

第八屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA8-523

作品名稱：海藻葉綠體對敏化太陽能電池產電效能之研究

姓名：游雪驊

關鍵字：染料敏化太陽能電池、海藻葉綠體、光電轉換效率

摘要

本研究的目的是探討以不同海藻萃取之葉綠素作為染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)的染劑。DSSC 是具有可接受日照光譜範圍大、高溫條件下電力輸出較高、及低光量下仍有高轉換效率、製程簡易等優點，使太陽能電池低價化與普及化可能性大幅的增加。擬球藻(*Nannochloropsis* spp.)，周氏扁藻(*Tetraselmis* spp.)，龍鬚菜(*Gracilaria* spp.)，石蓴(*Ulvaes* spp.)四種藻類萃取液所製備的 DSSC 中，以石蓴萃取液組能在不同光照強度下產生最高的電壓，且光照強度越強，電壓越高，而龍鬚菜萃取液組能在 35 Lux 下即能產生相當大的電壓，可供室內小家電之使用，但其在光照強度超過 500 Lux 後，反而只能產生極少的電壓。四種海藻的葉綠體都是在 360-400 nm 間有較大的光電轉化效率(2.05~4.62%)，其中，仍然是葉綠體較大的周氏扁藻其光電轉化效率較大，其次是擬球藻與石蓴，龍鬚菜仍然是最少的。利用掃描式電子顯微鏡，海藻葉綠素之 DSSC 產電效率可由該海藻的葉綠體的大小來推論，其中石蓴的葉綠體最大，龍鬚菜的葉綠體最小。

Abstract

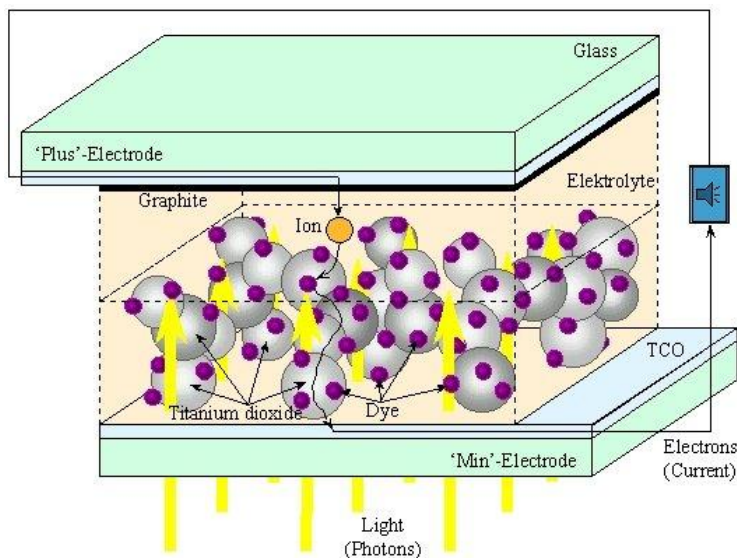
The light-electron transfer efficiency of seaweed extracts as electrolyte of dye sensitized solar cell (DSSC) were studied. The sensitizer extracted from *Nannochloropsis* spp., *Tetraselmis* spp., *Gracilaria* spp., and *Ulvaes* spp. showed their monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) between 2.05~4.62% in 360-400 nm wavelength. Among them, *Tetraselmis* output higher IPCE than *Nannochloropsis* and *Ulvaes*. Using SEM analysis DSSC surface, the efficiency of seaweed DSSC could perform by its chlorophyll size. The *Ulvaes* spp. chlorophyll particle size is larger than the others. *Gracilaria* spp. chlorophyll particle size is smaller than the other seaweed performed less IPCE.

Key words: DSSC, Seaweed chlorophyll, IPCE

壹、研究動機

根據經濟部《太陽光電產業分析及投資機會》報告，全球太陽光電累計裝置容量在 2005 年達 4.6GW (10 億瓦)，2006 年累積至 6.3GW，2007 年再增加到 9.1GW。全球太陽光電產業產值則從 2006 年的 145 億美元成長到 2007 年的 186 億美元；依此約 30% 的成長率，估計到 2010 年，市場將達 364 億美元，2020 年可望超過 1000 億美元。在全球太陽能電池生產部分，台灣已名列全球第 4 大生產國，僅次於中、日、德。去年台灣太陽能電池廠商整體產值達 430 億元，今年將首度突破千億元關卡，生產的太陽光電裝置容量預計達 1148MW (百萬瓦)，成長十分迅速。其中又以宜蘭利澤工業區的設廠廠家最多，已達十家以上，成為全台灣最大的太陽能聚落。

染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)是由基板(玻璃或薄膜基板)、透明導電膜、半導體膜(光電極 TiO_2)、染料、電解質、溶劑，和由基板上鍍有透明導電膜、鉑觸媒之相對電極等所組成。這種太陽電池的特徵而是於具有導電膜的基板上將奈米尺寸的二氧化鈦微粒塗佈成糊狀，使用 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 的高溫對其進行燒結而得半導體光電極；而相對電極，則係使用玻璃的導電膜進行鉑的蒸鍍而形成。二氧化鈦的厚度約為 $10\mu\text{m}$ ，因為奈米大小的尺寸效應，故可供發電的表面積可達到基板面積的 1,100 倍以上，使二氧化鈦多孔質膜能吸附更多染料，並獲得更多光吸收，因而大幅提升電流值。在不與電子產業競爭使用矽半導體為基材的前提之下，DSSC 可以提供太陽能電池工業另一個捷徑。(O'Regann and Grätzel, 1991).



圖一 染料敏化太陽能電池組的構造示意圖(Bisquert 2008)

(http://www.elp.uji.es/juan_home/images/solar_cell/DSSC.jpg)

染料敏化太陽電池相較於傳統矽基太陽電池，具有可接受日照光譜範圍大、 30°C 以上高溫條件下電力輸出較高、及低光量下仍有高轉換效率等優點；並且，由於不使用昂貴的高純

度矽，以及製程簡易不需真空設備等經濟型加工條件之特性，使太陽能電池低價化與普及化可能性大幅的增加。依據國外廠商之評估，在年產量 10MW 條件下，50 平方公分、6~7% 效率之 DSSC 模組成本僅約 61 元新台幣，相較於矽基太陽能電池組成本約 160 元新台幣降低了超過 50% 以上。所以，染料敏化太陽電池在低功率、輕量、可撓性、可攜式等用途上再度被寄予厚望。加上電解液固定化技術的開發，DSSC 之安全性與耐久性也即將獲得大幅度的改進。

近年來，DSSC 的研究受到了極大的注目 (Smestad *et al.*, 1994)。目前最成功的 DSSC 當屬以鈦錯合物作為染料的設計，而其總光電轉換效 (photovoltaic conversion efficiencies) 為 10% (O'Regann and Grätzel, 1991; Nazeeruddin *et al.*, 2001)。由於鈦錯合物的吸光光譜特性，要改善它的未來表現，增加可見光的吸收能力是極為重要的一環，Jianjun 等人在 2001 年與 2002 年提出以 Metallophthalocyanines 來提高 DSSC 在可見光光譜範圍中的吸收率，但是鈦錯合物或是 Metallophthalocyanines 均含有重金屬成分，在環境永續發展方面，並不是一個很好的選擇。在 670 nm 這個可見光波長下，作為綠色植物的光合成反應的有效光感應器—葉綠素，從環保的角度上來看，就非常具有吸引力了。(Amao and Komori, 2004)

