半導体を用いた光エネルギー変換装置の設計[†]

伊藤龍象・井上義朗・速水征史

大阪大学基礎工学部 化学工学科^{††}

半導体電極を用いた湿式太陽電池の、太陽光エネルギーから化学エネルギーへの変換効率は光電解セルの構造に強く依存する。受光量を多くするために半導体電極面積を広くとれば、その背後に位置する対極との液側オーム抵抗が増加し、半導体電極面上の電流分布が不均一になる。また電解質溶液による光の吸収を抑えるためには、入射光側の壁と半導体電極の間隙を狭くして、電解液相の厚みを薄くする必要があるが、それによって両電極間の液抵抗が大きくなる。このような湿式太陽電池の光電解セルに特有の諸現象がエネルギー変換効率に及ぼす影響を調べ、エネルギー変換効率の高い光電解セルの設計法と性能評価法を示す。

緒 言

半導体を利用した太陽電池には、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する乾式の固体型太陽電池のような光電変換型と、太陽光エネルギーを化学エネルギーに直接変換できる光化学変換型の二つがある。後者の代表である湿式太陽電池は、太陽光エネルギーを貯蔵可能な形にするエネルギー変換装置として、固体型太陽電池と同等またはそれ以上の高エネルギー変換効率が期待できる^{4,5)}。

しかし湿式太陽電池は、固体型太陽電池と同じような半導体内部における光励起過程に、半導体電極表面での電解質溶液の電気分解過程が直列に組み合わされた複合過程を形成しているために、電流-電圧特性に及ぼす因子の数が多く、光電解セルの設計には多くの配慮が必要である。

著者らは前報²⁾において、 p^+-n Si の半導体電極を光アノードとし、白金を対極とする湿式太陽電池を用いて、ヨウ化水素をヨウ素と水素に分解する実験を行い、入射光と飽和光電流の関係ならびに飽和光電流、液側のオーム抵抗、半導体の特徴づける因子などが電流-電圧特性に及ぼす影響を調べた。前報で得られた各相関式を用いて、本論文では入射光強度がエネルギー変換効率に及ぼす影響、電極の配置、寸法などの幾何学的因子が光電解セルのエネルギー変換効率に及ぼす影響を検討し、半導体電極を用いた湿式太陽電池の光電解セルの設計法を示す。

1. 光電解セルの形状と液抵抗

通常の電解槽では、陽極と陰極が互いに向かい合って配置されるために、両電極間の電解質溶液相内におけるオーム抵抗は小さく、電解槽の形状がその性能に及ぼす影響は少ない。しかし湿式太陽電池の光電解セルでは、光化学反応を行う半導体電極が光源方向を向き、その電極の裏側に対極の電極面が向く構造になるため、両電極間の液側オーム抵抗が増大し、電流-電圧特性や太陽電池全体のエネルギー変換効率に及ぼすセル形状の影響が無視できない。本節では、光電解セルの幾何学的形状と液相内のオーム抵抗との関係について検討する。

1.1 液抵抗の解析モデル

本解析で用いた湿式太陽電池の光電解セルは、Fig. 1に示したように、光アノードとなる半導体電極を含む陽極側水路と白金電極より成る陰極側水路に分かれ、それらは陽イオン交換膜で仕切られている²⁾。陽極側と陰極側の各水路にはそれぞれヨウ素を含むヨウ化水素酸と臭化水素酸が流れ、両電極はリード線により短絡される（ただし図中のリード線は省略されている）。光電気化学反応により、陽極の半導体電極表面ではヨウ素（またはヨウ化物イオン I_3^- ）ができ、対極の白金電極表面からは水素が発生する。反応の進行に伴って水素イオンは陽イオン交換膜を通して陽極側から陰極側に移動する。

Fig. 1(b)のように、光電解セルのモデルとして長さ $2L_a$ の半導体電極が等間隔 ($2L_y - 2L_a$) で流れ方向に並んだ系を考える。光電解セルは十分長く、また半導体電極は紙面に垂直な方向に長さ L_z をもち、入口と出口および側壁での端効果は無視できるものとする。Fig. 1(a)の光電解セルはFig. 1(b)のような単位モジュールの組

