



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การวิเคราะห์และการปรับปรุงสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับ
กระบวนการการผลิตไฮโดรเจน

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อมรชัย อักษรณวิธานพ

มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การวิเคราะห์และการปรับปรุงสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับ
กระบวนการการผลิตไฮโดรเจน

ผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร. อมรชัย อารมณ์วิธานพ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. ศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG5280024
ชื่อโครงการ : การวิเคราะห์และการปรับปรุงสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ร่วมกับกระบวนการการผลิตไฮโดรเจน
ชื่อนักวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรชัย อารณวิธานพ
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
E-mail Address : Amornchai.A@chula.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 16 มีนาคม 2552 – 15 มีนาคม 2554

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้รับการยอมรับว่าเป็นเทคโนโลยีที่สะอาดสำหรับนำไปใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงผ่านกระบวนการไฟฟ้าเคมี ทำให้มีประสิทธิภาพสูงและปลอดภัยมลพิษต่ำ งานวิจัยที่ผ่านมามุ่งเน้นศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง (1000 องศาเซลเซียส) เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสูงและสามารถเลือกเชื้อเพลิงที่ใช้ได้หลากหลาย อย่างไรก็ตามปัจจุบันงานวิจัยจำนวนหนึ่งได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (600-800 องศาเซลเซียส) เนื่องจากสามารถเลือกวัสดุในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงได้หลากหลายและลดค่าใช้จ่ายในการประกอบเซลล์เชื้อเพลิง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อวิเคราะห์และปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ งานที่ได้ดำเนินงานแบ่งเป็นสามส่วน โดยงานในส่วนแรกเกี่ยวข้องกับหลักการลักษณะเชิงไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์และโครงสร้างรองรับต่างชนิดกัน นอกจากนี้ยังศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง งานวิจัยนี้ยังได้นำเสนอแนวคิดใหม่เกี่ยวกับระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่สามารถนำออกซิเจนออกและโปรตรอนทำงานร่วมกัน

เมื่อพิจารณาประเภทของเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง พบว่าก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิงที่ถูกใช้อย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามก๊าซมีเทนส่วนใหญ่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นทรัพยากรสิ้นเปลืองเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่ผลิตได้จากกระบวนการหมักชีวมวลและผลผลิตทางการเกษตร ดังนั้นงานในส่วนที่สองได้มุ่งเน้นการวิเคราะห์สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงเอทานอลภายในและใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานโดยเกิดการรีฟอร์มมิงเชื้อเพลิงภายใน อย่างไรก็ตามการดำเนินงานดังกล่าวอาจก่อให้เกิดการสะสมของคาร์บอนภายในเซลล์เชื้อเพลิง การแก้ปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสำหรับใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง ก๊าซธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนอย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตามเนื่องจากก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงสิ้นเปลือง การใช้กลีเซอรอลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ งานวิจัยนี้ได้วิเคราะห์เชิงเทอร์โมไดนามิกส์การรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลเพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับการพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน

โดยทั่วไปในการทำนายลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจำเป็นต้องใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมี อย่างไรก็ตามการสร้างแบบจำลองไฟฟ้าเคมีเป็นเรื่องที่ยากและซับซ้อนเนื่องจากเกี่ยวข้องกับค่าพารามิเตอร์จำนวนมาก งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ในส่วนของการสร้างแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลจะถูกพัฒนาเพื่อทำนายลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและนำไปใช้ร่วมกับแบบจำลองพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้คำนวณการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซภายใน แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลร่วมที่ได้ถูกนำไปใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

คำหลัก : เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง การผลิตไฮโดรเจน แบบจำลองโครงข่ายนิวรัล การวิเคราะห์สมรรถนะ

โครงการวิจัยเรื่อง การวิเคราะห์และการปรับปรุงสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิง

ชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับกระบวนการการผลิตไฮโดรเจน (TRG5280024)

โดย ผศ.ดร. ออมรชัย อารณวิธานพ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Abstract

Project Code : TRG5280024
Project Title : Performance analysis and improvement of solid oxide fuel cells integrated with hydrogen production process
Investigator : Assistant Professor Amornchai Arpornwichanop
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Chulalongkorn University
E-mail Address : Amornchai.A@chula.ac.th
Project Period : 16 March 2009 – 15 March 2011

A solid oxide fuel cell (SOFC) has been accepted to be a clean technology for power generation. It can directly convert chemical energy into electricity via an electrochemical process, resulting in high efficiency and low emission of pollutants to the environment. Many previous investigations concentrated on the high-temperature operation of SOFC (1000 °C) as it offers a high electrochemical reaction rate and the flexibility of using various fuel types. However, a number of researches are presently directed to SOFC under an intermediate-temperature operation (600-800 °C) due to several potential benefits, e.g., the possibility of using a wider range of materials and the promise of low-cost fabrication.

The objectives of this study are to analysis and improve the performance of a planar SOFC operated under intermediate temperatures. The study is divided into three parts. The first part involves investigation of the electrical characteristics of SOFCs with different electrolyte types and support structures. An actual performance of SOFCs under direct internal reforming of methane is evaluated based on detailed fuel cell and electrochemical models taking into account all voltage losses in real fuel cell operation. A new concept of a hybrid SOFC system integrating oxygen-ion and proton conducting SOFCs is proposed to improve the performance of a single SOFC.

Considering the fuel types of fuel cells, methane is a widely used hydrocarbon fuel. However, methane is mostly derived from fossil fuel, which is a limited resource. Alternatively, ethanol is an attractive green fuel for use in fuel cells as it can be produced renewably from a fermentation of biomass and agricultural products. Thus, the second part of this study focuses on the real performance analysis of an anode-supported SOFC with direct internal reforming operation. In general, SOFC can be operated under a direct internal reforming of fuel. However, this may lead to the possibility of carbon formation and in this case, an external reformer is required to generate H₂-rich gas for SOFC. Typically, H₂ is produced from natural gas which is a nonrenewable energy source. The use of glycerol, which is a renewable resource derived from biodiesel production process, for H₂ production is an attractive approach. In this study, a thermodynamic analysis of autothermal reforming of crude glycerol is investigated as a basic tool of process development for H₂ production from a renewable resource.

In general, an electrochemical model is required to predict the electrical characteristics of fuel cells. However, obtaining the electrochemical model is quite a difficult and complicated task as it involves various operational, structural and electrochemical reaction parameters. Thus, the third part of this study is to develop a neural network (NN) hybrid model of a solid oxide fuel cell (SOFC). In such a modeling approach, a NN model is first developed to predict the electrochemical characteristics of the SOFC and then incorporated with a SOFC governing model to describe the axial distribution of gaseous components in fuel and air channels. The developed NN hybrid model is employed to analysis the performance of the SOFC in terms of power density and fuel cell efficiency with respect to various key parameters.

Keywords : Solid Oxide Fuel Cell; Hydrogen Production; Neural Network Model; Performance Analysis

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานวิจัยในโครงการนี้ (TRG5280024) นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย หน่วยงานต้นสังกัดที่ให้การส่งเสริมและสนับสนุนในการทำงานวิจัย และสุดท้ายผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนร่วมในงานวิจัยทุกท่านที่ทำให้โครงการวิจัยประสบผลสำเร็จ

สารบัญ

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
คำอธิบายสัญลักษณ์และอักษรย่อ.....	ช
1. บทนำ.....	1
1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์.....	4
1.3. ภาพรวมของรายงาน.....	4
1.4. การเผยแพร่ผลงาน.....	5
2. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1. แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	6
2.1.1. สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี.....	7
2.1.2. แบบจำลองที่สภาวะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่น.....	9
2.2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ.....	12
2.3. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่สามารถนำโปรตอน.....	13
2.4. ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิง.....	15
3. ทฤษฎี.....	17
3.1. เซลล์เชื้อเพลิง.....	17
3.1.1. ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง.....	17
3.1.2. ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง.....	17
3.2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	20
3.2.1. ลักษณะสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	20
3.2.2. การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	20
3.2.3. ลักษณะการเกิดไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	21
3.2.4. วัสดุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	23
3.2.5. การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	24
3.2.6. การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่อุณหภูมิปานกลาง.....	26
3.2.7. ชนิดของเชื้อเพลิงและออกซิแดนซ์.....	27
3.2.8. การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	30

4. แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	32
4.1. รูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการศึกษา	32
4.2. สมมติฐานที่ใช้ในการสร้างแบบจำลอง	33
4.3. สมการของแบบจำลอง	35
4.3.1. สมการสมดุลมวล (Mass balance equation)	37
4.3.2. สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical model)	38
4.4. การหาคำตอบเชิงตัวเลข	43
4.4.1. สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี	43
4.4.2. แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะคงตัว	44
4.5. การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	44
4.5.1. กำลังไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง	46
4.5.2. ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง	46
4.5.3. อัตราการใช้เชื้อเพลิง (fuel utilization)	47
4.6. การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง	47
4.6.1. การตรวจสอบแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน	47
4.6.2. การตรวจสอบแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน	48
5. การวิเคราะห์สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิง	50
5.1. การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง	50
5.1.1. การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน	51
5.1.2. การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน	62
5.2. การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่	74
5.2.1. การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่	74
5.2.2. การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่	87
5.3. การวิเคราะห์สมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการรวมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน	98
5.3.1. แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนเซลล์เดี่ยว	99
5.3.2. แบบจำลองของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน	101
5.3.3. ผลการจำลองกระบวนการของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน	101

6. การวิเคราะห์สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นเป็นเชื้อเพลิง	110
6.1. การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง	110
6.1.1. แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงและเกิตรีฟอร์มมิงแบบภายใน.....	111
6.1.2. ผลการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงและเกิตรีฟอร์มมิงแบบภายใน.....	114
6.2. การศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอัตโนมัติเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	126
6.2.1. การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์	127
6.2.2. ผลการจำลองและการอภิปรายผล.....	128
7. แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	138
7.1. แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	139
7.1.1. สมการสมดุลมวลและแบบจำลองไฟฟ้าเคมี	139
7.1.2. แบบจำลองร่วมระหว่างสมการสมดุลมวลและแบบจำลองโครงข่ายนิวรัล	141
7.2. ผลและการอภิปรายผล.....	143
7.2.1. โครงสร้างของโครงข่ายนิวรัล	143
7.2.2. สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งภายใต้สภาวะคงตัว	144
8. สรุปผลงานวิจัย.....	153
8.1. การวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง.....	153
8.2. การวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและดำเนินงานภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่	154
8.3. การวิเคราะห์สมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน.....	155
8.4. การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นเป็นเชื้อเพลิง..	156
8.4.1. การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง	156
8.4.2. การศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอัตโนมัติเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง.....	157
8.5. การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งโดยใช้แบบจำลองร่วมโครงข่ายนิวรัล	157
9. ผลผลิตของโครงการวิจัย.....	159
9.1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ	159
9.2. ผลงานเผยแพร่ในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ.....	159
9.3. ผลงานเผยแพร่ในที่ประชุมวิชาการระดับชาติ	160
9.4. ผลและการอภิปรายผล.....	161
9.4.1. การพัฒนาการเรียนการสอน	161
9.4.2. สร้างนักวิจัยใหม่	161

เอกสารอ้างอิง	162
---------------------	-----

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก (ผลงานตีพิมพ์เรื่อง Performance of an Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with Direct-Internal Reforming of Ethanol)

ภาคผนวก ข (ผลงานตีพิมพ์เรื่อง Analysis of a Proton- Conducting SOFC with Direct Internal Reforming)

ภาคผนวก ค (ผลงานตีพิมพ์เรื่อง Performance Evaluation of Combined Solid Oxide Fuel Cells with Different Electrolytes)

ภาคผนวก ง (ผลงานตีพิมพ์เรื่อง Thermodynamic Study of Hydrogen Production from Crude Glycerol Autothermal Reforming for Fuel Cell Applications)

ภาคผนวก จ (ผลงานตีพิมพ์เรื่อง Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte)

คำอธิบายสัญลักษณ์และอักษรย่อ

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
A	พื้นที่ของเซลล์เชื้อเพลิง	m^2
ASR	ความต้านทานจำเพาะพื้นที่	Ωm^2
C_i	ความเข้มข้นของก๊าซองค์ประกอบ i	$mol m^{-3}$
$D_{an,eff}$, $D_{eff,anode}$	สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซประสิทธิผลทางด้านขั้วแอโนด	$m^2 s^{-1}$
$D_{ca,eff}$, $D_{eff,cathode}$	สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซประสิทธิผลทางด้านขั้วแคโทด	$m^2 s^{-1}$
d_p	รัศมีของรูพรุนเฉลี่ย	μm
E_a	พลังงานกระตุ้น	$kJ mol^{-1}$
$E_{electrode}$	พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของขั้วเล็กโทรด	$kJ mol^{-1}$
E^{OCV}	ศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด	V
E^0	ศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะความดันและอุณหภูมิมาตรฐาน	V
F	ค่าคงที่ของฟาราเดย์	$C mol^{-1}$
F_{air}	อัตราการไหลโดยมวลของอากาศ	$mol s^{-1}$
F_{fuel}	อัตราการไหลโดยมวลของเชื้อเพลิง	$mol s^{-1}$
h_a	ความสูงของช่องอากาศ	m
h_f	ความสูงของช่องเชื้อเพลิง	m
i_{ave} , i	ความหนาแน่นกระแสเฉลี่ยและความหนาแน่นกระแส ณ จุดนั้นๆ	$A m^{-2}$
$i_{0,electrode}$	ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน	$A m^{-2}$
K_{eq}	ค่าคงที่ของสมดุลสำหรับปฏิกิริยาอวตอร์แกนิค	
k_0	ค่าคงที่ pre-exponential สำหรับปฏิกิริยาอาร์พอร์มิง	$mol s^{-1} m^{-2} bar^{-1}$
$k_{electrode}$	ค่าคงที่ pre-exponential สำหรับไฟฟ้าเคมีของขั้วเล็กโทรด	$\Omega^{-1} m^{-2}$
k_{WGSR}	ค่าคงที่ pre-exponential สำหรับปฏิกิริยาอวตอร์แกนิค	$mol s^{-1} m^{-3} Pa^{-2}$
L	ความยาวของเซลล์	m
LHV	ค่าเอนทัลปีที่ค่าการเผาไหม้ต่ำ	$kJ mol^{-1}$
n	จำนวนของอิเล็กตรอนที่ผ่านรอบวงจรต่อโมลของเชื้อเพลิง	
P	ความดัน	kPa
p_i	ความดันย่อยของก๊าซชนิด i	kPa
p_i^I	ความดันย่อยของก๊าซชนิด i ณ พื้นผิวระหว่างขั้วเล็กโทรด/อิเล็กโทรไลต์	kPa
$p_{i,TPB}$	ความดันย่อยของก๊าซชนิด i ณ ขอบเขต 3 เฟส (three phase boundary)	kPa
P_{SOFC}	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง	$W m^{-2}$
P_{system}	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของระบบเซลล์เชื้อเพลิง	$W m^{-2}$
R_{ohm}	ความต้านทานของโอห์ม	Ωm^2
\mathcal{R}	ค่าคงที่ของก๊าซ	$kJ mol^{-1} K^{-1}$
R_j	อัตราของการเกิดปฏิกิริยา j	$mol m^{-2} s^{-1}$
S/C	อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน	

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
T	อุณหภูมิ	K
U_{fuel}	อัตราการใช้เชื้อเพลิง	
u_a	ความเร็วในการป้อนอากาศ	m s^{-1}
u_f	ความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง	m s^{-1}
V	ศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงาน	V
W	ความกว้างของเซลล์	m
y_i	เศษส่วนโมลของก๊าซชนิด i	

สัญลักษณ์กรีก	ความหมาย	หน่วย
α	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทประจุ	
ε	ความพรุนของขั้วอิเล็กโทรด	
$\varepsilon_{\text{SOFC}}$	ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง	%
$\varepsilon_{\text{system}}$	ประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิง	%
η_{act}	ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี	V
η_{con}	ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากการถ่ายโอนมวล	V
η_{ohm}	ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากความต้านทานไฟฟ้า	V
$\sigma_{\text{an}}, \sigma_{\text{anode}}$	การนำไฟฟ้าของขั้วแอโนด	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\sigma_{\text{ca}}, \sigma_{\text{cathode}}$	การนำไฟฟ้าของขั้วแคโทด	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\sigma_{\text{ele}}, \sigma_{\text{electrode}}$	การนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\tau_{\text{an}}, \tau_{\text{anode}}$	ความหนาของขั้วแอโนด	m
$\tau_{\text{ca}}, \tau_{\text{cathode}}$	ความหนาของขั้วแคโทด	m
$\tau_{\text{ele}}, \tau_{\text{electrolyte}}$	ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์	m
$\tau_{\text{tortuosity}}$	ความขดเคี้ยวของรูพรุนในขั้วอิเล็กโทรด	
V_{ij}	สัมประสิทธิ์ทางด้านมวลสารของก๊าซชนิด i ในปฏิกิริยา j	

อักษรย่อ	ความหมาย
a	ช่องอากาศ
an	ขั้วแอโนด
A-S structure	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ
ca	ขั้วแคโทด
C-S structure	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ
ele	อิเล็กโทรไลต์
E-S structure	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ
f	ช่องเชื้อเพลิง
i	องค์ประกอบ
l	พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรด อิเล็กโทรไลต์
in	เงื่อนไขการป้อนก๊าซที่ทางเข้า
j	ปฏิกิริยา

SOFC-H	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์แบบนำโปรตอน
SOFC-O	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์แบบนำออกซิเจนไอออน

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

พลังงานถือเป็นปัจจัยพื้นฐานต่อการดำรงชีวิตประจำวันของมนุษย์และเป็นปัจจัยที่สำคัญในการผลิตทั้งในภาคธุรกิจและภาคอุตสาหกรรม ปัจจุบันความต้องการในการใช้พลังงานโดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานไฟฟ้า มีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นตามภาวะการเติบโตของประชากรและเศรษฐกิจ อย่างไรก็ตาม กระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยอาศัยกระบวนการเชิงความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) (ได้แก่ น้ำมันปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน) มีประสิทธิภาพต่ำและก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่ได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีภายในเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงจากกระบวนการไฟฟ้าเคมี ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเทคโนโลยีการผลิตไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีเพียงน้ำ จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตไฟฟ้าจากกระบวนการเผาไหม้ เป็นที่คาดการณ์ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะเข้ามามีบทบาทต่อการผลิตพลังงานไฟฟ้าภายในประเทศในอนาคต ดังนั้นการศึกษาวิจัยทางด้านเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้สอดคล้องกับความก้าวหน้าและการเข้ามามีบทบาทของเทคโนโลยีนี้จึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ นอกจากนี้การพัฒนาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงให้สูงขึ้นจะช่วยลดต้นทุนการดำเนินงานผลิตกระแสไฟฟ้า ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจาก การดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง (1000 องศาเซลเซียส) จึงให้ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ทั้งนี้ข้อดีของการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง คือ ทำให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วอิเล็กโทรดเกิดขึ้นได้รวดเร็ว สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงตั้งต้นได้หลากหลาย (เช่น มีเทน เมทานอล เอทานอล) และยังสามารถนำก๊าซที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิสูงมาใช้งานในกระบวนการผลิตพลังงานความร้อนร่วมได้อีกด้วย นอกจากนี้การใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง (เซรามิก) ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งไม่เกิดปัญหาการกัดกร่อนภายในเซลล์ อย่างไรก็ตาม การที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทำงานที่อุณหภูมิสูง ทำให้การออกแบบการดำเนินงาน และการควบคุมเซลล์เชื้อเพลิงเกิดความซับซ้อน ทั้งนี้ปัญหาที่พบ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงอาจเกิดการแตกหักเนื่องจากเกิดความเค้นภายในหรือเกิดการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ใช้ภายในเซลล์ นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องเลือกใช้วัสดุที่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ ซึ่งทำให้ค่าใช้จ่ายในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงสูง รวมทั้งอาจมีผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย นอกจากนี้ยังต้องใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่องและหยุดเครื่องนาน ดังนั้นจึงมีนักวิจัยที่ให้ความสนใจศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำลงในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (intermediate temperature) ระหว่าง 600 และ 800 องศาเซลเซียส ที่สภาวะการดำเนินงานดังกล่าว ทำให้สามารถเลือกใช้วัสดุได้หลากหลายมากขึ้น ช่วยลดค่าใช้จ่ายในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตาม ปัญหาสำคัญที่พบเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำลงคือ สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงตามการลดลงของอุณหภูมิ เนื่องจากการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์มีค่าลดลง ส่งผลให้เกิดความต้านทานไฟฟ้าที่สูงขึ้น ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาสมรรถนะการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่

ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการดำเนินงาน รวมทั้งต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าได้

ในปัจจุบันมีการศึกษาเพื่อปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งภายใต้การดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำอยู่หลายแนวทาง เช่น การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงให้มีชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีขนาดบางลง กล่าวคือ การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยให้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ (electrode support) และ/หรือ การใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ที่มีค่าการนำไอออนสูงขึ้น เมื่อพิจารณาการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไปพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำจะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ (electrolyte support) โดยที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นมากที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงที่มีโครงสร้างดังกล่าวไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าลดลง เนื่องจากความต้านทานทางไฟฟ้าที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์สูงซึ่งดังนั้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิต่ำจึงควรออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงให้ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ โดยที่ขั้วแอโนดหรือขั้วแคโทดมีความหนาแน่นมากที่สุด (ประมาณ 2 มิลลิเมตร) ในขณะที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์จะเป็นองค์ประกอบที่บางที่สุด จะทำให้สามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (ohmic loss) ลงได้ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับจะพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss) อาจมีค่ามากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลงจากการใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่บางลงก็ได้ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับและดำเนินงานภายใต้อุณหภูมิต่ำอาจมีค่าความต้านทานจำเพาะมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิสูง ดังนั้นในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งควรที่จะพิจารณาบทบาทของโครงสร้างรองรับที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง รวมถึงผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ความหนาของแต่ละองค์ประกอบ ความพรุนและขนาดรูพรุนของอิเล็กโทรด เป็นต้น โดยผลที่ได้จากการศึกษาจะทำให้ทราบรูปแบบการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เหมาะสมกับการดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำ

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ทำการศึกษาเพื่อที่จะเพิ่มสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้อิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำโปรตอน จากการตรวจสอบงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (solid oxide fuel cell with oxygen ion-conducting electrolyte, SOFC-O²⁻) เพราะมีความเสถียรภาพทางเคมีและมีความต้านทานต่ำ อย่างไรก็ตามเนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นทางด้านแอโนดจะทำให้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนเจือจางลง ส่งผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลงตามไปด้วย ปัจจุบันเมื่อมีการพัฒนาออกไซด์แข็งที่มีความสามารถในการนำโปรตอน ส่งผลให้นักวิจัยบางส่วนเริ่มหันมาสนใจศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (solid oxide fuel cell with proton-conducting electrolyte, SOFC-H⁺) เพราะนอกจากจะไม่มีปัญหาเรื่องการเจือจางของเชื้อเพลิงแล้ว ยังให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น ดังนั้นการศึกษสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและใช้อิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำโปรตอนจึงเป็นที่น่าสนใจและจะเป็นข้อมูลในการตัดสินใจเกี่ยวกับการเลือกและพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมได้

เมื่อพิจารณาในแง่การดำเนินงานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง พบว่างานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่ให้ความสนใจในการศึกษาระบบการผลิตไฟฟ้าจากก๊าซมีเทนกันอย่างแพร่หลายเพราะก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถหาได้ง่าย มีระบบการขนส่งรองรับ และมีสัดส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง ส่งผลให้มีองค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนซึ่งจำเป็นต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงมากขึ้นตามไปด้วย โดยทั่วไปการใช้ก๊าซมีเทนหรือก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง จำเป็นต้องมี

การเปลี่ยนรูป (reforming) ก๊าซเชื้อเพลิงดังกล่าวไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer: ER-SOFC) ก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (600 ถึง 1000 องศาเซลเซียส) แล้วพบว่า ก๊าซเชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซไฮโดรเจนสำหรับใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงภายในเซลล์เชื้อเพลิง เรียกรการดำเนินการในลักษณะนี้ว่าการเกิดรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal reforming SOFC: IR-SOFC) ซึ่งมีข้อดีคือสามารถนำความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้โดยตรงสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและจำเป็นต้องใช้พลังงานความร้อนในปริมาณสูงด้วย นอกจากนี้การที่ไฮโดรเจนถูกใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง ทำให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของก๊าซเชื้อเพลิงซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่จำกัดด้วยเงื่อนไขสมดุลเคมีเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น ส่งผลให้การผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น นอกจากนี้การขนส่งเชื้อเพลิงสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงยังมีความปลอดภัยมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ การขนส่งก๊าซไฮโดรเจนโดยตรง

เมื่อพิจารณาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งพบว่า นอกจากการใช้ก๊าซมีเทนแล้วยังมีงานวิจัยจำนวนหนึ่งให้ความสนใจในการนำเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่ได้จากผลผลิตทางการเกษตรมาใช้ประโยชน์ เช่น เอทานอล (ethanol) ชีวมวล (biomass) แก๊สชีวภาพ (biogas) และกลีเซอรอล (glycerol) เชื้อเพลิงดังกล่าวถือได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญต่อการปรับปรุงและพัฒนากระบวนการผลิตพลังงานไฟฟ้าภายในประเทศไทย สำหรับเอทานอลถือว่าเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติและยังสามารถหาได้ง่ายภายในประเทศ เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีสถานะเป็นของเหลว ณ สภาวะความดันบรรยากาศ ทำให้เก็บรักษาได้ง่ายและปลอดภัยในการขนส่ง จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เมื่อพิจารณาศักยภาพของการประยุกต์ใช้เอทานอลสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแล้วพบว่า การป้อนเอทานอลเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรงแล้วเอทานอลเกิดการรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีความเป็นไปได้เช่นเดียวกับกรณีของการใช้ก๊าซมีเทน ดังนั้นการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงของเอทานอลภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะทำให้สามารถบ่งชี้ประสิทธิภาพในนำเอทานอลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

นอกจากเอทานอล กลีเซอรอลจัดเป็นเชื้อเพลิงที่น่าสนใจอีกชนิดหนึ่ง กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (biodiesel) ปัจจุบันไบโอดีเซลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกหนึ่งที่สำคัญ สามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมดีเซล เนื่องจากมีการผลิตไบโอดีเซลจำนวนมากสอดคล้องกับความต้องการของตลาด ทำให้กลีเซอรอลที่ผลิตได้มีปริมาณมากขึ้นด้วย ปกติแล้วกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (crude glycerol) นั้นจะประกอบด้วยสิ่งเจือปนต่างๆ จึงทำให้มีราคาค่อนข้างต่ำ เมื่อพิจารณาการนำกลีเซอรอลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าควรที่จะทำการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกก่อนที่จะนำมาป้อนให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เพราะองค์ประกอบของสารต่างๆ ในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นอาจจะมีผลกระทบโดยตรงต่อเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้สมรรถนะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง ดังนั้นการวิเคราะห์การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอล นอกจากจะทำให้ทราบถึงปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ณ สภาวะการดำเนินงานต่างๆ แล้ว ยังสามารถทำนายโอกาสการเกิดคาร์บอนภายในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ได้อีกด้วย ซึ่งจะมีประโยชน์ต่อการนำกลีเซอรอลไปประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะวิเคราะห์และปรับปรุงสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางโดยใช้เชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศ เช่น มีเทน เอทานอล และกลีเซอรอล เป็นต้น โดยจะทำการพิจารณาผลของชนิดอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง การออกแบบโครงสร้างรองรับและพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบ และสภาวะในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้เงื่อนไข

การดำเนินงานที่สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่ สมรรถนะระบบเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกระงับจากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่พัฒนามาจากสมการดุลมวลสาร (mass balance) และสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (electrochemical model) ที่ใช้สำหรับอธิบายลักษณะและพฤติกรรมของเซลล์เชื้อเพลิงในสภาวะการดำเนินงานต่างๆ โดยแบบจำลองที่ใช้ได้รวมผลของสภาวะการดำเนินงาน (อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของก๊าซ) และพารามิเตอร์เกี่ยวกับการออกแบบ (ค่าการนำไฟฟ้า ความหนา และความพรุนของวัสดุ) เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงและสามารถทำนายสมรรถนะทางไฟฟ้าได้อย่างถูกต้องด้วย การจำลอง (simulation) เซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะช่วยให้เข้าใจลักษณะการทำงานรวมทั้งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีความซับซ้อน นอกจากนี้ยังช่วยลดเวลาและต้นทุนในการออกแบบและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงได้ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลโดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ด้วย โดยมีเป้าหมายเพื่อศึกษา ออกแบบและหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมสำหรับเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกซึ่งมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง จากการศึกษาและพัฒนาแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งพบว่า สมการแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมีส่วนสำคัญต่อการจำลองเซลล์เชื้อเพลิงอย่างไรก็ตามการสร้างแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยทั่วไปเป็นเรื่องที่ยากและซับซ้อน เนื่องจากเกี่ยวข้องกับกระบวนการถ่ายโอนสารภายในขั้วอิเล็กโทรดและปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในขั้วอิเล็กโทรด ทำให้มีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องจำนวนมาก เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาและประยุกต์ใช้โครงข่ายนิวรัล (neural network) ในการสร้างแบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นโดยใช้ข้อมูลตัวแปรเข้า (input) ได้แก่ องค์ประกอบก๊าซเชื้อเพลิง อุณหภูมิ และค่าศักย์ไฟฟ้า และตัวแปรขาออก (output) ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวโดยใช้เทคนิคการออปติไมซ์เซชัน (optimization)

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาและวิเคราะห์สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้ในประเทศไทยและดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลาง
2. เพื่อศึกษาผลของชนิดอิเล็กโทรไลต์และรูปแบบการดำเนินงานที่มีต่อประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลาง
3. ศึกษาผลของตัวแปรดำเนินงานที่มีต่อสมรรถนะเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

1.3 ภาพรวมของรายงาน

รายงานฉบับนี้ได้แบ่งเนื้อหาออกเป็น 9 บท โดยบทที่ 1 ได้นำเสนอความสำคัญและที่มาของปัญหางานวิจัย รวมถึงวัตถุประสงค์ของงานวิจัยและการเผยแพร่ผลงานที่ได้ ส่วนบทที่ 2 อธิบายผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีโครงสร้างรองรับแบบต่างๆ การใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับอุปกรณ์หรือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ

บทที่ 3 ได้รวบรวมทฤษฎีพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง และอธิบายถึงหลักการทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เช่น ลักษณะที่สำคัญ การดำเนินงาน ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ วัสดุที่ใช้ และการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น ส่วนบทที่ 4 จะแสดงแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน โดยจะอธิบายรูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ในการศึกษาในงานวิจัยนี้ สมมติฐานที่ใช้ และสมการแบบจำลองที่

เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง รวมทั้งอธิบายถึงวิธีการหาค่าตอบเชิงตัวเลขที่ใช้ในการคำนวณค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังได้แสดงผลการเปรียบเทียบความถูกต้องของผลการคำนวณที่ได้จากแบบจำลองกับผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสองชนิดอีกด้วย

บทที่ 5 ได้อธิบายผลการศึกษาศมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่น โดยพิจารณาชนิดของอิเล็กโทรไลต์ บทบาทของโครงสร้างรองรับ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบ (ความหนาของแต่ละองค์ประกอบและโครงสร้างระดับไมโครของขั้วอิเล็กโทรด) เมื่อได้การออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอนที่เหมาะสมแล้ว จะนำเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ไปศึกษาศมรรถนะที่สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่ โดยจะพิจารณาเซลล์เชื้อเพลิงที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน ในการศึกษาสมรรถนะที่สภาวะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง จะทำการวิเคราะห์ผลของสภาวะในการดำเนินงาน (อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของก๊าซ และความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง) ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในแง่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้ในบทที่ 5 ยังนำเสนอการประเมินค่าสมรรถนะของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนและแบบนำโปรตอน เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการทำงานร่วมกันของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด และยังทำการพิจารณาผลของสภาวะในการดำเนินงานที่สำคัญ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ระดับของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง อัตราเร็วของการป้อนเชื้อเพลิง และค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดและระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

ส่วนบทที่ 6 จะเป็นการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ นอกเหนือจากก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิง โดยจะแบ่งการนำเสนอเป็น 2 แนวทาง คือ การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงซึ่งเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายใน และการวิเคราะห์กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลโดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกเพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

บทที่ 7 จะนำเสนอการประยุกต์ใช้โครงข่ายนิวรัลสำหรับสร้างแบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยได้อธิบายถึงรายละเอียดของการสร้างแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งและการนำแบบจำลองรวมโครงข่ายนิวรัลที่พัฒนาขึ้นมาศึกษาและวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน ภายใต้สภาวะการดำเนินงานคงตัวและอุณหภูมิคงที่ นอกจากนี้ยังได้อธิบายถึงผลของสภาวะในการดำเนินงานที่สำคัญที่มีสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งด้วย

ทั้งนี้ผลการวิจัยที่ได้ดำเนินงานมาได้สรุปเนื้อหาไว้ในบทที่ 8 ส่วนบทที่ 9 ซึ่งเป็นบทสุดท้ายได้แสดงผลผลิตของโครงการวิจัย

1.4 การเผยแพร่ผลงาน

การดำเนินงานวิจัยในช่วง 2 ปีที่ผ่านมา มีผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (international journal) จำนวน 5 เรื่อง ผลงานที่อยู่ระหว่างการพิจารณา (submitted) จำนวน 2 เรื่อง นอกจากนี้ยังได้เผยแพร่ผลงานในที่ประชุมระดับนานาชาติ (international conference) จำนวน 7 เรื่อง และเผยแพร่ผลงานในที่ประชุมระดับชาติ (national conference) จำนวน 3 เรื่อง ทั้งนี้รายละเอียดของผลงานทั้งหมดแสดงไว้ในบทที่ 9

