0.58	0.16	0.02
硝酸鈉	0.48	0.37	0.04
碳酸氫鈉	0.60	0.61	0.08
氯化銨	0.68	5.39	0.74
氯化鈉	**0.68**	**13.42**	**10.47**

碘化鉀		硝酸鉀		硝酸鈉	
碳酸氫鈉		氯化銨		氯化鈉	

六、廢棄蝦殼染敏電池之發電特性與分析

（一） 廢蝦殼染敏電池有無照光放電特性之比較如下圖 19-21，持續照光照光 2 小時之後關閉光源無照光 2 小時放電狀態相關圖，每 5 分鐘測量一次，紅線前 2 小時有照光，後 2 小時無照光。

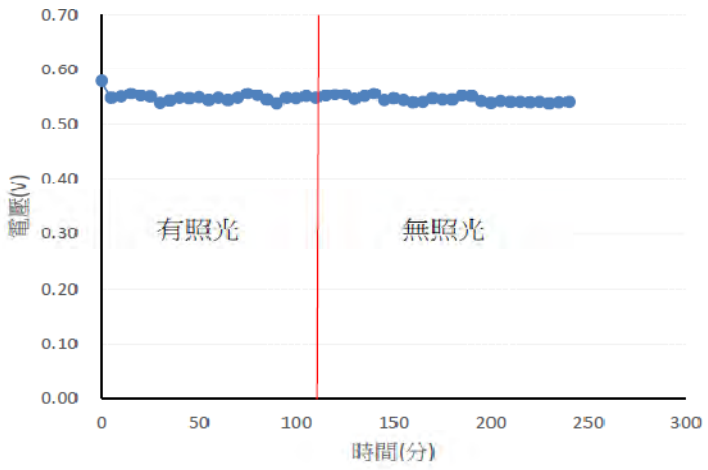


圖 19 有無照光持續放電電壓圖

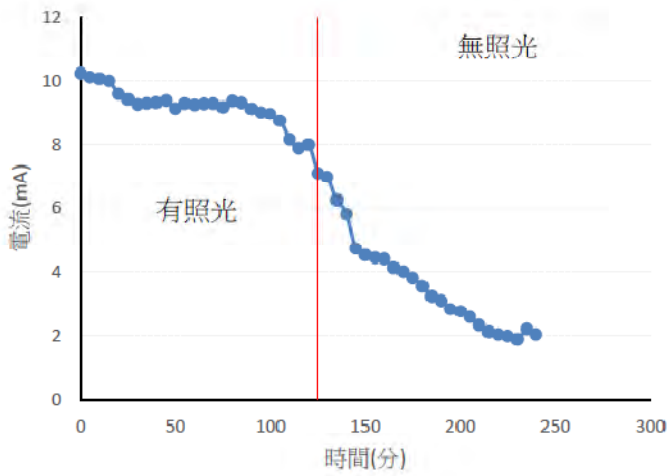


圖 20 有無照光持續放電電流圖

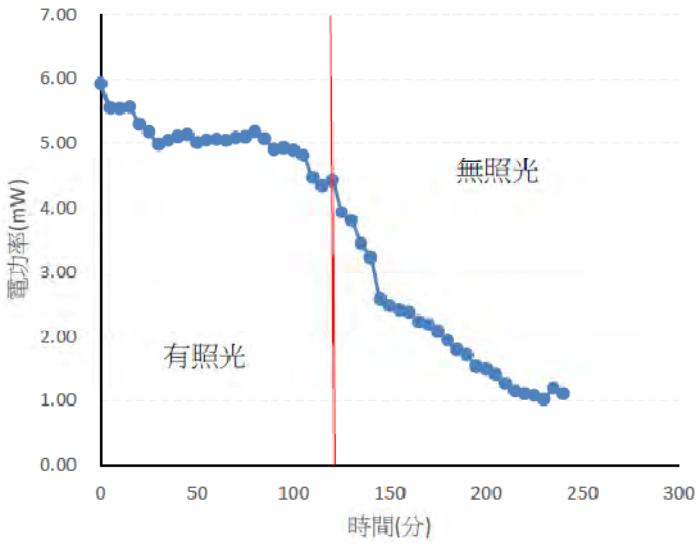


圖 21 有無照光持續放電電功率圖

廢蝦殼染敏電池無照光後功率大幅下降，但下降速度較慢，因此啟動廢蝦殼染敏電池的時間也相對較為緩慢。

（二） 實際串並聯發電測試情況結果如下表 9：

表 9 實際串並聯發電測試情況結果一覽表

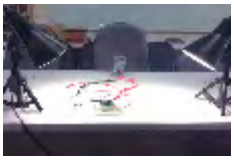
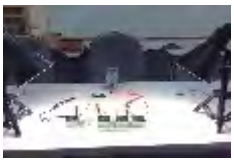
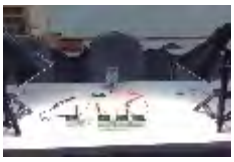
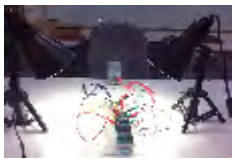
組數	串聯				並聯			
	電壓 V	電流 mA	電功率 mW	圖片	電壓 V	電流 mA	電功率 mW	圖片
1 組	0.74	6.75	5.01		0.75	6.35	4.78	
2 組	1.00	6.85	6.82		0.77	8.12	6.22	
3 組	1.29	6.87	8.86		0.77	10.69	8.22	
4 組	1.52	6.88	10.48		0.77	11.23	8.65	
5 組	1.78	6.86	12.20		0.77	13.65	10.54	