[†] 1989年9月25日受理；化学工学会第20回秋季大会（姫路，1987年10月）にて発表

^{††} 〒560 豊中市待兼山町1-1

Fig. 1 Schematic diagram of a photoelectrochemical cell model. (a) Cross section of a whole photoelectrochemical cell. (b) Expanded diagram of a unit cell

み合わせと見なすことができる。電解液の流れ方向の濃度変化が無視できる条件下では、単位モジュール内の電位分布や液抵抗は、Fig. 1(b)の単位モジュールの外部がすべて絶縁壁で取り囲まれた単位セルと等価である。ヨウ化水素酸と臭化水素酸の電気伝導度がほぼ等しいことより、セル内の電解液の電気伝導度は均一と仮定する。さらに簡単化のためにイオン交換膜が電位分布に及ぼす影響は小さいとして、半導体内部のオーム抵抗を除いた両電極間の液側全オーム抵抗を、膜抵抗と膜がない場合の液抵抗との代数和で近似できると仮定する。

単位セルの流れ方向の長さすなわち対極カソードの長さを L_y 、紙面に垂直方向の横幅を L_z とし、 x, y 座標と各部の長さを $x^* \equiv x/L_y$, $L_a^* \equiv L_a/L_y$ 等のように L_y を用いて無次元化する。アノードとカソードの電位をそれぞれ ϕ_a, ϕ_c の一定値とする電位分布では、無次元電位 $\phi^* \equiv (\phi - \phi_c)/(\phi_a - \phi_c)$ は次の2次元ラプラス方程式と境界条件に従う。ただし電位分布の対称性を考慮すると、単位セルの上半分だけを解析すれば十分である。

$$\frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \phi^*}{\partial y^{*2}} = 0 \quad (1)$$

B.C.1 (アノード面上) $x^* = L_t^*$, $0 \leq y^* \leq L_a^*$;

$$\phi^* = 1 \quad (2)$$

B.C.2 (カソード面上) $x^* = L_x^*$, $0 \leq y^* \leq 1$;

$$\phi^* = 0 \quad (3)$$

B.C.3 絶縁壁面上と対称面上; $\partial \phi^* / \partial n^* = 0$ (4)

Fig. 2 Comparison of theoretical calculation of ohmic resistance with experimental data

単位セルを流れる全電流を I 、アノードとカソードを流れる電流をそれぞれ I_a, I_c とすると

$$I = I_a = 2\kappa L_z (\phi_a - \phi_c) \int_0^{L_a^*} \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=L_t^*} dy^* \quad (5)$$

$$= I_c = -2\kappa L_z (\phi_a - \phi_c) \int_0^1 \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=L_x^*} dy^* \quad (6)$$

膜抵抗を除いた単位セル内の液抵抗 R_s を、次式のように両電極間の電位差と全電流の比として定義する。

$$R_s \equiv (\phi_a - \phi_c) / I \quad (7)$$

これより、無次元化した液抵抗 $R_s^* (\equiv \kappa \cdot L_z \cdot R_s)$ は Eqs. (5) ~ (7) より

$$\begin{aligned} 1/R_s^* &= 2 \int_0^{L_a^*} \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=L_t^*} dy^* \\ &= -2 \int_0^1 \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=L_x^*} dy^* \end{aligned} \quad (8)$$

無次元電位分布 ϕ^* は、境界要素法³⁾を用いて Eqs. (1) ~ (4) を数値的に解くことにより求めた。境界上の値は線形要素法を用いて計算し、異なる境界条件の境目とかがど点では、同一の座標を持つ2つの節点を置く二重節点法¹⁾を適用した。境界要素数を増加させた計算で Eq. (5) の I_a と Eq. (6) の I_c が 0.1% 以内で一致したとき、解が収束したと判定した。

1.2 計算値と実験結果の比較

$L_x = 1.3\text{cm}$, $L_z = 7\text{cm}$, $L_t = 0.1\text{cm}$, $L_d = 0.5\text{cm}$, $L_a^* = 0.3$ および 0.5 のそれぞれに対し $L_y = 3.5\text{cm}$, 1.75cm, 0.875cm の6種類の形状の光電解セルに、温度 292.85K、濃度 0.01mol/dm³ の塩化カリウム水溶液を入れた場合について測定した液側オーム抵抗の値と計算値の比較を Fig. 2 に示す。ただし両電極を白金とし、塩化カリウム水溶液の電気伝導度には、文献値⁶⁾に温度補正を行った値 $\kappa = 0.1268\text{S/m}$ を用いた。 $L_y = 3.5\text{cm}$ の場合を除けば