บทที่ 2

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะนำเสนอผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยในหัวข้อที่ 2.1 จะแสดงรายละเอียดของงานวิจัยที่ทำการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง หัวข้อที่ 2.2 จะอธิบายงานวิจัยที่ศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีการออกแบบให้มีโครงสร้างรองรับแบบต่างๆ ส่วนหัวข้อที่ 2.3 จะสรุปงานวิจัยที่ทำการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน และหัวข้อที่ 2.4 จะนำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับอุปกรณ์หรือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ

2.1 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

การวิเคราะห์สมรรถนะเชิงทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สภาวะอุณหภูมิคงที่จำเป็นต้องใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ซึ่งประกอบไปด้วยสมการสมดุลมวลและสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับอธิบายลักษณะและพฤติกรรมของเซลล์เชื้อเพลิงในสภาวะการดำเนินงานต่างๆ เมื่อพิจารณาสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีพบว่า มีการนำเสนอสมการที่ใช้อธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ได้แก่ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล ค่อนข้างหลากหลาย

ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ 3 รูปแบบ ได้แก่ สมการไม่เชิงเส้นของบัทเลอร์-วอลเมอร์ (Butler-Volmer equation) สมการทาเฟล (Tafel equation) และสมการความสัมพันธ์ที่ได้จากการทดลอง (semi-correlation) อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบความถูกต้องในการอธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ได้จากสมการทั้ง 3 รูปแบบแล้วพบว่า สมการไม่เชิงเส้นของบัทเลอร์-วอลเมอร์ให้ความถูกต้องมากที่สุด (Hernandez-Pacheco และคณะ, 2004) ในส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน (exchange current density) ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีนั้น งานวิจัยส่วนหนึ่งได้กำหนดให้เป็นค่าคงที่ (Chan และคณะ, 2001; Li และ Chyu, 2003; Burt et และคณะ, 2004) ในขณะที่บางงานวิจัยได้นำเสนอว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ค่าพลังงานกระตุ้น และค่าความดันย่อยของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ (Zhu และ Kee, 2003; Camparani และ Iora, 2004; Costamagna และคณะ, 2004; Hernandez-Pacheco และคณะ, 2004; Qi และคณะ, 2005) นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนยังสามารถประมาณได้จากความสัมพันธ์แบบกึ่งการทดลองซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิและค่าพลังงานกระตุ้นของขั้วอิเล็กโทรด (Aguiar และคณะ, 2004)

สำหรับค่าความต้านทานไฟฟ้า (ohmic resistance) ซึ่งอธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้านั้น ในบางงานวิจัยได้มีการกำหนดไว้เป็นค่าคงที่ (Nagata และคณะ, 2001; Haynes, 2002; Burt และคณะ, 2004; Xue และคณะ, 2005) อย่างไรก็ตามเนื่องจากค่าความต้านทานไฟฟ้านี้มีความสัมพันธ์ต่ออุณหภูมิเป็นอย่างมาก ดังนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่ได้พิจารณาว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้าจะมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิเป็นสำคัญ (Ferguson และคณะ, 1996; Aguiar และคณะ, 2004; Ni และคณะ, 2007) โดย Aguiar และคณะ

(2004) และ Ni และคณะ (2007) นำเสนอว่าค่าความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์เท่านั้นที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในขณะที่ Ferguson และคณะ (1996) ได้นำเสนอว่าค่าความต้านทานของอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ

ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss) ที่เกิดจากผลการแพร่ของก๊าซภายในรูพรุนของขั้วแอโนดและขั้วแคโทดสามารถอธิบายได้ทั้งสมการการถ่ายโอนมวลภายในรูพรุน (Nagata และคณะ, 2001; Aguiar และคณะ, 2004; Qi และคณะ, 2005) หรือโดยการกำหนดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไฟฟ้าจำกัด (Burt และคณะ, 2004) ก็ได้ โดยปกติแล้วการถ่ายโอนมวลผ่านขั้วอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนสามารถอธิบายโดยแบบจำลองของฟิค (Fick's model) แบบจำลองดัสตี้แก๊ส (dusty gas model) หรือแบบจำลองสเตฟาน-แมกซ์เวล (Stefan-Maxwell model) เมื่อพิจารณาแบบจำลองทั้ง 3 สมการพบว่าไม่นิยมใช้แบบจำลองสเตฟาน-แมกซ์เวลเพราะไม่รวมผลการแพร่ของก๊าซด้วยกลไก Knudsen (Knudsen diffusion) เข้าไปในสมการ ถ้าก๊าซแพร่ผ่านรูพรุนด้วยกลไก Knudsen เป็นสำคัญ การทำนายการแพร่ของก๊าซผ่านรูพรุนด้วยแบบจำลองดัสตี้แก๊สจะมีความถูกต้องมากกว่าแบบจำลองของฟิค ในปี 2003 Suwanwarangkul และคณะ ได้รายงานว่แบบจำลองดัสตี้แก๊สเป็นแบบจำลองที่เหมาะสมกับระบบก๊าซ H_2-H_2O และ $CO-CO_2$ มากที่สุด และแนะนำให้ใช้ในระบบหลายองค์ประกอบอย่าง $H_2-H_2O-CO-CO_2$ ด้วย โดย Suwanwarangkul และคณะ ได้ยืนยันว่แบบจำลองดัสตี้แก๊สนี้จะมีความถูกต้องมากขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานภายใต้สภาวะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ และรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรดมีขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามแม้ว่แบบจำลองดัสตี้แก๊สจะสามารถทำนายการแพร่ของก๊าซภายในรูพรุนได้ถูกต้องมากกว่าแบบจำลองของฟิคก็ตาม แต่แบบจำลองของฟิคก็นิยมถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายและนำมาประยุกต์ใช้ได้ง่ายกว่าแบบจำลองดัสตี้แก๊ส เพราะสมการในการวิเคราะห์เป็นแบบชัดเจน (explicit expression) จึงสามารถอธิบายการแพร่ของก๊าซได้ง่ายกว่าแบบจำลองดัสตี้แก๊สนั่นเอง ในการสร้างแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาการถ่ายโอนของก๊าซภายในอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนโดยใช้แบบจำลองของฟิค (Chan และคณะ, 2001; Aguiar และคณะ, 2004; Ni และคณะ, 2007)

ในความเป็นจริงการใช้สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพียงอย่างเดียวก็สามารถทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่เงื่อนไขเริ่มต้นได้ แต่เพื่อที่จะอธิบายการถ่ายโอนก๊าซและกระบวนการไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้น จึงควรพิจารณาสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีร่วมกับสมการสมดุลมวลด้วย การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีหลากหลายรูปแบบโดยอาจแบ่งประเภทโดยใช้สภาวะการดำเนินงาน (สภาวะคงตัวหรือสภาวะพลวัต) การเปลี่ยนแปลงของตัวแปรที่สนใจภายในเซลล์เชื้อเพลิง (หนึ่งมิติ สองมิติ หรือสามมิติ) ชนิดอิเล็กโทรไลต์ (อิเล็กโทรไลต์ที่นำไอออนและนำโปรตอน) โครงสร้างรองรับ (โครงสร้างรองรับโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์) ชนิดของเชื้อเพลิง (ก๊าซไฮโดรเจนหรือก๊าซมีเทน) และรูปแบบของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (แบบภายนอกหรือภายในเซลล์เชื้อเพลิง) เป็นต้น สำหรับแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งในงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ดำเนินงานภายใต้สภาวะคงตัวและมีลักษณะการเปลี่ยนแปลง 1 มิติ กล่าวคือการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรเป็นไปตามแนวการไหลของก๊าซตลอดความยาวของเชื้อเพลิง โดยพิจารณาผลของชนิดอิเล็กโทรไลต์ โครงสร้างรองรับ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบและการดำเนินงาน นอกจากนี้ยังศึกษาการทำงานร่วมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนภายใต้การดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลาง โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.1.1 สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

Chan และคณะ (2001) นำเสนอแบบจำลองเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งโดยใช้สมการของบูลเลอร์-วอลเมอร์สำหรับคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแทนการ

ใช้สมการทาเพล ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะพิจารณาทั้งการแพร่แบบ ordinary และ Knudsen จากการวิเคราะห์ผลการคำนวณที่ได้พบว่าการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ (anode-supported SOFC) ให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดีที่สุดเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินการภายใต้อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่ใช้ในการคำนวณมีค่าคงที่

Zhu และ Kee (2003) พัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินการโดยใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิง โดยแบบจำลองดังกล่าวถูกนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์ผลของความต้านทานต่างๆ ที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งดำเนินการในช่วงอุณหภูมิปานกลาง ($T = 750^{\circ}\text{C}$) โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีอธิบายโดยสมการของบูลเลอร์-วอลเมอร์ ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลในโครงสร้างอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนอธิบายโดยใช้แบบจำลองดัดดีแก๊ส และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าขึ้นกับความต้านทานการไหลของไอออนในอิเล็กโทรไลต์เพียงอย่างเดียว

Hernandez-Pacheco และคณะ (2004) ทำการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด นอกจากนี้ยังรายงานไว้ว่าการใช้สมการอย่างง่ายที่ได้อธิบายไว้ในงานวิจัยของ Achebach (1994) สำหรับคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี จะมีความถูกต้องก็ต่อเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินการที่อุณหภูมิสูง (900 ถึง 1473 องศาเซลเซียส) ในขณะที่สมการของบูลเลอร์-วอลเมอร์สามารถใช้ได้ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังเสนอสมการการแพร่ของก๊าซในขั้วอิเล็กโทรดที่ขึ้นกับโครงสร้างของขั้วโดยใช้แบบจำลองดัดดีแก๊สสำหรับการหาค่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการดำเนินการ (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) และชนิดของเชื้อเพลิง (ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์) ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง แต่อย่างไรก็ตามยังค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่ใช้ในการคำนวณยังคงกำหนดให้มีค่าคงที่

Hernandez-Pacheco และคณะ (2005) ศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่อุณหภูมิและอัตราการใช้เชื้อเพลิงต่างกัน โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถหาค่าได้จากสมการของบูลเลอร์-วอลเมอร์ ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนจะแสดงอยู่ในพจน์ของค่าพลังงานกระตุ้น อุณหภูมิ และความดันย่อยของสารตั้งต้น แบบจำลองของดัดดีถูกนำมาใช้เพื่อหาค่าฟลักซ์การไหลของก๊าซตลอดขั้วอิเล็กโทรด ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการต้านทานของไฟฟ้าจะสามารถหาค่าได้โดยใช้กฎของโอห์ม โดยที่ความต้านทานของเซลล์รวมนั้นคำนวณมาจากค่าความต้านทานและความหนาของอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์

Ni และคณะ (2007) พัฒนาแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีเพื่อศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง สมการของบูลเลอร์-วอลเมอร์ แบบจำลองของฟิคและกฎของโอห์มถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการต้านทานของไฟฟ้า ตามลำดับ โดยทั้งค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของอิเล็กโทรดและสัมประสิทธิ์ของการแพร่ของก๊าซจะขึ้นกับโครงสร้างอิเล็กโทรด (ความพรุนและขนาดของรูพรุน) และสภาวะการดำเนินการ (อุณหภูมิ ความดันและองค์ประกอบของก๊าซ) ซึ่งแบบจำลองดังกล่าวจะสามารถวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่โครงสร้างอิเล็กโทรดและสภาวะการดำเนินการต่างๆ ได้

2.1.2 แบบจำลองที่สภาวะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่น

โดยทั่วไปการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย กล่าวคือไม่เพียงแต่ใช้ก๊าซไฮโดรเจน แต่ยังสามารถใช้ก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น มีเทน เอทานอล เมทานอล และกลีเซอรอล อย่างไรก็ตามก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนดังกล่าวจะต้องถูกเปลี่ยนรูปให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ที่มีก๊าซไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งจำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแอโนดเสียก่อน แนวทางหนึ่งในการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงก็คือการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer: ER-SOFC) ก่อนนำก๊าซที่ได้มาป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามก็ยังมีอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจก็คือการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal reforming: IR-SOFC) เนื่องจากอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (600 ถึง 1000 องศาเซลเซียส) อยู่ในช่วงเดียวกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเชื้อเพลิงไปเป็นก๊าซไฮโดรเจน ทั้งนี้ความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ปฏิกิริยาคายความร้อน) จะถูกใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง (ปฏิกิริยาคายความร้อน) จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมแก่ระบบเซลล์เชื้อเพลิง (Fellow, 1998; Ahmed และ Foger, 2000) โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินงานได้ 2 รูปแบบ คือ การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม (indirect internal reforming: IIR-SOFC) และการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (direct internal reforming: DIR-SOFC) โดยปกติแล้วการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรงจะมีประโยชน์มากกว่าการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม ทั้งนี้เนื่องจากในระหว่างที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานจะมีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งถูกเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ทำให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) ของเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายท่านได้ให้ความสนใจในการศึกษาระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (Achenbach, 1994; Ferguson และคณะ, 1996; Demin และ Tsiakaras, 2001; Aguiar และคณะ, 2004; Assabumrungrat และคณะ, 2004; Assabumrungrat และคณะ, 2005; Pfafferodt และคณะ, 2005; Jamsak และคณะ, 2006; Jamsak และคณะ, 2007) และงานวิจัยดังกล่าวยังพิจารณาผลของสภาวะในการดำเนินงาน ทิศทางการไหลของก๊าซ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบ โดยรายละเอียดของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีดังนี้

Achenbach (1994) เสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่เกิดการรีฟอร์มมิ่งของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นำเสนอมีลักษณะเป็นแบบสามมิติและเปลี่ยนแปลงตามเวลา ซึ่งจะรวมผลของการรีไซเคิลก๊าซ การถ่ายโอนความร้อนโดยการนำความร้อน การพาความร้อน และการแผ่ความร้อน ในแบบจำลองด้วย โดยแบบจำลองดังกล่าวจะถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอุณหภูมิและกระแสไฟฟ้า ตามทิศทางการไหลของก๊าซแบบต่างๆ กัน ได้แก่ ไหลทางเดียวกัน (co-flow) ไหลสวนทางกัน (counter-flow) และไหลข้ามกัน (cross-flow) ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะสูงที่สุดก็ต่อเมื่อเชื้อเพลิงและอากาศมีทิศทางการไหลแบบสวนทางกัน ในขณะที่การกระจายตัวของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะมีลักษณะสม่ำเสมอ (uniform) เมื่อเชื้อเพลิงและอากาศมีทิศทางการไหลในทางเดียวกัน และความแตกต่างของอุณหภูมิ (temperature gradient) จะมากที่สุดเมื่อเชื้อเพลิงและอากาศไหลแบบข้ามกัน อย่างไรก็ตามการจำลองกระบวนการในงานนี้ไม่ได้พิจารณาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียของเซลล์เชื้อเพลิงและเงื่อนไขในการดำเนินงาน

Ferguson และคณะ (1996) นำเสนอแบบจำลองสามมิติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งของก๊าซธรรมชาติภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยคำนึงถึงลักษณะรูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (แบบท่อ แบบแผ่น และทรงกระบอก) และทิศทางการไหลของก๊าซ (ไหลแบบข้าม ไหลสวนทาง และไหลทางเดียวกัน) แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำนายการกระจายตัวของอุณหภูมิ มวลของก๊าซและลักษณะทาง

ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งหมดได้ ทั้งนี้ได้พิจารณาแหล่งพลังงานความร้อนที่เป็นผลมาจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากความต้านทานทางไฟฟ้าและความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี (ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ) สำหรับสมการสมดุลพลังงานจะไม่รวมการแผ่รังสีในแบบจำลอง ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียจะถูกคำนวณโดยการใช้สมการกึ่งการทดลอง (semiempirical expression) ที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยของ Achenbach (1994) โดยแบบจำลองที่พัฒนาขึ้นในงานนี้จะนำไปใช้เป็นตัวชี้วัดสำหรับออกแบบและศึกษาผลของความกว้างของซี่ (rib width) ที่มีต่อประสิทธิภาพโดยรวม ผลของความหนาของซี่อิเล็กโทรดที่มีต่อประสิทธิภาพ รวมถึงการเปรียบเทียบของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีรูปร่างแบบท่อและแบบแผ่น จากการจำลองกระบวนการพบว่าการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงให้มีรูปร่างแบบแผ่นจะมีประสิทธิภาพมากกว่าการออกแบบท่อ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากความต้านทานทางไฟฟ้าต่ำกว่า และเซลล์เชื้อเพลิงรูปร่างแบบแผ่นที่มีการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงและออกซิเจนในทิศทางสวนทางกันจะให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด อย่างไรก็ตามแบบจำลองที่ใช้ในงานนี้ควรที่จะต้องนำไปพัฒนาต่อในแง่การพิจารณาผลของการแผ่ความร้อนระหว่างช่องการไหลของเชื้อเพลิงและช่องการไหลของอากาศ

Nagata และคณะ (2001) นำเสนอแบบจำลองที่สภาวะคงตัวแบบหนึ่งมิติร่วมกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบท่อ เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณการกระจายตัวของอุณหภูมิและองค์ประกอบของก๊าซตลอดการไหลของก๊าซ งานวิจัยนี้ได้พิจารณาเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายในแบบท่อที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแทรกลงไปยังสแตคของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อหลีกเลี่ยงการกระจายตัวของอุณหภูมิที่ไม่สม่ำเสมออันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนของการรีฟอร์มมิง โดยการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงในลักษณะดังกล่าวจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผลิตกำลังไฟฟ้าและอุณหภูมิของก๊าซขาออก (exhaust gas) มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ เช่น อัตราการป้อนกลับของเชื้อเพลิงและอากาศ และอุณหภูมิขาเข้าของเชื้อเพลิงและอากาศด้วย

Yakabe และ (2001) มุ่งเน้นที่จะทำการประมาณค่าความเค้นทางความร้อน (thermal stress) ที่เกิดขึ้นในแต่ละองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่น งานวิจัยนี้ได้นำเสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีลักษณะสามมิติ โดยจะพิจารณาเซลล์เชื้อเพลิงเพียงหน่วยเดียว (unit cell) และทิศทางการไหลของก๊าซแบบทางเดียวกันและแบบสวนทางกัน แบบจำลองถูกนำมาใช้เพื่อคำนวณหาการกระจายตัวของความเข้มข้นของก๊าซ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (potential) ความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน และอุณหภูมิที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง ผลการจำลองกระบวนการสำหรับการไหลแบบสวนทางกันแสดงว่าเมื่อไม่พิจารณาการแลกเปลี่ยนความร้อนจากการแผ่รังสี ($\varepsilon = 0$) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์บริเวณตรงกลางของเซลล์ ส่งผลให้ตำแหน่งนั้นมีอุณหภูมิสูงสุด แต่เมื่อพิจารณาการแลกเปลี่ยนความร้อนจากการแผ่รังสี ($\varepsilon = 0.8$) อุณหภูมิจะสูงที่สุดที่บริเวณทางออกของเชื้อเพลิง และความเค้นจะเกิดขึ้นสูงที่สุด ณ บริเวณทางเข้าของเชื้อเพลิง ส่วนการไหลแบบทางเดียวกันพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยและความเค้นในอิเล็กโทรไลต์จะมีค่าน้อยกว่าในกรณีการไหลแบบสวนทางกัน

Tsiakaras และ Demin (2001) ศึกษาสมรรถนะทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เชื้อเพลิงเอทานอลและเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายใน โดยพิจารณาความแตกต่างของตัวออกซิแดนซ์ได้แก่ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (dry reforming) และปฏิกิริยาการเผาไหม้บางส่วน (partial oxidation) การคำนวณที่สภาวะสมดุลจะกระทำในช่วงที่ไม่มีการเกิดคาร์บอน นั่นคือช่วงอุณหภูมิระหว่าง 800 และ 1200 เคลวิน โดยสมมติให้อัตราส่วนระหว่างออกซิแดนซ์ต่อเอทานอลที่จุดเริ่มต้นมีค่าต่างๆ กัน จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิการดำเนินงานต่ำกว่า 950 และสูงกว่า 1100 เคลวิน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ป้อนก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลให้ประสิทธิภาพสูงสุด

ในขณะที่การดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางควรป้องกันผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาฟอรัมมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เพราะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าปฏิกิริยาอื่นๆ

Aguiar และคณะ (2002) พัฒนาแบบจำลองที่สภาวะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่เกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อมของก๊าซมีเทนทั้งการไหลแบบทางเดียวกันและการไหลแบบสวนทางกันเพื่อศึกษาสมดุลระหว่างความร้อนที่ปฏิกิริยาฟอรัมมิงต้องการและความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ผลของการศึกษาพบว่าอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิงลดลงในบริเวณที่มีป้อนก๊าซเชื้อเพลิงเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ Aguiar และคณะ ยังศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิขาเข้าของเชื้อเพลิง ความหนาแน่นกระแส และความดันในการดำเนินงาน แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ได้คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยใช้สมการอย่างง่ายของ Achebach และยังไม่พิจารณาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล

Aguiar และคณะ (2004) ได้นำเสนอแบบจำลองที่สภาวะพลวัตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและมีการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง โดยได้พิจารณาการไหลของก๊าซเชื้อเพลิงและออกซิเจนทั้งแบบทิศทางเดียวกันและการไหลแบบสวนทางกัน การศึกษาในงานนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกจะทำการศึกษสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งโดยใช้เพียงแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีและพิจารณาผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานและการใช้เชื้อเพลิงที่มีต่อสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง โดยแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในงานนี้จะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด สมการของบูรเลอร์-วอลเมอร์ถูกใช้สำหรับคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของอิเล็กโทรดได้มาจากสมการกึ่งการทดลอง (semi-empirical correlation) โดยมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิในการดำเนินงานและค่าพลังงานกระตุ้น ส่วนค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์และค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรดสำหรับการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการต้านทานของไฟฟ้ากำหนดให้มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิและให้มีค่าคงที่ตามลำดับ ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะพิจารณาการแพร่ของก๊าซในขั้วอิเล็กโทรด แต่สัมประสิทธิ์ของการแพร่ของก๊าซ (diffusion coefficient) กำหนดให้มีค่าคงที่ทั้งๆ ที่โดยแท้จริงแล้วค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่มักมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ ในขณะที่ส่วนที่สองจะทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สภาวะคงตัว (steady-state performance) โดยพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขาเข้าของเชื้อเพลิงและอากาศ การใช้เชื้อเพลิง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยและรูปแบบการไหลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะคงตัว ผลจากการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อรูปแบบการไหลเป็นแบบสวนทางกันทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเซลล์สูง ส่งผลทำให้เกิดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเกิดการกระจายตัวภายในเซลล์เชื้อเพลิงไม่สม่ำเสมอ

Assabumrungrat และคณะ (2004) วิเคราะห์เชิงเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อทำนายขอบเขตของการเกิดคาร์บอนในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงเอทานอลแบบภายใน จากการคำนวณ ณ สภาวะสมดุลพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถลดโอกาสในการเกิดคาร์บอนบนขั้วแอโนดได้

Hernandez-Pacheco และคณะ (2005) พัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสำหรับศึกษาผลขององค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงที่มีต่อการกระจายตัวของกระแสไฟฟ้าและอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยพบว่าถ้าเชื้อเพลิงมีความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนสูงๆ สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะสูงขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนของไอน้ำต่อเชื้อเพลิงสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้ แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่ใช้ประกอบด้วยสมการของบูรเลอร์-วอลเมอร์สำหรับคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้า

เคมี โดยค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของอิเล็กโทรดเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ พลังงานกระตุ้นและความดันย่อยของก๊าซ ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลใช้แบบจำลองดัสต์ที่แก้ในการคำนวณ

Pfafferodt และคณะ (2005) นำเสนอแบบจำลองที่สภาวะคงตัวหนึ่งมิติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยเซลล์เชื้อเพลิงถูกป้อนด้วยก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงบางส่วนโดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้สามารถอธิบายความเข้มข้น อุณหภูมิ และความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ งานวิจัยนี้ได้สรุปว่ารูปแบบการไหลแบบทางเดียวกันเป็นรูปแบบการไหลที่ดีที่สุด เพราะรูปแบบการไหลแบบสวนทางกันนั้นทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิงสูง

Sangtongkitcharoen และคณะ (2005) วิเคราะห์ขอบเขตการเกิดคาร์บอนภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ป้อนด้วยก๊าซมีเทนโดยมีรูปแบบการดำเนินงานที่แตกต่างกัน คือ การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายนอก การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม และการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งขอบเขตการเกิดคาร์บอนจะพิจารณาจากการหาอัตราส่วนการป้อนน้ำต่อก๊าซมีเทน จากการศึกษาพบว่า การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายนอกและการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อมต้องการอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนที่เท่ากัน โดยไม่ขึ้นกับอัตราการใช้ก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ในทางกลับกันการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรงสามารถดำเนินงานได้โดยการใช้อัตราส่วนการป้อนน้ำต่อก๊าซมีเทนที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการทำงานอีก 2 แบบข้างต้น

Inui และคณะ (2006) ศึกษาอิทธิพลของอัตราการผสมกันระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยวิธีการการจำลองกระบวนการสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเซลล์เดี่ยวที่มีลักษณะแบบแผ่นและมีทิศทางการไหลของก๊าซเชื้อเพลิงและอากาศในแนวทางเดียวกัน จากการจำลองกระบวนการพบว่าภายใต้สภาวะการดำเนินงานแบบปกติสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราการผสมกันระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิขาเข้าของก๊าซและการเติมน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในเชื้อเพลิง พบว่าเซลล์ที่มีองค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนปริมาณมากจะให้ค่าแรงดันไฟฟ้ามากกว่าแบบที่มีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณมากอยู่เล็กน้อย

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นสามารถออกแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงได้ 2 ลักษณะ คือ แบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ (electrolyte support) และแบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ (electrode support) งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่ให้ความสนใจศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ ซึ่งจะดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส (Huang และคณะ, 1997; Ishihara และคณะ, 1998; Maric และคณะ, 1999; Hibino และคณะ, 2000; Suzuki และคณะ, 2004; Joo และคณะ, 2009) จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจะสร้างโดยใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์หนา 50 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่ำลง มีนักวิจัยบางส่วนได้นำเสนอแนวความคิดการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแอโนดหรือขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ เพื่อที่จะลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าที่มีค่าสูงขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำลง (Leng และคณะ, 2004; Kim และคณะ, 2005; Zhao และ Virkar, 2005; Liu และคณะ, 2006; Xin และคณะ, 2006; Chen และคณะ, 2007; Lin และคณะ, 2008; Yamaguchi และคณะ, 2008) และเมื่อตรวจสอบงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นศึกษาสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นตัวรองรับ ยกตัวอย่างเช่น

Zhao และ Virkar (2005) ได้ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละประเภทที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ โดยเซลล์เชื้อเพลิงสร้างขึ้นโดยใช้ yttria-stabilized zirconia (YSZ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ และใช้ Ni-YSZ และ strontium doped lanthanum manganate (LSM)-YSZ เป็นขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับ Zhao และ Virkar ได้ศึกษาผลของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ ขั้วแอโนด และชั้นแคโทด รวมถึงความพรุนของขั้วแอโนดที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ศึกษาจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนชั้นเป็นเชื้อเพลิง (ก๊าซไฮโดรเจน 97 เปอร์เซ็นต์) และใช้อากาศเป็นออกซิเจน และดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จากการศึกษาพบว่าภายใต้การดำเนินการในช่วงดังกล่าว เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เหมาะสมควรมีความหนาของขั้วแอโนดที่ทำเป็นโครงสร้างรองรับ 0.5 มิลลิเมตร ความพรุนของขั้วแอโนด 57 เปอร์เซ็นต์ ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ 8 ไมโครเมตร และความหนาของขั้วแคโทด 20 ไมโครเมตร ซึ่งจะทำให้ได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากที่สุดเท่ากับ 1.8 0.8 และ 0.4 วัตต์ต่อตารางเมตร เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินการที่อุณหภูมิ 800 700 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลอาจมีค่ามากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง เนื่องจากการใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่บางลง ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและดำเนินการด้วยอุณหภูมิปานกลางอาจมีค่าความต้านทานจำเพาะมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินการด้วยอุณหภูมิสูง (Virkar และคณะ, 2000; Chan และคณะ, 2001; Shi และคณะ, 2006) ดังนั้นจึงมีงานวิจัยหลายฉบับมีความพยายามที่จะพัฒนาขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ โดยมุ่งเน้นที่จะให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะที่ดีขึ้น ภายใต้การดำเนินการด้วยอุณหภูมิต่ำลง

2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่สามารถนำโปรตอน

จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาข้างต้นพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์แบบที่นำออกซิเจนไอออน อย่างไรก็ตามตั้งแต่ปี 1982 Iwahara และคณะ ได้ทำการทดลองสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งอุณหภูมิสูงที่ใช้สตรอนเทียมซีเรียมเซรามิก (SrCeO_3 -based ceramic) เป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้แพลตทินัมเป็นอิเล็กโทรด และเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงข้างต้นมาดำเนินการที่อุณหภูมิในช่วง 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส พบว่าไอเล็กโตรไลต์ชนิดนี้มีความสามารถในการนำโปรตอนได้โดยสังเกตจากน้ำที่เกิดขึ้นทางด้านขั้วแอโนด แต่เมื่อพิจารณาค่ากำลังไฟฟ้าขาออกที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้พบว่ามีค่าน้อยเกินไปซึ่งไม่เหมาะกับการใช้งานจริง ทั้งนี้เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์หนาถึง 0.5 มิลลิเมตร ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงตามไปด้วย

เมื่อออกไซด์แข็งที่มีความสามารถในการนำโปรตอนถูกค้นพบและถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง (Iwahara และคณะ, 1982; Zhu และ Mellander, 1994; Iwahara, 1996; Coore, 2003; Meng และคณะ, 2007) ส่งผลให้ปัจจุบันนักวิจัยเริ่มหันมาสนใจศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์แบบที่นำโปรตอนกันอย่างมากแพร่หลาย (Demin และ Tsiakaras, 2001; Taherparvar และคณะ, 2003; Assabumrungrat และคณะ, 2004; Taherparvar และคณะ, 2003; Fukada และคณะ, 2006; Potter และ Baker, 2006; Suksamai และคณะ, 2007) อย่างไรก็ตามงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปยังการสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของวัสดุออกไซด์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนเท่านั้น ในขณะที่งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์แบบที่นำโปรตอนมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ยกตัวอย่างเช่น

ในปี 2001 Demin และ Tsiakaras วิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์แบบนำโปรตอนเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง โดยพิจารณาผลของความบริสุทธิ์ของก๊าซไฮโดรเจน ความชื้นของอากาศ และอัตราการใช้ก๊าซไฮโดรเจนและอากาศ (hydrogen and air

utilization) ทั้งยังศึกษาผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง จากการศึกษาพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนให้ประสิทธิภาพสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน ต่อมาในปี 2002 Demin และคณะ ได้นำเสนอความเป็นไปได้ในการใช้เชื้อเพลิงที่มีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน เมื่อก๊าซมีเทนถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบนี้ ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนจะมีค่าสูงกว่าแบบที่นำออกซิเจนไอออน เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดดำเนินงานภายใต้เงื่อนไขการดำเนินงานเดียวกัน ดังนั้นประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนจึงมีค่ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออนถึง 15 เปอร์เซ็นต์ แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยทั้งสองฉบับจะนำเสนอเพียงค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีไม่ได้พิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง

Assabumrungrat และคณะ (2004, 2005) นำเสนอรายละเอียดการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นการศึกษาที่ให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์สำหรับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงภายใน เทคนิคการคำนวณภายใต้สภาวะสมดุลถูกนำมาใช้เพื่อหาช่วงในการดำเนินงาน ได้แก่ อัตราการส่วนการป้อนน้ำต่อเอทานอลที่ทางเข้าเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนบนขั้วแอโนด เมื่อเปรียบเทียบกับสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ต่างชนิดพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่นำโปรตอนที่ป้อนโดยเอทานอล เมทานอล และมีเทน ไม่เหมาะสมในการนำมาใช้งานจริงเนื่องจากมีโอกาสในการเกิดคาร์บอน เพื่อที่จะลดปัญหาการเกิดคาร์บอนเซลล์เชื้อเพลิงแบบนำโปรตอนต้องดำเนินงานโดยให้อัตราการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและค่าอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลสูงขึ้น

Jamsak และคณะ (2007) ศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยพิจารณาผลของชนิดไอเล็กโตรไลต์ที่ใช้ (ไอเล็กโตรไลต์ที่นำไอออนและนำโปรตอน) จากงานวิจัยที่ผ่านมา (Jamsak และคณะ, 2006) พบว่าสมรรถนะทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนสูงกว่าการใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน อย่างไรก็ตามเพื่อทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่แท้จริง Jamsak และคณะ (2007) จึงศึกษาถึงผลของความสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการต้านทานไฟฟ้า ความสูญเสียศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และความสูญเสียศักย์ไฟฟ้าอื่นๆ ที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงด้วย จากการศึกษาพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM) กลับให้สมรรถนะที่แท้จริงดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (Pt|SCY|Pt) โดยค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนมีค่าสูงกว่าแบบที่นำโปรตอนถึง 34 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนให้สมรรถนะทางทฤษฎีสูงกว่าแบบนำออกซิเจนไอออน การพัฒนาเซลล์ชนิดนี้จึงไม่จำเป็นต้องลดความต้านทานรวมให้ลงมาเท่ากับค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนก็ได้ อย่างไรก็ตามการลดเพียงความต้านทานของไอเล็กโตรไลต์อาจจะยังไม่เพียงพอที่จะปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์แบบที่นำโปรตอน ดังนั้นควรพิจารณาความต้านทานไฟฟ้าในส่วนอื่นๆ เข้าร่วมด้วยในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอสมการในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานทางไฟฟ้า อย่างไรก็ตามได้ประเมินค่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจากการทดลองของ Iwahara (1996) ซึ่งสามารถละทิ้งได้เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงๆ

Ni และคณะ (2008) พัฒนาแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีเพื่อศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิงทั้งแบบที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนและนำออกซิเจนไอออน โดย

แบบจำลองที่พัฒนาขึ้นจะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด แบบจำลองของดัดส์ตีถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายการถ่ายโอนมวลของก๊าซหลายองค์ประกอบที่เกิดขึ้นภายในอิเล็กโทรดที่มีรูพรุน โดยการเปรียบเทียบการใช้อิเล็กโทรดที่ต่างชนิดกันอย่างละเอียดนั้นจะทำให้เข้าใจถึงกลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้ง 2 แบบได้เป็นอย่างดี และยังสามารถบ่งชี้ถึงสาเหตุที่ทำให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย ซึ่งเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