圖 22 串聯電壓圖

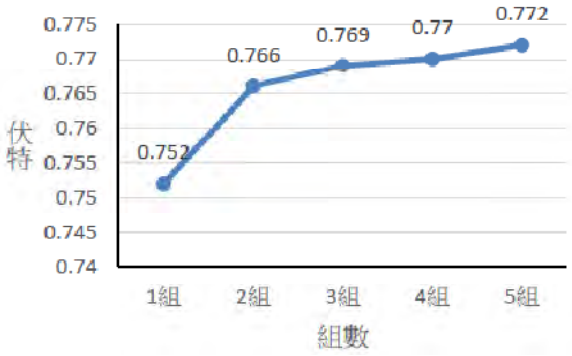


圖 23 並聯電壓圖

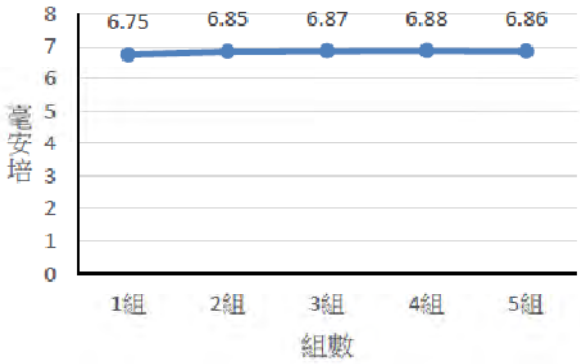


圖 24 串聯電流圖

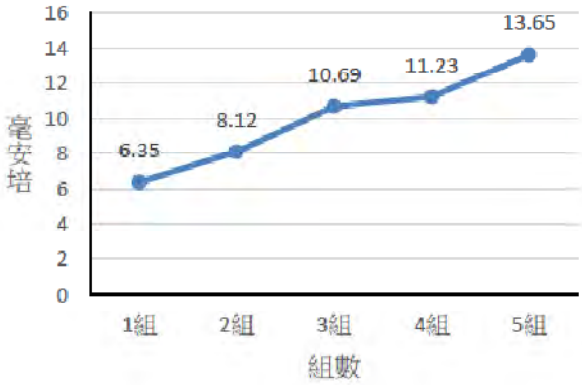


圖 25 並聯電流圖

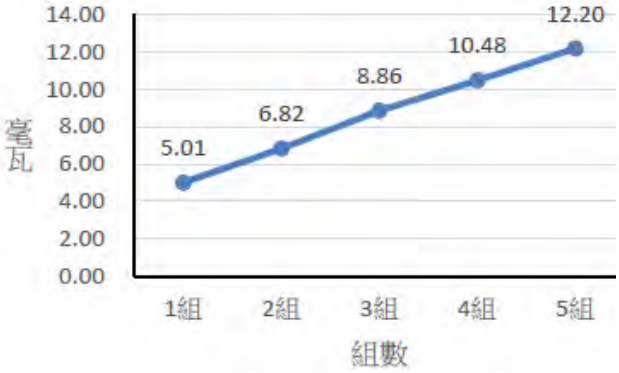


圖 26 串聯電功率圖

圖 27 並聯電功率圖

利用串並聯連接 LED 燈使其發亮如圖 28，實驗得知電池組串聯電壓與組數有正相關，並聯電流與組數有正相關。

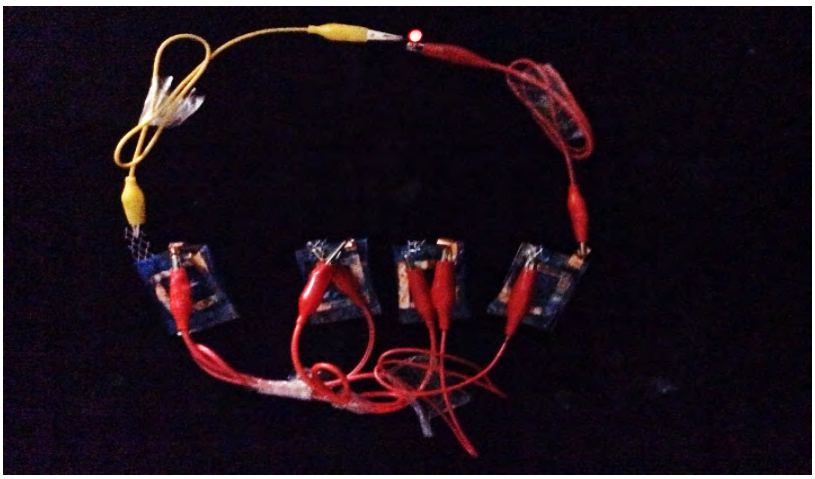


圖 28　本實驗電池使得 LED 燈發亮

（三）廢蝦殼染敏電池之及 I-V 圖及轉換效率如圖 29：

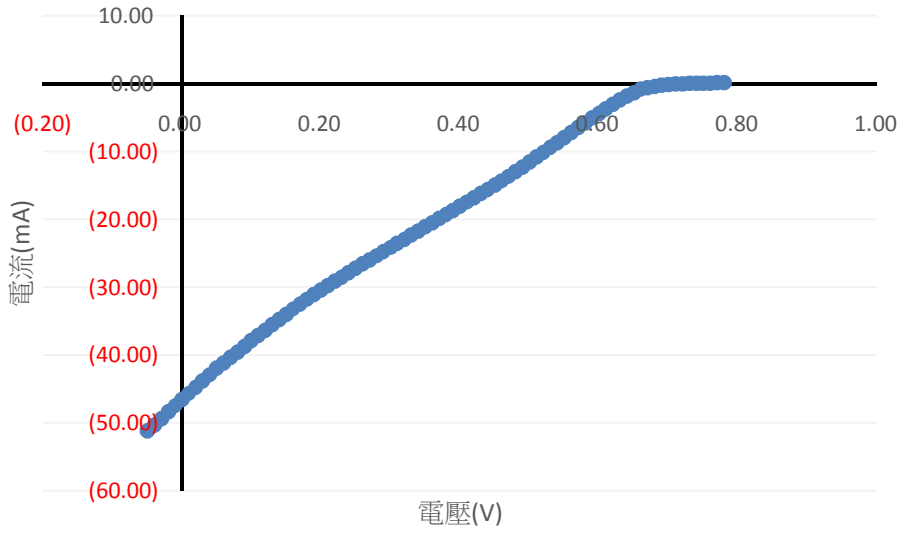


圖 29 廢蝦殼染敏電池之 I-V 關係圖

相關性能諸元如表 10，實驗研究所得之廢蝦殼染敏電池的轉換功率約 0.8%。

表 10：相關性能諸元

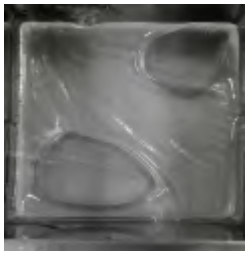
最大電流：Ipmax = -20.50208 (mA)
最大電壓：Vpmax = 0.35972 (V)
最大功率：Pmax = 7.37503 (mW)
****
開路電壓：Voc = 0.71955 (V)
短路電流：Isc = -46.51514 (mA)
短路電流密度：Jsc = -5.16835 (mA/cm^2)
****
填充因子：FF = -0.22035 (---)
轉換效率：η power = 0.81945 (---)