Fig. 3 Potential distribution in the cross section of a half unit of photoelectrochemical cell. (a) Theoretical calculation with boundary element method. (b) Data obtained by the simulation experiment with the electroconductive paper

両者は数%以内で一致する。 $L_y=3.5\text{cm}$ の場合は $L_y/L_z=0.5$ となり、電極の幅が有限であることによる側壁の端効果が無視できなくなるため、実測値が2次元近似を用いた計算値より大きくなったものと考えられる。

Fig. 3の(a)と(b)は、光電解セル内の電位分布に対する計算値と、計算に用いた電解セルと同一断面形状の電導紙(巴川製紙(株)アナコンペーパー E6B8)を用いたシュミレーション実験による測定値との比較である。図中のABで示したアノード面上では $\phi^*=1$, CDのカソード面上では $\phi^*=0$, 各等電位線は $\Delta\phi^*=0.05$ ごとに描かれている。電位分布の計算値は、実験結果と定性的に一致している。

1.3 計算結果の検討

アノードとカソードの各電極面上における電流密度の計算値を示したのがFig. 4である。図中のA,BとC,DはFig. 3(a)のそれに対応する。Fig. 3(a)とFig. 4によれば、カソードの先端部分Aの近傍では電場が集中して電流密度が非常に大きくなるのに対し、電極の中央部Bの近傍では電流密度が著しく低下している。このような電流密度分布は、受光電極の背後に対極がくる構造を持つ光電解セルに特有の現象である。したがってFigs. 3, 4のような形状のセルでは、液側の抵抗が大きだけでなくアノードとしての半導体電極の一部分しか有効に利用されないため、光電解セルの形状としては不適当である。Fig. 4(b)のように、カソード面C,D上の電流密度分布はほぼ一様で、電場の集中は見られない。

アノードの両端部分への電場の集中による液抵抗の増加を抑えるためには、アノードの長さ L_a^* を小さくするか(Fig. 5),あるいはアノードと受光壁の距離 L_i^* を大きくすればよい(Fig. 6)。しかし L_a^* を極端に小さくすると電極面積の減少による液抵抗の増加が無視できなくなるため、Fig. 5のように R_s^* は $L_a^*=0.3$ 付近において極小値を示す。また L_a^* を小さくすると、光アノードの

Fig. 4 Distribution of current density on the electrodes in the same photoelectrochemical cell as in Fig. 3. (a) On the anode. (b) On the cathode

Fig. 5 Dependence of ohmic resistance on the length of an anode

面積が減少するので受光総量が少なくなる。

L_i^* を大きくするとFig. 6のように R_s^* は急激に減少するが、太陽光が半導体電極に到達するまでに電解液中を通過する距離が長くなって、電解液による光の吸収が指数関数的に増加する²⁾。このため光電解セルのエネルギー変換効率が著しく低下する恐れがある。

光電解セルの厚み L_x^* とアノード固定板の厚み L_d^* を大きくするといずれの場合も R_s^* は増加するが、その増加の程度は L_a^* や L_i^* の効果に比べると小さい。

光電解セルの全長 $2L_y$ とアノードの全長 $2L_a$ が与えられた場合には、アノードをできるだけ細かく分割して等間隔に並べる形状、たとえばFig. 1(b)の単位モジュールをFig. 1(a)のようにさらにいくつかの単位モジュールに分割すれば、光電解セル全体の L_a^* を一定にしながら、すなわち太陽光の入射面積を一定に保った状態で、液抵抗だけを減少させることができる。Fig. 7はアノードを $1/N$ に分割して N 個の単位モジュールに分けたときのセル全体としての液抵抗 R_s^* と分割数の関係である。

Fig. 6 Dependence of ohmic resistance on the depth of electrolyte in the anodic cabin