台灣海岸線內有豐富的海洋資源，石花菜，龍鬚菜與淡水性的螺旋藻等藻類資源非常豐盛，藻類是地球上最早演化的自營類生物，浮游植物生物量雖然僅佔所有植物量 1%，卻負起植物總產能的一半。這些有效率的植物將大量二氧化碳轉換為有機質，提供給浮游性動物作為食物，蝦攝食浮游動物，小魚吃蝦，大魚吃小魚，提高區域生態產能。葉綠素 (chlorophyll) 含有葉綠素 a、b、c 和 d。葉綠素 a 和 b 的分子結構是由像環一樣的結構—吡咯紫質 (porphyrin)，和一長的有機 "phytol" 尾巴。在吡咯紫質環的中心是一個鎂分子。葉綠素 c 缺乏 phytol 鏈。依藻類種類不同，這些葉綠素在細胞內的比率而不同。所有的植物細胞中均可發現葉綠素 a，葉綠素 b 和 c 通常存在於淡水水域藻類中，葉綠素 d 只有在海水中的紅色藻類才發現。其中所富含的葉綠素 c 其分子式具有末端的羧基，進一步透過共軛雙鍵與吡咯紫質結合，使他們成為具有潛力的電子發射者。(如圖二)。這些大型藻類，目前除了供作微生物培養基、食品領域中石花凍或是九孔養殖時的飼料外，並無其他商業性應用。但是台灣所有農水產品共有的特色即為，一旦氣候適宜，養殖戶搶撈或是搶種而大量盛產，或是九孔養殖大量遭受病毒性疾病危害時，這些海藻養殖戶或是漁民就會面臨辛苦的血汗收穫卻無法銷售，導致血本無歸的現象。如果能夠開發作為 DSSC 的染料來源，對穩定海藻售價增加漁民收入，相信必能有很大的貢獻。

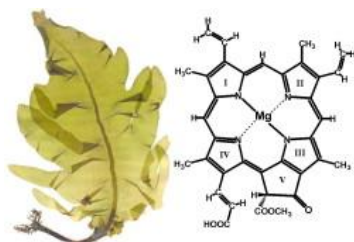


Fig 2. A dye-sensitized solar cell using chlorophyll c2 from a seaweed, *Undaria pinnatifida* (Wakame), exhibited a conversion efficiency as high as $\eta = 4.6\%$. (Wang, *et al.* 2007)

可見光的波長範圍在 380nm 到 720nm 之間，如果能夠提升這一段的太陽能的吸收，對太陽能電池的實際應用是非常重要的。Amao and Komori(2004)探討從螺旋藻中萃取而得的 chlorophyll-e6 (Chl-e6)作為一種利用可見光的二氧化鈦奈米結晶膜之 DSSC 生物光電轉換裝置，從被吸收到奈米結晶二氧化鈦薄膜的 Chl-e6 螢光光譜可以看出，從 Chl-e6 上發射的電子很有效率的傳到奈米結晶二氧化鈦，顯示從 Chl-e6 所激發的電子跳躍到二氧化鈦的傳導帶的確產生了。其 IPCE 值，在 400 nm 波長下，最大可以達到 7.40%，514 nm 波長下，可達 1.44% 及 670 nm 波長下，可達 2.91%，顯示利用螺旋藻所含葉綠素 Chl-e6 的確可以在可見光下作為 DSSC 之染料來源。Wang, *et al.*(2007)分離裙帶菜(Wakame, *Undaria pinnatifida*) 中所含之兩種葉綠素 C 與其氧化態衍生物(c1'與 c2')，探討其鈦基的 DSSC 之轉換效率，其中葉綠素 C2(4.2%)>C1(3.4%)>C2'(2.6%) \geq C1'(2.5%)，顯示這種大型藻類中的葉綠素 C2 所能產生的電子密度較 C1 為高。

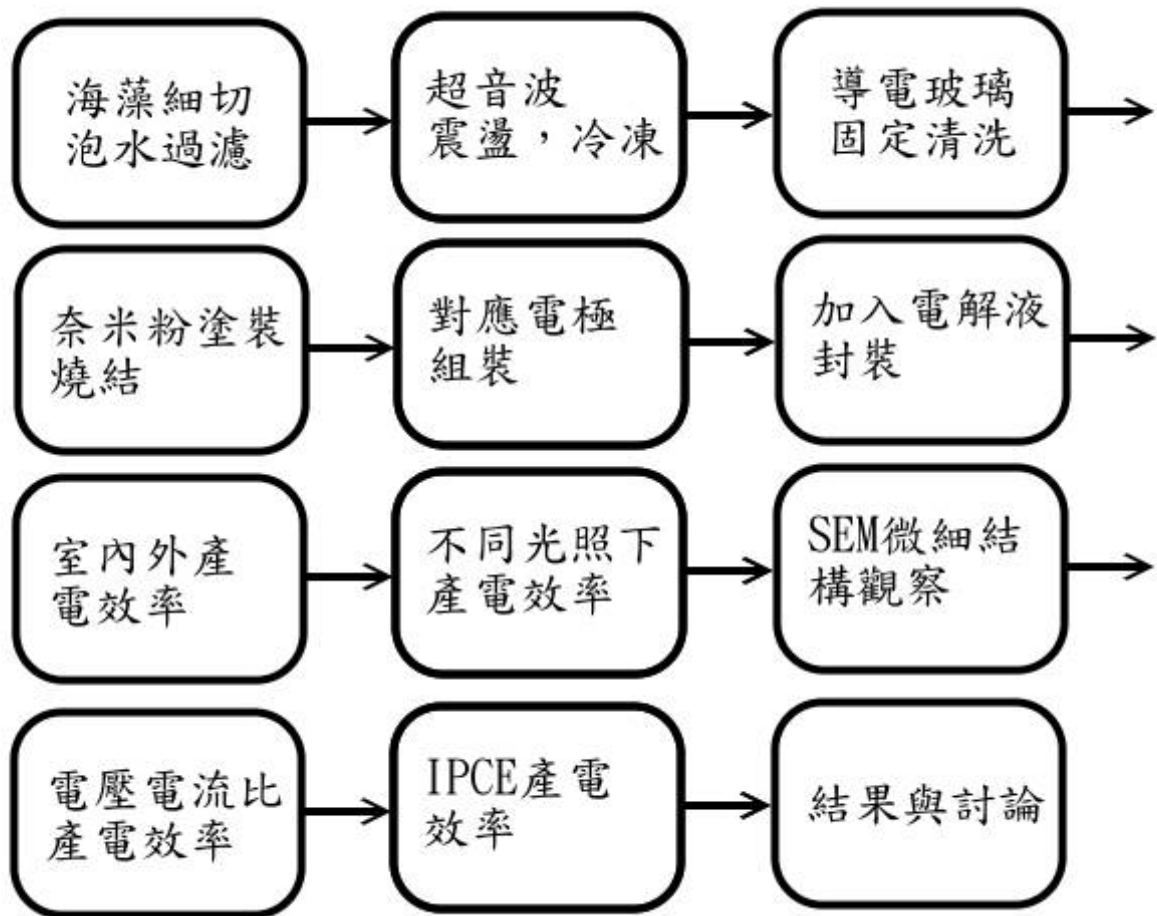
貳、研究目的

由以上的文獻資料，可以看出，藻類中所含的葉綠素對太陽能的轉換效率可能會較傳統的染料效果為佳，且其成分中不具有重金屬，在回收或是意外洩漏時，也不會對環境造成影響。故本次科展研究的目的，就是要利用這些高產能的藻類所含有的葉綠素，作為 DSSC 的敏化染料來源，生產純海洋性，無污染的太陽能電池，探討製備完全有機的染料敏化太陽能電池的可行性。