2.4 ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิง

โดยปกติแล้วระบบการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจะประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ คือ (1) กระบวนการการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงเป็นก๊าซไฮโดรเจน (fuel processor) (2) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า (SOFC stack) และ (3) อุปกรณ์เปลี่ยนกระแสไฟฟ้าจากกระแสดังตรงเป็นกระแสสลับ (power conditioner) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานด้วยอัตราการใช้เชื้อเพลิง (fuel utilization) ในช่วง 80 ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ พบว่าก๊าซทิ้งที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงยังมีเชื้อเพลิงเหลือและมีอุณหภูมิสูง การนำความร้อนและเชื้อเพลิงที่เหลือมาใช้ประโยชน์ต่อจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงได้ นอกจากนี้การนำก๊าซทิ้งที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้งานต่อจะทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงถูกนำไปใช้งานได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งลดลง (Granovskii และคณะ, 2007) โดยปกติแล้วก๊าซซากออกที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะนิยมนำมาป้อนให้เครื่องกังหันก๊าซเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าเพิ่มเติม (Solid Oxide Fuel Cell with Gas Turbine system: SOFC-GT) ซึ่งมีข้อมูลว่าระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับเครื่องกังหันแก๊สนี้มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าถึง 70 เปอร์เซ็นต์ (Dokiya, 2002; Palsson และคณะ, 2000; Möller และคณะ, 2004; Calise และคณะ, 2006; Haseli และคณะ, 2008) อย่างไรก็ตามเนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องประสิทธิภาพของเครื่องกังหันแก๊ส ทำให้มีนักวิจัยบางส่วนได้สนใจศึกษาระบบที่มีการทำงานร่วมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ โดยมีรายละเอียดดังนี้

Dicks และคณะ (2000) นำเสนอระบบผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งซึ่งดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงถูกนำมาใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าไปพร้อมๆ กับการเปลี่ยนรูปก๊าซเชื้อเพลิง ก๊าซที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อนำมาผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบชิฟท์ (shift reactor) แล้วจึงป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยน โดยผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพโดยรวมของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด (61 เปอร์เซ็นต์) มีค่าสูงกว่าระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนหรือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเพียงอย่างเดียว (37 ถึง 42 เปอร์เซ็นต์) นอกจากนี้เมื่อประเมินค่าการลงทุนและค่าการดำเนินการแล้วพบว่าระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดให้ผลที่ดีกว่าอีกสองระบบที่เหลือ

Yokoo และ Take (2004) ได้ประเมินค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ทำงานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยน ซึ่งกำหนดให้ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดมีกำลังไฟฟ้าประมาณ 200 กิโลวัตต์ โดยกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีรูปร่างแบบท่อมมีค่าเป็น 100 กิโลวัตต์ ผลจากการศึกษาพบว่าระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดที่ กำลังไฟฟ้ากระแสสลับ 190 กิโลวัตต์ จะให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเท่ากับ 59 เปอร์เซ็นต์ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งกับเครื่องกังหันก๊าซแล้วพบว่าระบบดังกล่าวต้องผลิตกำลังไฟฟ้ากระแสสลับ 1014 กิโลวัตต์ ถึงจะได้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าที่ 59 เปอร์เซ็นต์เท่ากันกับระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์

เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยน ผลจากการจำลองกระบวนการยังแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิง

Araki และคณะ (2006) นำเสนอระบบการผลิตไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง 2 เซลล์ซึ่งต่อกันแบบอนุกรม โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเซลล์แรกจะดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิต่ำ ในขณะที่อีกเซลล์หนึ่งดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง ระบบเซลล์เชื้อเพลิงในงานนี้พัฒนาขึ้นมาเนื่องจาก เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเซลล์แรกใช้ไอเล็กโตรไลต์ชนิดใหม่ เช่น แลนทานัม (lanthanum) แทนอิเล็กโตรไลต์ชนิดเดิมอย่างเซอร์โคเนีย (zirconia) จะสามารถดำเนินงานได้ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำลงประมาณ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำเนิดกำลังไฟฟ้าได้สูงขึ้น ดังนั้นเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำมาทำงานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงจะสามารถขยายช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้ ผลจากการจำลองกระบวนการพบว่าประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ต่อกันสองเซลล์มีค่า 50.3 เปอร์เซ็นต์ และประสิทธิภาพโดยรวมของการผลิตพลังงานไฟฟ้าร่วมกับเครื่องกังหันก๊าซจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 56.1 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ในการดำเนินงาน ได้แก่ อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินในช่วงอุณหภูมิต่ำ ความดันของเซลล์เชื้อเพลิง ค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไฟฟ้า อัตราการป้อนกลับของเชื้อเพลิงและอากาศ (fuel and air recirculation rate) และอัตราการใช้เชื้อเพลิงและอากาศ (fuel and air utilization rate) ที่มีต่อประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งด้วย

Musa และ Paepe (2008) ได้นำเสนอระบบที่มีการรวมกันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง 2 เซลล์ โดยทำการเปรียบเทียบรูปแบบระบบที่แตกต่างกัน ระบบแรกคือการรวมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานในช่วงอุณหภูมี่ปานกลางและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง ส่วนระบบที่สองเป็นการรวมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานในช่วงอุณหภูมี่ปานกลาง 2 เซลล์ ในการดำเนินงานของทั้งสองระบบ ก๊าซทางขั้วแอโนดที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงตัวแรกจะถูกส่งไปยังเซลล์เชื้อเพลิงตัวที่สองแบบขนาน ในขณะที่ก๊าซทางขั้วแคโทดจะถูกส่งต่อไปแบบอนุกรม ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบเดี่ยว ซึ่งดำเนินงานที่อุณหภูมี่ปานกลางและอุณหภูมิสูงมีประสิทธิภาพเป็น 57.6 เปอร์เซ็นต์ และ 62.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานในช่วงอุณหภูมี่ปานกลาง 2 เซลล์จะให้ค่าประสิทธิภาพสูงถึง 65.5 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีต่อประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งด้วย

บทที่ 3

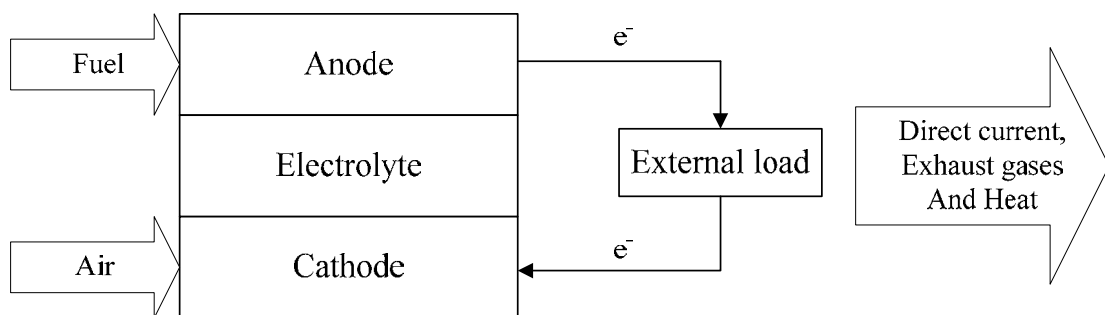
ทฤษฎี

3.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนที่ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเพียงน้ำและความร้อนเท่านั้น เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่เซลล์เชื้อเพลิงไม่สามารถเก็บพลังงานไว้ได้เหมือนแบตเตอรี่ โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของก๊าซเข้าไปในเซลล์เชื้อเพลิงอย่างสม่ำเสมอ

3.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยสารพาประจุหรืออิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) คั่นอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรด (electrode) 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วแอโนด (anode) และขั้วแคโทด (cathode) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนเป็นออกซิเจนตัวปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะประกอบด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ของออกซิเจนที่ขั้วแคโทด โดยปฏิกิริยารวมจะได้น้ำหรือไอน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นจากการป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนด ซึ่งจะถูกออกซิไดซ์และปล่อยอิเล็กตรอน (electron) ไปสู่วงจรภายนอก ในขณะที่เดียวกันก๊าซออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทด และจะถูกรีดิวซ์โดยการรับอิเล็กตรอนจากวงจรรภายนอก การไหลของอิเล็กตรอนผ่านวงจรรภายนอกทำให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (direct-current (DC) electricity) โดยรูปที่ 1 แสดงหลักการทำงานและองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 3.1 องค์ประกอบและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.1.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนาขึ้นมาในปัจจุบันสามารถแบ่งออกเป็น 5 ประเภท ตามวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell: AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนต

หลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) ตารางที่ 1 แสดงรายละเอียดข้อมูลของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงจากซ้ายไปขวา มีช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานเพิ่มขึ้นจากน้อยที่สุดไปยังมากที่สุด โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจะสามารถดำเนินงานด้วยอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดประมาณ 80 องศาเซลเซียส ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานสูงที่สุดประมาณ 1000 องศาเซลเซียส โดยช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานจะสามารถบอกถึงชนิดของตัวนำประจุ (charge carrier) อีกด้วย สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่มีองค์ประกอบของน้ำ ตัวนำประจุจะประกอบด้วยโปรตอน (H^+) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เป็นหลัก ซึ่งจะเหมาะกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิที่ต่ำ (PEMFC, AFC และ PAFC) ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง (MCFC และ SOFC) จะใช้คาร์บอนไดออกไซด์ไอออน (CO_3^{2-}) และออกซิเจนไอออน (O^{2-}) เป็นตัวนำประจุแทน

นอกจากนี้ช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานยังสามารถบ่งชี้ชนิดของก๊าซเชื้อเพลิงที่สามารถใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิที่ต่ำ (PEMFC, AFC และ PAFC) จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนเป็นก๊าซเชื้อเพลิงเท่านั้น ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิสูง (MCFC และ SOFC) สามารถประยุกต์ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ มีเทน เมทานอลและเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยเชื้อเพลิงเหล่านี้จะสามารถเปลี่ยนรูปเป็นไฮโดรเจนได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิง

เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิในการดำเนินงานและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำไปใช้งานอย่างหลากหลาย เซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิที่ต่ำ ได้แก่ PEMFC และ AFC ให้กำลังไฟฟ้าค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น จึงมักนำไปเป็นเป็นแบตเตอรี่สำหรับโน้ตบุ๊ค โทรศัพท์มือถือและเครื่องใช้ไฟฟ้าขนาดเล็ก นอกจากนั้น PEMFC ยังเหมาะสำหรับการใช้งานในยานพาหนะเพราะการดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำทำให้สามารถเริ่มเดินเครื่องได้เร็ว ในขณะที่ PAFC มีอุณหภูมิในการทำงานที่สูงกว่า ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิสูงอย่าง MCFC และ SOFC จะเหมาะสำหรับสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดจะมีข้อดีและข้อเสียในด้านต่างๆ ที่แตกต่างกันออกไป แต่อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงทุกชนิดมีข้อดีที่คล้ายคลึงกัน คือ ให้ประสิทธิภาพสูง ไม่เกิดมลพิษทางอากาศและทางเสียง และง่ายต่อการออกแบบ ส่วนข้อเสียที่สำคัญ คือ ค่าใช้จ่ายในการสร้างอุปกรณ์ค่อนข้างสูง และยังมีอันตรายที่ต้องใช้ความระมัดระวังเป็นพิเศษ ทำให้ปัจจุบันยังมีการแข่งขันทางการค้าเพียงไม่มาก ข้อดีต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงมีรายละเอียด ดังนี้

(1) ประสิทธิภาพสูง (high efficiency) เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นกระแสไฟฟ้าโดยตรง ดังนั้นจึงไม่เกิดการสูญเสียพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นพลังงานความร้อน พลังงานความร้อนเป็นพลังงานกล และพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังเช่นในกระบวนการผลิตพลังงานไฟฟ้าเชิงความร้อนแบบดั้งเดิม ทำให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนเชื้อเพลิงไปเป็นกระแสไฟฟ้าดีกว่า เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงในช่วง 45 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอาจเพิ่มขึ้นเมื่อความร้อนที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงถูกนำมามาใช้ในกระบวนการอื่น ๆ

(2) การปล่อยของเสียต่ำ (low emission) เนื่องจากผลิตภัณฑ์หลักของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงเป็นคือน้ำบริสุทธิ์ การปล่อยของเสียจึงเป็นศูนย์ (zero emission) ซึ่งเป็นข้อดีหลักเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้ในยานพาหนะ แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดอาจจะใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผ่านการเปลี่ยนรูปก็ตาม แต่การผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ จึงมีการปล่อยก๊าซที่ก่อให้เกิดปัญหามลพิษเช่น SO_x และ NO_x ในปริมาณต่ำ

ตารางที่ 3.1 การเปรียบเทียบลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท

	ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง				
	Polymer Electrolyte Membrane (PEMFC)	Alkaline (AFC)	Phosphoric acid (PAFC)	Molten Carbonate (MCFC)	Solid Oxide (SOFC)
Temperature (°C)	50-85	50-250	160-220	630-650	800-1000
Electrolyte	Ion exchange membrane	Alkaline	Phosphoric acid	Alkaline Carbonate mixtures	Stabilized zirconia (ZrO ₂)
Charge carrier	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ³⁻
Fuel	H ₂	H ₂	H ₂	Synthesis gas, CH ₄	Synthesis gas, CH ₄
Contaminant tolerance	<50 ppm No Sulfur	No CO, CO ₂ No Sulfur	< 1-2% CO <50 ppm Sulfur	< ppm Sulfur	< 10-100 ppm Sulfur
Corrosion	None	None	High	High	No
Size (MW)	0.25	Very small	11	2	1-2
Application	Transportation, small appliances	Small power in aerospace	Power generation, CHP	Power generation, CHP	Power generation, CHP
Efficiency (%)	<40	>60	40-45	50-60	50-60

(3) ความไม่สลับซับซ้อน (simplicity) เซลล์เชื้อเพลิงมีส่วนที่เคลื่อนที่ได้เพียงไม่กี่ส่วน จึงเป็นระบบที่ง่ายและไม่ซับซ้อน ทำให้มีความน่าเชื่อถือสูงและมีอายุการใช้งานนาน

(4) ความเงียบ (silence) เซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานเงียบมาก เนื่องจากมีส่วนประกอบเพียง 3 ส่วน และยังไม่มีส่วนที่เคลื่อนที่ จึงไม่มีการสั่นที่ก่อให้เกิดเสียงดังเหมือนกับเครื่องยนต์สันดาปภายใน ซึ่งข้อดีนี้มีความสำคัญมากในการนำไปใช้งานในอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดพกพาและใช้งานในบ้านเรือน

3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

3.2.1 ลักษณะสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell: SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีโครงสร้างเป็นของแข็งทั้งหมด (all-solid-state) ตลอดจนการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีข้อดีมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ดังนี้

- ปฏิกริยาที่อิเล็กโทรดเกิดขึ้นได้รวดเร็ว ดังนั้นจึงไม่เป็นจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาโลหะที่มีราคาแพง
- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถดำเนินงานได้โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนหรือเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่เหมาะสม เช่น ถ่านหิน ก๊าซชีวมวล แก๊สโซลีน เอทานอล และก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงได้ เนื่องจากการดำเนินงานด้วยอุณหภูมิสูงเชื้อเพลิงเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไฮโดรเจนได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer)
- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งผลิตก๊าซที่อุณหภูมิสูงที่เป็นประโยชน์ สามารถนำมาใช้ในงานในกระบวนการผลิตความร้อนร่วมและนำไปใช้ต่อในอุปกรณ์อื่นๆ โดยประสิทธิภาพโดยรวมของระบบจะเพิ่มขึ้นเมื่อนำก๊าซทั้งดังกล่าวมาใช้ประโยชน์
- เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง จึงไม่มีปัญหาในด้านการกัดกร่อนของเซลล์และการจัดการน้ำที่เกิดขึ้น

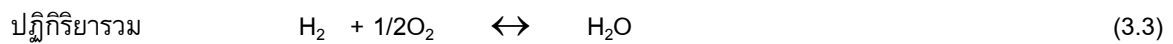
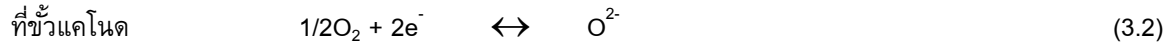
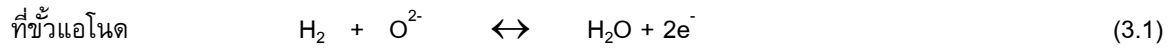
3.2.2 การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งหนึ่งหน่วย (single SOFC cell) ประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน (porous electrode) 2 ขั้ว ได้แก่ แอโนดและแคโทด แยกออกจากกันโดยอิเล็กโทรไลต์ของแข็งแบบแน่น (dense) โดยปกติแล้วอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถใช้ได้มี 2 แบบ คืออิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (Oxygen ion conducting) และอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (Proton conducting) รูปที่ 2 และ 3 แสดงปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนตามลำดับ ความแตกต่างหลักระหว่างอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองชนิดคือตำแหน่งของน้ำที่เกิดจากเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนน้ำจะเกิดขึ้นในด้านขั้วแอโนด ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนน้ำจะเกิดขึ้นในด้านขั้วแคโทด โดยปกติแล้วอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนจะนิยมถูกนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์เนื่องจากมีความเสถียรภาพทางเคมีและมีความต้านทานต่ำ

เมื่อพิจารณาลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน จะพบว่าก๊าซออกซิเจนที่ถูกป้อนทางฝั่งขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกริยารีดักชันได้ออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ขึ้นที่ขั้วแคโทด ไอออนที่ได้จะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังพื้นผิวระหว่างขั้วแอโนดกับอิเล็กโทร

ไลต์ (anode|electrolyte interface) ณ บริเวณนี้ออกซิเจนไอออนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลของน้ำและอิเล็กตรอน (e⁻) ออกมา โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรรภายนอก แล้ววนกลับเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ณ พื้นผิวระหว่างขั้วแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์ (cathode|electrolyte interface) ทำให้เกิดออกซิเจนไอออนอีกครั้งหนึ่ง (ดังรูปที่ 2)

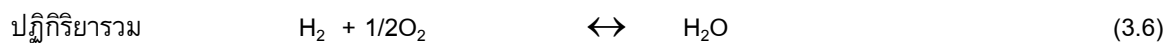
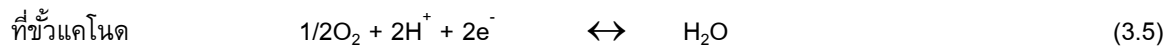
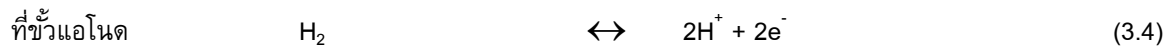
ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน มีดังนี้



จากปฏิกิริยาข้างต้นก๊าซเชื้อเพลิงจะถูกเจือจางโดยน้ำที่เกิดขึ้นและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะเสื่อมลงถ้าไม่มีการรีไซเคิลก๊าซเชื้อเพลิงเพื่อกำจัดน้ำดังกล่าวออกไป

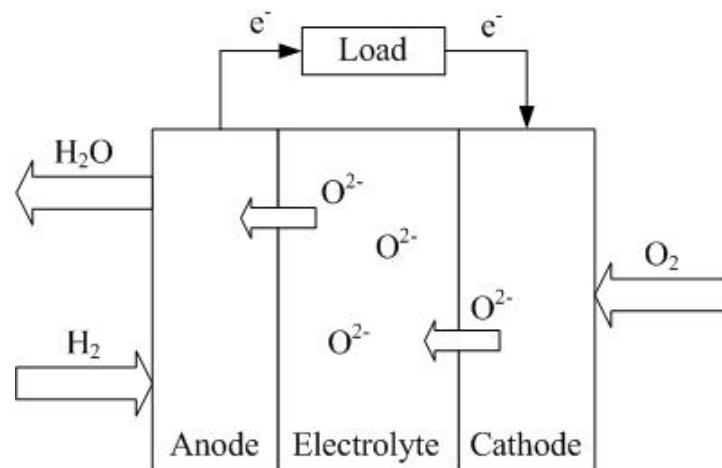
ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน ก๊าซไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าทางด้านขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอิเล็กตรอนและโปรตอน (H⁺) โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรรภายนอกแล้วจะวนกลับมายังขั้วแคโทด เกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ในขณะที่เดียวกันโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด แล้วจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ป้อนเข้ามาทางด้านขั้วแคโทดและอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรรภายนอก เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำขึ้นมา ดังรูปที่ 3

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน แสดงดังสมการที่ (3.4)-(3.5) ซึ่งในกรณีนี้ไม่จำเป็นต้องรีไซเคิลก๊าซเชื้อเพลิง เพราะน้ำไม่ได้เกิดขึ้นทางด้านแอโนด

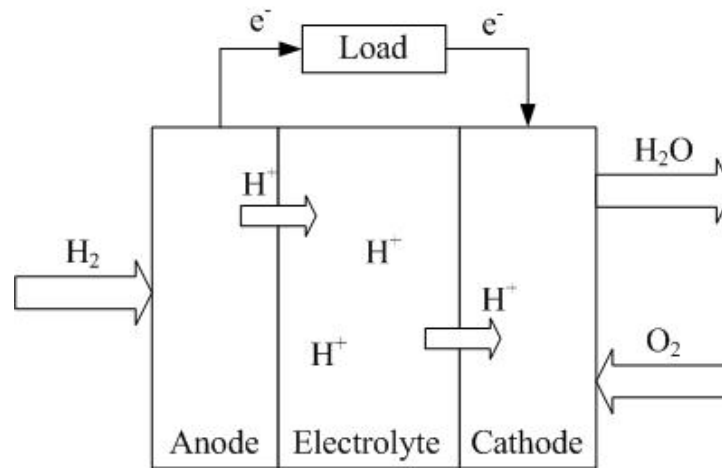


3.2.3 ลักษณะการเกิดไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

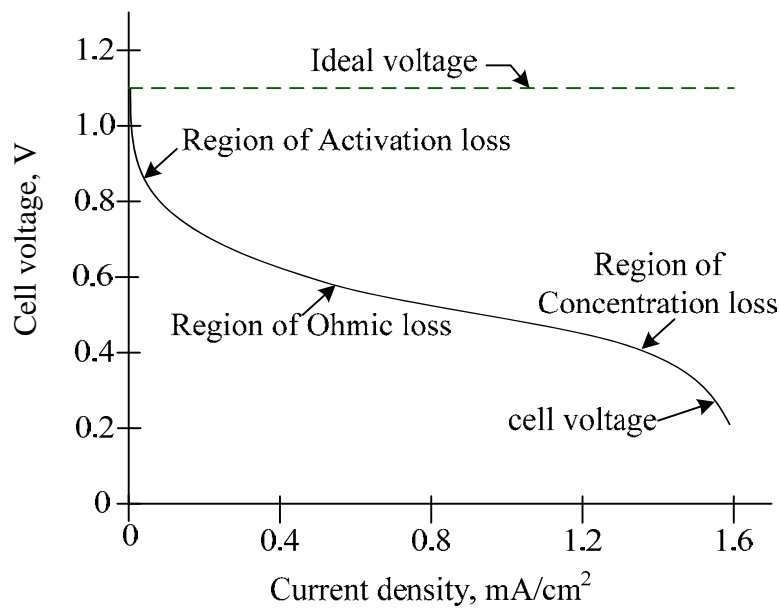
สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถพิจารณาได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้า (voltage-current curve) ดังรูปที่ 4 ค่าศักย์ไฟฟ้าอุดมคติหรือค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูงที่สุดที่เซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถผลิตได้ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีสามารถคำนวณโดยสมการของเนิร์นส์ อย่างไรก็ตามเมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านเข้ามายังเซลล์เชื้อเพลิง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าลดลงจากค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี ทั้งนี้เนื่องจากเกิดความสูญเสียศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยความสูญเสียศักย์ไฟฟ้าหลักที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงมี 3 ชนิด คือ (1) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) (2) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (ohmic loss) และ (3) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล (concentration loss) โดยกลไกของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดก็จะมีผลสำคัญในช่วงค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันด้วย ดังรูปที่ 4



รูปที่ 3.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน



รูปที่ 3.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน



รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสและศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

3.2.4 วัสดุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

ในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นมาเซลล์หนึ่งนั้น ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และชั้นอิเล็กโทรไลต์ ต้องมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเหมือนกันเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการแยกหรือการแตกของเซลล์ในระหว่างการสร้างและการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยขั้วแอโนดและแคโทดต้องมีลักษณะเป็นรูพรุน (porous) เพื่อยอมให้ก๊าซสามารถไหลผ่านไปยังชั้นที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ต้องมีลักษณะแบบแน่น (dense) เพื่อป้องกันการไหลมารวมกันระหว่างก๊าซเชื้อเพลิงและอากาศ ส่วนประกอบแต่ละส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงจำเป็นต้องมีเสถียรภาพที่เหมาะสมทั้งทางด้านเคมี เฟส โครงสร้าง และขนาด นอกจากนี้ยังต้องมีความเข้ากันได้ทางเคมีกับส่วนประกอบอื่นๆ และมีค่าการนำไฟฟ้าหรือการนำไอออนที่เหมาะสมด้วย

ปัจจุบันวัสดุที่นิยมนำมาสร้างเป็นขั้วแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน ได้แก่ nickel/zirconia cermet (Ni-YSZ), strontium doped lanthanum manganite (LSM) และ yttria-stabilised zirconia (YSZ) ตามลำดับ นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนแล้วก็เริ่มมีการศึกษาการใช้ไอออกไซด์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเช่นกัน (Demin and Tsiakaras, 2001; Assabumrungrat และคณะ, 2004; Taherparvar และคณะ, 2003; Fukada และคณะ, 2006; Potter and Baker, 2006; Pekridis และคณะ, 2007; Suksamai และคณะ, 2007) ยกตัวอย่างเช่น อิเล็กโทรไลต์ที่ทำจาก Yb-doped SrCeO₃ (SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} หรือ SCYb) เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีความสามารถในการนำโปรตอนโดยที่มีจำนวนการถ่ายโอนโปรตอนสูง (Iwahara, 1996) สำหรับการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดคือแพลตทินัม โดยแพลตทินัมที่มีความพรุนสามารถนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดและขั้วแคโทด เพราะว่าแพลตทินัมมีค่าแอกติวิตีในการเร่งปฏิกิริยาสูงและยังมีเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันภายใต้สภาวะบรรยากาศ นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดีอีกด้วย (Sasaki และคณะ, 2001; Feng และคณะ, 2007)

3.2.5 การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

โดยปกติแล้วค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวจะมีค่าน้อยกว่า 1 โวลต์ ดังนั้นในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงก็จำเป็นต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวมาต่อกันแบบอนุกรมเพื่อที่จะทำให้ได้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งจะเรียกการนำเซลล์มาต่ออนุกรมกันนี้ว่า stack ในปัจจุบันรูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีอยู่ด้วยกัน 4 ได้แก่ Sealless Tubular, Segmented-Cell-in-Series, Monolithic) และ Flat-Plate ซึ่งค่าใช้จ่ายในการสร้างและความง่ายในการนำเซลล์มาประกอบกันจะเปลี่ยนแปลงตามรูปร่างในการออกแบบ ตารางที่ 3.2 แสดงลักษณะเฉพาะที่สำคัญของการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงให้มีรูปร่างแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามชนิดการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความนิยมมี 2 ชนิดคือแบบท่อ (tubular design) และแบบแผ่น (planar design)

3.2.5.1 เซลล์เชื้อเพลิงรูปร่างแบบท่อ (Sealless tubular design)

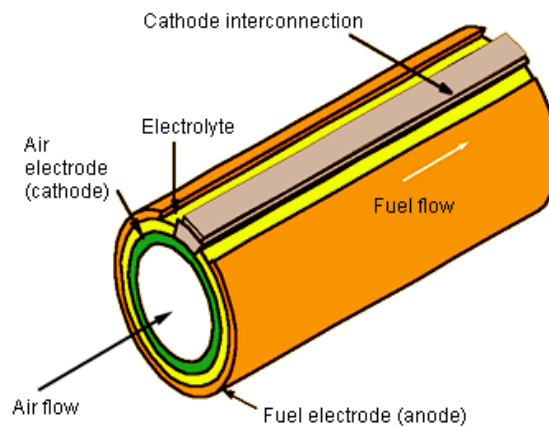
การสร้างเซลล์แบบท่อประกอบด้วยองค์ประกอบของเซลล์ที่เป็นชั้นบางๆ บนโครงสร้างสนับสนุนแบบท่อที่ปลายด้านหนึ่งปิด ดังรูปที่ 3.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อสนับสนุนสามารถสร้างโดยชั้นอิเล็กโทรไลต์จะคลุมขั้วแคโทดตลอดความยาวของเซลล์ ซึ่งขั้วแอโนดจะคลุมพื้นผิวอิเล็กโทรไลต์ทั้งหมด สำหรับหลักการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ ก๊าซออกซิเจนจะป้อนเข้าเซลล์ด้วยท่อฉีดซึ่งก๊าซออกซิเจนจะผ่านไปมาและออกจากวงแหวนเปิดระหว่างโครงสร้างรองรับและท่อฉีด ในขณะที่ก๊าซเชื้อเพลิงจะไหลบนด้านนอกของท่อสนับสนุน ข้อดีของการออกแบบเซลล์แบบท่อคือไม่มีก๊าซซีล ดังนั้นปัญหาเกี่ยวกับที่ก๊าซผ่านเข้าไม่ได้ สำหรับเซรามิกที่อุณหภูมิสูงสามารถกำจัดออกไปได้

3.2.5.2 เซลล์เชื้อเพลิงรูปร่างแบบแผ่น (Planar design)

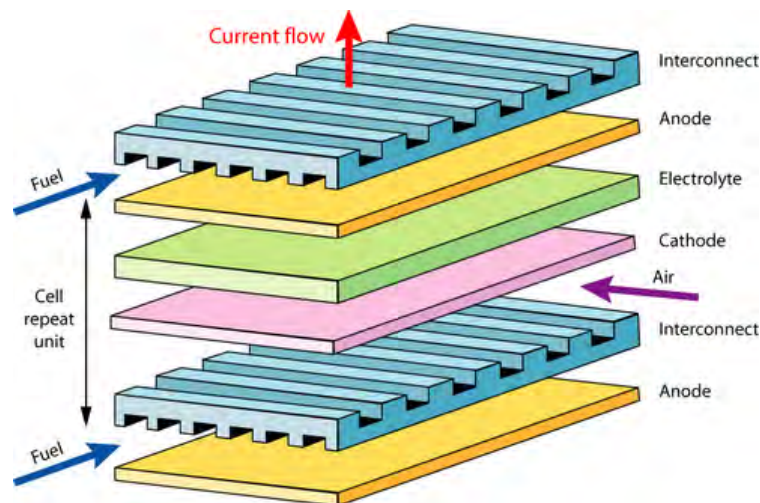
เซลล์เชื้อเพลิงรูปร่างแบบแผ่นประกอบด้วยองค์ประกอบของเซลล์ที่สร้างเป็นแผ่นบาง ดังรูปที่ 3.6 รูปร่างทั่วไปของแผ่นจะเป็นสี่เหลี่ยมหรือวงกลมก็ได้ ช่องทางการไหลของก๊าซสามารถแบ่งเป็น 3 แบบ คือ การไหลแบบทางเดียวกัน (co-flow) การไหลแบบสวนทางกัน (counter-flow) และการไหลแบบข้าม (cross-flow) โดยอาจใช้ขั้วแคโทด (cathode-support) หรือขั้วแอโนด (anode-support) เป็นโครงสร้างรองรับ งานวิจัยหลายฉบับแสดงให้เห็นว่าการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะทำให้ได้สมรรถนะของเซลล์ดีกว่าการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ (Kim และคณะ, 1999; Yakabe และคณะ, 2000; Chan และคณะ, 2001) ข้อดีของการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นคือมีความยืดหยุ่นในการปรับเปลี่ยนรูปร่างของเซลล์และช่องทางการไหลของก๊าซ แต่อย่างไรก็ตามการสร้างเซลล์ในลักษณะเช่นนี้จะมีข้อจำกัดในการขยายเซลล์เชื้อเพลิงให้มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงเช่นนี้จำเป็นต้องใช้ก๊าซซีลที่ทนอุณหภูมิสูงได้เพื่อป้องกันการรั่วไหลของก๊าซ

ตารางที่ 3.2 ลักษณะเฉพาะของการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างๆ (Minh and Takahashi, 1995)

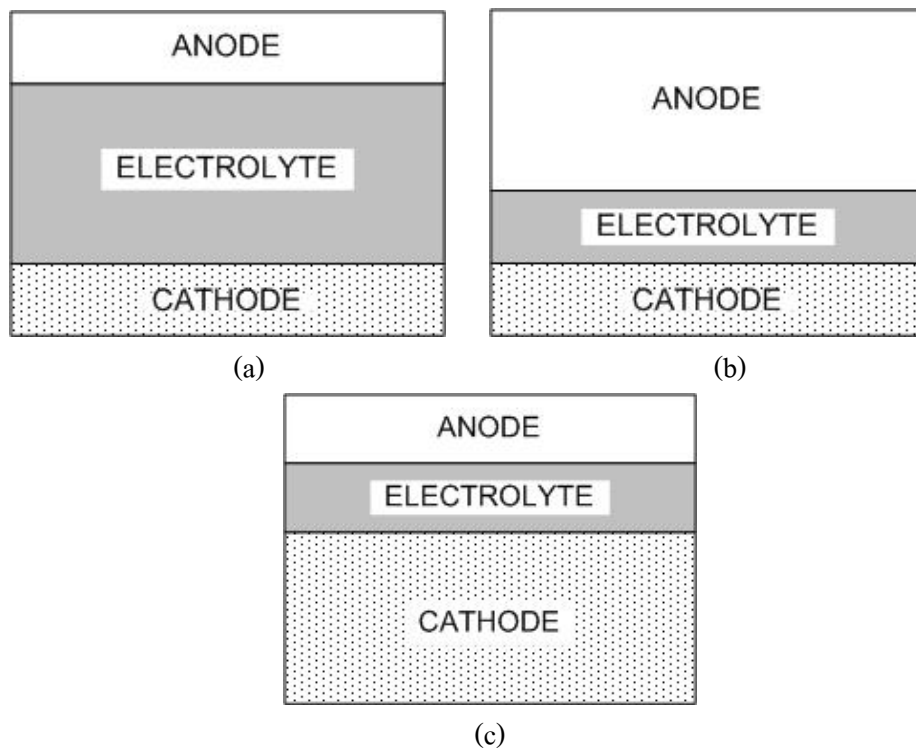
Feature	Cell Designs			
	Sealless Tubular	Segmented-Cell- in-Series	Monolithic	Flat-Plate
Structural support	Yes	Yes	No	No
Internal electrical resistance	High	High	Low	Medium
Gas sealing	No	Yes	No	Yes
Power density	Low	Low	High	Medium