ただし無次元化に用いた代表長さ L_y は分割前のセルに対するものである。分割数 N を増すと R_s^* は N にほぼ反比例して減少する。

2. 光電解セルのエネルギー変換効率

2.1 エネルギー変換効率の計算法

光電気化学反応によって生じるヨウ化水素からヨウ素と水素への分解反応に対するモル自由エネルギー変化を ΔG_m 、入射光のエネルギー密度を E_0 、代表面積を S とすると、光電解セルのエネルギー変換効率 η_e は次式で定義される。

$$\eta_e \equiv (W_c + W_e - W_f) / E_0 S \quad (9)$$

ここで W_c は化学エネルギーへの変換速度

$$W_c = I \cdot \Delta G_m / F \quad (10)$$

$W_e = I \cdot V_{\text{cell}}$ は電気出力、 V_{cell} は電極間電圧、 W_f は電解質溶液の流動に要する外部からの仕事率である。太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換することだけを目的とし、電気エネルギーとしての取り出しを行わない場合には $W_e = 0$ 、 $I = I_0$ (短絡電流) となる。実験によれば²⁾、電解質溶液の流速は十分遅くてもよいことから W_f は無視することができ、Eq. (9) は次式となる。

$$\eta_e = I_0 \cdot \Delta G_m / F E_0 S \quad (11)$$

代表面積の取り方によって、2種類のエネルギー変換効率が定義できる。光電変換型の固体太陽電池の場合のように S としてアノードの半導体電極の面積を用いると

$$\eta_{e1} = J_0 \cdot \Delta G_m / F E_0 \quad (12)$$

ただし J_0 は半導体電極面上での短絡電流密度である。また S として光電解セルへの全入射光面積を用いた場合には

$$\eta_{e2} = \eta_{e1} \cdot L_a^* \quad (13)$$

光電解セルの全製作費中に占める半導体電極の割合が高

Fig. 7 Decrease in ohmic resistance by dividing the anode

い場合には、 η_{e1} が光電解セルの性能を表す有効な指標となるが、逆に半導体電極自体のコストはあまり高くなく装置の大きさや太陽電池の設置占有面積が重要になる場合には η_{e2} が評価関数として有効であろう。 η_{e1} または η_{e2} を求めるためには、入射光強度 E_0 と短絡電流密度 J_0 を知る必要がある。

前報²⁾において、 $p^+ - n$ Si 電極を光アノードとしてヨウ化水素をヨウ素と水素に分解する光電解セルの電流-電圧特性や、入射光強度と飽和光電流の関係を表す相関式として次式を得た。

$$(R_s + R_m) I_0 + (I_0 - \frac{I_{\text{sat}}}{2}) R_{\text{eff}} - \frac{m R T}{F} \ln \left(\frac{I_{\text{sat}} - I_0}{I_{\text{sat}} / 2} \right) + V_{1/2} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{I_{\text{sat}}}{E S} = 6.35 \times 10^5 \int_0^\infty \lambda a_\lambda e_\lambda \exp(-c_1 L_t \kappa_\lambda) d\lambda / \int_0^\infty e_\lambda \exp(-c_1 L_t \kappa_\lambda) d\lambda \quad (15)$$

$$E/E_0 = \int_0^\infty e_\lambda \exp(-c_1 L_t \kappa_\lambda) d\lambda / \int_0^\infty e_\lambda d\lambda \quad (16)$$

モル吸光係数 $\kappa_\lambda(\lambda)$ 、 $p - n$ 接合型シリコンの光に対する感度因子 $a_\lambda(\lambda)$ 、半波電位 $V_{1/2}(J_{\text{sat}})$ の各関数形は前報²⁾に示した。これらを用いると、入射光が光電解セルに入射した場合の飽和光電流 J_{sat} が Eqs. (15), (16) より求まり、また与えられた光電解セルの幾何学的形状に対する液抵抗 R_s が前節の解析法により計算できるため、Eq. (14) より短絡電流 I_0 が決まり、さらに Eq. (12) または Eq. (13) より光電解セルのエネルギー変換効率 η_{e1} と η_{e2} が求められる。

Fig. 8 Dependence of energy conversion coefficient η_{e1} and the short circuit current density J_0 on the intensity of incident rays E_0

以下では入射太陽光のエネルギー・スペクトル分布を $T=5800\text{K}$ の黒体放射スペクトルで近似し、ヨウ化水素と臭化水素の濃度がともに 3mol/dm^3 、ヨウ素が 0.03mol/dm^3 として計算を行う。この場合の 25°C におけるモル自由エネルギー変化は $\Delta G_m = 35\text{kJ/mol}$ である。