預期可以建立海水性大型藻類中葉綠素作為 DSSC 染料的製備方法，並且可以得到其所能產生的電流或電壓量，大型海藻中的葉綠素與奈米管結合的實際情形與 DSSC 太陽能電池轉換之速率，建立大型藻類中最適合做為 DSSC 的染料來源依據，進一步增加台灣產大型藻類的資源利用價值。配合政府節能減碳的既定政策與龍德工業區與利澤工業區進駐之太陽能工廠的產業需求，本研究可以開發一種海洋資源與太陽能科技結合的模式與探討機制，可以提供各校參考發展太陽能電池科學研究或是科展活動之依據。

本研究的成果，除了可以提高本校與計畫補助學校國立台灣師範大學的知名度外，也可以增加國家在太陽能電池領域的競爭力，如果產電效率能達到合理標準，尚可申請新型專利，進一步增強本計劃對此跨領域之貢獻。為了提高這些大型藻類的應用範圍，達到低成本的染料來源而可賣得較高價錢，增加漁民的收益的穩定性，正如水產試驗所利用魚鱗水解所產生的膠原蛋白一樣，可以大幅提升台灣海藻的經濟價值，所以利用這些藻類內所含葉綠素作為 DSSC 染料來源，是值得探討與開發的。

本研究的研究流程如下：



參、研究設備及器材

1. 材料：本研究所採用的海藻共有四種，分別是擬球藻(以下簡稱 N, *Nannochloropsis* spp.)，周氏扁藻(以下簡稱 T, *Tetraselmis* spp.)，龍鬚菜(以下簡稱 G, *Gracilaria* spp.)，石蓴(以下簡稱 U, *Ulvaes* spp.)，均取自宜蘭地區海岸或是經由水產試驗所提供後，自行大量繁殖後取得。二氧化鈦(Degussa P25 奈米級粉末)，碘酸鈉，Triton 100 界面活性劑(HLB=13.0)，碘，醋酸等均購自 Sigma, USA。導電玻璃(ITO)則購自 SOL 公司。酒精購自公賣局。
2. 器材：抽氣過濾裝置(圖一，A)，研鉢，濾紙(Whatman #2)，超音波震盪器，可定溫之加熱器，微量分注器，塑膠培養皿，1 ml 吸管，安全吸球，排煙櫃，塗抹棒，洗瓶，酒精燈，長尾夾，導電膠帶，滴管，三用電錶(圖一，B)，光照度計(圖一，B)等。
3. 師大協助精密儀器：鍍金機與掃描式電子顯微鏡。(圖二)



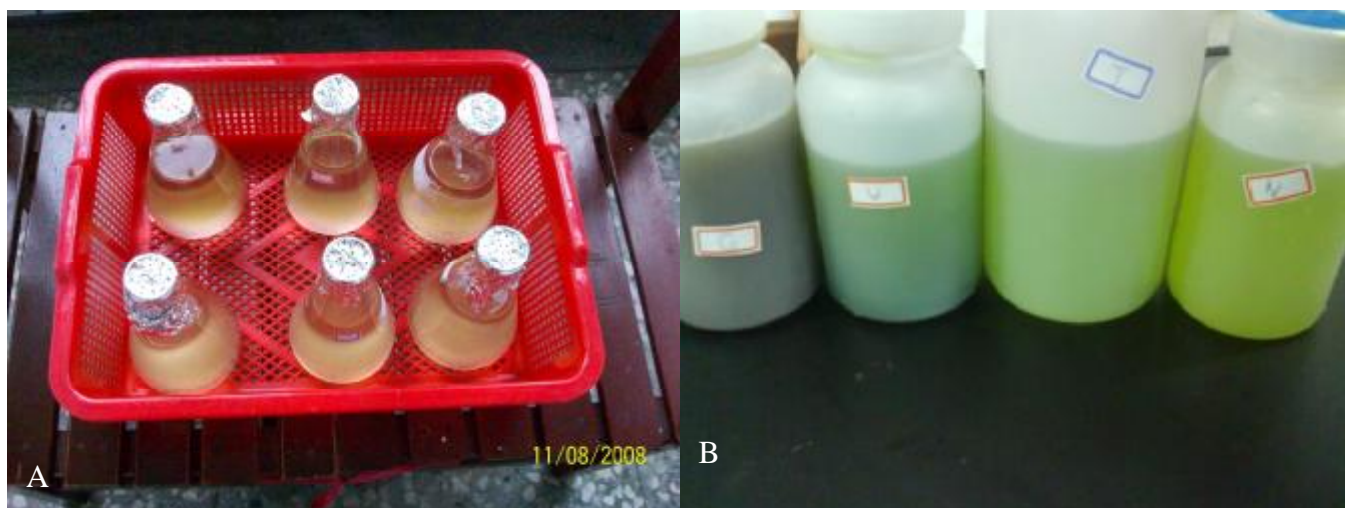
圖一 海藻萃取裝置(A)光度計和三用電錶測定電壓裝置圖(B)



圖二 掃描式電子顯微鏡(A)鍍金機(B)(國立師範大學機電學系提供)

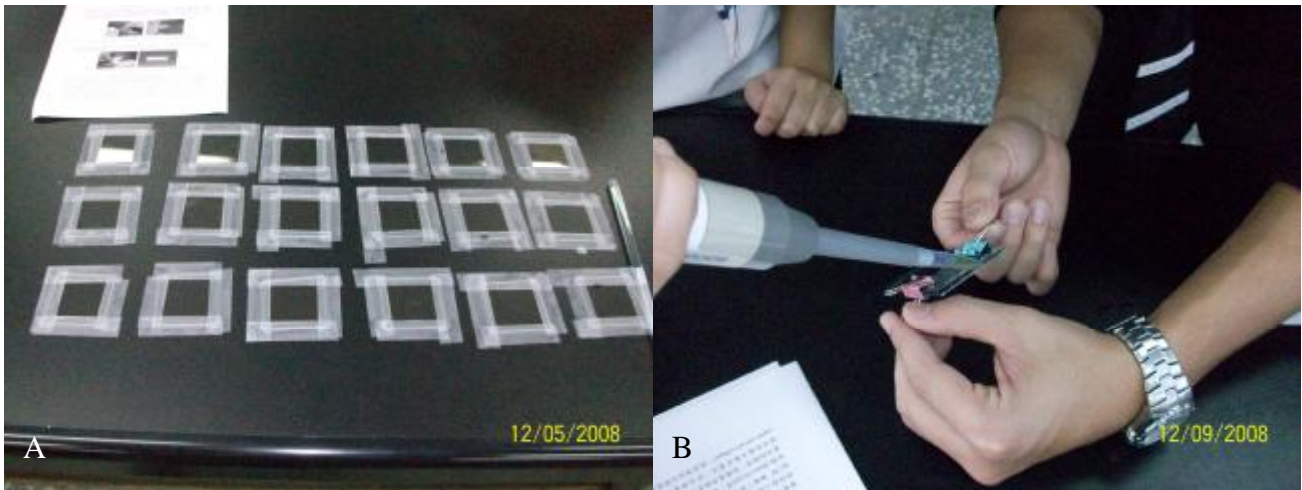
肆、研究過程或方法

1. 微細藻的培養：將所取得的 N 藻與 T 藻，配置營養鹽溶液(硫酸銨 6 g+碳酸鈣 2.5 g+尿素 2.5 g 溶於 1000 ml 的蒸餾水中)，在 37°C 下培養三天，取得綠色的藻水(如圖三 A)，稱為微細藻的樣品液。



圖三 N 藻與 T 藻的培養圖(A)萃取出來的海藻葉綠素(B)