รูปที่ 3.5 การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ (<http://www.mech.gla.ac.uk>)



รูปที่ 3.6 การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่น (<http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/fuel-cells/printall.php>)



รูปที่ 3.7 รูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีโครงสร้างรองรับเป็น (a) อิเล็กโทรไลต์, (b) ขั้วแอโนด และ (c) ขั้วแคโทด

เนื่องจากความแตกต่างในการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง การสร้างเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละรูปแบบนั้นจะทำให้เส้นทางการไหลของกระแสแตกต่างกัน นอกจากนี้ในปัจจุบันได้มีการนำเสนอการสร้างเซลล์ 2 รูปแบบคือ แบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ (electrolyte-supported) และใช้อิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ (electrode-supported) ดังรูปที่ 3.7 สำหรับการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจะออกแบบให้ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนามากที่สุด (มากกว่า 150 ไมโครเมตร) ในขณะที่ขั้วอิเล็กโทรดมีความหนาไม่มาก (ประมาณ 50 ไมโครเมตร) อย่างไรก็ตามการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงให้มีชั้นอิเล็กโทรไลต์หนาก่อให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามีค่ามากตามไปด้วย ดังนั้นเพื่อลดค่าความสูญเสียดังกล่าว เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจึงควรดำเนินการภายใต้อุณหภูมิสูง ประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ ขั้วแอโนดหรือขั้วแคโทดจะมีความหนามากที่สุด (ประมาณ 2 มิลลิเมตร) ในขณะที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์จะเป็นองค์ประกอบที่บางที่สุด ทำให้สามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าลงได้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับจะเหมาะสำหรับการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง ประมาณ 800 องศาเซลเซียส

3.2.6 การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่อุณหภูมิปานกลาง (intermediate-temperature operation)

การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งด้วยอุณหภูมิสูงโดยทั่วไป (ประมาณ 1000 องศาเซลเซียส) ก่อให้เกิดปัญหาการเลือกวัสดุที่สามารถทนอุณหภูมิสูงซึ่งจะมีราคาแพง เวลาในการเริ่มเดินเครื่องและปิดเครื่องนาน และอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงจะสั้นลง การลดอุณหภูมิการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ชนิดออกไซด์แข็งลงโดยทำงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางประมาณ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส จะมีข้อดีต่างๆ ดังนี้

- สามารถใช้วัสดุในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงได้หลากหลายและมีราคาถูก
- เวลาในการเริ่มเดินเครื่องและปิดเครื่องเร็วขึ้น
- ง่ายต่อการออกแบบ
- ลดอัตราการกัดกร่อน

อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบในการดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำคือสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงตามการลดลงของอุณหภูมิด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์มีค่าลดลง ส่งผลทำให้เกิดความต้านทานไฟฟ้าที่สูงขึ้น ซึ่งแนวทางในการลดปัญหาดังกล่าว สามารถทำได้ 2 วิธี คือ (1) การใช้ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ (electrode support) กล่าวคือการใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีขนาดบางลง และ/หรือ (2) การใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ที่มีค่าการนำไอออนสูงขึ้น

3.2.7 ชนิดของเชื้อเพลิงและออกซิแดนซ์

โดยปกติแล้วก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิแดนซ์ที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงคือไฮโดรเจนและออกซิเจนตามลำดับ แม้ว่าก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิงที่ดีที่สุด แต่ก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซที่อันตรายเพราะติดไฟง่าย จึงมีปัญหาในด้านการเก็บรักษาและการขนส่ง โดยทั่วไปก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจน (เช่น ก๊าซธรรมชาติ แก๊สโซลีน ถ่านหิน และน้ำมันดีเซล) หรือจากก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มาโดยการเปลี่ยนรูปแหล่งเชื้อเพลิงคาร์บอน (ถ่านหิน) ให้เป็นก๊าซ แต่อย่างไรก็ตามเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนดังกล่าวจำเป็นต้องถูกเปลี่ยนรูปให้เป็นเป็นก๊าซไฮโดรเจนก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง โดยอาศัยกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming) ซึ่งมี 3 ประเภทหลักๆ ดังนี้

- การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming, SR)
- การออกซิเดชันบางส่วน (partial Oxidation, POX)
- การรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัล (autothermal reforming, ATR)

ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงแต่ละแบบนี้จะสามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ได้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน และยังมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันอีกด้วย ตารางที่ 3.3 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะของกระบวนการเปลี่ยนรูปทั้ง 3 แบบ ส่วนตารางที่ 3.4 แสดงข้อดีและข้อเสียของกระบวนการเปลี่ยนรูปทั้ง 3 แบบ

เมื่อพิจารณาการเลือกใช้ออกซิแดนซ์นั้นพบว่า แม้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่ามากขึ้นเมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นออกซิแดนซ์ แต่ในการดำเนินงานจริงมักใช้อากาศเป็นออกซิแดนซ์เนื่องจากหาได้ง่าย

ตารางที่ 3.3 การเปรียบเทียบลักษณะของปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงทั้ง 3 แบบ (O'Hayre และคณะ, 2006)

ประเภท	ปฏิกิริยาเคมี	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	องค์ประกอบของก๊าซขาออก (เมื่อใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิง)					คายความร้อน หรือ ดูดความร้อน?
			H ₂	CO	CO ₂	N ₂	อื่นๆ	
Steam reforming	$C_xH_y + xH_2O (g) \leftrightarrow xCO + (\frac{1}{2}y + x)H_2$ $\Rightarrow CO, CO_2, H_2, H_2O$	700-1000	76%	9%	15%	0%	Trace NH ₃ , CH ₄ , SO _x	ดูดความร้อน
Partial oxidation	$C_xH_y + \frac{1}{2}xO_2 \leftrightarrow xCO + \frac{1}{2}yH_2$	>1000	41%	19%	1%	39%	Some NH ₃ , CH ₄ , SO _x , HC	คายความร้อน
Autothermal reforming	$C_xH_y + zH_2O (g) + (x - \frac{1}{2}z)O_2$ $\leftrightarrow xCO + (z + \frac{1}{2}y)H_2$ $\Rightarrow CO, CO_2, H_2, H_2O$	600-900	47%	3%	15%	34%	Trace NH ₃ , CH ₄ , SO _x , HC	เป็นกลาง

ตารางที่ 3.4 ข้อดีและข้อเสียของวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการเปลี่ยนรูปทั้ง 3 แบบ (O'Hayre และคณะ, 2006)

ประเภท	ข้อดี	ข้อเสีย
Steam reforming	- ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน (H ₂ yield) สูงที่สุด	- ต้องการการจัดการความร้อนที่ดี เพื่อให้ความร้อนสำหรับการเริ่มต้นการดำเนินงาน (start-up)
Partial oxidation	- สามารถเริ่มต้นการดำเนินได้เร็ว - มีการตอบสนองทางพลวัตที่รวดเร็ว - ไม่จำเป็นต้องมีการจัดการความร้อนที่ดี - สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด	- ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนต่ำที่สุด - เกิดมลพิษสูงที่สุด (HCs, CO)
Autothermal reforming	- ง่ายต่อการจัดการความร้อนโดยการรวมกันของปฏิกิริยาคายความร้อนและดูดความร้อนในกระบวนการเดียวกัน - สามารถเริ่มต้นการดำเนินได้เร็ว	- ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนต่ำ - ต้องการการออกแบบระบบการควบคุมที่ดี เพื่อให้กระบวนการคายความร้อนและดูดความร้อนสมดุลกันระหว่างที่โหลดเปลี่ยนแปลงและเริ่มต้นการดำเนินงาน

3.2.8 การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Internal reforming SOFC)

จากการศึกษาการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงทั้ง 3 กรณีพบว่าการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงสามารถทำได้โดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer: ER-SOFC) หรือให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal reforming: IR-SOFC) เนื่องจากโดยปกติปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงต้องดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ส่งผลให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสามารถเกิดขึ้นได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิงและไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก โดยการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีข้อดีเหนือกว่าการใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก ดังนี้

- ความร้อนที่ปล่อยจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ทั้งนี้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงจะใช้ความร้อนเพียงครึ่งหนึ่งของความร้อนที่ผลิตได้
- ต้นทุนการผลิตลดลงเพราะไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก
- ประสิทธิภาพของระบบสูงขึ้นเนื่องจากการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะมีขั้นตอนที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเย็นลง โดยจะลดความต้องการในการปรับอากาศทางด้านแคโทดให้มากเกินพอ

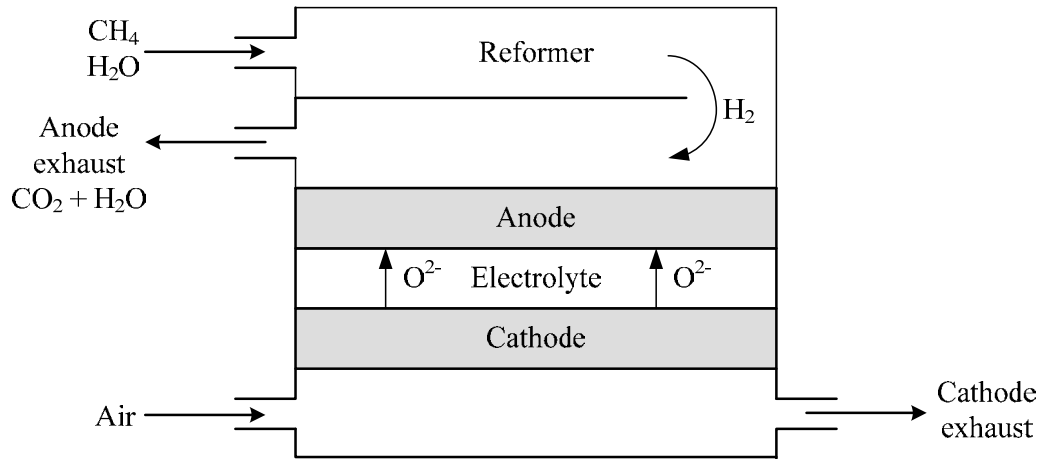
การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม (indirect internal reforming: IIR-SOFC) และการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (direct internal reforming: DIR-SOFC) ซึ่งลักษณะของการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละแบบ มีดังนี้

3.2.8.1 การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม

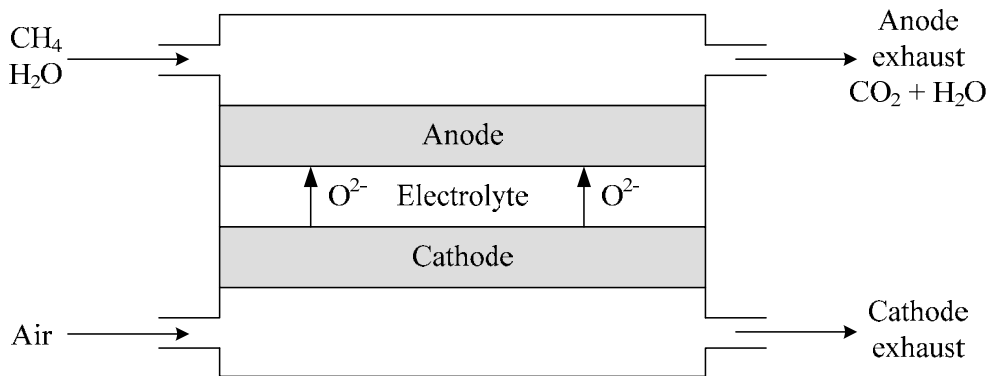
สำหรับการดำเนินงานแบบการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม บริเวณของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงจะแยกจากเซลล์เชื้อเพลิง แต่จะอยู่ใกล้กับขั้วแอโนด ดังรูปที่ 3.8 ข้อดีของการดำเนินงานด้วยการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อมคือ ส่วนของการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและของเซลล์เชื้อเพลิงไม่มีผลกระทบต่อกันทางกายภาพโดยตรง ส่วนข้อเสียคือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรเจนได้น้อยกว่าการการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงภายในโดยตรง

3.2.8.2 การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง

การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดภายในเซลล์เชื้อเพลิง ดังรูปที่ 3.9 ข้อดีของการดำเนินงานด้วยการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรงคือมีการถ่ายโอนความร้อนที่ดี และน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงได้ นอกจากนี้เนื่องจากการใช้ไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง สมดุลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงถูกเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ทำให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยหลักการแล้วปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสามารถนำมาใช้เพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองแตกต่างกัน ทำให้อุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิงเกิดความแตกต่างกันซึ่งเป็นปัญหาการดำเนินงานหนึ่งที่สำคัญ



รูปที่ 3.8 แผนภาพของการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม



รูปที่ 3.9 แผนภาพของการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง

บทที่ 4

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

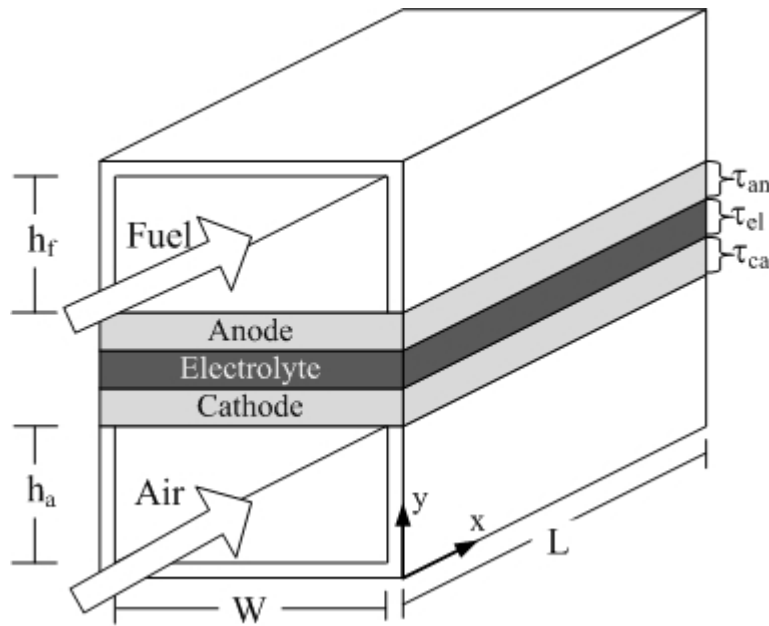
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เป็นเครื่องมือสำคัญและมีประโยชน์ต่อการออกแบบระบบของเซลล์เชื้อเพลิง ช่วยลดระยะเวลาและจำนวนครั้งในการดำเนินงานทดลองของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานแต่ละครั้งสูง การนำแบบจำลองเข้ามาใช้ในการศึกษาจะทำให้มีความเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการถ่ายโอนของก๊าซรวมทั้ง การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ซับซ้อนภายในเซลล์เชื้อเพลิง รวมทั้งเข้าใจผลของสภาวะการดำเนินงาน (operating condition) และพารามิเตอร์สำหรับการออกแบบ (design parameter) ที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

เนื้อหาในบทนี้จะนำเสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (SOFC-O²⁻) และที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (SOFC-H⁺) แบบจำลองนี้ถูกนำมาใช้เพื่อจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งและศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง หัวข้อที่ 4.1 จะแสดงรูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการศึกษา ส่วนรายละเอียดเกี่ยวกับสมมติฐานและสมการที่ใช้จะอธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2 และ 4.3 ส่วนหัวข้อที่ 4.4 จะอธิบายวิธีการแก้สมการเชิงตัวเลขที่ใช้ในการทำนายค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ในขณะที่หัวข้อที่ 4.5 จะอธิบายเกี่ยวกับปัจจัยที่ใช้ในการบ่งชี้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง และหัวข้อที่ 4.6 ได้แสดงผลการเปรียบเทียบความถูกต้องของผลการคำนวณที่ได้จากการจำลองกระบวนการกับผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสองชนิด

4.1 รูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการศึกษา

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งหนึ่งหน่วยที่มีรูปร่างแบบแผ่น โดยก๊าซเชื้อเพลิงและออกซิเจนถูกป้อนไปในทางเดียวกัน (co-flow) เซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวประกอบด้วย 3 ส่วนได้แก่ ช่องการไหลของเชื้อเพลิง (fuel channel) ช่องการไหลของอากาศ (air channel) และส่วนของช่องแข็งที่ประกอบไปด้วยขั้วแคโทด อิเล็กโตรไลต์ และขั้วแอโนด (โดยปกติจะเรียกว่า Positive-electrode/Electrolyte/Negative-electrode หรือ PEN) โดยก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงตลอดแนวแกน x ดังรูปที่ 4.1

ความแตกต่างระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน คือ วัสดุที่ใช้ทำไอเล็กโตรไลต์และอิเล็กโทรด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนจะนิยมใช้ yttria-stabilized zirconia (YSZ) เป็นไอเล็กโตรไลต์ strontium-doped lanthanum manganite (LSM) เป็นขั้วแคโทด และ nickel/YSZ เป็นขั้วแอโนด ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน วัสดุสำหรับอิเล็กโทรดและอิเล็กโตรไลต์จะทำจากแพลตตินัม (platinum) และ Y_b³⁺-doped ceramic strontium cerate strontium (SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}, SCYb) ตามลำดับ ตารางที่ 4.1 แสดงวัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนด อิเล็กโตรไลต์ และแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน



รูปที่ 4.1 แผนภาพเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นโดยที่ก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ออกไซด์ในทิศทางเดียวกัน

ตารางที่ 4.1 วัสดุที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน

SOFC Type	Anode	Electrolyte	Cathode
SOFC-O ²⁻	Ni-YSZ	YSZ	LaSrMnO ₃
SOFC-H ⁺	Pt	SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-α}	Pt

4.2 สมมติฐานที่ใช้ในการสร้างแบบจำลอง

งานวิจัยนี้ได้ก๊าซสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง โดยก๊าซสังเคราะห์ที่ใช้ได้มาจากการนำก๊าซผสมระหว่างมีเทนและน้ำที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2 มาทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงบางส่วน (partial reforming) ในเครื่องพรีรีฟอร์มเมอร์ (pre-reformer) ในอัตราการเกิดรีฟอร์มมิงคือ 10 เปอร์เซ็นต์ของก๊าซมีเทนที่ป้อนเข้าไป ในขณะที่ก๊าซออกซิเจนที่ใช้ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงคืออากาศ ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากเครื่องพรีรีฟอร์มเมอร์ประกอบไปด้วยก๊าซไฮโดรเจน (H₂) และน้ำ (H₂O) เป็นหลัก นอกจากนี้ยังมีก๊าซมีเทนที่ไม่ผ่านการรีฟอร์มมิง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เมื่อพิจารณาการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่เกิดการรีฟอร์มมิงของมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อก๊าซเชื้อเพลิงข้างต้นถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทางช่องการไหลของเชื้อเพลิง ก๊าซมีเทนจะเกิดการรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำบนขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง (ปฏิกิริยาที่ 4.1)



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนโดยอัตราการปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (R_{ref}) บนขั้วแอโนดที่ทำจาก Ni-YSZ สามารถแสดงดังสมการ (Achenbach and Riensche, 1994)

$$R_{ref} = k_0 p_{CH_4} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.2)$$

เมื่อ k_0 and E_a คือค่าคงที่ pre-exponential และค่าพลังงานกระตุ้น ซึ่งมีค่าเท่ากับ $4274 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ และ 82 kJ mol^{-1} ตามลำดับ

นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำที่เหลือ ผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (water gas shift reaction) ได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน (ดังสมการที่ 4.3)



ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนโดยสมมติว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายใต้สภาวะสมดุลเคมี โดยสมการที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (R_{WGS}) ที่ใช้ในงานนี้พัฒนาขึ้นมาจากงานของ Herberman และ Young (2004)

$$R_{WGS} = k_{WGS} \times \tau_{an} \times \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{eq}} \right) \quad (4.4)$$

$$k_{WGS} = 0.0171 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$$K_{eq} = \exp\left(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169\right), \quad Z = \frac{1000}{T(K)} - 1 \quad (4.6)$$

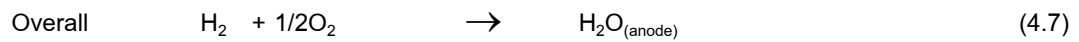
เมื่อ k_{WGS} คือ pre-exponential factor ($\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$) และ K_{eq} คือค่าคงที่ของสมดุลสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ

ในงานวิจัยนี้ได้สมมติให้อัตราการเปลี่ยนแปลงทางด้านไฟฟ้าเคมีของคาร์บอนมอนนอกไซด์มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นจะมีเพียงก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับก๊าซออกซิเจน ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และปล่อยอิเล็กตรอน (electron) ส่วนจรภายนอก ในขณะที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรืออากาศซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซออกซิเจน (O_2) ถูกป้อนเข้าทางช่องการไหลของอากาศ ก๊าซออกซิเจนจะรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) การไหลของอิเล็กตรอนในวงจรภายนอกจากขั้วแอโนดสู่ขั้วแคโทดจะผลิตไฟฟ้ากระแสตรง

เนื่องจากความแตกต่างระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนคือตำแหน่งของไอออนที่ถูกผลิตจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ดังนั้นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสองชนิดก็มีความแตกต่างกันด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.2 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตขึ้นมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟจะถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนไอออนที่พื้นผิวระหว่างขั้วแอโนดอิเล็กโทรไลต์ (anode|electrolyte interface) และจะผลิตไอน้ำและอิเล็กตรอนออกมา (ดังสมการที่ (4.7a)) ส่วนก๊าซออกซิเจนที่ป้อนเข้าทางช่องการไหลของอากาศจะรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกและเกิดเป็นออกซิเจนไอออนที่พื้นผิวระหว่างขั้วแคโทดอิเล็กโทรไลต์ (cathode|electrolyte interface) ดังสมการที่ (4.7b) ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนนั้น ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนที่พื้นผิวระหว่างขั้วแอโนดอิเล็กโทรไลต์ (ดังสมการที่ (4.8a)) ในขณะที่โปรตอนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด ออกซิเจนจะ

ทำปฏิกิริยากับโปรตอนและได้ออกซิเจน (ดังสมการที่ (4.8b)) ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนสามารถสรุปได้ดังนี้

SOFC-O²⁻



SOFC-H⁺



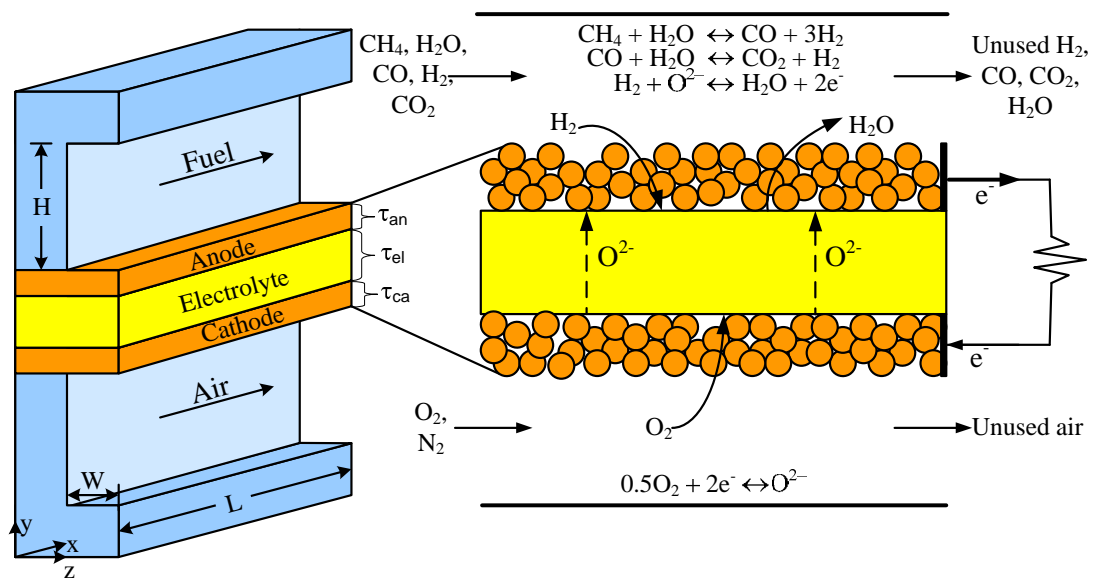
กฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) จะมีความสัมพันธ์กับฟลักซ์ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต่อการผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี จากกฎของฟาราเดย์ (กรณีที่มีเพียงก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณของน้ำที่ผลิตขึ้นตลอดการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (สมการที่ (4.7) และ สมการที่ (4.8)) จะสัมพันธ์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, i) ที่ถูกผลิตขึ้นโดยเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (R_{ele}) จะสามารถเขียนได้ดังนี้

$$R_{\text{ele}} = \frac{i}{2F} \quad (4.9)$$

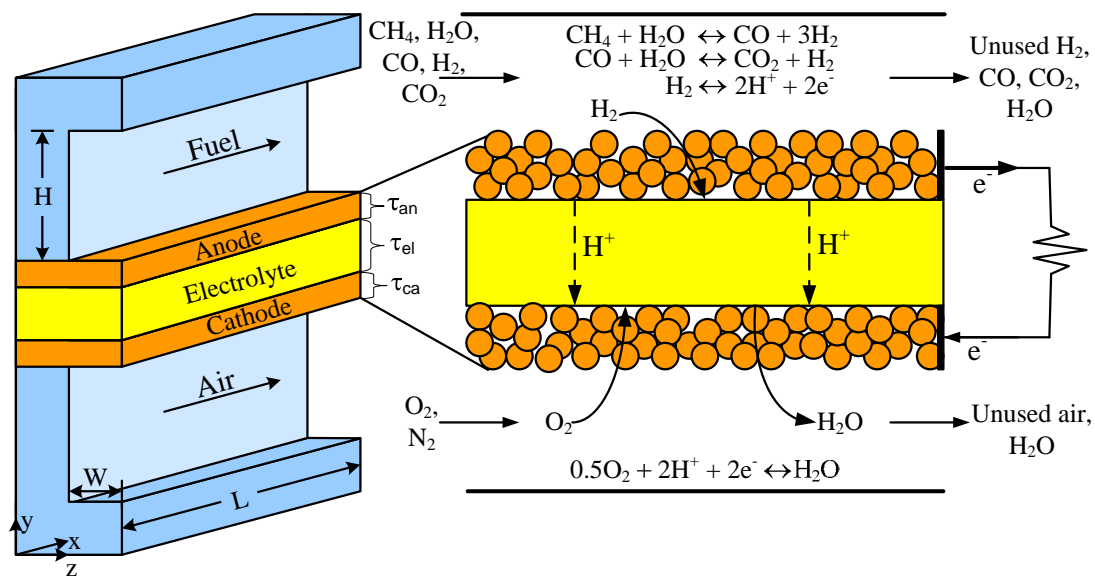
4.3 สมการของแบบจำลอง

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งประกอบด้วยสมการสมดุลมวลบริเวณช่องการไหลของเชื้อเพลิงและช่องการไหลของอากาศ และสมการที่เกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีซึ่งสัมพันธ์กับองค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงและอากาศและอุณหภูมิ ที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้า ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และตัวแปรอื่นๆ ที่มีความเกี่ยวข้องกัน ในการพัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่มีการไหลของก๊าซในทิศทางเดียวกัน และมีเกิดการปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน จะใช้สมมติฐานต่างๆ ดังนี้

- เซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่สภาวะคงตัว (steady-state) และอุณหภูมิคงที่ (isothermal)
- แบบจำลองที่ใช้มีลักษณะ 1 มิติ (one-dimension) คือค่าตัวแปรสถานะมีการเปลี่ยนแปลงตามเส้นทางการไหลของก๊าซในแนวแกน x เพียงแกนเดียว
- ก๊าซทุกชนิดมีลักษณะเป็นก๊าซอุดมคติ
- ก๊าซมีเทนถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงและกำหนดให้เกิดการรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง
- กำหนดให้ก๊าซมีเทนสามารถเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้น และมีเพียงก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- เซลล์เชื้อเพลิงถูกดำเนินงานที่สภาวะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่



(a)



(b)

รูปที่ 4.2 แผนภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่มีการไหลของก๊าซในทิศทางเดียวกัน: (a) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน และ (b) แบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน

4.3.1 สมการสมดุลมวล (Mass balance equation)

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งดำเนินงานโดยเกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซเชื้อเพลิงภายใน จะมีปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงทั้งหมด 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ และปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่ช่องการไหลของเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน จะประกอบด้วยมีเทน น้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่ทางช่องการไหลของอากาศนั้น ก๊าซที่พิจารณาคือออกซิเจนและไนโตรเจนในกรณีที่เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน และออกซิเจน ไนโตรเจนและน้ำในกรณีที่เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน จากสมมติฐานข้างต้นสามารถเขียนสมการสมดุลมวลที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของก๊าซต่าง ๆ ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ได้ดังนี้

- ช่องการไหลของเชื้อเพลิง

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dx} = \frac{1}{u_f h_f} (-R_{\text{ref}}) \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}}{dx} = \frac{1}{u_f h_f} (-R_{\text{ref}} - R_{\text{WGS}} + R_{\text{ele}}) \quad (\text{for SOFC-O}^{2-}) \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}}{dx} = \frac{1}{u_f h_f} (-R_{\text{ref}} - R_{\text{WGS}}) \quad (\text{for SOFC-H}^+) \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}}}{dx} = \frac{1}{u_f h_f} (R_{\text{ref}} - R_{\text{WGS}}) \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dx} = \frac{1}{u_f h_f} (3R_{\text{ref}} + R_{\text{WGS}} - R_{\text{ele}}) \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dx} = \frac{1}{u_f h_f} (R_{\text{WGS}}) \quad (4.15)$$

$$C_{i,f} \Big|_{x=0} = C_{i,f}^0 \quad (4.16)$$

- ช่องการไหลของอากาศ

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dx} = \frac{1}{u_a h_a} (-0.5R_{\text{ele}}) \quad (4.17)$$

$$\frac{dC_{\text{N}_2}}{dx} = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}}{dx} = \frac{1}{u_a h_a} (R_{\text{ele}}) \quad (\text{for SOFC-H}^+) \quad (4.19)$$

$$C_{i,a} \Big|_{x=0} = C_{i,a}^0 \quad (4.20)$$

โดยที่ “an” และ “ca” แสดงถึงด้านแอโนดและแคโทด ตามลำดับ $C_{i,f}$ และ $C_{i,a}$ แสดงความเข้มข้นของก๊าซชนิด i ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศ ตามลำดับ

4.3.2 สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical model)

การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซออกซิเจนที่ขั้วแคโทด และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนด ความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดจะทำให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับได้ (reversible voltage) หรือ ศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (open-circuit voltage, E^{OCV}) อย่างไรก็ตามค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ในระหว่างการดำเนินงานจริง (operating cell voltage, V) จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเสมอ เนื่องจากค่าความต้านทานภายในและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง

4.3.2.1. ศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดที่ผันกลับได้ (Reversible open-circuit voltage)

ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดที่ผันกลับได้ (reversible open-circuit voltage, E^{OCV}) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่เซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถผลิตได้ สำหรับระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งนั้นสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$E^{OCV} = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{nF} \quad (4.21)$$

โดย n คือจำนวนของอิเล็กตรอนที่ไหลผ่านวงจรต่อโมลของเชื้อเพลิง F คือค่าคงที่ฟาราเดย์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 96485.34 C/mol และ $\Delta\bar{g}_f$ คือการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy)

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาพื้นฐานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจน พบว่าก๊าซไฮโดรเจนหนึ่งโมลจะมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอน 2 ตัวไหลผ่านวงจรภายนอก ดังนั้นสมการที่ (4.21) จึงกลายเป็น

$$E^{OCV} = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F} \quad (4.22)$$

การเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานอิสระกิบส์ในสมการที่ (4.22) สามารถคำนวณจากค่าแอกทิวิตี (activity) ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ดังนี้

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (4.23)$$

เนื่องจาก SOFC ทำงานที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 1000°C) จึงสมมติให้ก๊าซในระบบมีคุณสมบัติเป็นก๊าซอุดมคติ ดังนั้นค่าแอกทิวิตีของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะมีค่าสัมพันธ์กับค่าความดันของก๊าซ ดังนี้

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0} \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

ถ้ากำหนดให้ความดันรวมของระบบอยู่ในหน่วยบาร์ (bar) และ $P^0 = 1$ ดังนั้นสมการที่ (4.23) จะกลายเป็น

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 - RT \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4.24)$$

แทนค่าสมการข้างต้นลงสมการที่ (4.22) จะได้

$$E^{OCV} = -\frac{\Delta\bar{g}_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4.25)$$

สมการที่ (4.25) จะถูกเรียกว่าสมการเนิสต์ (Nernst equation) โดย E^0 คือค่าศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะความดันมาตรฐาน ซึ่งจะมีค่าเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิในการดำเนินงาน (Ni และคณะ, 2007):

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (4.26)$$

เนื่องจากความแตกต่างของตำแหน่งน้ำที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน ดังนั้นค่าความดันย่อยของไอน้ำของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนที่ปรากฏในสมการที่ (4.25) จะมีความแตกต่างกันด้วย ดังสมการ

$$\text{SOFC-O}^{2-}: \quad E_{\text{SOFC-O}}^{\text{OCV}} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})} P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}} \right) \quad (4.27)$$

$$\text{SOFC-H}^+: \quad E_{\text{SOFC-H}}^{\text{OCV}} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})} P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}} \right) \quad (4.28)$$

4.3.2.2 ศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิง (Actual fuel cell voltage)

เมื่อพิจารณาเซลล์เชื้อเพลิงขณะมีการใช้งาน เมื่อเกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเซลล์เชื้อเพลิง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงหรือค่าศักย์ในการการดำเนินงาน (operating voltage) จะมีค่าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเสมอ ดังแสดงในสมการที่ (4.29) ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงจะทำให้เกิดความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal resistance) และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ (overpotential losses) ปัจจุบันมีกลไกการเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียภายในเซลล์เชื้อเพลิง 3 ชนิด ได้แก่ (1) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) (2) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (ohmic loss) และ (3) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss)

$$V = E^{\text{OCV}} - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc}}) \quad (4.29)$$