2.2 入射光強度の影響

入射光のスペクトル分布が同じであっても、入射光強度 E_0 が大きくなるほど Fig. 8 のようにエネルギー変換効率 η_{e1} (および η_{e2}) は低下する。これは E_0 が大きいほど光電解セルを流れる電流値は大きくなるが、エネルギー変換効率に直接関係する短絡電流密度 J_0 と飽和光電流密度 J_{sat} の比が小さくなるためである²⁾。光電解セルの形状とエネルギー変換効率の関係を調べるため、以下の解析では入射光強度を AM1 (Air Mass 1: 赤道下の地上で南中時に受ける垂直日射量) の太陽光に相当する $E_0 = 1000\text{W/m}^2$ に固定して計算を行った。

2.3 光電解セル形状の影響

アノードの長さ $2L_a$ 、入射光が半導体電極に到達するまでに電解液中を透過する距離 L_t とエネルギー変換効率の関係を Fig. 9 に示す。

半導体電極表面に入射する太陽光エネルギー量を基準とするエネルギー変換効率 η_{e1} は、 L_a が大きいほど小さくなる。 L_a が大きくなると、半導体電極表面上の電流密度の低い部分が多くなることと (Fig. 4(a))、液抵抗が増加すること (Fig. 5) の二つの理由によって η_{e1} が低下す

Fig. 9 Dependence of energy conversion coefficients η_{e1} , η_{e2} on the geometrical factors L_a , L_t

ると考えられる。したがって面積の大きい光電解セル内に小さな半導体電極を置く光電解セル形状では η_{e1} を大きくできるが、変換されるエネルギーの総量は受光量が少ないために小さくなる。光電解セル全体に入射する太陽光エネルギー量を基準とするエネルギー変換効率 η_{e2} では、 L_a が増加するほど大きくなって η_{e1} と逆の傾向を示す。これは L_a の増加による液抵抗の増加とそれに伴う変換効率の低下を打ち消すだけの半導体電極への入射光量の増加があるために、全体としてのエネルギー変換効率 η_{e2} が大きくなると考えられる。

透過光距離 L_t を小さくすると、電解質溶液中のヨウ素による入射光の吸収は少なくなるが液抵抗は増加した (Fig. 6)。Fig. 9 によれば、それらの相反する効果が拮抗して全体としてエネルギー変換効率に及ぼす影響は比較的小さくなっている。特に η_{e2} においてその傾向が著しい。

Fig. 9(a) において L_a の大きい所と小さい所で、 L_t の

Fig. 10 Dependence of energy conversion coefficient η_{e2} on the geometrical factors L_y , L_a^*

η_{e1} に及ぼす効果が逆になっている。これは L_a が小さい場合には液抵抗が小さく、短絡電流密度の値が主に透過光量によって支配されるため、 L_t を小さくして透過光量を増やす方が η_{e1} を大きくするのに有利に働くのに対して、 L_a が大きい場合には液抵抗が大きくなり、それが短絡電流密度に及ぼす効果が大きいため L_t を増加させて液抵抗を低下させる方が η_{e1} を増加させるのに有利に働くためである。

Fig. 10 のように、単位セルの長さ (= カソード長さ) に対するアノード長さの比率 L_a^* を一定にして、セルの長さだけを変えた場合のエネルギー変換効率 η_{e2} の変化は、 L_y が小さいほど大きくなる。光電解セルの全長さと半導体電極のアノード長さが与えられた場合に、 L_a^* を一定に保って単位セルの長さ $2L_y$ を小さくすることは、各単位セルを Fig. 1(a) のようにさらに細かく分割して小さなモジュールの集まりにすることに対応する。このときの光電解セル全体のエネルギー変換効率は、各モジュールのエネルギー変換効率に等しい。したがって光電解セルの全長と半導体電極の全長を固定した場合には、半導体電極をできるだけ細かく分割する方が高いエネルギー変換効率を得られることになる。