陸、討論

一、廢棄蝦殼提煉所得的最佳化幾丁聚醣膜

本研究從廢蝦殼提煉出幾丁聚醣粉的提煉率約 2.29%，1kg 之廢棄蝦殼僅可提煉出 22.9 克的幾丁聚醣粉，可能受限於乙醯化反應的時間不夠長久，所以所提煉出來的幾丁聚醣粉的比例較少，且溶於醋酸後所形成的溶液較稀不夠成為膠態，含水性也較高，故形成膜的乾燥時間較長。就本研究所得的最佳比例為幾丁聚醣粉、水、醋酸質量比 0.3：10：0.05 ＝ 6：200：1 所製得的薄膜透光度保有 70%，電阻值約 1000Ω，乾燥後的厚度約 0.07mm。因為在將混合溶液倒入模具時，會因為膠態溶液內聚力的關係而不容易攤開(如右圖表 11)，以人為手動鋪平再烘乾之後溶液破碎，而無法提供接下來實驗所需

表 11 鋪平前後比較表

情況	鋪平前	鋪平後
圖片		

要的強度，故無法製作更薄的薄膜。至於形成更厚的膜，其電阻值太大、透光度略低與烘乾時間太長而捨棄。

二、為何去除二氧化鈦的混層處理有最大的發電功率？

首先，就有無二氧化鈦來論：傳統的染敏電池使用奈米等級的二氧化鈦附著於導電玻璃上，並且進行高溫燒結，其目的在於產生奈米孔洞，以致於染料附著於孔洞上而有奈米效應，來增加照光時染料放出電子。但在本研究中，其一，幾丁聚醣無法高溫燒結所以不會產生奈米孔洞；其二，二氧化鈦不導電性成為電阻；其三，二氧化鈦的不透光性阻礙染料吸收光線。無論分層與混層與否，在沒有二氧化鈦的情況下染料可藉由幾丁聚醣的吸附變得緊密，也去除了二氧化鈦電阻的因素致使電池內部的電阻變小，同時具有高透光性故而會有較大的放電功率。再者，就分層與混層的來論：傳統的染敏電池之染料附著在奈米孔洞的二氧化鈦上，染料吸收光後產生的電子經由導電玻璃傳導向外，然而僅限於奈米孔洞上的染料，加上染料與電解液接觸面才有電子的得失反應。而本研究在推論上染料緊密附著於幾丁聚醣上的結構孔洞並且全面受光，因而產生的電子會較多，再加上混層時染料四周即是電解液而反應面積較大，因此會有較大的電流產生。最後，在實驗三中的電解液是碘化鉀與碘液的混和液需要碳黑作為催化劑，因此無論分層或混層時有碳黑的發電效益較高。

三、為何使用氯化鈉時有最佳的發電功率？

由實驗數據可得知電功率的影響主要來自於電流大幅度的提升，而染敏電池的電解液藉由碳黑的催化來放出電子，因此我們可以推斷電子的釋放為氯化鈉電功率較高的關鍵原因。從文獻探討(參考資料九)可以知道+1 價的電解質較+2 價的發電效益好，推測是因為＋1 價的離子較容易得到電子而發生還原反應。而以同族的原子相比時，發現含有鈉離子電解質的電流皆高於鉀離子，這可能是因為鈉活性較低容易放出電子所導致。這樣的好處就是可以使用日常容易取食鹽進行合成。

三、廢棄蝦殼染敏電池有無照光對發電的影響

從實驗結果可以知道廢棄蝦殼不照光之後的發電功率會快速下降，但其下降的速率沒有一般晶矽的太陽能電池來得快速。相對地，本研究中的廢棄蝦殼染敏電池照光啟動到最大發電功率的時間會較長久，這可能於廢蝦殼電池屬與膠態電解液的關係，因而這樣的電池不可作為迅速開電斷電系統，比較適合作為緩慢斷電的供電系統。

四、廢棄蝦殼染敏電池的優劣勢

從研究結果來看，廢棄蝦殼製作染敏電池的確具有可行性，然而其轉換效率卻偏低，僅 0.8%。一來這是初步的開發研究故轉換效率理所當然的偏低。其次在本研究中使用的染料是食用後的葡萄皮汁液，其吸收光的效果無法與工業製程之光敏染料相比，且所配得的染料汁液較稀也大大的減少了光的吸收率。除了染料的改進外，幾丁聚醣與染料間的工作電極的關係值得探討。本研究初步以醋酸溶解乾燥形成薄膜，薄膜外觀尚可見有未溶解的蝦殼，因此提升幾丁聚醣提煉率並且增加溶解率以及形成較好結構的幾丁聚醣膜，便可以提升染敏電池的工作電極，相信會大大的提升發電效益與光的吸收率。

儘管轉換效率較低，但是我們還是成功的將廢棄蝦殼提煉出來的幾丁聚醣應用在染敏電池上。

柒、結論

1. 廢棄蝦殼經去除雜質與去乙醯化所提煉之幾丁聚醣成功應用在染敏電池上。
2. 以幾丁聚醣粉、水、醋酸質量比 6:200:1所製得的薄膜透光度保有70%，電阻值約1000Ω，乾燥後的厚度約 0.07mm。
3. 廢蝦殼染敏電池無須傳統的二氧化鈦層燒結，故以去除二氧化鈦，將電解液與染料混合處理發電功率最好。
4. 以日常生活中的食鹽氯化鈉為電解液所製得的廢蝦殼染敏電池之最佳發電效益為：電壓 0.68V、電流 13.42mA、電功率 10.47mW。
5. 廢蝦殼染敏電池具有緩啟動與換斷電流之特色，初步研究的轉換效率為 0.8%。
6. 本研究廢棄蝦殼染敏電池簡易組裝如下圖 30。