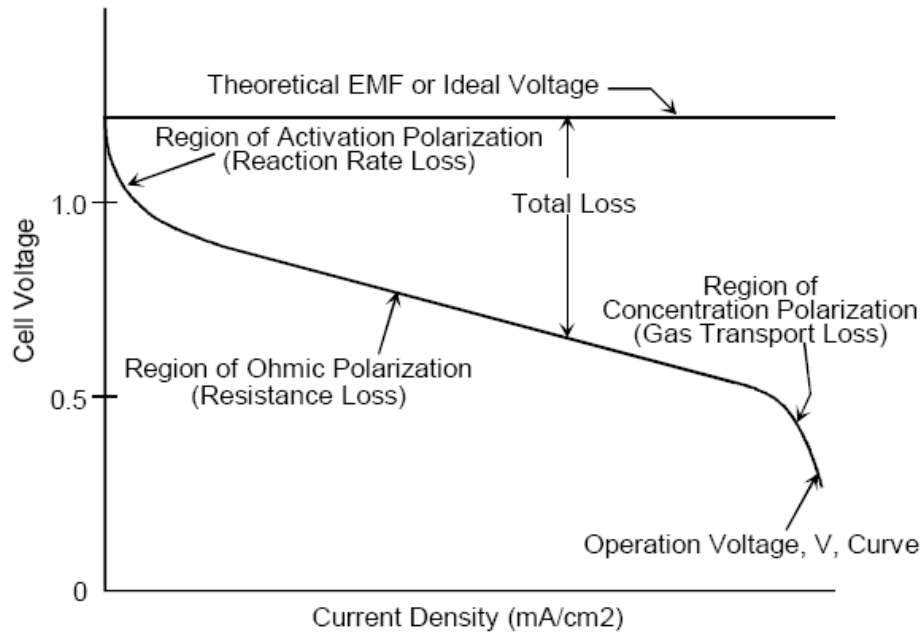
โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดจะมีความสำคัญที่สภาวะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ในที่นี้ความหนาแน่นกระแสมีความหมายว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของเซลล์เชื้อเพลิง

การเกิดศักย์ไฟฟ้าสูญเสียภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีรายละเอียดดังนี้

(1) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation overpotential: η_{Act}) เป็นความสูญเสียศักย์ไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่พื้นผิวของอิเล็กโทรด ได้แก่ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนและการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตามลำดับ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดสามารถคำนวณได้จากสมการไม่เชิงเส้นของบัทเลอร์-วอลเมอร์ (Butler-Volmer) ดังนี้

$$i = i_{0,\text{electrode}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\mathcal{R}T} \eta_{\text{act,electrode}} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{\mathcal{R}T} \eta_{\text{act,electrode}} \right) \right] \quad (4.30)$$

$$\text{electrode} \in \{\text{anode, cathode}\}$$



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุดมคติ และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียจากความเข้มข้นและต่าง ๆ (Hirschenhofer และคณะ, 1998)

โดยที่ α คือสัมประสิทธิ์การถ่ายเทประจุ (transfer coefficient) n คือจำนวนของอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนในขั้นกำหนดปฏิกิริยา และ $i_{0,electrode}$ คือค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (exchange-current density, A/m^2) ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการไหลของอิเล็กตรอนในเซลล์เชื้อเพลิงตลอดเวลา (จากปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ) ณ สภาวะสมดุล โดยค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนมีความสำคัญในการควบคุมสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนสูงจะเป็นการบ่งบอกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะมีค่าสูงด้วยซึ่ง สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงก็จะดีตามไปด้วย ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทประจุจะเป็นสัดส่วนของพลังงานไฟฟ้าที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี โดยจะมีค่าขึ้นกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรด โดยจะมีค่า 0 ถึง 1 สำหรับขั้วแอโนดมีค่าประมาณ 0.5 (Chan และคณะ, 2000; Aguiar และคณะ, 2004; Ni และคณะ, 2007) เมื่อกำหนดให้ค่า $\alpha = 0.5$ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (สมการที่ (4.30)) จะสามารถเขียนได้ใหม่ ดังนี้

$$i = 2i_0 \sinh\left(\frac{nF\eta_{act}}{2RT}\right) \tag{4.31}$$

ดังนั้น

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF\eta_{act}} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2i_0}\right) \tag{4.32}$$

ในความเป็นจริงแล้วค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญมากในการพิจารณา ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะมีค่าขึ้นกับปัจจัยหลายอย่างที่ยังขาดความชัดเจน ส่งผลให้นักวิจัยหลายท่านได้นำเสนอสมการในการหาค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนไว้ค่อนข้างหลากหลาย ในบางงานวิจัยได้กำหนดให้ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนเป็นค่าคงที่ (Chan และคณะ, 2001, Li and Chyu, 2003; Burt และคณะ, 2004) หรือค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ ค่าพลังงานกระตุ้น และ

ค่าความดันย่อยของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ (Zhu และ Kee, 2003; Camparani และ Iora, 2004; Costamagna และคณะ, 2004; Hernandez-Pacheco และคณะ, 2004; Qi และคณะ, 2005; Ni และคณะ, 2007) โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ความสัมพันธ์แบบกึ่งการทดลอง (semi-empirical correlation) ที่ได้มาจากข้อมูลทางการทดลองมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนซึ่งจะมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ ดังแสดงในสมการที่ (4.33)

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า pre-exponential factor ($k_{\text{electrode}}$) และพลังงานกระตุ้นของขั้วแอโนดและแคโทด ($E_{\text{electrode}}$) ที่นำมาใช้ในการคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน (Aguiar และคณะ, 2004)

$$i_{0,\text{electrode}} = \frac{\mathcal{R}T}{nF} k_{\text{electrode}} \exp\left(-\frac{E_{\text{electrode}}}{\mathcal{R}T}\right) \quad (4.33)$$

ตารางที่ 4.2 Pre-exponential factor and activation energy for computing the exchange-current density

k_{cathode}	$2.35 \times 10^{11} \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$	E_{cathode}	137 kJ mol^{-1}
k_{anode}	$6.54 \times 10^{11} \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$	E_{anode}	140 kJ mol^{-1}

(2) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (ohmic overpotential: η_{Ohm}) คือความสูญเสียเนื่องจากความต้านทานทางไฟฟ้าของอิเล็กโทรด และความต้านทานการไหลของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งขนาดของศักย์ไฟฟ้าสูญเสียจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า

$$\eta_{\text{Ohm}} = iR_{\text{Ohm}} \quad (4.34)$$

โดย R_{Ohm} คือความต้านทานภายในเฉพาะพื้นที่ของเซลล์ (area-specific resistance: $\Omega \cdot \text{cm}^2$) ซึ่งรวมถึงความต้านทานเฉพาะพื้นที่ของอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ผลิตโดยเซลล์เชื้อเพลิงต้องไหลผ่านทุกๆ ส่วนประกอบของเซลล์แบบอนุกรม ดังนั้น ค่า R_{Ohm} อาจแสดงให้เห็นอยู่ในรูปผลรวมอย่างง่ายของความต้านทานของแต่ละองค์ประกอบของเซลล์ แม้ว่าการวัดค่าความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงจากการทดลองเป็นไปได้ยาก อย่างไรก็ตามสามารถประมาณค่าความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้จากกระยะทางเทียบเท่า (effective) ระหว่างองค์ประกอบของเซลล์ร่วมกับค่าการนำไฟฟ้าของแต่ละองค์ประกอบนั้นๆ ในงานวิจัยนี้ได้คำนวณหาค่าความต้านทานภายในของเซลล์เชื้อเพลิงจากค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าของแต่ละองค์ประกอบเซลล์ ดังสมการ

$$R_{\text{Ohm}} = \frac{\tau_{\text{an}}}{\sigma_{\text{an}}} + \frac{\tau_{\text{ele}}}{\sigma_{\text{ele}}} + \frac{\tau_{\text{ca}}}{\sigma_{\text{ca}}} \quad (4.35)$$

โดย τ_{an} , τ_{ele} และ τ_{ca} คือความหนาของชั้นขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทด σ_{an} และ σ_{ca} คือค่าการนำไฟฟ้า (electronic conductivity) ของขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ส่วน σ_{ele} คือค่าการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์

เป็นที่ทราบกันดีว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามีความไวต่ออุณหภูมิ ดังนั้นค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์จึงเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิด้วย (Ferguson และคณะ, 1996; Aguiar และคณะ, 2004; Ni และคณะ, 2007) ในขณะที่สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรดนั้นได้มีนักวิจัยนำเสนอไว้หลากหลายรูปแบบ ยกตัวอย่างเช่น Ferguson และคณะ (1996) นำเสนอว่าค่าการนำไฟฟ้าของทั้งอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์มีค่าขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ ในขณะที่ Ni และ (2007) อธิบายว่าโดยปกติแล้วที่ขั้วอิเล็กโทรดจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์มากๆ ดังนั้นจึงสามารถละทิ้งผลการนำไฟฟ้าในอิเล็กโทรดได้ ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการนำไอออนและค่าการนำไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน

ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน ค่าการนำโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิเช่นกัน โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ค่าการนำโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มาจากข้อมูลการทดลองของ Potter และ Baker (2006) ดังสมการที่ (4.36)

$$\sigma_{\text{ele-H}^+} = 225.92 \exp\left(-\frac{6300}{T}\right) \quad (4.36)$$

ตารางที่ 4.3 ค่าการนำไฟฟ้าและไอออนขององค์ประกอบแต่ละส่วนภายในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการคำนวณค่าความต้านทานภายใน (Ferguson และคณะ, 1996)

Parameter	Anode	Electrolyte	Cathode
Conductivity ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	$\frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right)$	$33.4 \times 10^3 \exp\left(-\frac{10300}{T}\right)$	$\frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp\left(-\frac{1150}{T}\right)$

(3) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล (concentration overpotential: η_{Conc}) เป็นความสูญเสียที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนสารผ่านขั้วอิเล็กโทรด โดยความสูญเสียศักย์ไฟฟ้างกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากการลดลงของความเข้มข้นของก๊าซเชื้อเพลิงที่เข้าทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ณ บริเวณพื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียนี้จะยิ่งมีค่ามากขึ้นเมื่อก๊าซเชื้อเพลิงและออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงถูกเจือปนด้วยก๊าซชนิดอื่น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือการที่สารตั้งต้นแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า

ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการการถ่ายโอนมวล สามารถคำนวณได้จากความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดในช่องกรไลต์และค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดที่พื้นผิวระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดที่พื้นผิวระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ $E^{\text{OCV,I}}$ มีรูปแบบสมการ ดังนี้

$$\text{SOFC-O}^{2-}: \quad E_{\text{SOFC-O}}^{\text{OCV,I}} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})}^{\text{I}} (P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{\text{I}})^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}^{\text{I}}} \right) \quad (4.37)$$

$$\text{SOFC-H}^+: \quad E_{\text{SOFC-H}}^{\text{OCV,I}} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})}^{\text{I}} (P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{\text{I}})^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^{\text{I}}} \right) \quad (4.38)$$

ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการการถ่ายโอนมวลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและโปรตอนจึงมีค่า ดังนี้

$$\text{SOFC-O}^{2-}: \quad \eta_{\text{conc,SOFC-O}} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}^{\text{I}} P_{\text{H}_2(\text{an})}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}^{\text{I}} P_{\text{H}_2(\text{an})}^{\text{I}}} \right) + \frac{\mathcal{R}T}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2(\text{ca})}}{P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{\text{I}}} \right) \quad (4.39)$$

$$\text{SOFC-H}^+: \quad \eta_{\text{conc,SOFC-H}} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})}}{P_{\text{H}_2(\text{an})}^{\text{I}}} \right) + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\left(\frac{P_{\text{O}_2(\text{ca})}}{P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{\text{I}}} \right)^{0.5} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^{\text{I}}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}} \right) \quad (4.40)$$

โดยพจน์แรกของสมการที่ (4.39) และ (4.40) ทางด้านขวามือคือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแอโนด ($\eta_{\text{conc,anode}}$) ในขณะที่พจน์ที่สองคือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแคโทด ($\eta_{\text{conc,cathode}}$)

ในการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการการถ่ายโอนมวล จำเป็นต้องรู้ค่าความดันย่อยของไฮโดรเจน น้ำ และอากาศ ที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ในงานนี้ได้สมมติว่าอัตราของการถ่าย

โอนมวลของก๊าซในขั้วอิเล็กโทรดจะสามารถอธิบายได้โดยการแพร่ของก๊าซในรูพรุนโดยใช้กฎของฟิค (Fick's law) ซึ่งกำหนดให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ และอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นไปยังพื้นผิวดังกล่าวมีค่าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี จากนิยามดังกล่าวสามารถเขียนสมการแสดงความดันย่อยของไฮโดรเจน น้ำ และอากาศ ที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ (Chan และคณะ, 2001; Suwanwarangkul และคณะ, 2003; Hernandez-Pacheco และคณะ, 2005b; Bird และคณะ, 2006) ได้ดังนี้

$$\text{SOFC-O}^{2-}: \quad \begin{aligned} p_{\text{H}_2(\text{an})}^i &= p_{\text{H}_2(\text{an})} - \frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{an}}}{2FD_{\text{an,eff}}}i \\ p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}^i &= p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})} + \frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{an}}}{2FD_{\text{an,eff}}}i \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\text{SOFC-H}^+: \quad \begin{aligned} p_{\text{O}_2(\text{ca})}^i &= P - (P - p_{\text{O}_2(\text{ca})}) \exp\left(\frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{ca}}}{4FD_{\text{ca,eff}}P}i\right) \\ p_{\text{H}_2(\text{an})}^i &= P - (P - p_{\text{H}_2(\text{an})}) \exp\left(\frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{an}}}{2FD_{\text{an,eff}}P}i\right) \\ p_{\text{O}_2(\text{ca})}^i &= p_{\text{O}_2(\text{ca})} - \frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{ca}}}{2FD_{\text{ca,eff}}}i \\ p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^i &= p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})} + \frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{ca}}}{4FD_{\text{ca,eff}}}i \end{aligned} \quad (4.42)$$

โดยที่ $D_{\text{an,eff}}$ และ $D_{\text{ca,eff}}$ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusivity coefficient) ของก๊าซที่ด้านขั้วแอโนดและขั้วแคโทดซึ่งสามารถคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ ordinary และ Knudsen diffusions (Chan และคณะ, 2001; Bird และคณะ, 2006) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลทางด้านแอโนดคำนวณจากค่าเฉลี่ยของสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของก๊าซไฮโดรเจนและน้ำ ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ทางด้านขั้วแคโทดคำนวณมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจน ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลทางด้านแอโนดคำนวณมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของก๊าซไฮโดรเจน ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ทางด้านขั้วแคโทดคำนวณมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของก๊าซออกซิเจนและน้ำ โดยค่าเฉลี่ยของสัมประสิทธิ์การแพร่จะขึ้นกับสัดส่วนโดยโมลของก๊าซทั้งสองด้วย

4.4 การหาคำตอบเชิงตัวเลข (Numerical solutions)

4.4.1 สมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

รูปที่ 4.4 แสดงแผนภาพของการหาคำตอบเชิงตัวเลขสำหรับการคำนวณหาลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยการหาคำตอบสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะพิจารณาหาค่าศักย์ไฟฟ้า (V) เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i) สำหรับการแก้สมการดังกล่าวจำเป็นต้องทราบค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับรูปร่างของเซลล์ คุณสมบัติของวัสดุ รวมถึงสภาวะในการดำเนินงาน (เช่น องค์ประกอบของเชื้อเพลิงและอากาศ อุณหภูมิ และความดัน) จากค่าองค์ประกอบของก๊าซขาเข้า อุณหภูมิและความดัน จะสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดได้ (สมการที่ (4.27) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน และสมการที่ (4.28) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน) เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆ จะสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า

(สมการที่ (4.34)) และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล (สมการที่ (4.39) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน และสมการที่ (4.40) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน) ซึ่งเป็นฟังก์ชันโดยชัดแจ้ง (explicit function) กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้ในลำดับต่อมา แต่เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นฟังก์ชันโดยปริยาย (implicit function) กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาค่าดังกล่าวโดยวิธีการทำซ้ำ (iterative procedure) เมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดแล้ว ให้เดาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดและนำไปแทนในสมการของบรูเลอร์-วอลเมอร์ (สมการที่ (4.30)) ถ้าค่าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่แทนลงไปทำให้สมการที่ (4.30) เป็นจริงแสดงว่าค่าที่เดานั้นเป็นค่าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ณ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่กำหนด

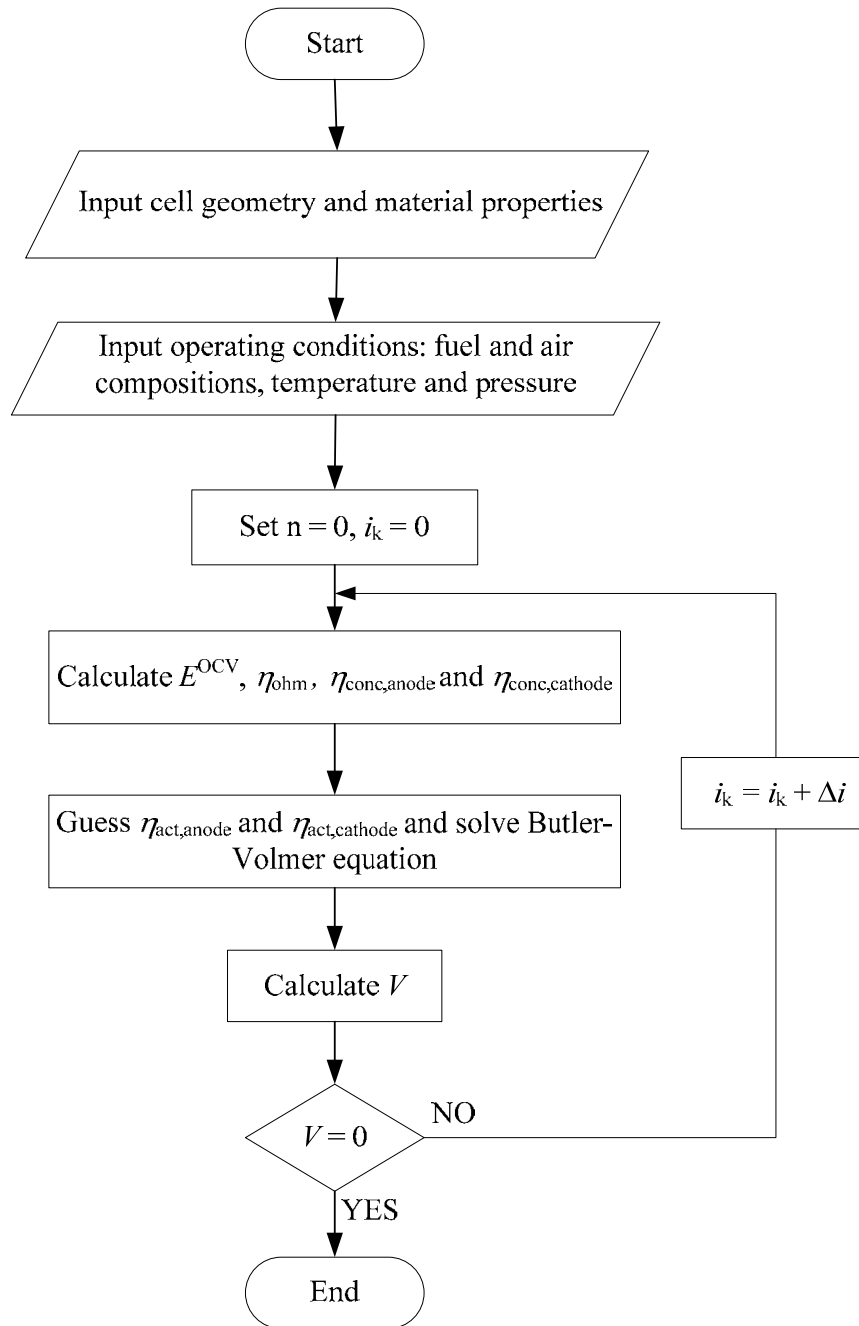
จากการกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่าใดค่าหนึ่งและการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียต่างๆ จะสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิงได้ ในการเขียนกราฟแสดงสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงหรือกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้า จะดำเนินการซ้ำเช่นนี้ไปตลอดจนกระทั่งค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับศูนย์ ($V = 0$)

4.4.2 แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะคงตัว

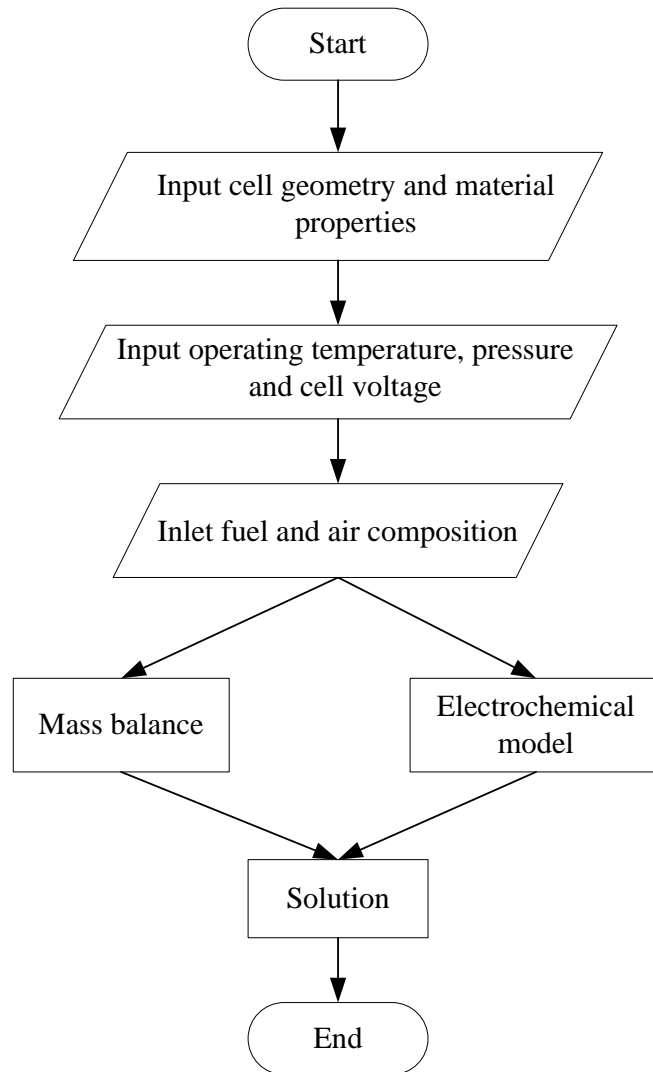
เมื่อแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีถูกนำมารวมกับสมการสมดุลมวล แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะประกอบไปด้วยระบบสมการอนุพันธ์อันดับที่หนึ่ง (สมการที่ (4.10) ถึง (4.20)) และสมการพีชคณิต (สมการที่ (4.27) ถึง (4.42)) การหาค่าตอบเชิงตัวเลขของระบบสมการดังกล่าวจะดำเนินการโดยการใช้โปรแกรมแมทแลป (Matlab) สำหรับการหาค่าตอบเชิงตัวเลขของสมการแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะคงตัว นอกจากจะต้องกำหนดขนาดและรูปร่างของเซลล์ ข้อมูลคุณสมบัติของวัสดุ ค่าพารามิเตอร์เข้า (อุณหภูมิและความดัน) และองค์ประกอบของเชื้อเพลิงและอากาศเข้าแล้ว ยังต้องกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย รูปที่ 4.5 แสดงแผนภาพการหาค่าตอบเชิงตัวเลขสำหรับการหาค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สภาวะคงตัว โดยสมการสมดุลมวลจะนำมาใช้เพื่อแสดงการแจกแจงขององค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นภายในช่องการไหลของก๊าซ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซตลอดช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศจะสามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงตลอดระยะทางได้จากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี และจากการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้ เพื่อนำไปใช้ในการทำนายค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะคงตัวในแง่ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ประสิทธิภาพ และอัตราการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.5

4.5 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

โดยปกติแล้วสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถประเมินโดยพิจารณาจากค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) และประสิทธิภาพ (efficiency) ในงานนี้เมื่อกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว จะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้จากการอินทิเกรตค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่คำนวณได้จะถูกนำไปใช้คำนวณหาค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้ นอกจากนี้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถประเมินได้จากค่าอัตราการใช้เชื้อเพลิง (fuel utilization) ด้วย



รูปที่ 4.4 แผนภาพของการหาค่าตอบเชิงตัวเลขของสมการแบบจำลองไฟฟ้าเคมีสำหรับการคำนวณหา ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง



รูปที่ 4.5 แผนภาพการหาคำตอบเชิงตัวเลขของสมการแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อทำนายค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สภาวะคงตัว

4.5.1 กำลังไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง

กำลังไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง (power output) สามารถคำนวณได้จากผลคูณระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า ดังสมการ

$$P_{\text{SOFC}} = iV \tag{4.43}$$

โดย P_{SOFC} คือความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสจนกระทั่งถึงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่สูงที่สุด จากนั้นความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะมีค่าลดลง เพราะศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าต่ำลง

4.5.2 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

นิยามของประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ($\mathcal{E}_{\text{SOFC}}$) คือสัดส่วนของพลังงานเคมีทั้งหมดในก๊าซเชื้อเพลิงขาเข้าที่ถูกเปลี่ยนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า (กำลังไฟฟ้า)

$$\varepsilon_{\text{SOFC}} = \frac{P_{\text{SOFC}}}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (4.44)$$

โดย ΔH_f คือค่าพลังงานเอนทัลปี (enthalpy) หรือพลังงานความร้อนของเชื้อเพลิงที่จ่ายให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ในกรณีที่พิจารณาว่าก๊าซมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน เป็นก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงและสามารถถูกเปลี่ยนรูปให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ดังนั้น ΔH_f ของก๊าซเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงคือ

$$\Delta H_f = F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}}^{\text{in}} LHV_{\text{CO}} + F_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2} \quad (4.46)$$

เมื่อ LHV_i คือค่าเอนทัลปีที่ค่าการเผาไหม้ต่ำ (lower heating value) และ F_i^{in} คืออัตราการไหลโดยโมลของก๊าซชนิด i (CH_4 , CO และ H_2) โดยใช้ค่าเอนทัลปีดังกล่าวจะเหมาะสมสำหรับระบบที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอ และเนื่องจากค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าหรือ P_{SOFC} มีหน่วยเป็นวัตต์ต่อพื้นที่ ดังนั้นสมการที่ (4.45) จึงสามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\varepsilon_{\text{SOFC}} = \frac{P_{\text{SOFC}} LW}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}}^{\text{in}} LHV_{\text{CO}} + F_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2}} \times 100\% \quad (4.47)$$

4.5.3 อัตราการใช้เชื้อเพลิง (fuel utilization)

อัตราการใช้เชื้อเพลิง (U_{fuel}) คือสัดส่วนของเชื้อเพลิงขาเข้าที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทั้งหมดต่อกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ สำหรับกรณีระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เนื่องจากก๊าซมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน เป็นก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงและมีเพียงก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกออกซิไดซ์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน และจำนวนโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะสัมพันธ์กับกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ตามกฎของฟาราเดย์ ดังนั้นสมการแสดงค่าอัตราการใช้เชื้อเพลิงจึงสามารถเขียนได้ ดังนี้

$$U_{\text{fuel}} = \frac{iLW}{2F(4F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} + F_{\text{H}_2}^{\text{in}} + F_{\text{CO}}^{\text{in}})} \quad (4.48)$$

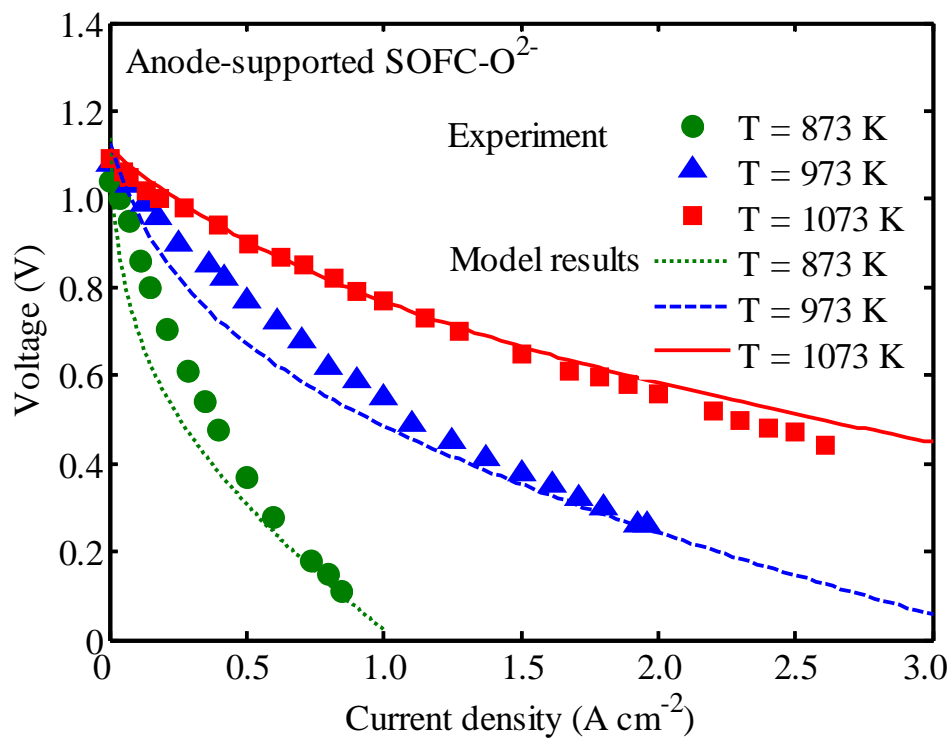
4.6. การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

4.6.1 การตรวจสอบแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน

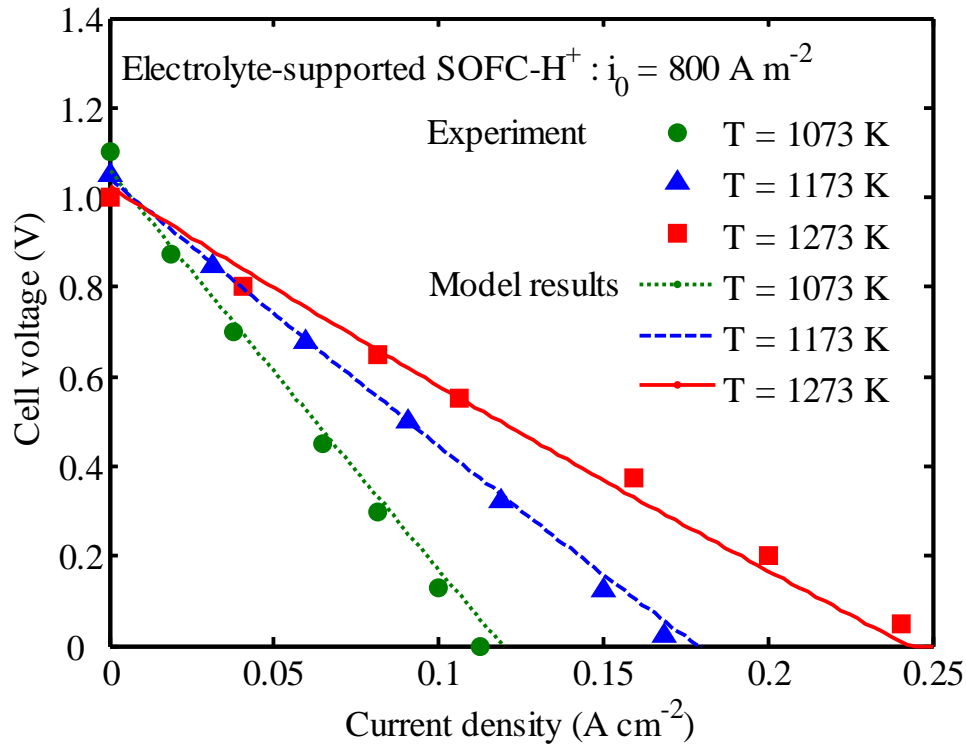
เพื่อตรวจสอบว่าแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน (สมการที่ (4.26)-(4.27), (4.29)-(4.30), (4.33)-(4.35), (4.39) และ (4.41)) ที่นำเสนอในหัวข้อที่ผ่านมาสามารถทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้อย่างน่าเชื่อถือ ดังนั้นจึงทำการจำลองกระบวนการเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากแบบจำลองกับผลการทดลองที่ได้รายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ (Zhao และ Virkar, 2005) การทดลองของ Zhao และ Virkar ได้ทำการวัดค่าลักษณะทางไฟฟ้าระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า (i - V characteristics) ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน โดยออกแบบให้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ ณ อุณหภูมิที่ 873 973 และ 1073 เคลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยความหนาของขั้วแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานนี้คือ 1000 20 และ 8 ไมโครเมตร ตามลำดับ เชื้อเพลิงขาเข้าประกอบด้วย ไฮโดรเจน 97% และน้ำ 3% ในขณะที่ก๊าซออกซิเจนแดนซ์ประกอบด้วยก๊าซออกซิเจน 21% โดยการเปรียบเทียบของผลที่ได้จากแบบจำลองและผลการทดลองในแง่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่างๆ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าผลที่ได้จากแบบจำลองมีค่าตรงกันกับผลที่ได้จากการทดลอง