L_x^* や L_d^* を小さくすると η_{e2} は増加するが、それらの変化率はいずれも小さい。

3. 光電解セルの設計

前節までの解析結果によれば、エネルギー変換効率

Fig. 11 Diagram for the design of the photoelectrochemical cell based on η_{e2}

η_{e2} の高い光電解セルの形状は次の条件を満たすものである。1) 単位モジュールの長さ $2L_y$ が短い、2) カソード長さすなわち単位モジュールの長さに対するアノード (半導体電極) の長さの比 L_a^* が 1 に近い、3) アノード固定板の厚み L_d と光電解セルの厚さ L_x が薄い。

光電解セルを製作する場合の加工の容易さやセルの機械的強度およびカソード側で発生する水素気泡の抜け易さを考慮すると、 $L_x = 0.08$ cm, $L_d = 0.05$ cm, $L_t = 0.05$ cm が限界と考えられる。このようなセル形状の単位モジュールに対するエネルギー変換効率 η_{e2} および単位セル面積当たりの電流値とセルの幾何学的形状因子の関係を Fig. 11 に示す。図中の実線は L_a^* 一定の曲線、破線は η_{e1} 一定の曲線である。太陽光の化学エネルギーへの変換装置としての光電解セルを設計する場合、はじめにエネルギー変換効率または光電解セルの単位面積当たりのエネルギー変換量が決められ、Fig. 11 の線図を用いることによって、単位セルの長さすなわちカソードの長さ $2L_y$ と半導体電極の長さすなわちアノードの長さ $2L_a$ が求められる。Fig. 12 は Fig. 11 を η_{e1} に対してプロットし直したもので、実線は L_a^* 一定の曲線、破線は光電解セルの単位面積当たりの電流値が一定の曲線である。

本解析で示したように、光電解セルを単位モジュールに分解してエネルギー変換効率を調べる手法や、光電解セルの幾何学的形状と液側オーム抵抗の関係は、他の光電解セルの解析においてもそのまま利用できる。またヨウ化水素の分解反応以外の、半導体電極を用いた他の光電気化学反応系に対しても、 $V_{1/2}(J_{sat})$ や $\kappa_2(\lambda)$ としてその系に対応する実験式を用いれば Eqs. (14)~(16) がそ

のまま使え、したがってエネルギー変換効率も同様に計算することができる。

光電解セルの性能評価の指標として2つのエネルギー変換効率 η_{e1} と η_{e2} を用いたが、実際に光電解セルを設計する場合には、装置の製作や運転に要する費用を基にしたより適切な評価関数を用いた解析が必要である。さらに光電気化学反応によって生成したヨウ素と水素を用いる燃料電池まで含めたトータル・システムとしての解析が必要であらう。

結 言

p⁺-nSi半導体を光アノードとして、ヨウ化水素をヨウ素と水素に分解する光化学変換型の湿式太陽電池の解析を行い以下の結果を得た。

1) 光電解セルを単位モジュールの集合と見なして性能評価を行った。

2) エネルギー変換効率として、半導体電極表面に入射する太陽光エネルギー量を基準にした η_{e1} と、光電解セルの受光面全体に入射する太陽光を基準とする η_{e2} の2種類を定義し、それぞれのエネルギー変換効率を高めるための条件を示した。

3) 半導体電極の細分化によって、光電解セル全体のエネルギー変換効率を大幅に上げることができる。

4) エネルギー変換効率の高い光電解セルの形状とその設計法を示した。

〔謝 辞〕 本研究は、文部省科学研究費（試験研究（1）・課題番号59840010）の助成を受けて行った。また大阪大学基礎工学部ならびに附属太陽光エネルギー化学変換実験施設の坪村宏教授、中戸義禮助教授、松村道雄氏よりご指導を賜ったことに對し謝意を表します。

Nomenclature

α_i	= relative sensitivity of p ⁺ -n Si photocell equi-energy response	[-]
c_i	= concentration of iodine	[mol·m ⁻³]
E	= energy density of tansmitted rays	[W·m ⁻²]
E_0	= energy density of incident rays	[W·m ⁻²]
e_λ	= relative spectral energy density distribution	[-]
F	= Faraday constant	[C·mol ⁻¹]
I	= electric current	[A]
I_a	= anodic current	[A]
I_c	= cathodic current	[A]
I_0	= short circuit current	[A]
J_{sat}	= saturated photocurrent density	[A·m ⁻²]
J_0	= short circuit current density	[A·m ⁻²]