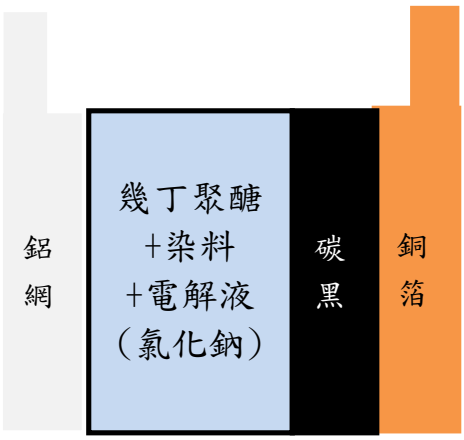


圖 30 廢棄蝦殼染敏電池組裝圖

參考資料

1.戴明鳳（民 95 年），**DIY TIO2 染料敏化電池製作**，清華大學論文，未出版。

2.吳彰哲、黃瀚寧(2010)。**蝦蟹殼中的寶貝—幾丁質**。科學月刊，448，12-19

3.黃國豪(2015)。**幾丁聚醣薄膜的備製及其性質之研究**。國立雲林科技大學化學工程研究所。

4.蘇建華（民 92 年），**生物系統中的電子轉移反應**，中華技術學院生物科技系論文。

5.廖恬瑩(2012)。**幾丁質與幾丁聚醣介紹與應用**。國立屏北高中。

6.林怡伶(2004)。**化學修飾雙性幾丁聚醣衍生物及其持水特性研究**。國立交通大學材料科學與工程學系。

7.連冠柏等(2013)。**蝦米吸金ㄟ --幾丁聚醣顆粒對金屬離子吸附之探討。**中華民國第 53 屆中小學科學展覽會。

8.殷士閔(2003)。**利用奈米級的二氧化鈦〈TiO2〉在紫外光降解幾丁聚醣的研究**。臺灣 2003 年國際科學展覽會

9.高湘琪(2016)。**簡易型黏貼式的染敏電池**。中華民國第 56 屆中小學科學展覽會。

10.朱祐生(2004)。**幾丁聚醣抑制細菌生長之機轉**。台北醫學大學生物醫學材料研究所。

11.黃嘉聖(2010)。**二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能電池之研究。**國立臺灣師範大學機電科技學系。

【評語】052405

本作品以廢棄蝦殼提煉的幾丁質去乙醯化製得幾丁聚醣膜，取代傳統的 ITO 導電玻璃作為載體，加入染料與電解質組成可撓式染敏太陽能電池，藉由試驗量測其發電效益探討其可行性，具資源再利用創意。由於幾丁聚醣膜因其分子量大小及去乙醯程度不同影響其機械性質，宜對幾丁聚醣薄膜進行力學特性實驗，並與市售幾丁聚醣比較。所組染敏電池轉換效率僅 0.8%偏低，未來宜調整實驗參數，以提升轉換效率。

作品海報

壹、研究動機

經文獻探討，我們發現普通實驗室製程之染敏電池有其缺點，而由廢棄蝦殼所提煉出的幾丁聚醣恰巧具有一些彌補的性質，因此激發出我們想用廢棄蝦殼製作染敏電池的研究。兩種電池電池之優缺點比較如表 1：

幾丁聚醣若能成功的當作染敏電池的材料，便可以從大量的廢棄蝦殼中提煉出可觀的幾丁聚醣來製作染敏電池。

表 1 普通實驗室製程之染敏電池及利用廢棄蝦殼製作之電池之優缺點分析表

普通實驗室製程之染敏電池	利用廢棄蝦殼製作之電池
• 使用 ITO 玻璃不可彎曲	• 幾丁聚醣膜可彎曲
• 電解液的封裝不易，容易揮發	• 幾丁聚醣保濕性良好
• 用銦錫氧化物為導電層取之不易	• 可能具有高分子導電膜之特性
• 使用 KI、I_2 為電解液、不美觀	• 使用透明之電解液，可染色
• 回收不易處理，環保性低	• 回收易處理，生物可分解
• 需 TiO_2 高溫燒結產生奈米孔洞	• 幾丁聚醣結構具有孔洞無須燒結

貳、研究目的

一、了解目前染敏電池製作方法，分析廢棄蝦殼染敏電池的可行性。
二、探討如何使用廢棄蝦殼製作染敏電池。
三、探討製作廢棄蝦殼染敏電池的最佳參數。
四、廢棄蝦殼染敏電池之發電特性與分析。

參、研究設備及器材

表 2：實驗設備及器材表

實驗設備表							
項次	名稱	項次	名稱	項次	名稱	項次	名稱
1	三用電表(KT-2XX)	2	光度計(LX-103)	3	照射燈(E-27)	4	電子側微儀(211-101X)
5	平板加熱器(6795PR)	6	微型滴管(3111)	7	電子秤(DP-103B)	8	筆電
實驗器材							
1	醋酸	2	蒸餾水	3	玻棒	4	秤量紙
5	量杯	6	燒杯	7	蠟燭	8	銅箔(0.35mm)
9	鋁網	10	滴管	11	葡萄皮汁	12	模具(4.5cm*4.5cm)
13	玻璃(10cm*10cm)	14	鱷魚夾				

肆、研究過程或方法

一、研究方法

本研究之研究方法分為四個部分，分述如下。

（一）從現有染敏電池製作方式分析提出廢棄蝦殼染敏電池的可行性

從文獻資料透過染敏電池之「工作電極」、「光敏染料」、「電解液」、「對極電極」四大結構，依據一般實驗室可能進行之優勢、劣勢分析，廢棄蝦殼染敏電池製作的可能性與優勢。

1. 從廢棄蝦殼中提煉出幾丁聚醣

(1) 清除蝦殼中的雜質得到幾丁質

我們使用自釣蝦場取得之廢棄蝦殼(圖 1)要從中提煉出幾丁質，有化學法及酵素法。化學法為先後以強酸強鹼作用後去除其所含的雜質，即可得到幾丁聚醣。酵素法為乳酸菌發酵後所產生的大量有機酸去除礦物質，後以蛋白酶生產的菌物進行去蛋白作用也可得到幾丁聚醣。從這兩項步驟中，我們所選擇的是「化學法」，其操作簡單較符合我們的需求。不過其危險性高於酵素法需特別注意。化學法提煉幾丁質，步驟如下：