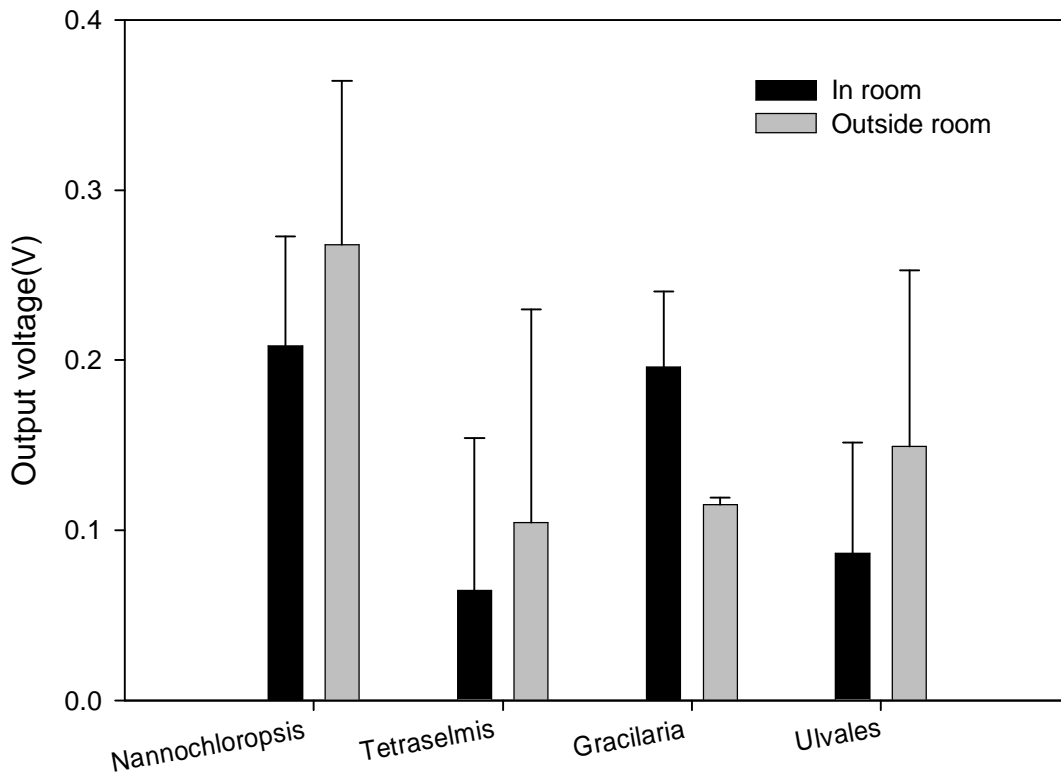
2. 海藻葉綠素萃取：先取 G 藻 209 克，U 藻 154 克，加等量的純水，以細切機攪拌切割至呈末狀，依據食品檢驗分析丙級技術士規範，裝置抽氣過濾組，將汁液過濾後，取濾液作為大型藻類的樣品液，將所有藻類樣品浸泡在丙酮中，以超音波震盪器震盪 15 分鐘後，各藻類液再利用濾紙過濾三次後，冷凍在 18°C 的冷凍庫中備用。(圖三 B)
3. 染料敏化太陽能電池的製備：用微量天平稱取數克的奈米級二氧化鈦結晶型粉末。放入研鉢中，加入數滴 0.05M 之醋酸溶液，反覆研磨。加入少許的 Triton X-100 乳化劑，繼續研磨直到獲得近似膏狀之均勻膠體。以三用電表判別導電玻璃之導電面，把導電玻璃的導電面朝上，用魔術膠帶將其中四個邊緊緊的貼在實驗檯面上。用顯微鏡專用的拭鏡紙將導電玻璃表面擦亮即可(圖四 A)。
4. 將二氧化鈦稀態膠體，以載玻片均勻的平鋪在導電玻璃的導電面上。塗佈完成後待完全乾燥後把膠帶移除。
5. 用平板加熱器將塗有此導電玻璃以 350 度加熱烘烤 10~20 分鐘至完全乾燥。
6. 將完成之二氧化鈦電極，浸泡海藻液中四十八小時，另取一片等面積的導電玻璃，將導電面用蠟燭燃燒的火焰來回移動，鍍上一層碳膜。
7. 把兩電極鍍膜面相對組裝起來，用夾子夾好，配製電解液(0.5M 的碘化鉀和 0.05M 的碘，用乙二醇作為溶劑)。以微量滴管沿兩電極間之縫隙，加入少許之電解液，即製備完成。(圖四 B)



圖四 ITO 玻璃固定圖(A)加電解液中的海藻 DSSC(B)

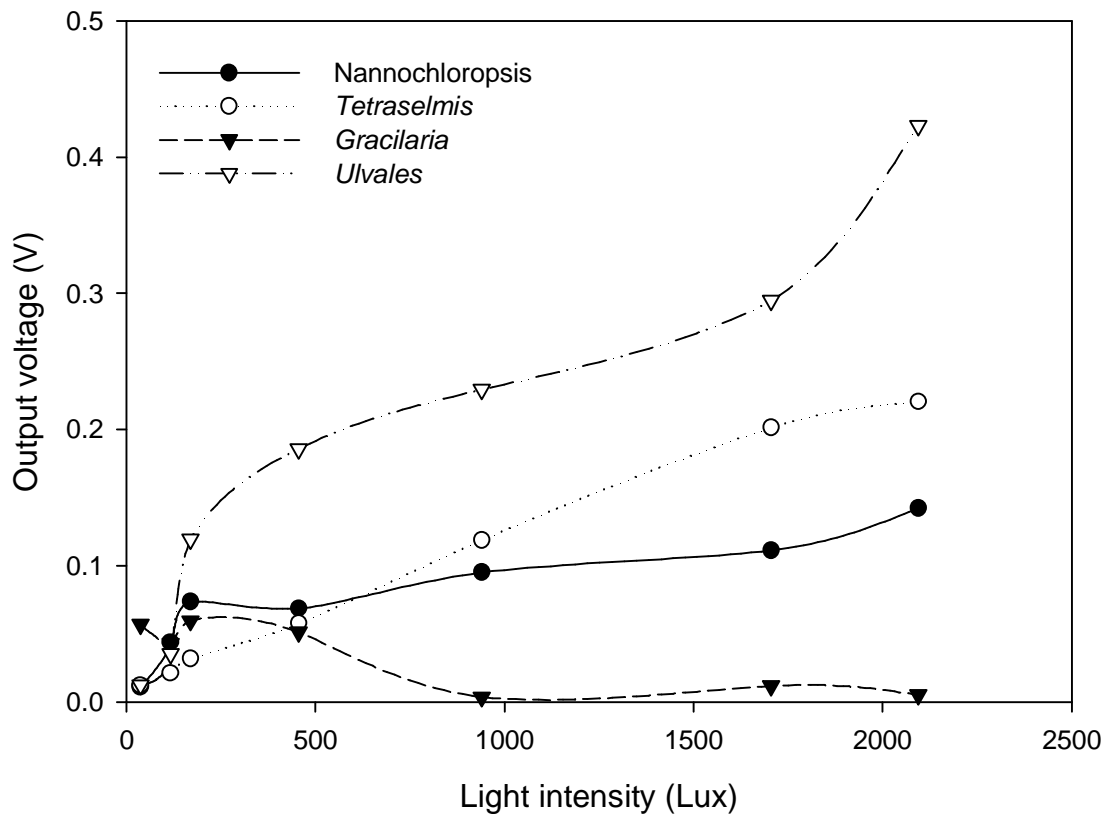
8. 室內外產生電壓比較：將所製備的 DSSC 電池(三重複)，分別在室內實驗桌和走廊(有光照下)，以三用電錶量測其所能產生的電壓，以瞭解海藻 DSSC 的初步功能特性。
9. 不同光照度下產生電壓的比較：將所製備的 DSSC 電池(三重複)，分別在不同光照強度下，以光照度計測得其光照度後(以 Lux 為單位)，以三用電錶量測在此光照度下，各海藻 DSSC 所能產生的電壓，以瞭解海藻 DSSC 的產生電壓的能力。
10. 海藻 DSSC 的掃描式電子顯微鏡觀察：將燒結完且染色後之 DSSC 電極送至國立台灣師大機電學系，先渡上一層黃金以加強其導電性，並以掃描式電子顯微鏡觀察二氧化鈦奈米管上，海藻葉綠素附著的情形。
11. 海藻 DSSC 的太陽能轉換效率：利用一個 200W 的鹵素燈泡作為光源來探討光電流和光伏特的特性，並以兩組六位半的電錶來測定電流與測定電壓，依據 Amai and Komori(2004)的設計，將燈源調至距離測試的電池表面四公分處，並計算其光能轉換效率。
12. 海藻 DSSC 的不同波長光之轉換效率：將前面各組測試後之最佳海藻 DSSC 外送到國家奈米元件中心之全波段入射光子轉換效率光度計(IPCE)，測定其在不同波長下的光能轉換效率，繪製入射光波長與轉換效率關係圖。