Fig. 12 Diagram for the design of the photoelectrochemical cell based on η_{e1}

L_a	= anode length	[m]
L_d	= thickness of anodic wall	[m]
L_t	= depth of anodic cabin	[m]
L_x	= depth of photoelectrochemical cell	[m]
L_y	= longitudinal length of photoelectrochemical cell (=length of cathode)	[m]
L_z	= width of photoelectrochemical cell	[m]
m	= diode quality factor	[-]
n^*	= normal component of coordinate	[-]
N	= number of division	[-]
R	= gas constant	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
R_{eff}	= effective ohmic resistance	[Ω]
R_m	= ohmic resistance in membrane	[Ω]
R_s	= ohmic resistance in electrolyte	[Ω]
R_s^*	= $\kappa \cdot L_z \cdot R_s$	[-]
S	= representative area	[m ²]
T	= absolute temperature	[K]
V_{cell}	= cell potential	[V]
$V_{1/2}$	= half-wave potential	[V]
W_c	= transform rate to chemical energy	[W]
W_e	= transform rate to electric energy	[W]
W_t	= rate of doing mechanical work	[W]
x	= rectangular coordinate	[m]
y	= rectangular coordinate	[m]
z	= rectangular coordinate	[m]
ΔG_m	= difference of molar Gibbs free energy	[J·mol ⁻¹]
$\Delta \phi^*$	= difference of dimensionless potential	[-]

η_e = energy conversion coefficient	[-]	sat = saturation
η_{e1} = coefficient defined by Eq. (12)	[-]	
η_{e2} = coefficient defined by Eq. (13)	[-]	
κ = electric conductivity	[S·m ⁻¹]	
κ_λ = molar absorption coefficient	[m ² ·mol ⁻¹]	
λ = wave length	[m]	
ϕ = electric potential	[V]	
$\phi^* = (\phi - \phi_a) / (\phi_c - \phi_a)$	[-]	
ϕ_a = anode potential	[V]	
ϕ_c = cathode potential	[V]	
<Superscript>		
* = dimensionless		
<Subscripts>		
a = anode		
c = cathode		

Literature cited

- 1) Enokizono, M.: "Kyoukai Youso Kaiseki", p.157-160, Baihukan (1986)
- 2) Ito, R., Y. Inoue, K. Nagatomi and M. Hayamizu: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 295 (1988)
- 3) Mori, M.: "FORTRAN77 Suuchikeisan Puroguramingu", p.281-301, Iwanami-shoten (1986)
- 4) Nakato, Y., M. Yoshimura, M. Hiramoto, A. Tsumura, T. Murahashi and H. Tsubomura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 355 (1984)
- 5) Nakato, Y., M. Hiramoto, Y. Iwakabe and H. Tsubomura: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 330 (1985)
- 6) Nipponkagakukai, ed.: "Kagakubinran Kisohen II", 2nd ed. p.1183, Maruzen (1975)

Design of Photochemical Converter of Solar Energy with Semiconductor Electrodes

Ryuzo Ito, Yoshiro Inoue and Masashi Hayamizu

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key Words : Energy, Electrolysis, Solar Cell, Photoelectrochemical Cell, Energy Conversion Coefficient, Reactor Design

The energy conversion coefficient of a wet-type solar cell, which transforms solar energy to chemical energy with semiconductor electrodes, is extremely sensitive to the geometrical structure of its photoelectrochemical cell. When the surface area of the semiconductor electrodes is enlarged to obtain more incident rays, the ohmic resistance in the electrolyte between the electrodes increases because of the conformation of the counter electrode behind the photo-anode. At the same time this enlargement of the area deforms nonuniformly the current density distribution on the semiconductor electrodes. When the thickness of the electrolyte layer between the wall on the incident side and the semiconductor electrode is increased, the incident rays are less absorbed by the electrolyte, but the ohmic resistance in the electrolyte between the electrodes is increased. These phenomena, characteristic of a photoelectrochemical cell of the wet-type solar cell, affect the energy conversion coefficient. On the basis of these results, the procedure for design of a photoelectrochemical cell with a high energy conversion coefficient and the method of its characterization were proposed.