圖 1 自釣蝦場取得之廢棄蝦殼

A. 蝦殼和鹽酸反應：將 5g 的廢棄蝦殼和 500ml 10M 的鹽酸進行反應(圖 2)，均勻攪拌後，以清水洗至 pH 值接近中性(圖 3)。目的是為了去除蝦殼中的碳酸鈣。

圖 2 蝦殼和鹽酸反應

圖 3 以清水水洗

B. 蝦殼和丙酮反應：將上述洗淨後的廢棄蝦殼和 20ml 的丙酮反應(圖 4)，均勻攪拌 10 分鐘後，以清水洗至 pH 值接近中性(圖 5)。目的：去除蝦殼中的蝦青素。

圖 4 蝦殼和丙酮反應

圖 5 以清水水洗

C. 蝦殼和氫氧化鈉反應：將上述洗淨後的蝦殼和 500ml 12.5M 的氫氧化鈉反應(圖 6)，以電磁攪拌器均勻攪拌後，以清水洗至 pH 值接近中性(圖 7)，用來去除蝦殼中蛋白質。

圖 6 蝦殼和氫氧化鈉反應

圖 7 以清水水洗

(2) 幾丁質去乙醯化得到幾丁聚醣粉

成功將幾丁質提煉出來後，必須經過去乙醯化才能得到幾丁聚醣。步驟如下：

A. 將上述提煉出的幾丁質加入 50%的氫氧化鈉溶液，以 80°C 加熱 2 小時(圖 8)。

圖 8 幾丁質置於氫氧化鈉水溶液中加熱

B. 將原來幾丁質上的乙醯基（-NHCOCH$_3$）轉變為胺基（-NH2），也就是去乙醯化後的蝦殼，將其從溶液中撈起。即可得到幾丁聚醣，如圖 9。

圖 9 將去乙醯化後的蝦殼撈起，放入水中

C. 磨碎成粉末：將洗淨後 pH 值接近於 7 的蝦殼(圖 10)放入磨碎機絞碎成粉末狀，如(圖 11)。

圖 10 洗淨後蝦殼

圖 11 絞碎成粉末狀

D. 廢棄蝦殼經由去除剩肉、雜質等得到幾丁質，再經去乙醯化可以得到幾丁聚醣粉。從廢棄蝦殼自行提煉得到的幾丁聚醣粉提煉率約為 2.29%。1 公斤的廢棄蝦殼可以提煉得到 22.9g 的幾丁聚醣粉。製得的幾丁聚醣粉加入醋酸混合後烘乾可以得到幾丁聚醣薄膜。

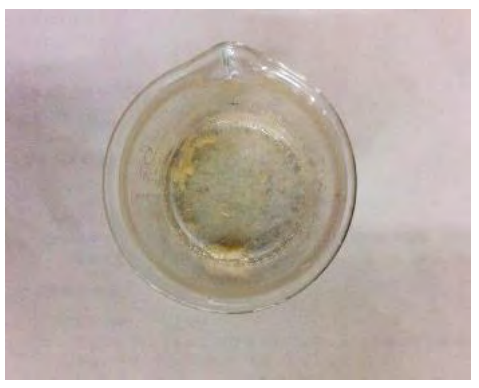


圖 12 自製幾丁聚醣粉

圖 13 加酸溶解

圖 14 烘乾脫膜

.形成最佳化的幾丁聚醣膜

為了將幾丁聚醣膜應用在染敏電池上，第一要素是透光度，第二薄膜儘量薄而不容易破，第三電阻低，找出以幾丁聚醣粉、水、醋酸所形成薄膜之最佳比例。實驗步驟如下：

(1) 在燒杯中加入 10g 的水，再分別加入 0.1g、0.3 g、0.5 g、0.7 g、0.9 g 的自行提煉幾丁聚醣粉末，放置電子攪拌器上以轉速 1150r m 轉 15 秒後，加入 0.05 g 醋酸。

(2) 將調配的幾丁聚醣溶液放置電子攪拌器上再以轉速 1150r m 轉 10 秒後均勻倒入模具中，並以 80 度烘乾（模具尺寸為 4.5cm＊4.5cm）。

(3) 靜待幾丁聚醣完全乾燥後，觀察脫膜完整程度。(脫膜完整程度 1~3，3 為最不完整)

(4) 透光度量測：以光度計量測初始光度後將各組幾丁聚醣膜放置感測器量測，透光度公式如下。

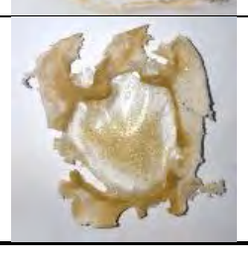
$$透光度 = \frac{置膜後感測數值}{初始數值}$$

(5) 電阻量測：後再表面加入一滴水及一滴酸並以三用電表將探針置於正反兩面測量其電阻值。

形成最佳化之幾丁聚醣膜之配方比例

以不同質量之自製幾丁聚醣粉加入 10g 水、0.05g 醋酸混合倒入模具（4.5cm＊4.5cm）結果如表 3。

表 3 以不同質量之自製幾丁聚醣粉加入 10g 水、0.05g 醋酸之結果

質量	脫膜前	脫膜後	脫膜完整程度	平均透光度	平均電阻值
0.1g			可以脫膜但易破（評分 2）	86.95%	990Ω
0.3g			脫膜完整不易破裂（評分 1）	70.88%	1112Ω
0.5g			脫膜完整但厚薄不均勻容易皺摺（評分 3）	66.48%	1114Ω
0.7g			脫膜不完整	68.15%	1164Ω
0.9g			脫膜不完整	24.72%	1124Ω

(6) 以幾丁聚醣粉、水、醋酸質量比 0.3：10：0.05 ＝6：200：1 所製得的薄膜透光度保有 70%，電阻值約 1000Ω，乾燥後的厚度約 0.07mm。

(二)探討製作廢棄蝦殼染敏電池的最佳參數

基於幾丁聚醣膜無法承受高溫，因而工作電極所需要的奈米二氧化鈦無法達到相轉變，然而幾丁聚醣的特殊環狀分子結構可能仍具有工作電極的特性，因此探討二氧化鈦在廢棄蝦殼染敏電池存在的必要性。而幾丁聚醣對色素具有高吸附力，光敏染料在沒有二氧化鈦附著的情況下，將染料直接混合於幾丁聚醣中可能會有較好的發電效益。為了材料取得方便進一步取用不同日常電解液進行探討。最後因本研究已使用銅箔當作對極電極，故探討碳黑存在之必要性。實驗步驟如下：

1. 先在模具上放上鋁網倒入一層幾丁聚醣溶液烘乾固定後，使用下表 4 所列各處理方式製作各原料配方：幾丁聚醣---以 0.22g 自行提煉幾丁聚醣、7.5ml 水、0.05g 醋酸。
   色素---以 1ml 的人工色素加入 20ml 的酒精。
   電解液---以碘與碘化鉀各 5g 加入 10ml 的酒精。
   碳黑---利用蠟燭燻黑銅箔。
   二氧化鈦--0.1g 加入 1ml 的酒精。

   各組變因如表 4：

表 4 實驗各組變因表

組別	處理方式	幾丁聚醣	染料	電解液	碳黑	二氧化鈦
A	分層	✓	✓	✓	✓	✓
B		✓	✓	✓	✓	
C		✓	✓	✓		
D	混層	✓	✓	✓	✓	✓
E		✓	✓	✓	✓	
F		✓	✓	✓		