伍、研究結果與討論



圖五 不同海藻葉綠素製備之染料敏化太陽能電池在室內和室外所產生的電壓圖。

從圖五可以看出，四種海藻液所製備的 DSSC 中，以 N 藻這種浮游性微細藻類的效果最好，且移動到室外走廊下，產生的電壓數更高。Amao and Komori(2004)探討從螺旋藻中萃取得得的 chlorine-e6 (Chl-e6)作為一種利用可見光的二氧化鈦奈米結晶膜之 DSSC 生物光電轉換裝置，其 IPCE 值，在 400 nm 波長下，最大可以達到 7.40%，514 nm. 波長下，可達 1.44% 及 670 nm 波長下，可達 2.91%，顯示利用螺旋藻所含葉綠素 Chl-e6 的確可以在可見光下作為 DSSC 之染料來源。故我們推測，N 藻的產電模式可能和螺旋藻相近。接下來是深海的大型褐藻，G 藻；T 與 U 的差異性不大，以本次研究的玻璃表面為 5 × 5 的大小來看，此結果已屬中上的產電能力，當天測定的時候，室外陽光普照，N、T、U 藻都隨著移動到室外，產生的電壓數均有上升的趨勢，但是 G 藻卻是出現相反的結果，在室外光照強的環境下，產生的電壓數反而顯著的較小，此結果在文獻中都沒有記載，引發了我們的興趣，跟老師討論後，我們決定利用測量書桌表面的亮度的光照度計來探討光照度和電壓的關係。



圖六 不同海藻葉綠素製備之染料敏化太陽能電池在不同光照度下所產生的電壓關係圖。

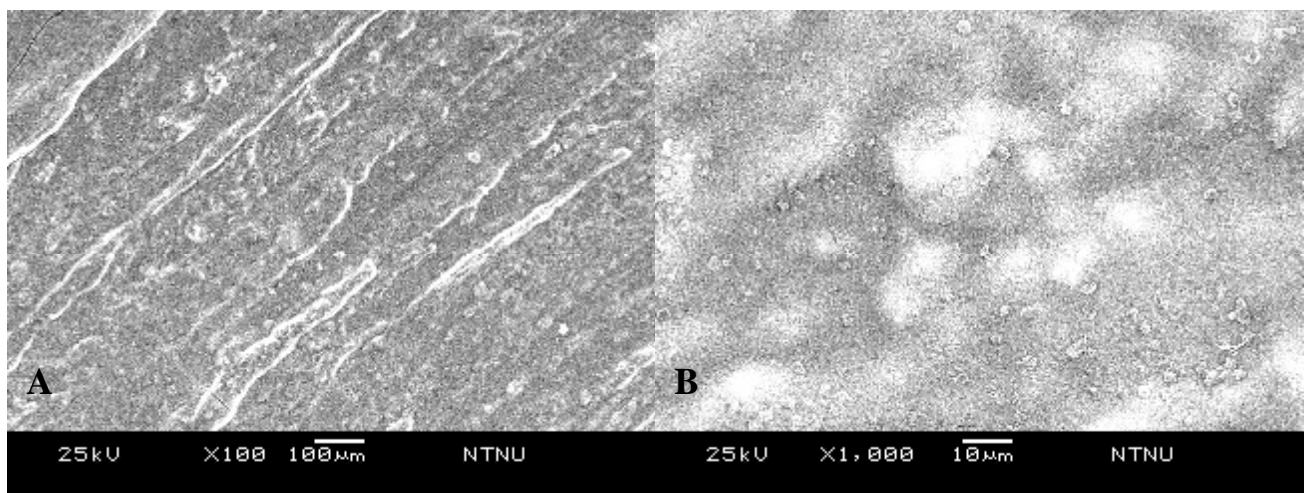
從圖六可以看出，四種海藻液所製備的 DSSC 中，以 U 藻這種在岩石上生長的藻類液，其 DSSC 產生的電壓數最好，且隨著光照度上升到超過 2000 Lux 時，其產生的電壓也隨之明顯的上升，顯著地高於其他三種藻類。在高於 1000 Lux 後，T 藻所製備的 DSSC，產生的電壓數才高於 N 藻，證明了圖一的結果，推測 T 藻中的葉綠素要在較高的光照強度下，反應速率才會變快。而圖一中 N 藻在室內外不同光源下，所產生的電壓數非常相近，也在圖二中獲得證明，在超過 300 Lux 之後，N 藻所製備的 DSSC 太陽能電池在不同光照度下所產生的電壓，就十分穩定，故若要探討海藻 DSSC 太陽能電池其他因素的影響時，N 藻較為適合。也可以說明，為何 Amao and Komori(2004)選擇使用螺旋藻探討海藻 DSSC 的原因。

G 藻的 DSSC 是最特別的結果，在 500 Lux 下，G 藻只比 U 藻產生的電壓為小，為了模擬電動模型汽車在地面行走的光照度環境，將實測室內地面的光照度(35 Lux)下這個非常暗的情況來測試各海藻 DSSC，結果只有 G 藻還是有約 0.05V 的電壓，其他海藻 DSSC 產生的電壓均非常小(0.002-0.005V)，顯示 G 藻有可在極低光照下即可讓 DSSC 工作的葉綠素衍生物。龍鬚菜(G 藻)是一種生長在海底的大型紅藻，必須靠潛水伏潛水採撈之後，才能收獲，研究指出，紅藻中含有葉綠素 a、葉綠素 d、葉黃素、胡蘿蔔素、藻紅素、藻藍素。在紅藻的細胞中，藻紅素含量較多，把其他色素掩蓋了，因而藻體呈鮮紅、紫紅色。因為藻紅素可以吸收

葉綠素無法吸收的青綠光，所以紅藻可以分布在較深的水域，可深達 200 公尺。海水中光照度會隨著海水深度增加而降低，推測在龍鬚菜演化的過程中，其葉綠素的衍生物必須具有在極低光照下即能反應的結構，才能在深海中產生光合作用，但是在高光照的環境下，其結構反而無法產生氧化還原反應，產電壓能力就一直下降。