4.6.2 การตรวจสอบแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

เนื่องจากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนยังมีการพัฒนาไม่เทียบเท่ากับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน ดังนั้นพารามิเตอร์บางตัว เช่น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนจึงยังไม่มีรายงานในเอกสารทางวิชาการ และเนื่องจากสมการการที่นำมาใช้ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลได้มาจากสมการการถ่ายโอนมวลที่อธิบายจากแบบจำลองของฟิสิกส์ก็มีความคลุมเคลือ ดังนั้นแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน (สมการที่ (4.26), (4.28)-(4.30), (4.34), (4.36), (4.40) และ (4.42)) ที่นำเสนอในงานนี้จึงต้องนำมาตรวจสอบความถูกต้องกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของ Iwahara (1988) โดยในการทดลองของ Iwahara วัสดุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนสำหรับทำเป็นขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และแคโทด คือ Pt|SCY|Pt ที่ความหนา 50 500 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ ก๊าซเชื้อเพลิงและออกซิแดนซ์ที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในงานของ Iwahara คือ ก๊าซไฮโดรเจน 10% H₂ (มีน้ำประมาณ 3%) และอากาศแห้ง (มีน้ำเจือปนน้อยกว่า 0.1%) ตามลำดับ รูปที่ 4.7 แสดงผลการทำนายลักษณะทางไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ได้จากแบบจำลองและจากการทดลองซึ่งดำเนินการที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (1073 1173 และ 1273 เคลวิน) และความดันบรรยากาศ จากผลการศึกษาพบว่าผลที่ได้จากแบบจำลองจะมีค่าตรงกันกับค่าที่ได้จากการทดลองก็ต่อเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของขั้วอิเล็กโทรดมีค่าเท่ากับ 800 แอมแปร์ต่อตารางเมตร



รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออนระหว่างค่าที่ได้จากแบบจำลองและที่ได้จากการทดลองของ Zhao และ Virkar (2005)



รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ได้จากการจำลองกระบวนการและข้อมูลที่ได้จากการทดลองของ Iwahara (1988)

บทที่ 5

การวิเคราะห์สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิง

เนื้อหาในบทนี้จะนำเสนอผลการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน โดยในหัวข้อที่ 5.1 จะเป็นการวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงโดยการใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่ได้อธิบายไว้ในบทที่ 4 ซึ่งจะพิจารณาชนิดของโครงสร้างรองรับ (การใช้ขั้วแอโนด แคโทด หรืออิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ) และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบ (ความหนาของแต่ละส่วนประกอบและคุณสมบัติโครงสร้างระดับไมโครของอิเล็กโทรด) ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ในส่วนนี้จะทำให้ทราบลักษณะการออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความเหมาะสม จากนั้นในหัวข้อที่ 5.2 จะทำการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีการออกแบบอย่างเหมาะสมภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่ โดยจะวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่เกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและอุณหภูมิดำเนินการอยู่ในช่วง 873 ถึง 1023 เคลวิน ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในหัวข้อนี้ จะทำให้ทราบลักษณะการกระจายตัวขององค์ประกอบของก๊าซ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง จากนั้นจะประเมินค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในแง่ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง การศึกษาในส่วนนี้ยังสนใจในการวิเคราะห์ผลของสภาวะในการดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ระดับการเกิดรีฟอร์มมิง อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน และความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย จากการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนในหัวข้อที่ 5.1 และ 5.2 ทำให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการศึกษาระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการรวมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนและแบบนำโปรตอน รายละเอียดการประเมินค่าสมรรถนะของระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งดังกล่าวได้นำเสนอไว้ในหัวข้อที่ 5.3 นอกจากการศึกษาค่าความเป็นไปได้ในการทำงานร่วมกันของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดแล้ว การศึกษาในส่วนนี้ยังทำการพิจารณาผลของสภาวะในการดำเนินการที่สำคัญ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ระดับของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง อัตราเร็วของการป้อนเชื้อเพลิง ณ ทางเข้า และค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินการของเซลล์เชื้อเพลิง ที่มีผลต่อเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดและระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

5.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

ในการวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบที่นำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนจะใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้อธิบายไว้ในบทที่ 4 (หัวข้อที่ 4.3.2) เมื่อกำหนดค่าพารามิเตอร์ในส่วนจากรูปร่างเซลล์เชื้อเพลิง คุณสมบัติของวัสดุ และสภาวะในการดำเนินการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งลงในแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี ทำการหาค่าตอบสนองการเชิงตัวเลขตามระเบียบวิธีในหัวข้อที่ 4.4.1 หลังจากนั้นนำผลการคำนวณที่ได้มาเขียนเขียนกราฟแสดงสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้

5.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน

สมการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่นำเสนอไว้ในหัวข้อที่ 4.3.2 ของบทที่ 4 ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 5.1 ส่วนตารางที่ 5.2 และตารางที่ 5.3 เป็นตารางที่แสดงค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับรูปร่างเซลล์เชื้อเพลิง คุณสมบัติของวัสดุ และค่าสภาวะในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการศึกษานี้ โดยองค์ประกอบของเชื้อเพลิงในตารางที่ 5.3 เป็นก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มาจากการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนในสายป้อนเท่ากับ 2 โดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟที่เกิดขึ้นในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกเป็นปฏิกิริยาสมดุลทางเคมี รายละเอียดของผลการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน มีดังนี้

5.1.1.1 บทบาทของโครงสร้างรองรับ

เมื่อพิจารณาถึงลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ (anode-supported SOFC) ภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิคงที่ ($T = 1073 \text{ K}$) ดังรูปที่ 5.1 จะเห็นได้ว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ทั้งนี้เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เพิ่มขึ้นจากความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ส่วนค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดที่ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ $0.69 \text{ วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร}$ ณ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ $1.5 \text{ แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร}$ จากนั้นจะค่อยๆ มีค่าลดลงจนถึงศูนย์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ $3.17 \text{ แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร}$ จากรูปที่ 5.1 จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดเป็นความสูญเสียหลักที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง รองลงมาคือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแอโนด โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดจะมีค่าสูงกว่าทางด้านขั้วแอโนดเนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนทางด้านขั้วแคโทดมีค่าต่ำกว่า และผลจากการศึกษาข้างต้นสังเกตได้ว่าแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะออกแบบให้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับก็ตาม แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแอโนดก็ยังมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียอื่นๆ จากรูปที่ 5.1 จึงจะเห็นได้ว่า สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ได้ถูกควบคุมโดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

รูปที่ 5.2a แสดงการเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้โครงสร้างรองรับแบบต่างๆ จากการจำลองกระบวนการเห็นได้ชัดเจนว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับจะมีค่ามากกว่าการใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ จากรูปที่ 5.2 จะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดรองรับสามารถดำเนินงานได้ที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงกว่าและช่วงของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากว้างกว่า ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าต้องการพื้นที่ (active area) ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการดำเนินงานขนาดเล็กกว่า เพื่อที่จะอธิบายอิทธิพลของการออกแบบโครงสร้างรองรับที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ในงานนี้จึงพิจารณาขนาดของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทุกชนิดที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งดังรูปที่ 5.2b โดยข้อมูลในรูปที่ 5.2b แสดงให้เห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามิอิทธิพลสำคัญต่อเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและจากความต้านทานไฟฟ้าจะเป็นค่าความสูญเสียหลักในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียชนิดต่างๆ จะพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าค่อนข้างต่ำ แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกรองรับโดยขั้วอิเล็กโทรดก็ตาม นอกจากนี้ยังพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะกลายเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่มี

ความสำคัญมากขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับเพราะจะสังเกตเห็นได้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงอย่างรวดเร็วที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2.8 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รูปที่ 5.2a) ภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานนี้ออกซิเจนจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสูงมากที่พื้นผิวระหว่างขั้วแคโทด-อิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจึงเพิ่มขึ้นมาก จากผลการจำลองกระบวนการข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับให้สมรรถนะที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกรอกแบบอื่น ๆ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถดำเนินงานได้ด้วยความหนาแน่นกระแสสูงๆ และยังได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงกว่า จากรูปที่ 5.2a แสดงให้เห็นว่ายังมีความเป็นไปได้ที่จะปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงยังดำเนินงานไม่ถึงค่าความหนาแน่นกระแสจำกัด (limitng current density) ที่ขั้วแอโนด ดังนั้นในการศึกษาถัดไปจึงศึกษาถึงผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ

ตารางที่ 5.1 แบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน

Open-circuit voltage (E^{OCV}):

$$E^{OCV} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2(an)} P_{O_2(ca)}^{0.5}}{P_{H_2O(an)}} \right) \quad (5.1)$$

Operating voltage (V):

$$V = E^{OCV} - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_{conc} \quad (5.2)$$

Ohmic loss (η_{ohm}):

$$\eta_{Ohm} = iR_{Ohm} \text{ where } R_{Ohm} = \frac{\tau_{an}}{\sigma_{an}} + \frac{\tau_{ele}}{\sigma_{ele}} + \frac{\tau_{ca}}{\sigma_{ca}} \quad (5.3)$$

Activation overpotential (η_{act}):

$$i = i_{0,electrode} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\mathcal{R}T} \eta_{act,electrode} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{\mathcal{R}T} \eta_{act,electrode} \right) \right] \quad (5.4)$$

$$i_{0,electrode} = \frac{\mathcal{R}T}{nF} k_{electrode} \exp \left(- \frac{E_{electrode}}{\mathcal{R}T} \right) \quad (5.5)$$

Concentration overpotential (η_{conc}):

$$\eta_{conc} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O(an)}^I P_{H_2(an)}}{P_{H_2O(an)} P_{H_2(an)}^I} \right) + \frac{\mathcal{R}T}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2(ca)}}{P_{O_2(ca)}^I} \right) \quad (5.6)$$

where
$$P_{H_2(an)}^I = P_{H_2(an)} - \frac{\mathcal{R}T \tau_{an}}{2FD_{an,eff}} i \quad (5.7)$$

$$P_{H_2O(an)}^I = P_{H_2O(an)} + \frac{\mathcal{R}T \tau_{an}}{2FD_{an,eff}} i \quad (5.8)$$

$$P_{O_2(ca)}^I = P - (P - P_{O_2(ca)}) \exp \left(\frac{\mathcal{R}T \tau_{ca}}{4FD_{ca,eff} P} i \right) \quad (5.9)$$

ตารางที่ 5.2 ค่าพารามิเตอร์ของรูปร่างเซลล์เชื้อเพลิงและคุณสมบัติของวัสดุ

Parameter	Anode	Electrolyte	Cathode
A-S structure ^a (μm)	500	40	40
C-S structure ^b (μm)	40	40	500
E-S structure ^c (μm)	40	500	40
Conductivity (Ω ⁻¹ m ⁻¹)	$\frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp(-\frac{1200}{T})$	$33.4 \times 10^3 \exp(-\frac{10300}{T})$	$\frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp(-\frac{1150}{T})$
Porosity	0.3	-	0.3
Pore radius (μm)	0.5	-	0.5
Tortuosity	6	-	6

^a A-S structure: Anode-supported SOFC

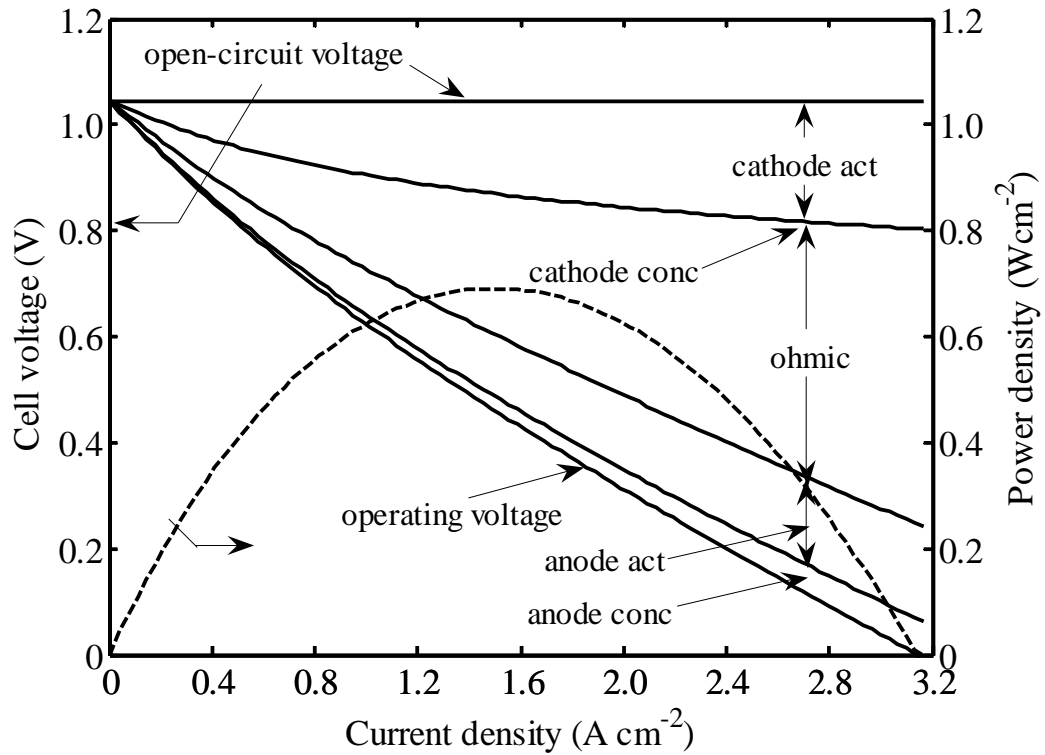
^b C-S structure: Cathode-supported SOFC

^c E-S structure: Electrolyte-supported SOFC

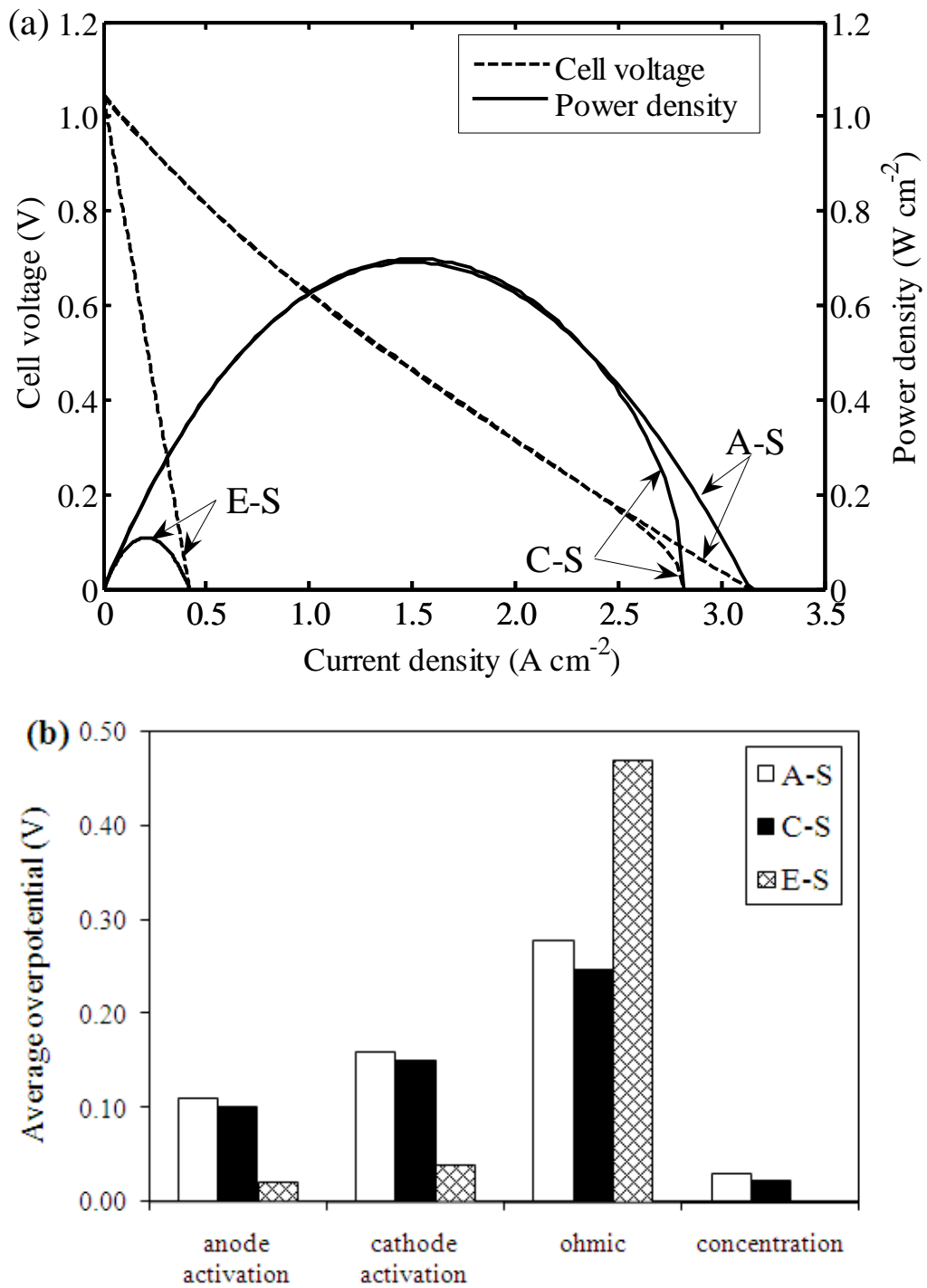
ตารางที่ 5.3 สภาวะในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่สภาวะมาตรฐาน

Parameter	Value
Operating temperature, <i>T</i> (K)	1073
Operating pressure, <i>P</i> (atm)	1
Fuel composition ^a	30% H ₂ , 42.3% H ₂ O, 19.7% CH ₄ , 3% CO และ 5% CO ₂
Air composition	21% O ₂ , 79% N ₂

^a องค์ประกอบของเชื้อเพลิงได้มาจากการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนอย่างสมบูรณ์ในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนในสายป้อนเท่ากับ 2



รูปที่ 5.1 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ (cathode act = cathode activation overpotential, cathode conc = cathode concentration overpotential, ohmic = ohmic overpotential, anode act = anode activation overpotential, anode conc = anode concentration overpotential)



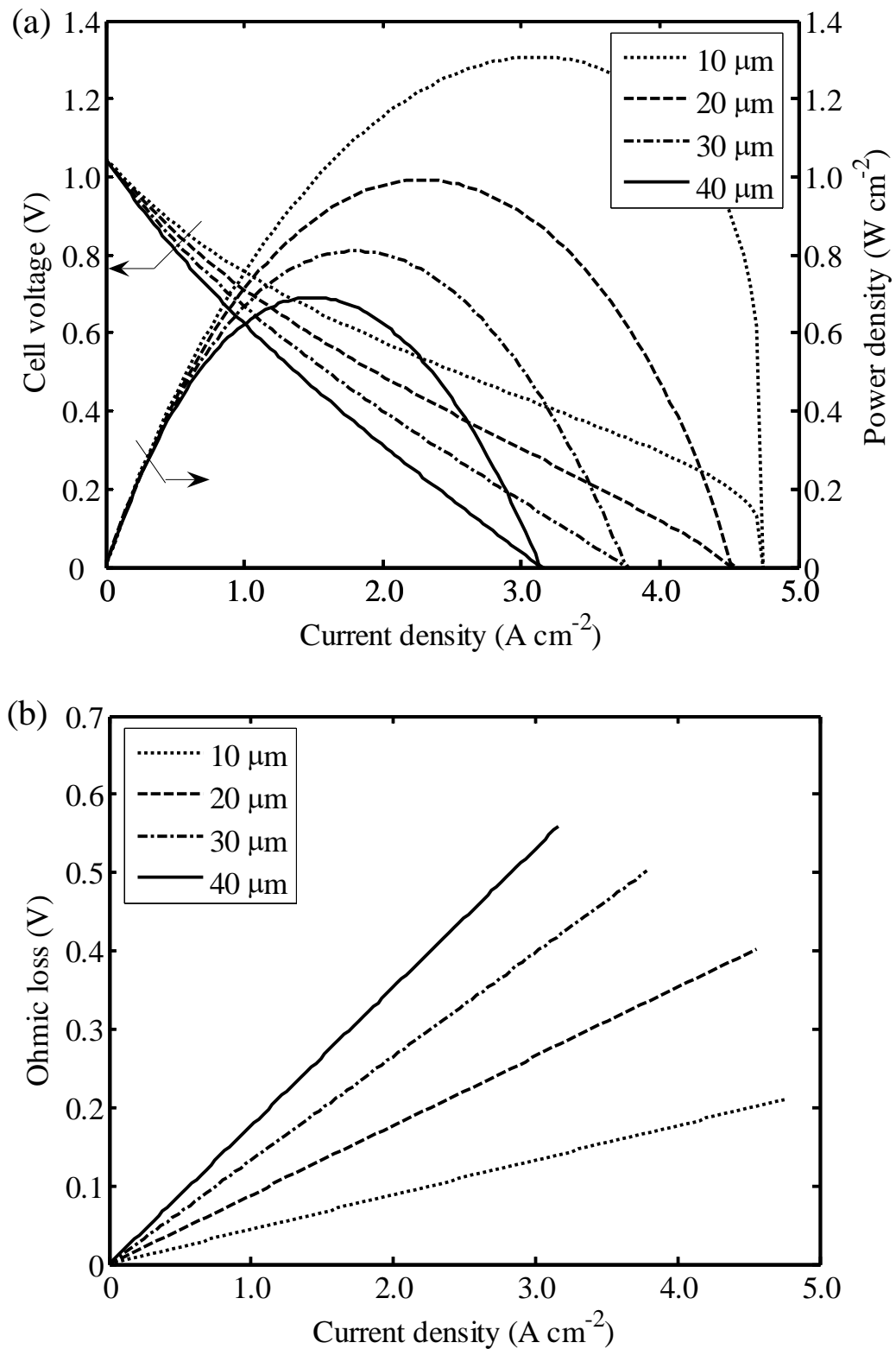
รูปที่ 5.2 การเปรียบเทียบเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้โครงสร้างรองรับแบบต่างๆ: (a) สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าเฉลี่ยของศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย (A-S = Anode-supported, C-S = Cathode-supported, E-S = Electrolyte-supported)

5.1.1.2 ผลของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์

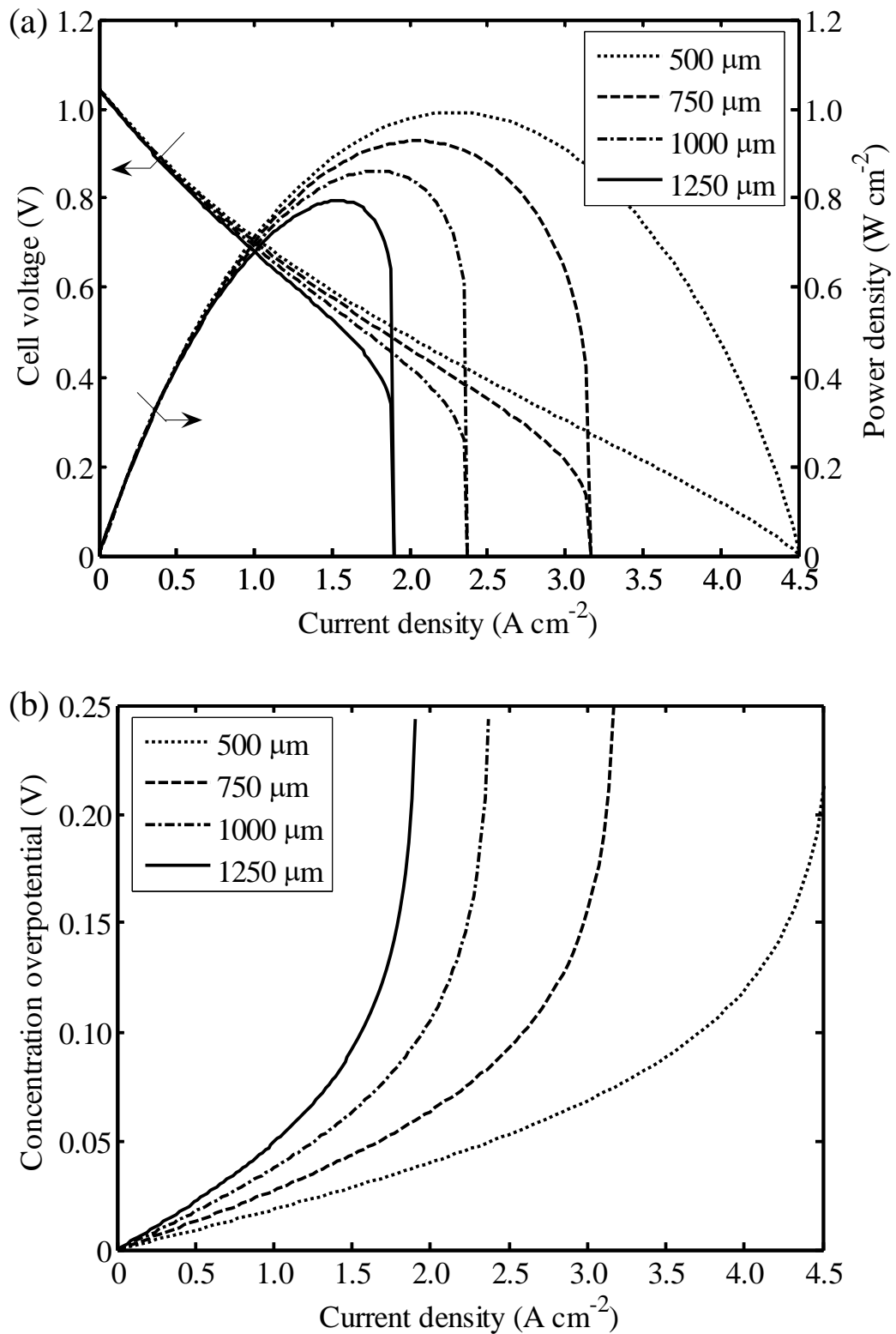
ในหัวข้อนี้จะทำการวิเคราะห์ผลของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์จะถูกปรับเปลี่ยนจาก 10 ถึง 40 ไมโครเมตร ในขณะที่ความหนาของขั้วแอโนดและแคโทดกำหนดให้มีค่าเท่าเดิมตามสภาวะมาตรฐานที่ 500 และ 40 ไมโครเมตร ตามลำดับ ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาต่างๆ กันแสดงดังรูปที่ 5.3a เมื่อพิจารณาเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันจะพบว่ามีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมซึ่งจะตรงกันกับค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุด จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดนั้นจะมีค่ามากขึ้นตามการลดลงของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่ามากขึ้นเมื่อชั้นอิเล็กโทรไลต์มีขนาดเล็กลง ทั้งนี้เนื่องจากการลดความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าลดลงดังรูปที่ 5.3b ในทางกลับกันค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนดกลายเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่สำคัญมากขึ้นเมื่อชั้นอิเล็กโทรไลต์มีขนาดบางลง จากรูปที่ 5.3a ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์หนา 10 ไมโครเมตร จะลดลงอย่างรวดเร็วที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 4.75 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนดมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นจึงปรากฏเส้นกราฟในลักษณะโค้งเว้า (concave curvature)

5.1.1.3 ผลของความหนาของขั้วแอโนด

รูปที่ 5.4a แสดงลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและมีความหนาต่างกัน (500 750 1000 และ 1250 ไมโครเมตร) ทั้งนี้กำหนดให้ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์และขั้วแคโทดมีค่าคงที่เท่ากับ 20 และ 40 ไมโครเมตร ตามลำดับ ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงเมื่อความหนาของขั้วแอโนดมีค่าเพิ่มขึ้น (รูปที่ 5.4a) ทั้งนี้เนื่องจากเกิดความต้านทานในการไหลของก๊าซผ่านรูพรุนของขั้วแอโนดสูงขึ้น ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลสูงขึ้น (รูปที่ 5.4b) นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดขนาดหนาขึ้นมีอิทธิพลที่สำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินงานได้จะเป็นค่าที่เข้าใกล้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดที่ขั้วแอโนด



รูปที่ 5.3 ผลของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า



รูปที่ 5.4 ผลของความหนาของขั้วแอโนดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

5.1.1.4 ผลของความหนาของขั้วแคโทด

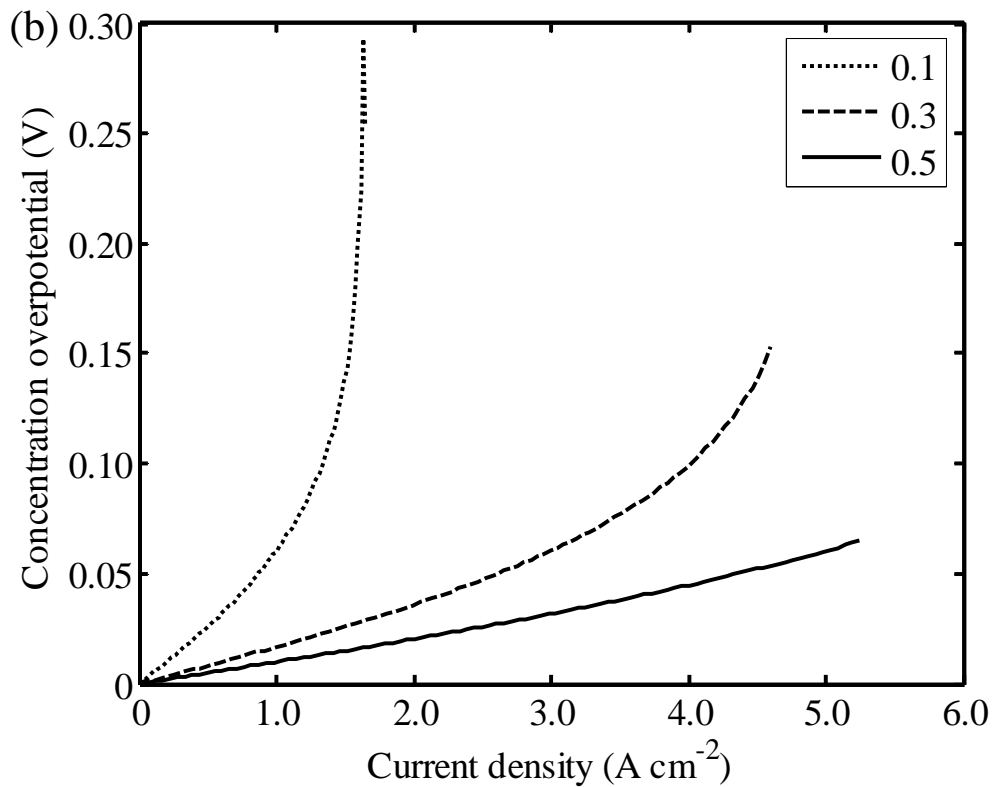
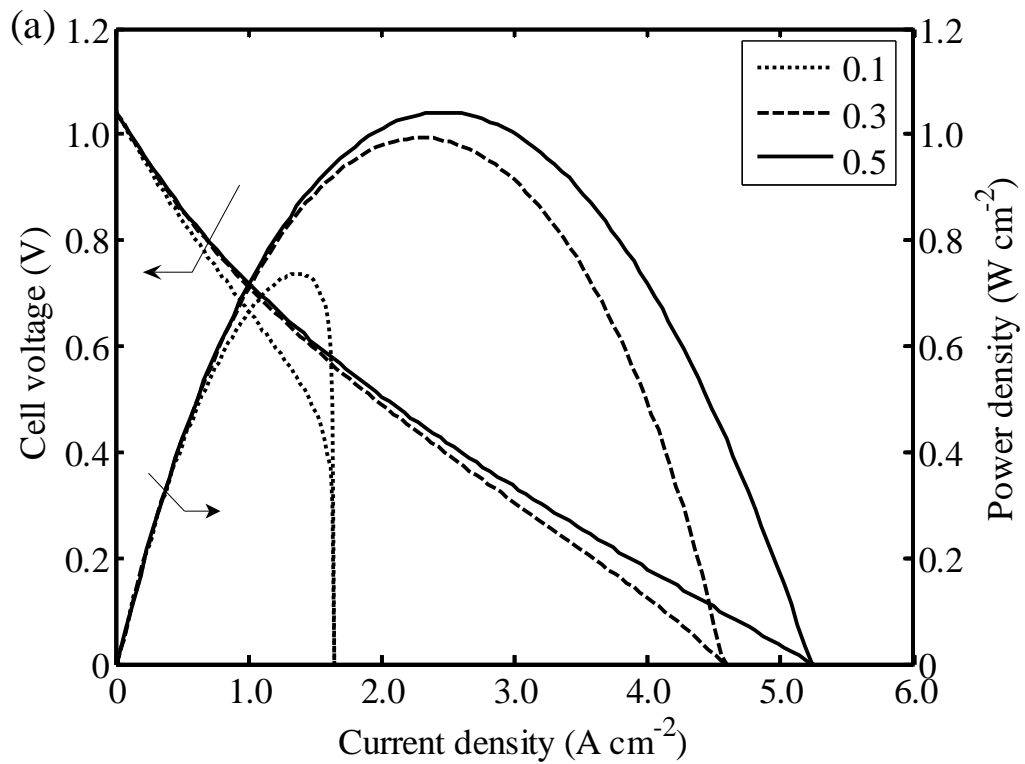
ในหัวข้อนี้จะแสดงผลของความหนาของขั้วแคโทด (25 50 100 และ 150 ไมโครเมตร) ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ผลจากการจำลองกระบวนการ (ไม่ได้แสดงในกราฟ) แสดงให้เห็นว่าความหนาของขั้วแคโทดจะมีอิทธิพลต่อลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงค่อนข้างน้อย แม้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะลดลงเล็กน้อยตามการลดขนาดความหนาของขั้วแคโทดก็ตาม เมื่อพิจารณาความหนาของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงควรสร้างโดยใช้ขั้วแคโทดหนา 50 ไมโครเมตร (Aguilar และคณะ, 2004; Hussain และคณะ, 2006) จากการศึกษาผลของความหนาของขั้วแอโนด ชั้นอิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทดข้างต้น การศึกษาในหัวข้อถัดไปจึงกำหนดรูปร่างมาตรฐานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับให้มีความหนาของขั้วแอโนด ชั้นอิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทด เป็น 500 20 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ

5.1.1.5 ผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรด

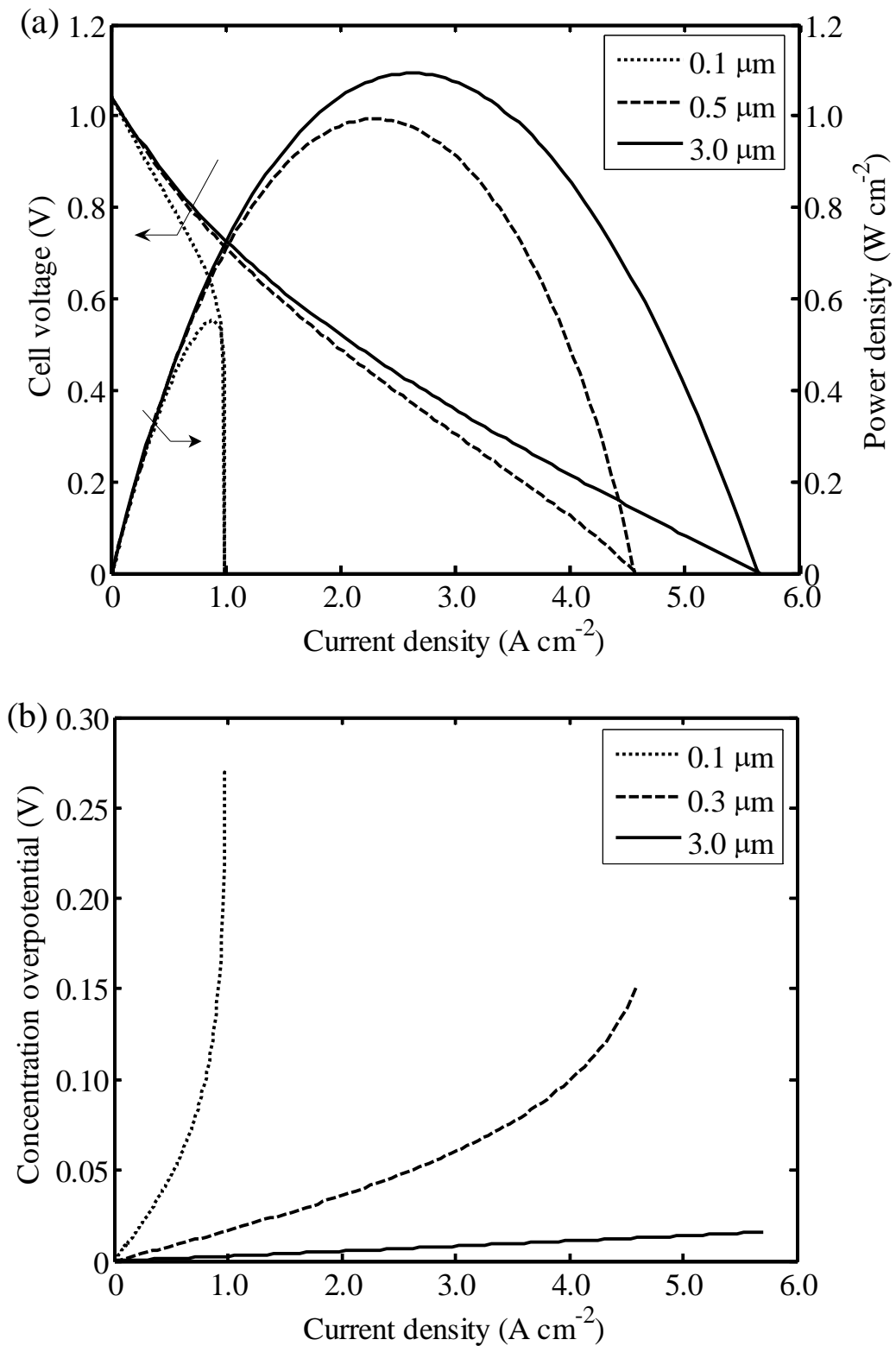
ผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ แสดงดังรูปที่ 5.5a ผลจากการศึกษาพบว่าสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะมีค่ามากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรด การเพิ่มความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดจะทำให้การแพร่ของก๊าซภายในขั้วอิเล็กโทรดเพิ่มมากขึ้น กล่าวคือก๊าซเชื้อเพลิงสามารถแพร่เข้าสู่พื้นผิวระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ได้ง่าย ส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลอย่างสำคัญ (รูปที่ 5.5b)

5.1.1.6 ผลของขนาดรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรด

รูปที่ 5.6a แสดงลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่ใช้ขนาดรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรดต่างๆ กัน (0.1 0.5 และ 3 ไมโครเมตร) ผลการจำลองกระบวนการในส่วนนี้คล้ายกันกับผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรด กล่าวคือสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของขนาดรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรด โดยกระบวนการถ่ายโอนก๊าซในขั้วอิเล็กโทรดจะเกิดขึ้นได้ง่ายขึ้นเมื่อขนาดรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรดมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าลดลงดังรูปที่ 5.6b



รูปที่ 5.5 ผลของความพรุนของขั้วแอโนดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล



รูปที่ 5.6 ผลของขนาดรูพรุนของขั้วแอโนดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

5.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

การวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนในงานนี้จะใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีดังที่สรุปไว้ในตารางที่ 5.4 โดยแบบจำลองดังกล่าวจะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด คือ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล โดยค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนภายใต้สภาวะมาตรฐานจะแสดงดังตารางที่ 5.5 งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง (การใช้ขั้วแอโนด ขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ) และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบ (ความหนาของแต่ละองค์ประกอบของเซลล์ และโครงสร้างระดับไมโครของอิเล็กโทรด) ที่มีต่อลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

ตารางที่ 5.4 แบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

Open-circuit voltage (E^{OCV}):

$$E^{OCV} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2(an)} p_{O_2(ca)}^{0.5}}{p_{H_2O(ca)}} \right) \quad (5.10)$$

Operating voltage (V):

$$V = E^{OCV} - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_{conc} \quad (5.11)$$

Ohmic loss (η_{ohm}):

$$\eta_{Ohm} = iR_{Ohm} \text{ where } R_{ohm} = \tau_{electrolyte} / \sigma_{electrolyte} \quad (5.12)$$

Activation overpotential (η_{act}):

$$i = i_{0,electrode} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\mathcal{R}T} \eta_{act,electrode} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{\mathcal{R}T} \eta_{act,electrode} \right) \right] \quad (5.13)$$

Concentration overpotential (η_{conc}):

$$\eta_{conc} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2(an)}}{p_{H_2(an)}^I} \right) + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\left(\frac{p_{O_2(ca)}}{p_{O_2(ca)}^I} \right)^{0.5} \frac{p_{H_2O(ca)}^I}{p_{H_2O(ca)}} \right) \quad (5.14)$$

where
$$p_{H_2(an)}^I = P - (P - p_{H_2(an)}) \exp \left(\frac{\mathcal{R}T \tau_{an}}{2FD_{an,eff} P} i \right) \quad (5.15)$$

$$p_{O_2(ca)}^I = p_{O_2(ca)} - \frac{\mathcal{R}T \tau_{ca}}{2FD_{ca,eff}} i \quad (5.16)$$

$$p_{H_2O(ca)}^I = p_{H_2O(ca)} + \frac{\mathcal{R}T \tau_{ca}}{4FD_{ca,eff}} i \quad (5.17)$$

ตารางที่ 5.5 ค่าพารามิเตอร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนภายใต้สภาวะมาตรฐาน

Parameters	Value
Operating temperature, T (K)	1073
Operating pressure, P (atm)	1.0
Electrode porosity, ε	0.4
Electrode pore radius, r (μm)	0.5
Electrode tortuosity, ζ	5.0
Electrolyte conductivity, $\sigma_{\text{electrolyte}}$ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	$225.92 \exp(-6.3 \times 10^3/T)$
Electrode exchange current density, $i_{0,\text{electrode}}$ (A m^{-2})	800
Electrolyte supported: ES-SOFC- H^+	
Thickness of anode, τ_{anode} (μm)	50
Thickness of electrolyte, $\tau_{\text{electrolyte}}$ (μm)	500
Thickness of cathode, τ_{cathode} (μm)	50
Anode supported: AS-SOFC- H^+	
Thickness of anode, τ_{anode} (μm)	500
Thickness of electrolyte, $\tau_{\text{electrolyte}}$ (μm)	50
Thickness of cathode, τ_{cathode} (μm)	50
Cathode supported: CS-SOFC- H^+	
Thickness of anode, τ_{anode} (μm)	50
Thickness of electrolyte, $\tau_{\text{electrolyte}}$ (μm)	50
Thickness of cathode, τ_{cathode} (μm)	500

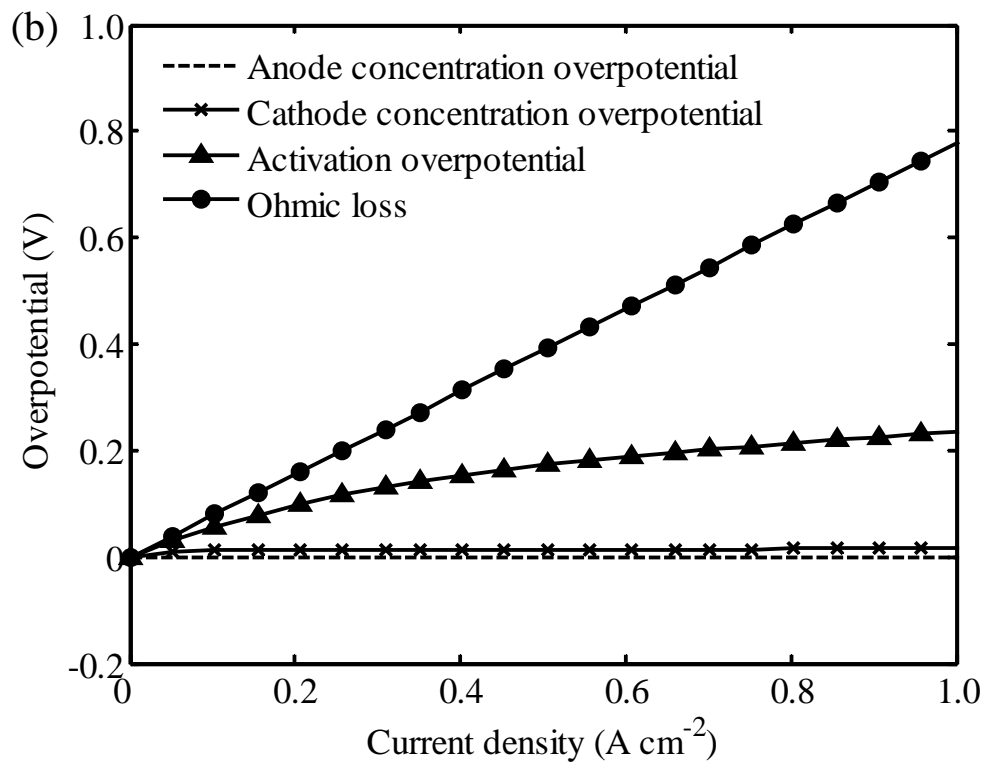
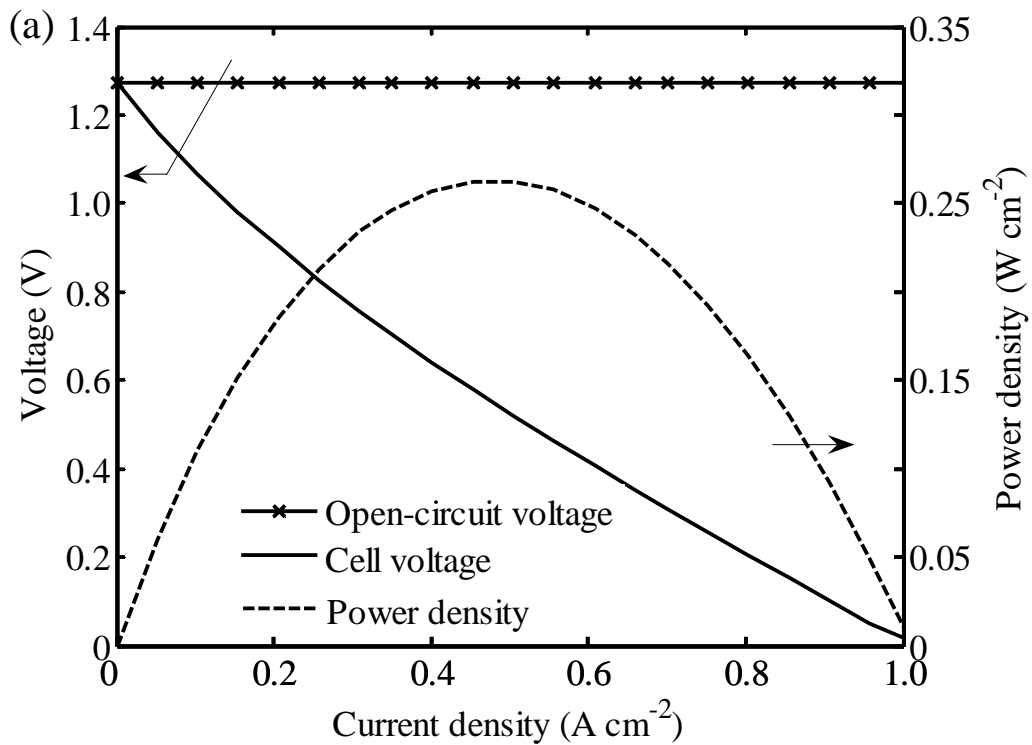
5.1.2.1 บทบาทของโครงสร้างรองรับ

ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่สร้างโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ (anode-supported SOFC- H^+) แสดงดังรูปที่ 5.7 จากกราฟจะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ทั้งนี้เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เพิ่มขึ้นในส่วนของคุณค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะมีค่ามากขึ้นจนถึงค่าสูงสุดที่ 0.26 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.48 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1.00 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงเป็นศูนย์ และภายใต้สภาวะการดำเนินงานดังกล่าวจะได้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับ 51 เปอร์เซ็นต์ จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียหลักในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ตามโดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ตามลำดับ (รูปที่ 5.7b) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ทำเนื้องานในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1.00 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นได้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ได้ถูกควบคุมโดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล เนื่องจากในงานนี้ขั้วแอโนดและขั้วอิเล็กโทรดทำมาจากแพลตตินั่มเหมือนกัน ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองจึงมีค่าเท่ากันด้วย ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดและขั้วแอโนดจึงมีค่าเท่ากัน นอกจากนี้ผลการจำลองกระบวนการยังแสดงให้เห็นว่าแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับก็ตาม

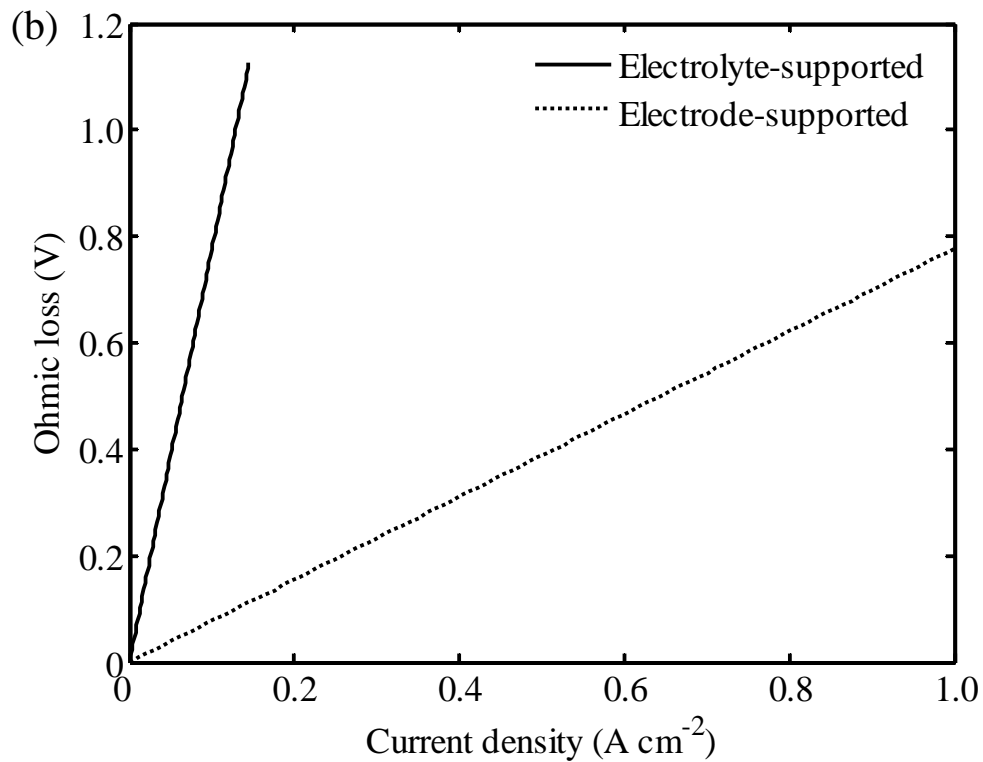
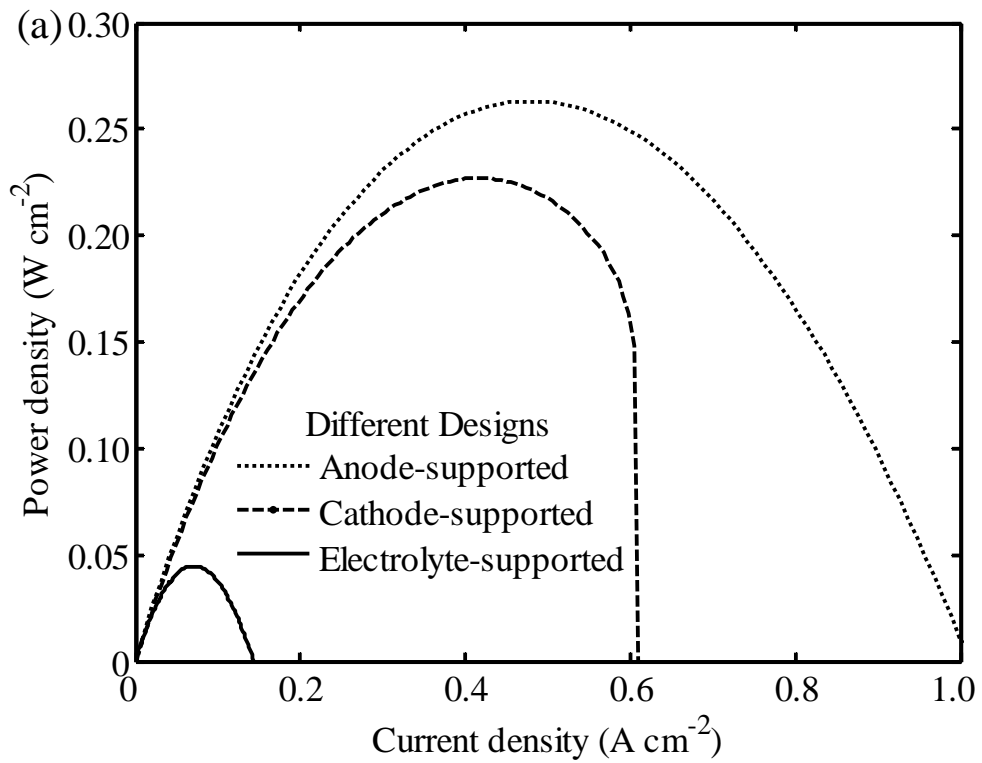
แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนดมีค่าไม่สูงนัก ทั้งนี้เป็นเพราะทางด้านขั้วแอโนดมีก๊าซไฮโดรเจนเพียงก๊าซเดียวที่เกิดกระบวนการแพร่ขึ้น ซึ่งต่างกับทางด้านขั้วแคโทดที่มีกระบวนการแพร่ของก๊าซออกซิเจนและน้ำเกิดขึ้น อีกทั้งก๊าซทั้งสองยังมีมวลโมเลกุลสูงส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าต่ำ เป็นสาเหตุให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแคโทดมีค่าสูงขึ้น

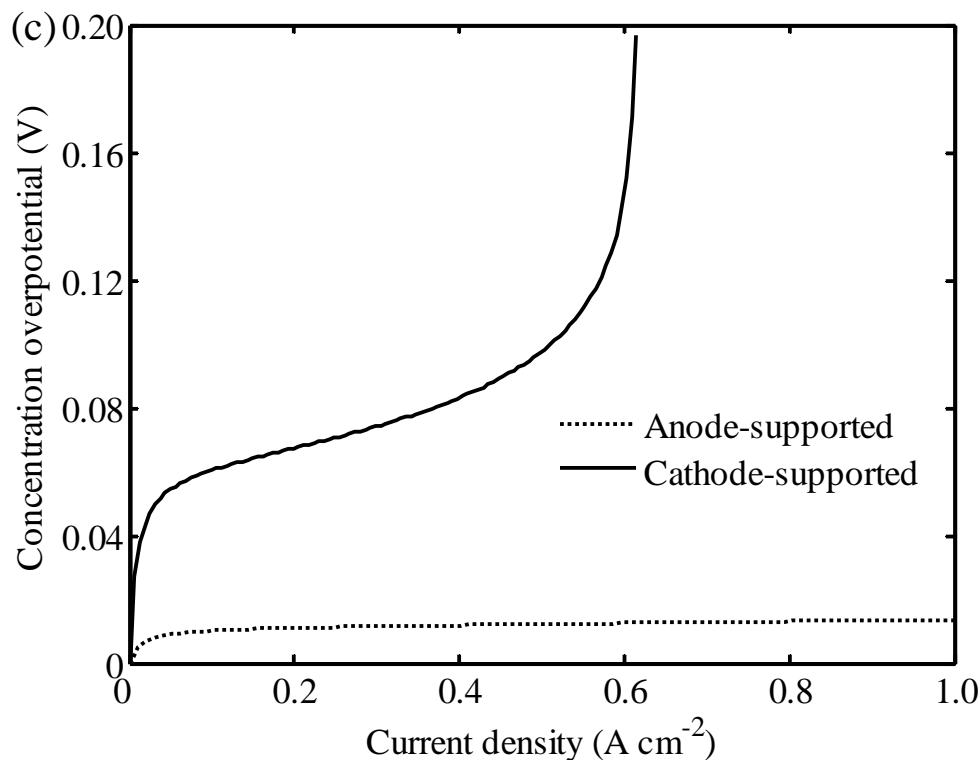
เมื่อพิจารณาค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้โครงสร้างรองรับต่างกัน (การใช้ขั้วแอโนด ขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ) ดังรูปที่ 5.8a จะเห็นได้ชัดเจนว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนสร้างโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับจะให้สมรรถนะทางไฟฟ้าที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่สร้างโดยใช้ชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ และเมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามีผลสำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับดังรูปที่ 5.8b ทั้งนี้เนื่องจากการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนามากขึ้นและอิเล็กโทรไลต์แบบนำโปรตอนมีค่าการนำไอออนต่ำ ดังนั้นเพื่อที่จะลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ เซลล์เชื้อเพลิงจำเป็นต้องดำเนินการภายใต้อุณหภูมิที่สูงขึ้นและ/หรือใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์อื่นๆ ที่มีค่าการนำไอออนสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดิม

รูปที่ 5.8c แสดงความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแคโทดระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ เนื่องจากการถ่ายโอนมวลของก๊าซไฮโดรเจนในขั้วแอโนดเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแอโนดจึงมีค่าน้อยมาก จากรูปที่ 5.8c เห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับจะมีมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ เพราะการใช้ขั้วแคโทดที่หนาขึ้นนั้นจะไปขัดขวางการถ่ายโอนมวลของออกซิเจนที่เข้าสู่บริเวณที่ทำปฏิกิริยาและน้ำที่ผลิตได้โดยเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแคโทดมีค่ามากขึ้นด้วย และจากความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล จะเห็นได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะให้สมรรถนะทางไฟฟ้าที่ดีกว่าแบบที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับสามารถดำเนินการได้ที่ความหนาแน่นกระแสและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงกว่า ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจึงถูกเลือกที่จะนำมาใช้เป็นการออกแบบมาตรฐานเพื่อนำไปใช้ศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบในหัวข้อถัดไป ผลการจำลองกระบวนการในส่วนนี้ไม่ได้แสดงค่าความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับความหนาขององค์ประกอบของเซลล์



รูปที่ 5.7 ลักษณะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้แอกไซด์เป็นโครงสร้างรองรับที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่: (a) ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิด





รูปที่ 5.8 การเปรียบเทียบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้โครงสร้างรองรับแบบต่าง ๆ: (a) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และ (c) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล

5.1.2.2 ผลของความหนาของอิเล็กโทรไลต์

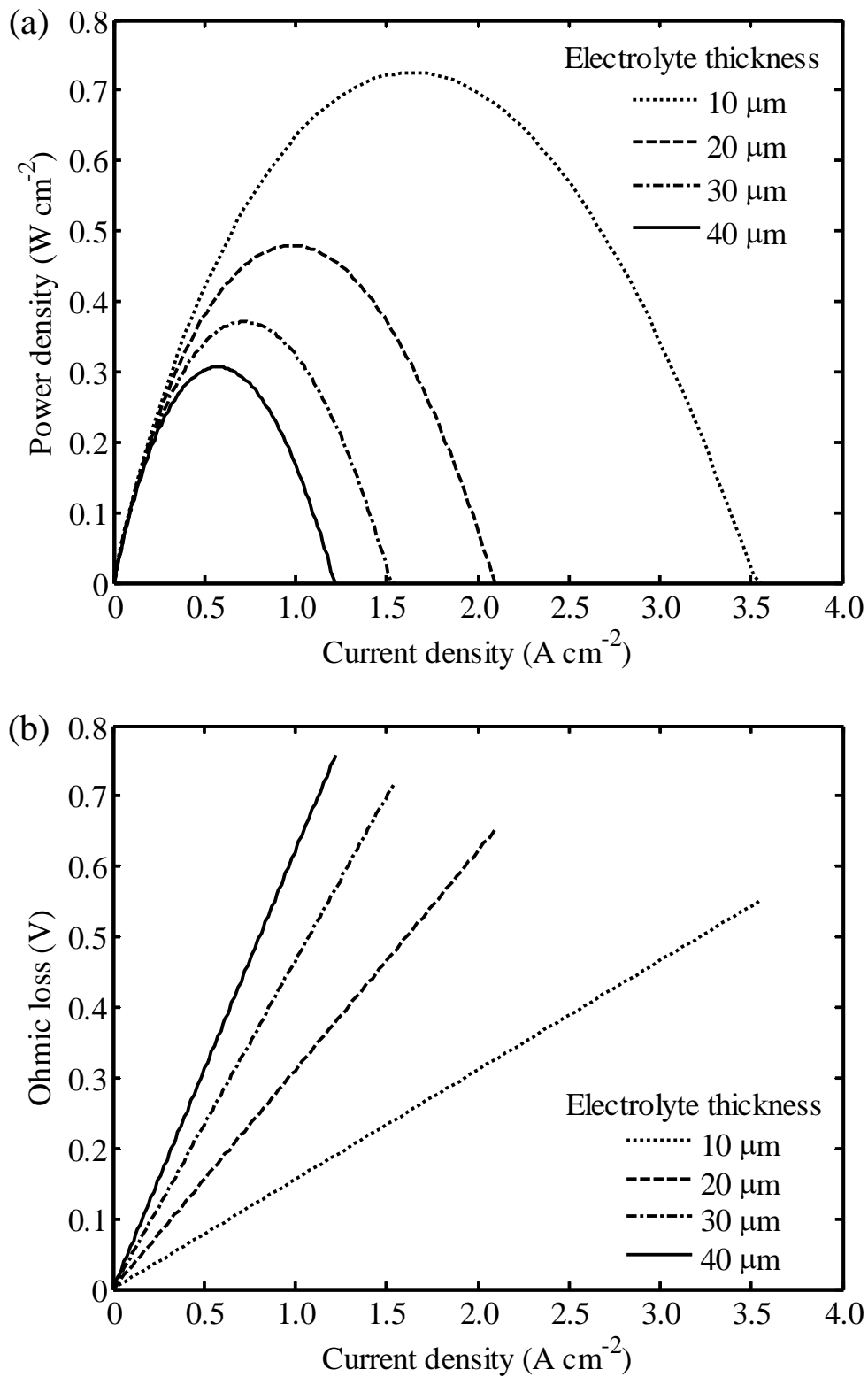
เพื่อที่จะปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ ดังนั้นการจำลองกระบวนการในส่วนนี้จึงสนใจวิเคราะห์ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ดำเนินการได้ที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าโดยการใช้ความหนาของอิเล็กโทรไลต์ขนาดต่างๆ กันดังรูปที่ 5.9a เมื่อพิจารณาเทคโนโลยีในการสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้มีขนาดบางๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแล้วพบว่าสามารถสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความบางถึง 10 ไมโครเมตรโดยที่ไม่เกิดความเสียหายในการแตกหักซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ก๊าซรั่วได้ (Iwahara, 1996; Kosacki และ Anderson; 1997; Hamakawa และคณะ, 2002; Mather และคณะ, 2003; Ito และคณะ, 2005; Essoumhi และคณะ, 2008; Matsumoto และคณะ, 2008) ด้วยเหตุนี้จึงทำการศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนขนาดของชั้นอิเล็กโทรไลต์ตั้งแต่ 10 ถึง 40 ไมโครเมตร ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ โดยกำหนดให้ขั้วแอโนดและแคโทดมีความหนาอยู่ที่ 500 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ ผลการจำลองกระบวนการชี้ให้เห็นว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อความหนาของอิเล็กโทรไลต์ลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะการลดลงของความหนาของอิเล็กโทรไลต์จะก่อให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้างดรูปที่ 5.9b

5.1.2.3 ผลของความหนาของขั้วแคโทด

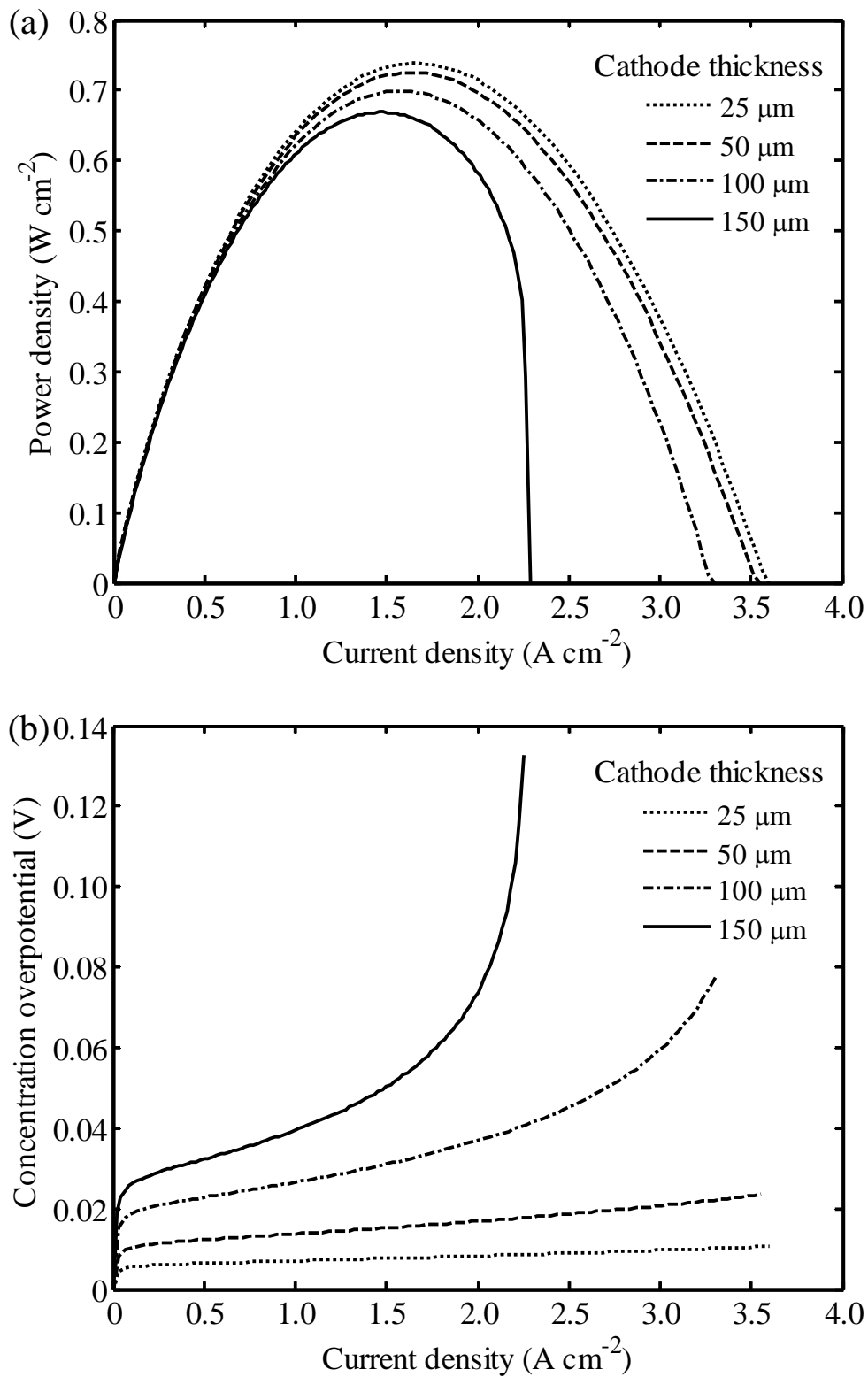
รูปที่ 5.10a แสดงลักษณะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแคโทดที่มีความหนาต่างๆ กัน (25 50 100 และ 150 ไมโครเมตร) โดยจะกำหนดให้ความหนาของอิเล็กโทรไลต์และขั้วแอโนดมีค่าเท่ากับ 10 และ 500 ไมโครเมตร ตามลำดับ ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงเล็กน้อยเมื่อขั้วแคโทดมีขนาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากความหนาของขั้วแคโทดที่เพิ่มขึ้นจะไปขัดขวางการถ่ายโอนมวลของออกซิเจนไปยังบริเวณที่ปฏิกิริยาหรือบริเวณพื้นผิวระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ และการถ่ายโอนมวลของน้ำจากขั้วแคโทดออกไปยังช่องการไหลของอากาศยังเกิดขึ้นได้ยากอีกด้วย ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลดังแสดงรูปที่ 5.10b เมื่อพิจารณาความหนาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวสามารถสร้างโดยใช้ขั้วแคโทดมีความหนา 50 ไมโครเมตร (Ni และคณะ, 2008) ดังนั้นในการศึกษาหัวข้อถัดไปจะอ้างอิงถึงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งขนาดของขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์และแคโทดมีค่าเท่ากับ 500 20 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ

5.1.2.4 ผลของขนาดของรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรด

เป็นที่ทราบกันดีว่าการถ่ายโอนของก๊าซชนิดต่างๆ ในขั้วอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนจะเกี่ยวข้องกับกระบวนการแพร่ซึ่งจะขึ้นกับโครงสร้างระดับไมโครของขั้วอิเล็กโทรด เช่น ขนาดของรูพรุนและความพรุน ดังนั้นการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจึงพิจารณาผลของโครงสร้างระดับไมโครของขั้วอิเล็กโทรดด้วย รูปที่ 5.11a-b แสดงผลของขนาดของรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรดที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ จากการจำลองกระบวนการพบว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของขนาดของรูพรุน โดยเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นแล้ว กระบวนการถ่ายโอนมวลของก๊าซในขั้วอิเล็กโทรดซึ่งเกี่ยวข้องกับการแพร่แบบ Knudsen ก็เกิดขึ้นได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลอย่างสำคัญ นอกจากนี้จากการจำลองกระบวนการจะสังเกตเห็นได้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงตามการเพิ่มขนาดของรูพรุนน้อยลงเมื่ออิเล็กโทรดมีรูพรุนขนาด 0.5 ไมโครเมตร ทั้งเป็นเพราะการแพร่แบบ ordinary กลายเป็นการแพร่ที่สำคัญแทนการแพร่แบบ Knudsen ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะมีผลน้อยลง ณขนาดของรูพรุนมากกว่า 0.5 ไมโครเมตร