合成電池後，以三用電表測量其電流電壓及發電功率。

2. 先在模具上放上鋁網倒入一層幾丁聚醣溶液烘乾固定後，使用去除二氧化鈦全混層之處理方式製作。電解液層以碘化鉀、硝酸鉀、硝酸鈉、碳酸氫鈉、氯化銨、氯化鈉等不同種類電解液，調製 1M 溶液後再上述溶液加入 2 毫升製備使用。合成電池後，用三用電表測量其電流電壓及發電功率。

3.幾丁聚醣電池不同結構處理的發電效益結果如下表 5：

表 5 幾丁聚醣電池不同結構處理的發電效益結果

處理方式		平均電壓 (V)	平均電流 (mA)	平均電功率 (mW)
分層	A：二氧化鈦 - 染料 - 電解液 - 碳黑	0.55	0.48	0.26
	B：染料 - 電解液 - 碳黑	0.43	0.40	0.18
	C：染料 - 電解液	0.49	0.42	0.21
混層	D 氧化鈦＋染料＋電解液＋碳黑	0.40	0.63	0.24
	E 染料＋電解液＋碳黑	0.51	0.60	0.31
	F 染料＋電解液	0.34	0.61	0.26

※註：電解液使用碘液與碘化鉀溶液；染料使用食用後的葡萄皮汁。

A		B		C	
D		E		F	

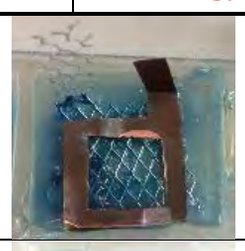
1. 混層的處理所得的平均電功率大於分層處理。
2. 無二氧化鈦的混層處理可得最大的發電功率。

廢棄蝦殼染敏電池以去除二氧化鈦、將電解液與色素混層、保留燻製的碳黑於銅箔上的處理可得最大的發電效益：電壓 0.51V、電流 0.60mA、電功率 0.31mW。

五、日常電解液對發電效益的差異結果如表 8，電解液皆調配 1M 濃度，以日常方便取得的氯化鈉溶液有最佳的發電效益：電壓 0.68V、電流 13.42mA、電功率 10.47mW

表 6 日常電解液對發電效益的差異結果

電解液	平均電壓 (V)	平均電流 (mA)	平均電功率 (mW)
碘化鉀	0.33	0.43	0.03
硝酸鉀	0.58	0.16	0.02
硝酸鈉	0.48	0.37	0.04
碳酸氫鈉	0.60	0.61	0.08
氯化銨	0.68	5.39	0.74
氯化鈉	**0.68**	**13.42**	**10.47**

碘化鉀		硝酸鉀		硝酸鈉	
碳酸氫鈉		氯化銨		氯化鈉	

(三)廢棄蝦殼染敏電池之發電特性與分析

將前述實驗研究所得最佳化的廢棄蝦殼染敏電池進行有無照光功率變化、串並聯效益、及 I-V 圖測量求得轉換效率。實驗步驟如下：

1. 幾丁聚醣電池有無照光放電特性之比較
   (1) 先在模具上放上鋁網(3cm*3cm)倒入一層幾丁聚醣溶液烘乾固定後，使用去除二氧化鈦全混層之處理方式製作。
   (2) 電解液部分：加 1M、2ml 氯化鈉至上述混層溶液中。
   (3) 割一銅箔(3cm*3cm)，並在中間割出中空(2.5cm*2.5cm)並以蠟燭燻碳黑。
   (4) 合成電池後，以 110 瓦之燈泡照射，用三用電表測量其電流電壓及發電功率。
   (5) 連續照光 2 小時之後不照光 2 小時，每 5 分鐘測量一次。
2. 製作 10 個 cell 的廢蝦殼染敏電池，記錄串並聯數目後的電流、電壓及電功率。
3. 製作封裝良好的廢蝦殼染敏電池，至大學實驗室，測量做 I-V 圖，並計算轉換效率。

1.廢棄蝦殼染敏電池之發電特性與分析

廢蝦殼染敏電池有無照光放電特性之比較如下圖 15-17，持續照光照光 2 小時之後關閉光源無照光 2 小時放電狀態相關圖，每 5 分鐘測量一次，紅線前 2 小時有照光，後 2 小時無照光。