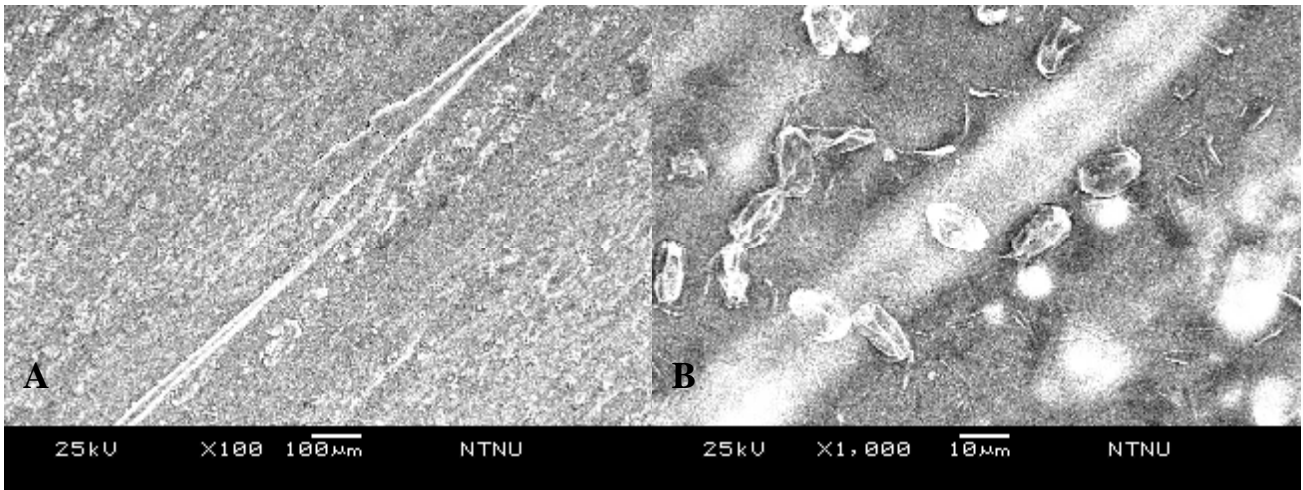
而屬於綠藻的石蓴(U 藻)生活的環境是在海邊的礁石上，含有葉綠素 a、葉綠素 b，光照強度較強，故其產生電壓能力就較強，且隨著光照強度增加，產生電壓能力增加更快，推測是因為海邊一天中日照強度變化極為激烈，石蓴必須在高光照時，加速進行氧化還原反應，故其葉綠素結構必須是極為適合產生氧化還原反應之型式，許(2004)年指出，裂片石蓴在高紫外線和高鹽度的環境下，會透過氧化還原反應，將水大量生成過氧化氫，本研究的結果與之相近。

如欲製備不需插電的水族缸，達到節能減碳之目標，水族缸所存在的室內外環境均為高光照的環境，可以採用石蓴海藻液所製備的 DSSC 作為其電力來源。



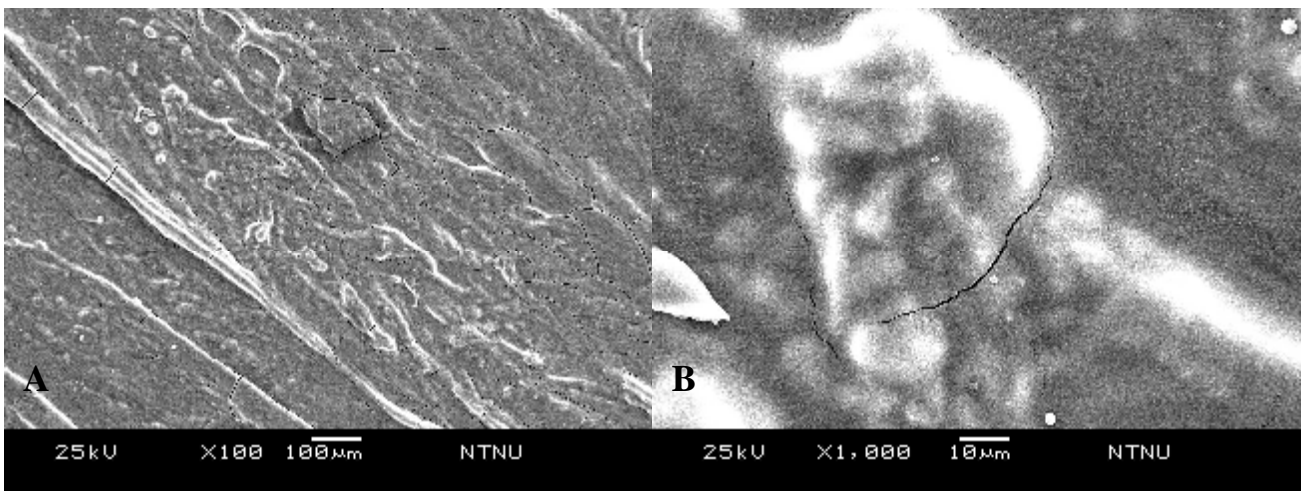
圖七 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察擬球藻葉綠體製備之染料敏化太陽能電池在 100 倍(A)與 1000 倍(B)的微細構造。

從圖七可以看出，以擬球藻(N 藻)所製備的 DSSC 奈米結構上在 100 倍下即可看到有附著的白點，透過放大到 1000 倍，更可以清楚的看到，有許多葉綠體附著在二氧化鈦奈米層的表面，雖然放大到更大的倍率觀察時，我們無法判斷奈米構造的成形情形，此加工程序的確可以讓擬球藻上的葉綠體帶著許多的葉綠素大量的附著在表面上，達到了染料附著的功能。



圖八 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察周氏扁藻葉綠體所製備之染料敏化太陽能電池在 100 倍(A)與 1000 倍(B)的微細構造。

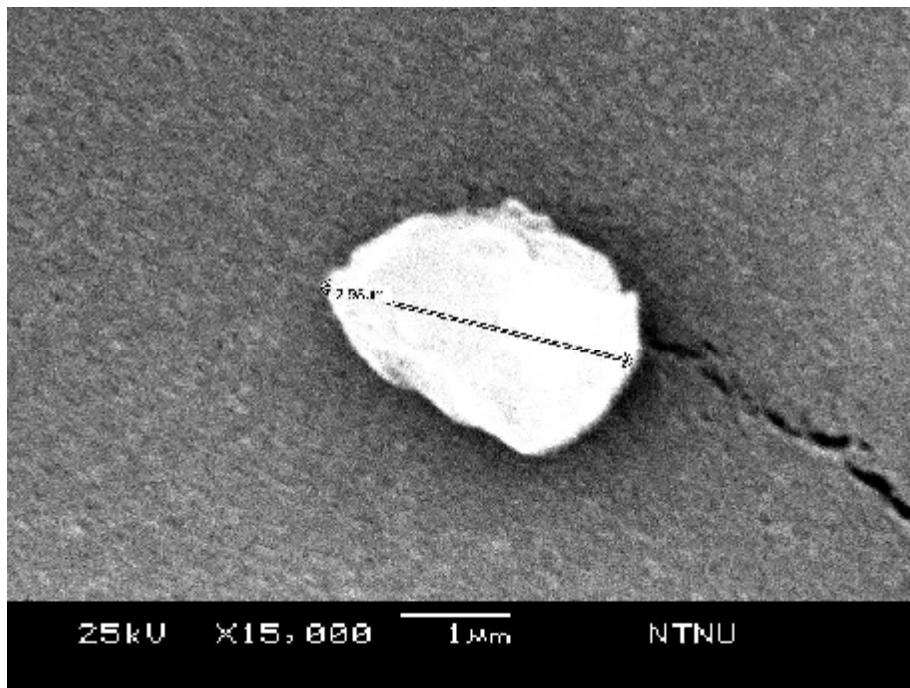
從圖八可以看出，以周氏扁藻(T 藻)所製備的 DSSC 奈米結構上在 100 倍下即可看到有附著的白點，透過放大到 1000 倍，更可以清楚的看到，有許多葉綠體附著在二氧化鈦奈米層的表面，雖然放大到更大的倍率觀察時，我們無法判斷奈米構造的成形情形，此加工程序的確可以讓周氏扁藻上的葉綠體帶著許多的葉綠素大量的附著在表面上，達到了染料附著的功能。由圖二中，T 藻的產電效率較 N 藻為高，圖七和圖八的結果來看，如以微細藻作為染料的來源，周式扁藻因為有較複雜且較大的葉綠體結構，故產生的電流較多。