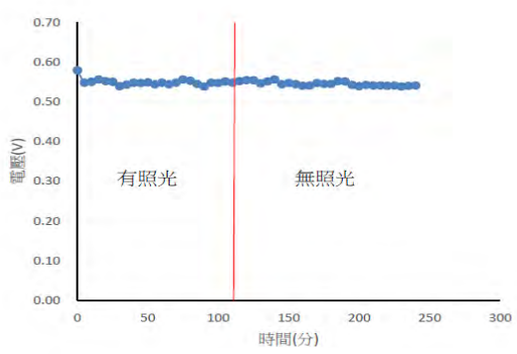


圖 15 有無照光持續放電電壓圖

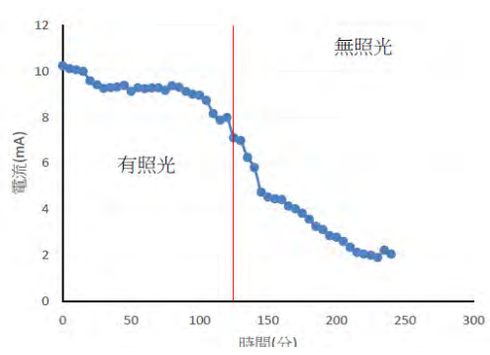


圖 16 有無照光持續放電電流圖

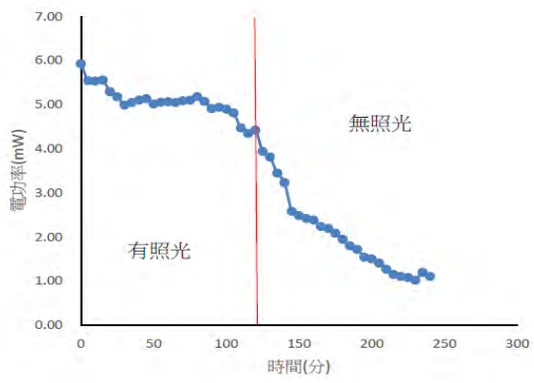


圖 17 有無照光持續放電電功率圖

廢蝦殼染敏電池無照光後功率大幅下降，但下降速度較慢，因此啟動廢蝦殼染敏電池的時間也相對較為緩慢。

2.實際串並聯發電測試情況結果如下表 7：

表 7 實際串並聯發電測試情況結果一覽表

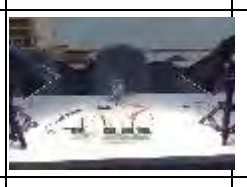
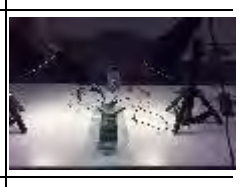
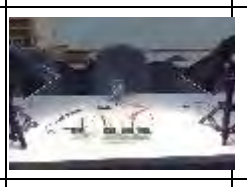
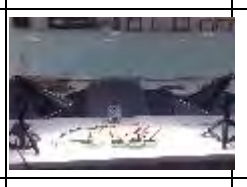
組數	串聯				並聯			
	電壓 V	電流 mA	電功率 mW	圖片	電壓 V	電流 mA	電功率 mW	圖片
1 組	0.74	6.75	5.01		0.75	6.35	4.78	
2 組	1.00	6.85	6.82		0.77	8.12	6.22	
3 組	1.29	6.87	8.86		0.77	10.69	8.22	
4 組	1.52	6.88	10.48		0.77	11.23	8.65	
5 組	1.78	6.86	12.20		0.77	13.65	10.54	

圖 18 串聯電壓圖

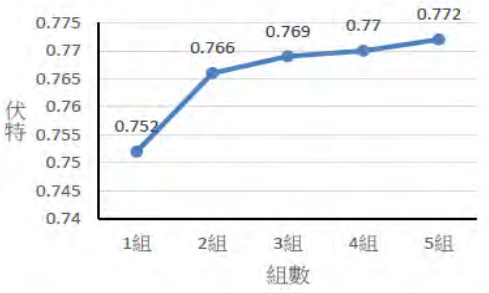


圖 19 並聯電壓圖

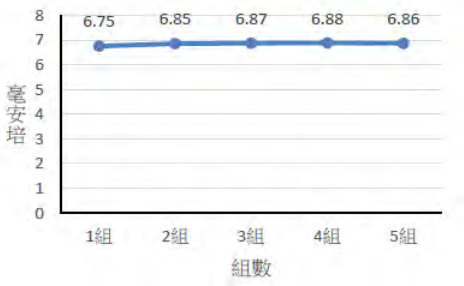


圖 20 串聯電流圖

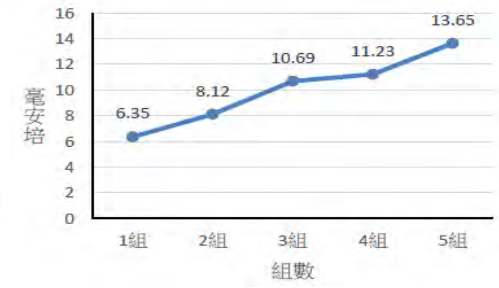


圖 21 並聯電流圖

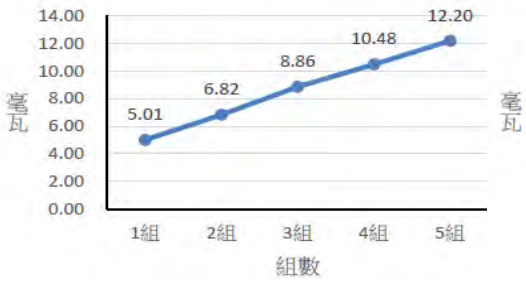


圖 22 串聯電功率圖

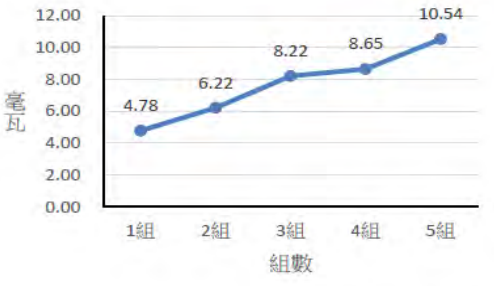


圖 23 並聯電功率圖

利用串並聯連接 LED 燈使其發亮如圖 24，實驗得知電池組串聯電壓與組數有正相關，並聯電流與組數有正相關。

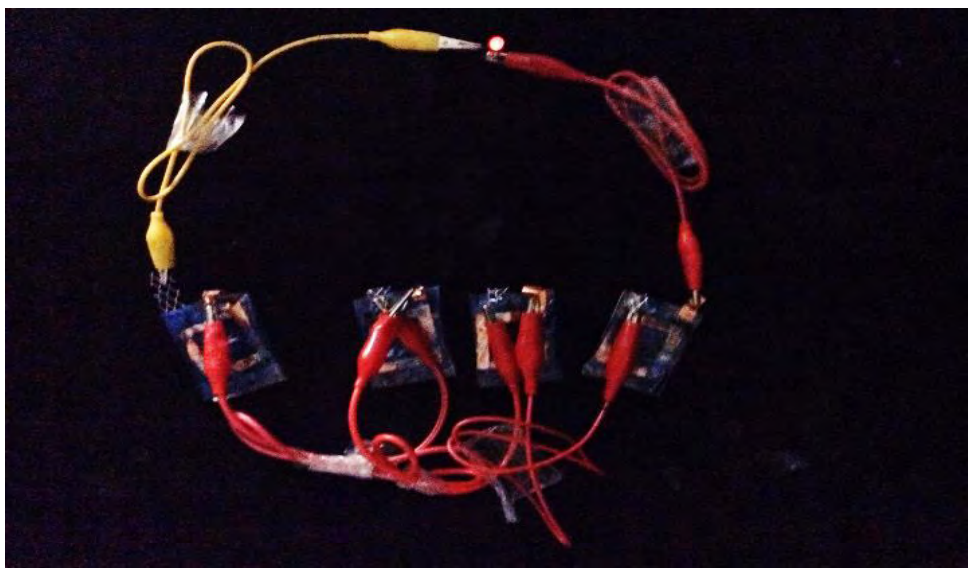


圖 24　本實驗電池使得 LED 燈發亮

廢蝦殼染敏電池之及 I-V 圖及轉換效率如圖 25：

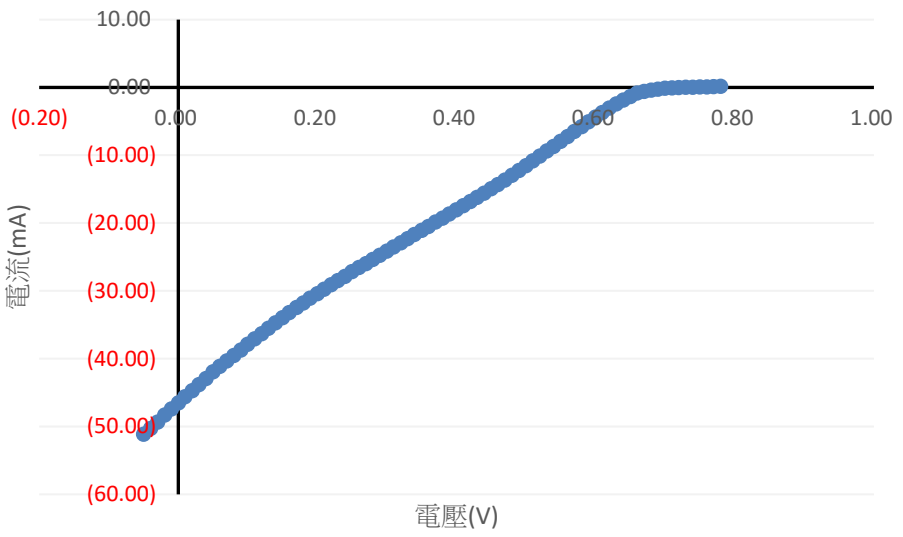


圖 25 廢蝦殼染敏電池之 I-V 關係圖

相關性能諸元如表 8，實驗研究所得之廢蝦殼染敏電池的轉換功率約 0.8%。

表 8：相關性能諸元

最大電流：Ipmax　= -20.50208 (mA)
最大電壓：Vpmax　= 0.35972 (V)
最大功率：Pmax　= 7.37503 (mW)
****
開路電壓：Voc = 0.71955 (V)
短路電流：Isc = -46.51514 (mA)
短路電流密度：Jsc = -5.16835 (mA/cm^2)
****
填充因子：FF　　= -0.22035 (---)
轉換效率：ηpower = 0.81945 (---)

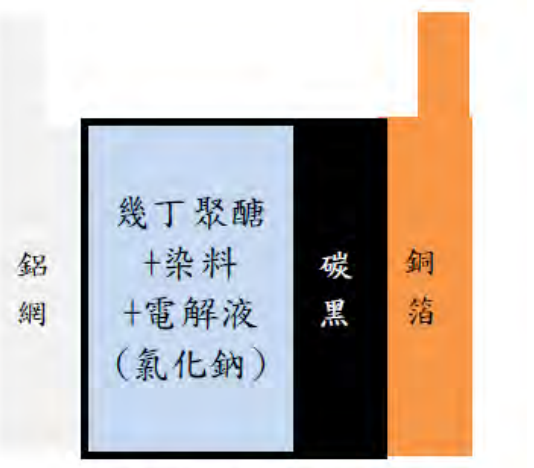


圖 26 廢棄蝦殼染敏電池組裝圖

伍、研究成果

1. 廢棄蝦殼經去除雜質與去乙醯化所提煉之幾丁聚醣成功應用在染敏電池上。
2. 以幾丁聚醣粉、水、醋酸質量比 6：200：1 所製得的薄膜透光度保有 70%，電阻值約 1000Ω，乾燥後的厚度約 0.07mm。
3. 廢蝦殼染敏電池無須傳統的二氧化鈦層燒結，故以去除二氧化鈦，將電解液與染料混合處理發電功率最好。
4. 以日常生活中的食鹽氯化鈉為電解液所製得的廢蝦殼染敏電池之最佳發電效益為：電壓 0.68V、電流 13.42mA、電功率 10.47mW。
5. 廢蝦殼染敏電池具有緩啟動與換斷電流之特色，初步研究的轉換效率為 0.8%。
6. 本研究廢棄蝦殼染敏電池簡易組裝如上圖 26。

陸、討論

廢棄蝦殼染敏電池的優劣勢

從研究結果來看，廢棄蝦殼製作染敏電池的確具有可行性，然而其轉換效率卻偏低，僅 0.8%。一來這是初步的開發研究故轉換效率理所當然的偏低。其次在本研究中使用的染料是食用後的葡萄皮汁液，其吸收光的效果無法與工業製程之光敏染料相比，且所配得的染料汁液較稀也大大的減少了光的吸收率。除了染料的改進外，幾丁聚醣與染料間的工作電極的關係值得探討。本研究初步以醋酸溶解乾燥形成薄膜，薄膜外觀尚可見有未溶解的蝦殼，因此提升幾丁聚醣提煉率並且增加溶解率以及形成較好結構的幾丁聚醣膜，便可以提升染敏電池的工作電極，相信會大大的提升發電效益與光的吸收率。

儘管轉換效率較低，但是我們還是成功的將廢棄蝦殼提煉出來的幾丁聚醣應用在染敏電池上。

柒、參考資料及其他

1.戴明鳳（民 95 年），**DIY TIO2 染料敏化電池製作**，清華大學論文，未出版。
2.吳彰哲、黃瀚寧(2010)。**蝦蟹殼中的寶貝—幾丁質**。科學月刊，448，12-19
3.黃國豪(2015)。**幾丁聚醣薄膜的備製及其性質之研究**。國立雲林科技大學化學工程研究所。
4.蘇建華（民 92 年），**生物系統中的電子轉移反應**，中華技術學院生物科技系論文。
5.廖恬瑩(2012)。**幾丁質與幾丁聚醣介紹與應用**。國立屏北高中。
6.林怡伶(2004)。**化學修飾雙性幾丁聚醣衍生物及其持水特性研究**。國立交通大學材料科學與工程學系。
7.連冠柏等(2013)。**蝦米吸金乀 --幾丁聚醣顆粒對金屬離子吸附之探討。**中華民國第 53 屆中小學科學展覽會。
8.殷士閔(2003)。**利用奈米級的二氧化鈦〈TiO2〉在紫外光降解幾丁聚醣的研究**。臺灣 2003 年國際科學展覽會
9.高湘琪(2016)。**簡易型黏貼式的染敏電池**。中華民國第 56 屆中小學科學展覽會。
10.朱祐生(2004)。**幾丁聚醣抑制細菌生長之機轉**。台北醫學大學生物醫學材料研究所。
11.黃嘉聖(2010)。**二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能電池之研究。**國立臺灣師範大學機電科技學系。