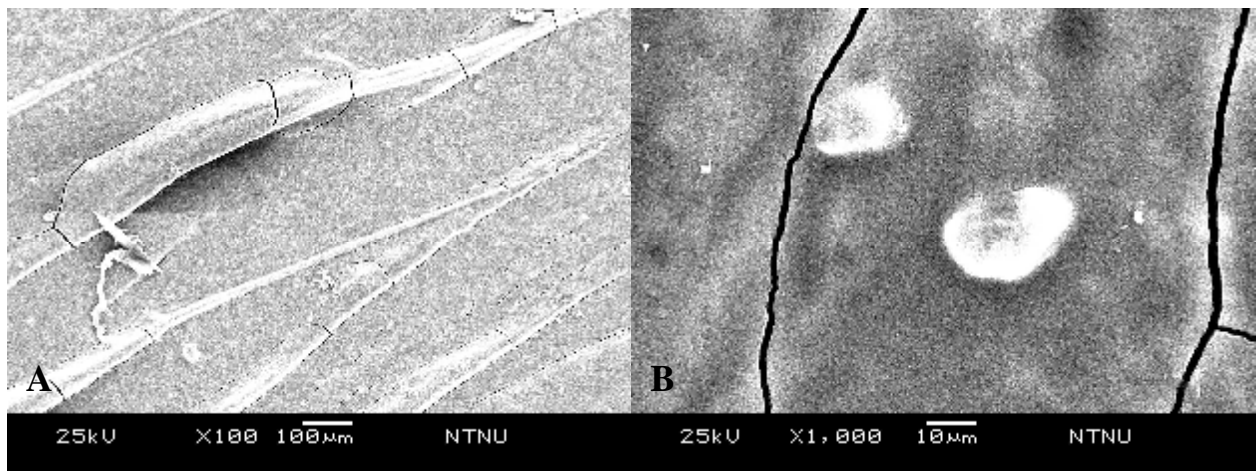
圖九 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察龍鬚菜葉綠體所製備之染料敏化太陽能電池在 100 倍(A)與 1000 倍(B)的微細構造。

從圖九可以看出，以龍鬚菜(G 藻)所製備的 DSSC 奈米結構上在 100 倍下即可看到有附著的白點，透過放大到 1000 倍，更可以清楚的看到，有許多橢圓型葉綠體附著在二氧化鈦奈米層的表面，放大到 15000 倍時(圖十)，可以看出，龍鬚菜的葉綠體約 $2.98 \mu\text{m}$ ，且可以附著在我們所製備的奈米層上，達到了染料附著的功能。由圖六得知，G 藻的產電效率是最低的，

比較圖七到圖九，G 藻的葉綠體最小，故可推論產電效率應與其葉綠體大小成正比。



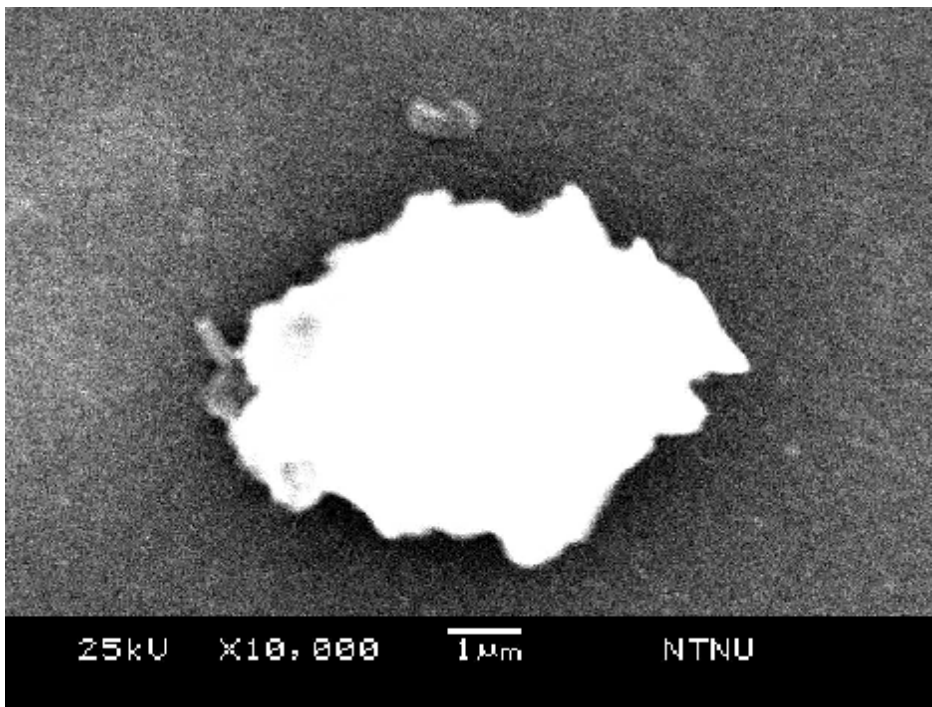
圖十 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察龍鬚菜葉綠體所製備之染料敏化太陽能電池在 15000 倍下的微細構造。



圖十一 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察石蓴葉綠體所製備之染料敏化太陽能電池在 100 倍(A)與 1000 倍(B)的微細構造。

從圖十一可以看出，以石蓴(U 藻)所製備的 DSSC 奈米結構上在 100 倍下即可看到有附著的白點，透過放大到 1000 倍，更可以清楚的看到，有約 10-20 μm 橢圓型葉綠體附著在二氧化鈦奈米層的表面上，放大到 10000 倍時(圖十二)，可以看出，石蓴的葉綠體約 10-15 μm ，且可以附著在我們所製備的奈米層上，達到了染料附著的功能。石蓴的葉綠體是四種海藻之中最大的，由圖二得知，U 藻的產電效率會隨著光照度的增強而增強，比較上述各圖，可推論產電效率應與其葉綠體大小成正比，其中以石蓴的葉綠體最大，證明了光照度的實驗結果

是可信的，海藻葉綠素之 DSSC 產電效率可由該海藻的葉綠體的大小來推論。

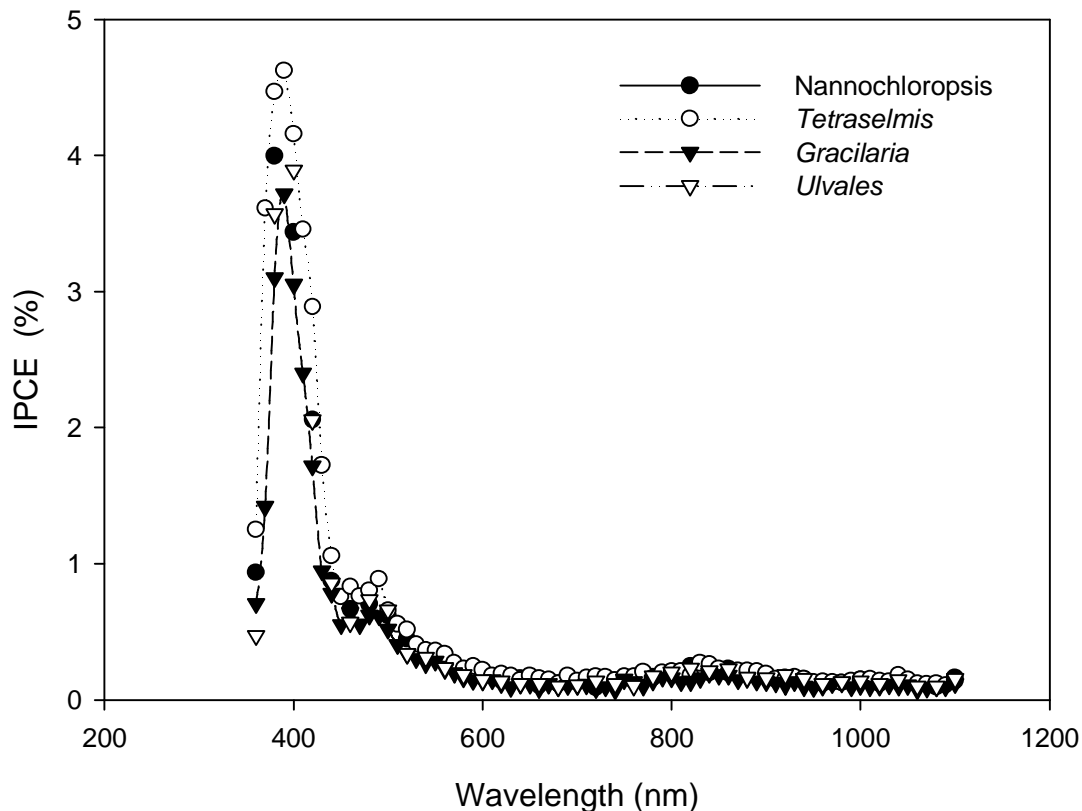


圖八 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察石蕁葉綠體所製備之染料敏化太陽能電池在 10000 倍下的微細構造。

表一 不同海藻在 200W 燈泡照射下所產生的電壓與電流

| Properties | V(mV) | A(mA) |
|-----------------------------|-------|-------|
| Seaweed | | |
| <i>Nannochloropsis</i> spp. | 40.3 | 0.0 |
| <i>Tetraselmis</i> spp. | 5.0 | 0.0 |
| <i>Gracilaria</i> spp. | 12.0 | 0.0 |
| <i>Ulvales</i> spp. | 9.0 | 0.0 |

從表一可以看出，在 200W 的燈泡下同時測量四種不同海藻 DSSC 的產生電壓數值明顯的較圖六中為低，這可能是因為電池反覆的添加電解液，使得鍍上去的碳層受到了破壞，導電能力下降，參考文獻的作法指出，可以利用電鍍法將鉑金屬鍍到 ITO 玻璃上，此種對應電級的持久性會較強，本研究所使用之碳膜的穩定度不高，擬於後續的研究中改採用電鍍法或是蒸鍍法製備對應電極。另外，四種海藻 DSSC 的電流完全測量不到，Amao and Komori(2004)利用螺旋藻所製備的 DSSC 其電流最高也僅有 0.3 mA，本研究所使用之三用電錶，最低只能測到 2mA，故無法測量到電流，也無法依據文獻中的公式計算產能效率。和老師討論後，重新製備四種海藻之 DSSC，外送到國家奈米元件中心測定其全波段入射光子轉換效率光度計 (IPCE) 之效率。



圖九 不同海藻之葉綠體製備之 DSSC 其波長與 IPCE 的關係圖。

光電轉化效率,即入射單色光子-電子轉化效率(monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, 用縮寫 IPCE 表示), 定義為單位時間內外電路中產生的電子數 N_e 與單位時間內的入射單色光子數 N_p 之比, 數值越高, 太陽光被轉換成電能的效率越高。通常用百分比(%)來表示。重新製備後的四種海藻 DSSC 其波長與光電轉化效率的關係如圖九所示, 從這裡可以看出, 四種海藻的葉綠體都是在 360-400 nm 間有較大的光電轉化效率 (2.05~4.62%), 其中, 仍然是葉綠體較大的周氏扁藻其光電轉化效率較大, 其次是擬球藻與石蓴, 龍鬚菜仍然是最少的, 相較於 Amai and Komori(2004)利用螺旋藻的結果, 其 IPCE 在此吸光區域約為 8%, Wang, *et al.*(2007)以裙帶菜其 IPCE 介於 2.5~4.2%之間來看, 我們很成功的證明了, 台灣地區的大型海藻的確可以作為優良的 DSSC 染料來源。並且從 IPCE 的結果來看, 也呼應了我們先前的推論, 海藻 DSSC 的光電轉化效率, 的確可以用其葉綠體的大小來篩選, 葉綠體越大者, 其光電轉化效率最佳。

陸、結論

從這次科展的研究顯示，海藻葉綠素可以作為染料敏化太陽能電池的優良染料來源，其中又以石蓴葉綠體所製備的 DSSC 效果最好，也證實了我們的實驗設計，大型藻類中的確含有具潛力的染料來源，且其四種海藻的葉綠體都是在 360-400 nm 間有較大的光電轉化效率(2.05~4.62%)。我們認為，後續的研究，可以先選擇岸邊大型海藻，尤其是綠藻，萃取其葉綠體液後，先進行掃描式電子顯微鏡觀察，挑出其中葉綠體最大的藻類，再進一步製備 DSSC，應該可以提升海藻葉綠素 DSSC 的產電效率。

在製程上面，醋酸的使用會對高中職的學生操作上產生危險性，開發完全有機或是食品級的酸類來源，是未來可以努力的方向，後續如果仍有經費補助，擬以石蓴葉綠體所製備的 DSSC，改用乳酸等有機酸作為二氧化鈦奈米粉的聚合促進劑(張等，2008)。製備過程中，電池的封裝，電解液的流失都是造成了我們重複製備或是電池一製備完立刻就要測定相關數據的困擾，後續的研究仍需要與師大等大專院校合作，將封裝的問題克服，以減少電解液的流失；或是改用膠狀電解液代替液態電解液，透過食品膠體技術，將電解液均勻混合後，減少其水分蒸發量(胡等，2008)。

柒、參考資料及其他

一、致謝

本研究承 97 年度國科會高中職尖端科技(奈米科技)種子教師研習計畫—後續研究計畫經費補助，並承國立台灣師範大學工業教育系奈米材料暨鑄造工程實驗室郭金國副教授指導奈米技術之研發，謹此致謝。

感謝國立台灣師範大學慨允使用掃描式電子顯微鏡，鍍金機與國家奈米元件中心提供之太陽能電池產能效率儀協助分析，謹此致謝。

二、參考文獻：

1. O'Regann, B., Grätzel, M., 1991. A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353, 737–740.
2. Smestad, G., Bignozzi, C., Argazzi, R., 1994. Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I & II. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 32, 259–288.
3. Nazeeruddin, M.K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Coast, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G.B., Bignozzi, C.A., Grätzel, M., 2001. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 1613–1624.
4. Amao, Y., Komori T. 2004. Bio-photovoltaic conversion device using chlorine-e6 derived from chlorophyll from *Spirulina* adsorbed on a nanocrystalline TiO₂ film electrode. *Biosens. Bioelect.* 19, 843–847.
5. Wang, X.F., Zhan C.H., Maoka, T., Wada, Y., Koyama, Y. 2007. Fabrication of dye-sensitized solar cells using chlorophylls c1 and c2 and their oxidized forms and from *Undaria pinnatifida* (Wakame). *Chem. Phy. Letters*, 447:79-85.
6. 胡濱, 劉國軍, 胡志強, 張桂霞, 王晶, 李慧連 (2008) 染料敏化太陽能電池中凝膠電解質的研究進展。現代化工 28(1)31-34。
7. 張苑, 蔡寧, 趙穎, 趙大偉, 劉廣陸, 紀偉偉, 楊瑞霞 (2008) Triton X-100 對染料敏化太陽電池性能影響的研究。影像科學與光化學。26(2):125-130。