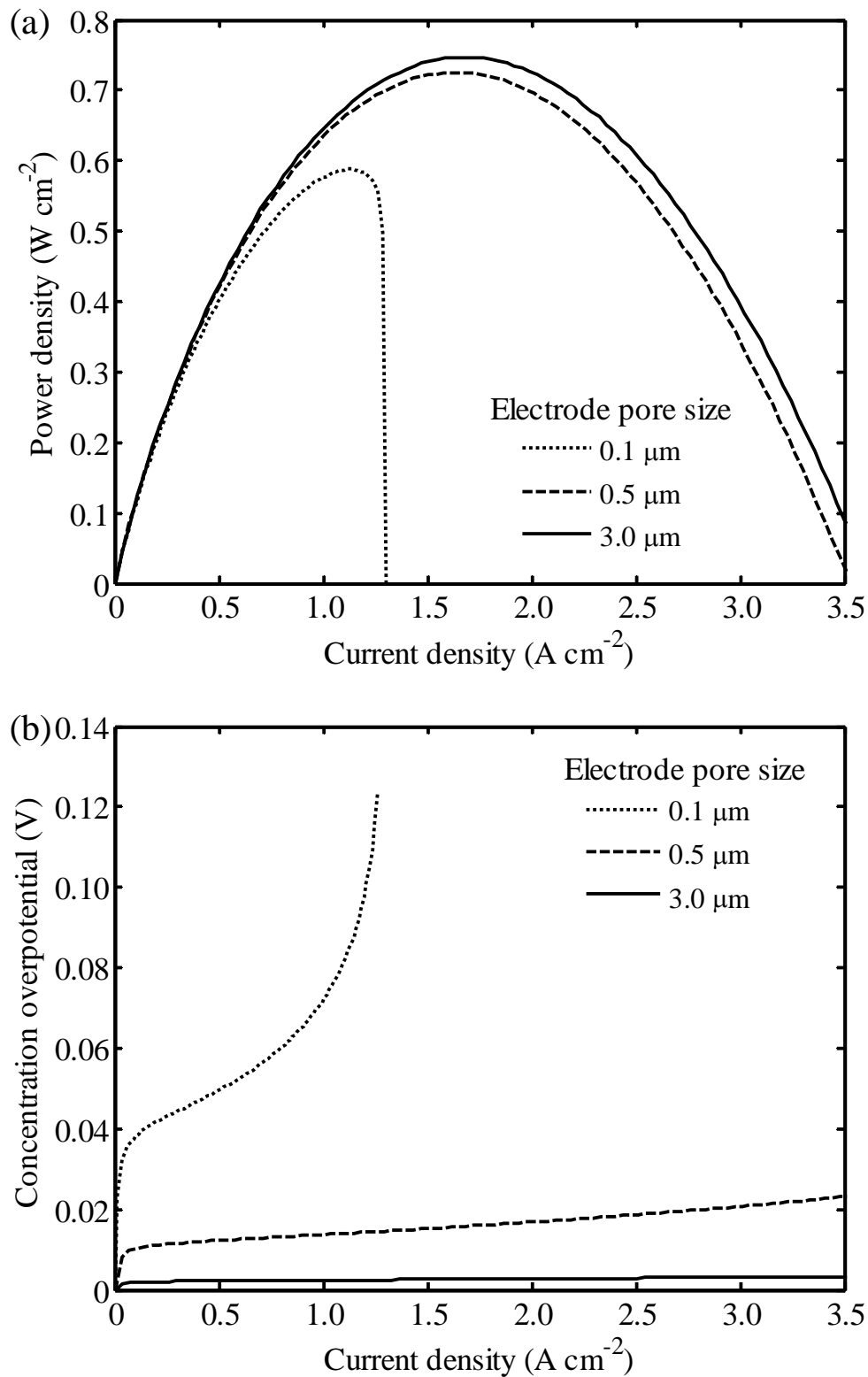
รูปที่ 5.9 ผลของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า



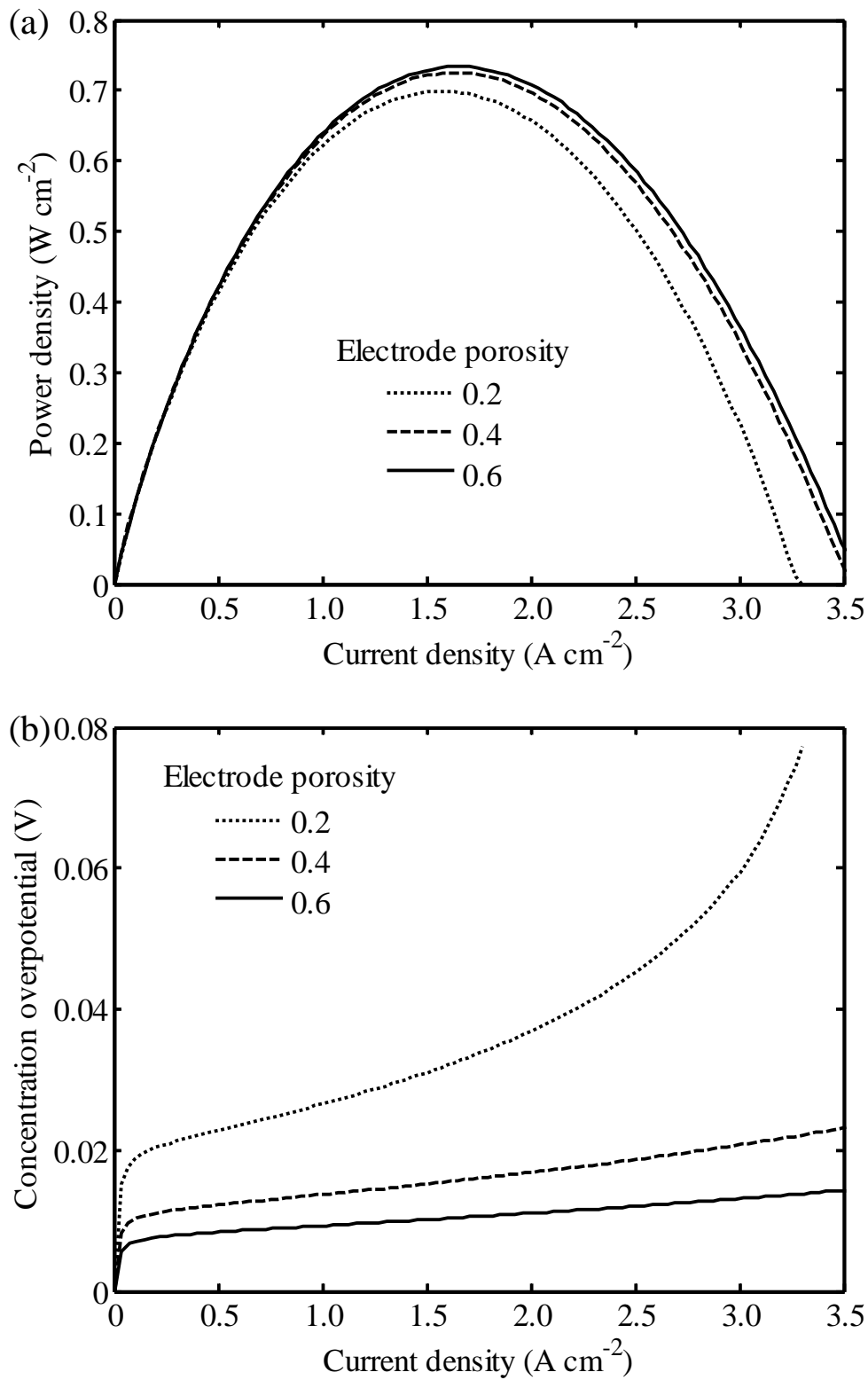
รูปที่ 5.10 ผลของความหนาของขั้วแคโทดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

5.1.2.5 ผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรด

ผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและตัวนำไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลแสดงดังรูปที่ 5.12a และ 5.12b ตามลำดับ จากการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดมีแนวโน้มเหมือนผลที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุน กล่าวคือการเพิ่มความพรุนของอิเล็กโทรดจะสามารถเพิ่มสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับได้ โดยตัวนำไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความพรุนของอิเล็กโทรดเพราะมีช่องว่างในการถ่ายโอนมวลของก๊าซมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยรวมมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย



รูปที่ 5.11 ผลของขนาดรูพรุนของขั้วอิเล็กโทรดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล



รูปที่ 5.12 ผลของความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ที่มีต่อ: (a) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

5.2 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่

จากการวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนในหัวข้อที่ 5.1 เมื่อทราบว่าการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะให้สมรรถนะที่ดีที่สุดแล้ว การศึกษาในส่วนนี้จึงทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสองประเภทที่ออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและดำเนินงานภายใต้สภาวะการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและอุณหภูมิคงที่ โดยแบบจำลองที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สภาวะการดำเนินงานจริงเป็นแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิง 1 มิติที่สภาวะคงตัวร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่พิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด (ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล) แบบจำลองดังกล่าวถูกนำมาใช้เพื่อพิจารณาองค์ประกอบของก๊าซ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้น ตลอดจนความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงโดยพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ระดับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอน และความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง

5.2.1 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่

สมการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและเกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในประกอบด้วยสมการสมดุลมวลและสมการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี โดยสมการสมดุลมวลที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของก๊าซในช่องการไหลของก๊าซเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนได้นำเสนอไว้ในหัวข้อที่ 4.3 ของบทที่ 4 ซึ่งประกอบไปด้วยด้วยสมการที่ (4.10)-(4.11) และ (4.13)-(4.16) สำหรับช่องการไหลของเชื้อเพลิง และสมการที่ (4.17)-(4.18) และ (4.20) สำหรับช่องการไหลของอากาศ โดยปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของก๊าซภายในช่องการไหลของเชื้อเพลิง คือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ และปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ในขณะที่ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของก๊าซภายในช่องการไหลของอากาศมีเพียงปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพียงปฏิกิริยาเดียว ส่วนสมการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดไฟฟ้าเคมีแสดงดังสมการที่ (5.1)-(5.9) ที่ได้สรุปไว้ในข้างต้น

ในการประเมินค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนำออกซิเจนไอออนภายใต้สภาวะคงตัว สมการสมดุลมวลและสมการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะถูกแก้สมการตามระเบียบวิธีการคำนวณในหัวข้อที่ 4.4.2 จากการกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่คำนวณได้ทำให้สามารถคำนวณหาความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (P_{SOFC}) ประสิทธิภาพ ($\mathcal{E}_{\text{SOFC}}$) และอัตราการใช้เชื้อเพลิง (U_{fuel}) ของเซลล์เชื้อเพลิงได้จากสมการต่าง ๆ ดังนี้

$$P_{\text{SOFC}} = i_{\text{ave}} V \quad (5.18)$$

$$\mathcal{E}_{\text{SOFC}} = \frac{i_{\text{ave}} VLW}{(y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}}^{\text{in}} LHV_{\text{CO}}) F_{\text{fuel}}} \times 100\% \quad (5.19)$$

$$U_{\text{fuel}} = \frac{i_{\text{ave}} LW}{2F(4y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} + y_{\text{H}_2}^{\text{in}} + y_{\text{CO}}^{\text{in}}) F_{\text{fuel}}} \quad (5.20)$$

สำหรับการคำนวณหาประสิทธิภาพและอัตราการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง (สมการที่ (5.19)-(5.20)) จะอ้างอิงก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้มาจากการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนบางส่วนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก อย่างไรก็ตามถ้า

พิจารณาค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ก๊าซเชื้อเพลิงมีเทนถูกป้อนเข้าสู่ระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบไปด้วยเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแล้ว ค่าประสิทธิภาพที่คำนวณได้อาจจะมีค่าสูงกว่านี้เล็กน้อย เนื่องจากก๊าซมีเทนมีค่าความร้อนต่ำกว่าก๊าซที่ผ่านการรีฟอร์มมิ่งบางส่วนมาแล้ว

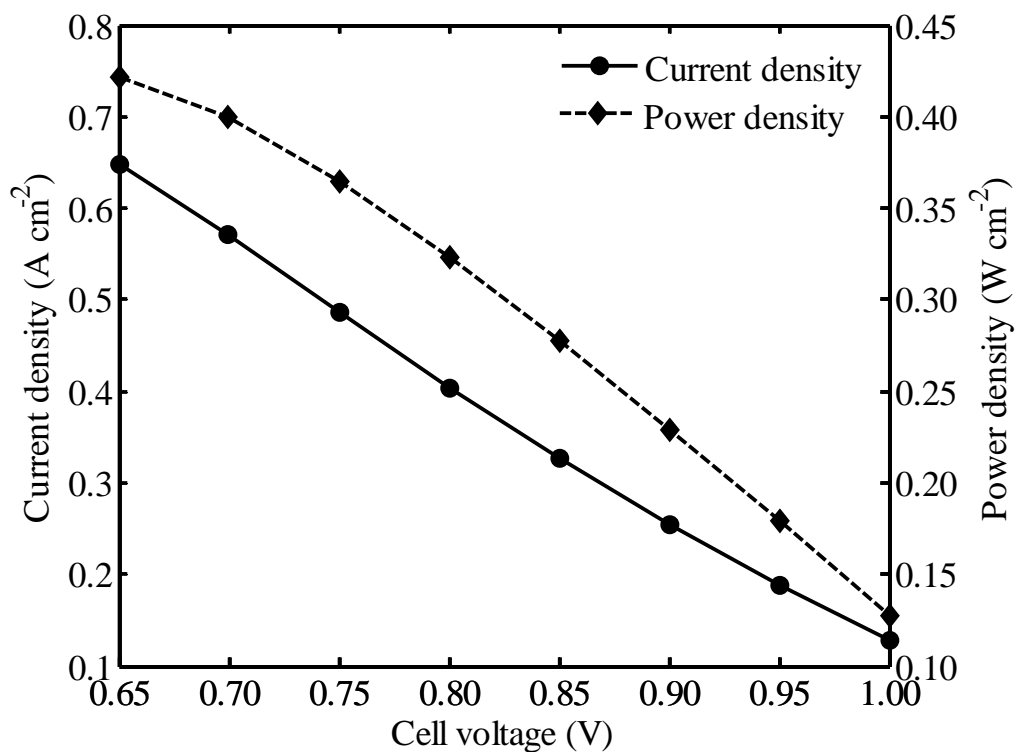
ในการจำลองกระบวนการจะกำหนดค่าตัวแปรต่างๆ ในแบบจำลอง ได้แก่ ขนาดของเซลล์เชื้อเพลิง คุณสมบัติของวัสดุ และสภาวะในการดำเนินงาน ดังตารางที่ 5.6 โดยองค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงขาเข้าจะประกอบด้วยก๊าซมีเทน น้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งนี้องค์ประกอบของเชื้อเพลิงดังกล่าวได้มาจากการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนในสายป้อนเท่ากับ 2 ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สเกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลทางเคมี

ก่อนที่จะทำการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งดำเนินงานโดยการเกิดรีฟอร์มมิ่งของก๊าซมีเทนภายใน งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะทางไฟฟ้าเคมีระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเสียก่อน เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง รูปที่ 5.13 แสดงสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิคงที่ ($T = 1023$ K) เมื่อกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ในช่วง 0.65 ถึง 1.0 โวลต์ ภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานที่แสดงดังตารางที่ 5.6 จากรูปที่ 5.13 จะเห็นได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะสามารถผลิตความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าได้สูงที่สุดที่ 0.42 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.65 โวลต์ แต่ภายใต้สภาวะการดำเนินงานดังกล่าวอัตราการใช้เชื้อเพลิงจะมีค่าสูงมากเกินไป (90 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งไม่เป็นผลดีต่อการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงกำหนดให้เซลล์เชื้อเพลิงถูกดำเนินงานที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.7 โวลต์ซึ่งเป็นสภาวะที่ให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าการใช้เชื้อเพลิงที่ความเหมาะสม

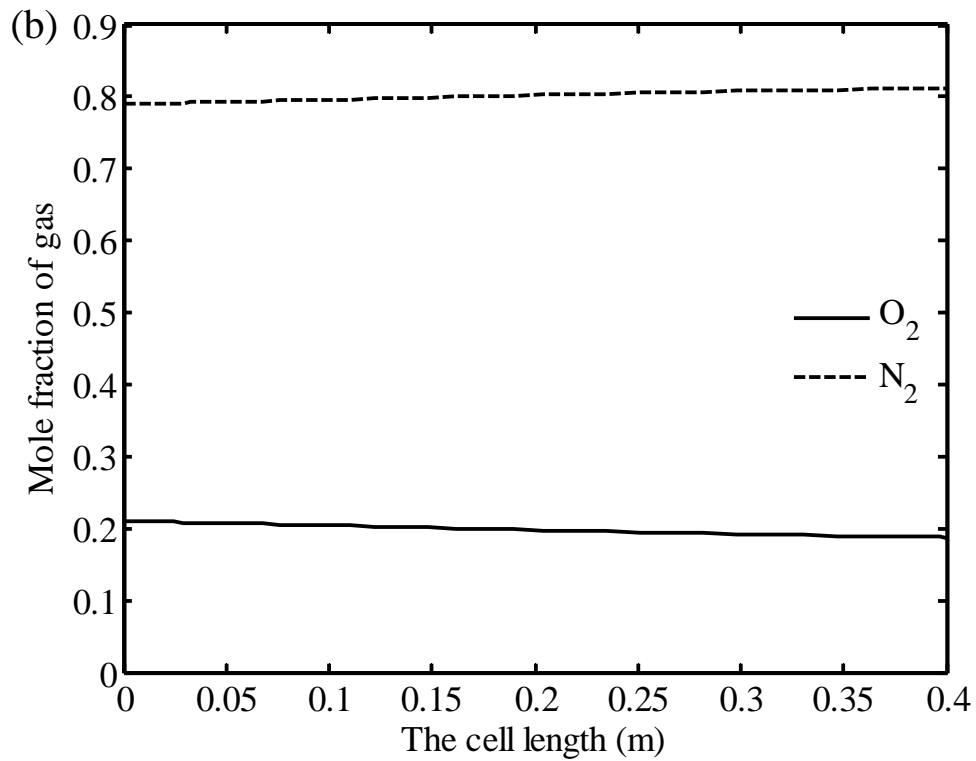
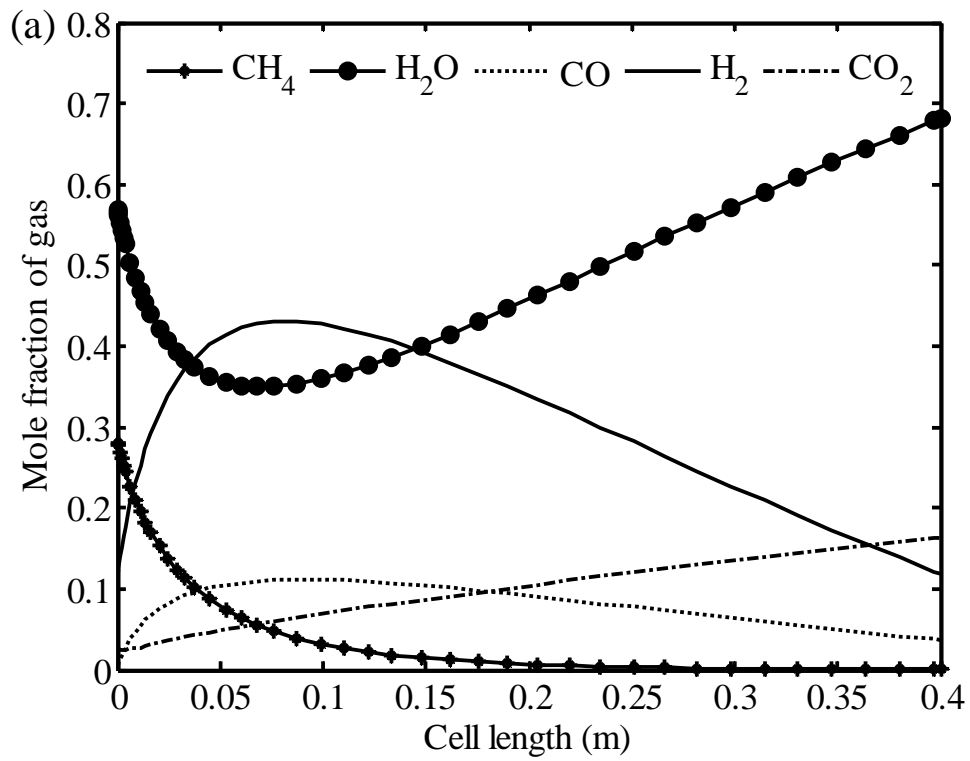
เมื่อกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 0.7 โวลต์ จะทำการคำนวณโดยใช้แบบจำลองคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อหาค่าองค์ประกอบของก๊าซในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศและตัวแปรอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า) รวมถึงยังสามารถคำนวณหาค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยรูปที่ 5.14a และ 5.14b จะแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสัดส่วนเชิงโมลของก๊าซทุกชนิดในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง จากการจำลองกระบวนการจะเห็นว่า ณ บริเวณทางเข้าของเซลล์เชื้อเพลิง ก๊าซมีเทนและน้ำจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งอย่างรวดเร็ว ในขณะที่มีก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกผลิตขึ้นมา แต่เมื่อก๊าซมีเทนถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีก็จะมีอิทธิพลภายในเซลล์เชื้อเพลิงแทน โดยจะสังเกตได้จากปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ลดลงและการเพิ่มขึ้นของน้ำอย่างรวดเร็ว โดยที่ ณ บริเวณทางออกของเซลล์เชื้อเพลิง ก๊าซที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วย น้ำ 68.1 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 3.7 เปอร์เซ็นต์ ไฮโดรเจน 11.9 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 16.3 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ก๊าซออกซิเจนแดนซ์ที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วย ออกซิเจน 18.7 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 81.3 เปอร์เซ็นต์

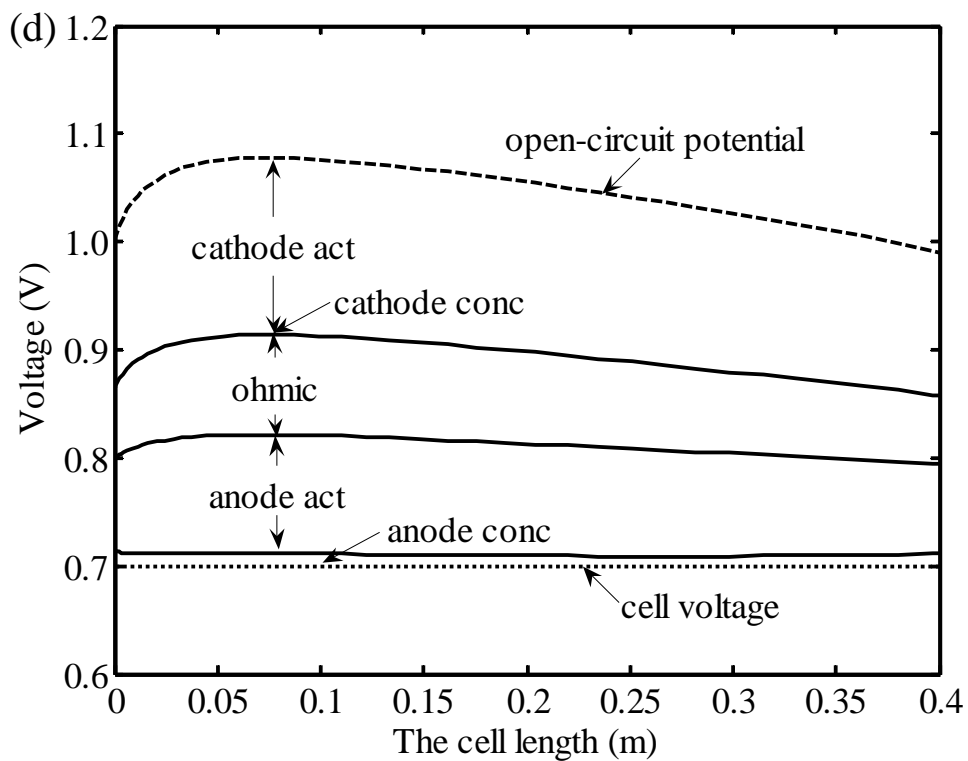
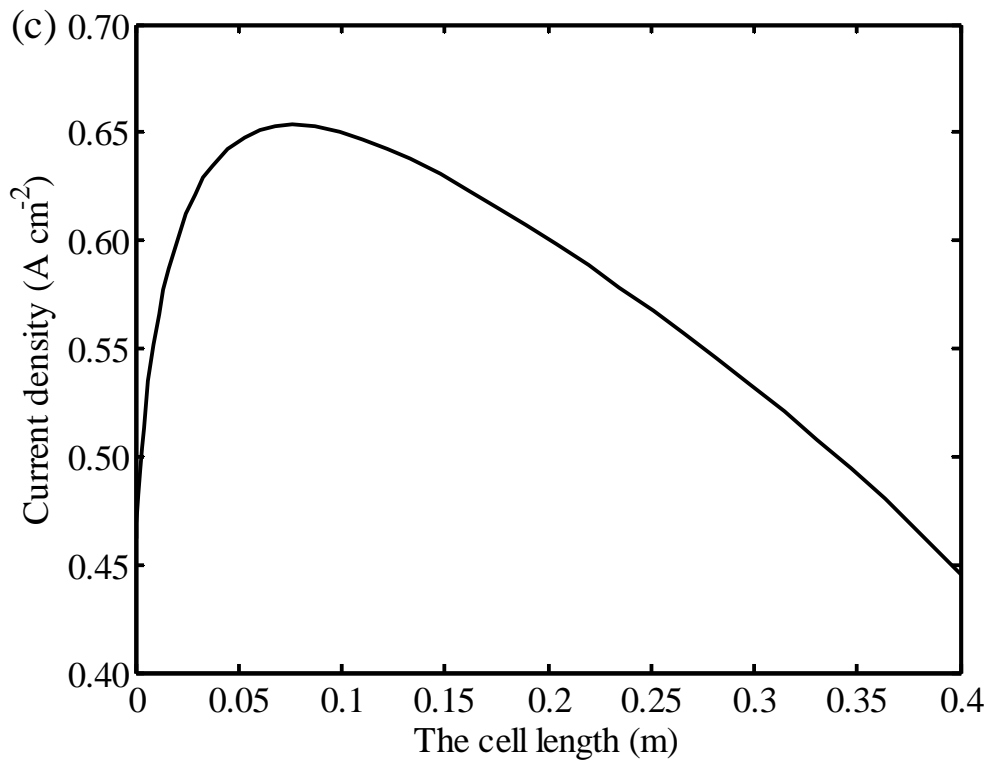
ตารางที่ 5.6 พารามิเตอร์ที่ใช้ในแบบจำลองและสภาวะในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง

<i>Operating conditions</i>	
Operating temperature, T	1023 K
Operating pressure at anode, P_{an}	1.0 atm
Operating pressure at cathode, P_{ca}	1.0 atm
Inlet fuel velocity, u_f	1 m s^{-1}
Inlet air velocity, u_a	18 m s^{-1}
Air composition	21% O_2 , 79% N_2
Fuel composition	28.1% CH_4 , 56.7% H_2O , 0.5% CO , 12% H_2 , และ 2.7% CO_2
<i>Dimensions of cell element</i>	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm
Anode thickness, τ_{an}	$500 \mu\text{m}$
Cathode thickness, τ_{ca}	$50 \mu\text{m}$
Electrolyte thickness, τ_{ele}	$20 \mu\text{m}$



รูปที่ 5.13 สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่มีความหนาแน่นกระแสต่างๆ



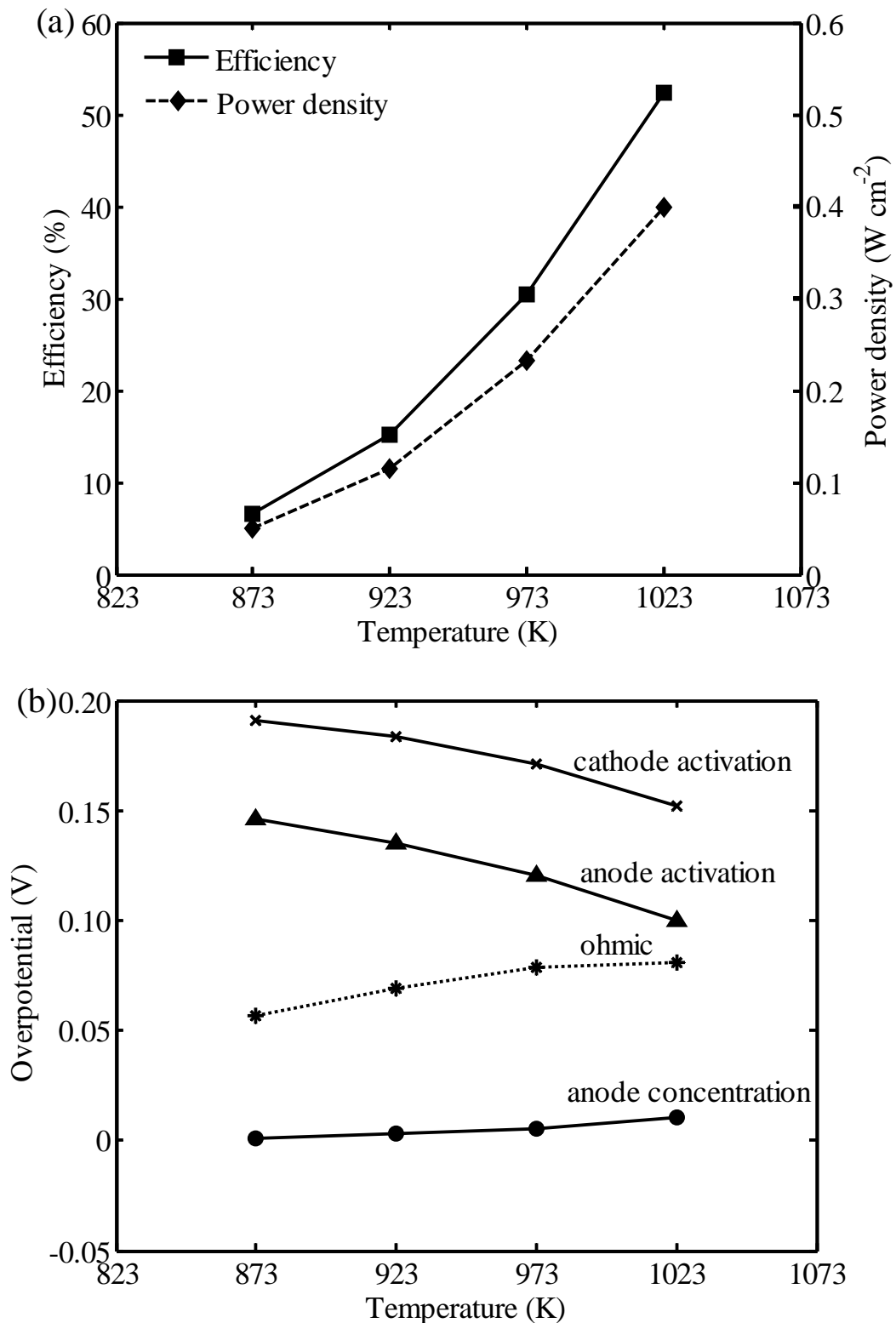


รูปที่ 5.14 (a) สัดส่วนเชิงโมลของก๊าซในช่องการไหลของเชื้อเพลิง (b) สัดส่วนเชิงโมลของก๊าซในช่องการไหลของอากาศ (c) การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง และ (d) การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละประเภทภายในเซลล์เชื้อเพลิง

รูปที่ 5.14c แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ได้ตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะเห็นได้ว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้นของเซลล์เชื้อเพลิง และจะลดลงอย่างต่อเนื่องไปจนถึงบริเวณทางออกของเซลล์เชื้อเพลิง ค่าเฉลี่ยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้มีค่าเท่ากับ 0.57 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนรูปที่ 5.14d แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงด้วย เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดสามารถอธิบายโดยสมการเนิร์สซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจน ณ ตำแหน่งต่างๆ เป็นหลัก ดังนั้นลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดจะมีลักษณะคล้ายกันกับการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจน จากกราฟที่แสดงในรูปที่ 5.14d จะสังเกตเห็นได้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดเป็นความสูญเสียหลักในเซลล์เชื้อเพลิง ตามด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแอโนด จากผลการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ากลายเป็นค่าความสูญเสียรอง ทั้งนี้เพราะว่าการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีขนาดบางลง ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าจึงมีค่าลดลงตามไปด้วย การที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดมีค่ามากกว่าที่ขั้วแอโนดเป็นเพราะว่าค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนที่ขั้วแคโทดมีค่าน้อยกว่าที่แอโนด สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล จะเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนดมีค่ามากกว่าที่ขั้วแคโทด ทั้งนี้เนื่องจากการใช้ขั้วแอโนดที่มีขนาดมากกว่า จากสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สภาวะมาตรฐานพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.40 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตรและให้ประสิทธิภาพมีค่าเท่ากับ 52 เปอร์เซ็นต์

5.2.1.1 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงาน

รูปที่ 5.15a แสดงค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ ซึ่งดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางตั้งแต่ 873 ถึง 1023 เคลวิน จากการจำลองกระบวนการพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจะสามารถปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้ ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการดำเนินงานจะทำให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นได้ดีขึ้น ดังนั้นอัตราการใช้เชื้อเพลิงและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจึงมีค่ามากขึ้นด้วย ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้อุณหภูมิในการดำเนินงานยังมีผลสำคัญต่อค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดดังแสดงในรูปที่ 5.15b ผลจากการศึกษาพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะลดลงอย่างมาก ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลกลับมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าแม้ว่าค่าความต้านทานเฉพาะพื้นที่ของเซลล์ (R_{ohm}) จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานสูงขึ้นก็ตาม แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ายังมีค่ามากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังนั้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตความหนาแน่นกระแสได้มากขึ้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียดังกล่าวจึงมีค่าเพิ่มขึ้นมากตามไปด้วย



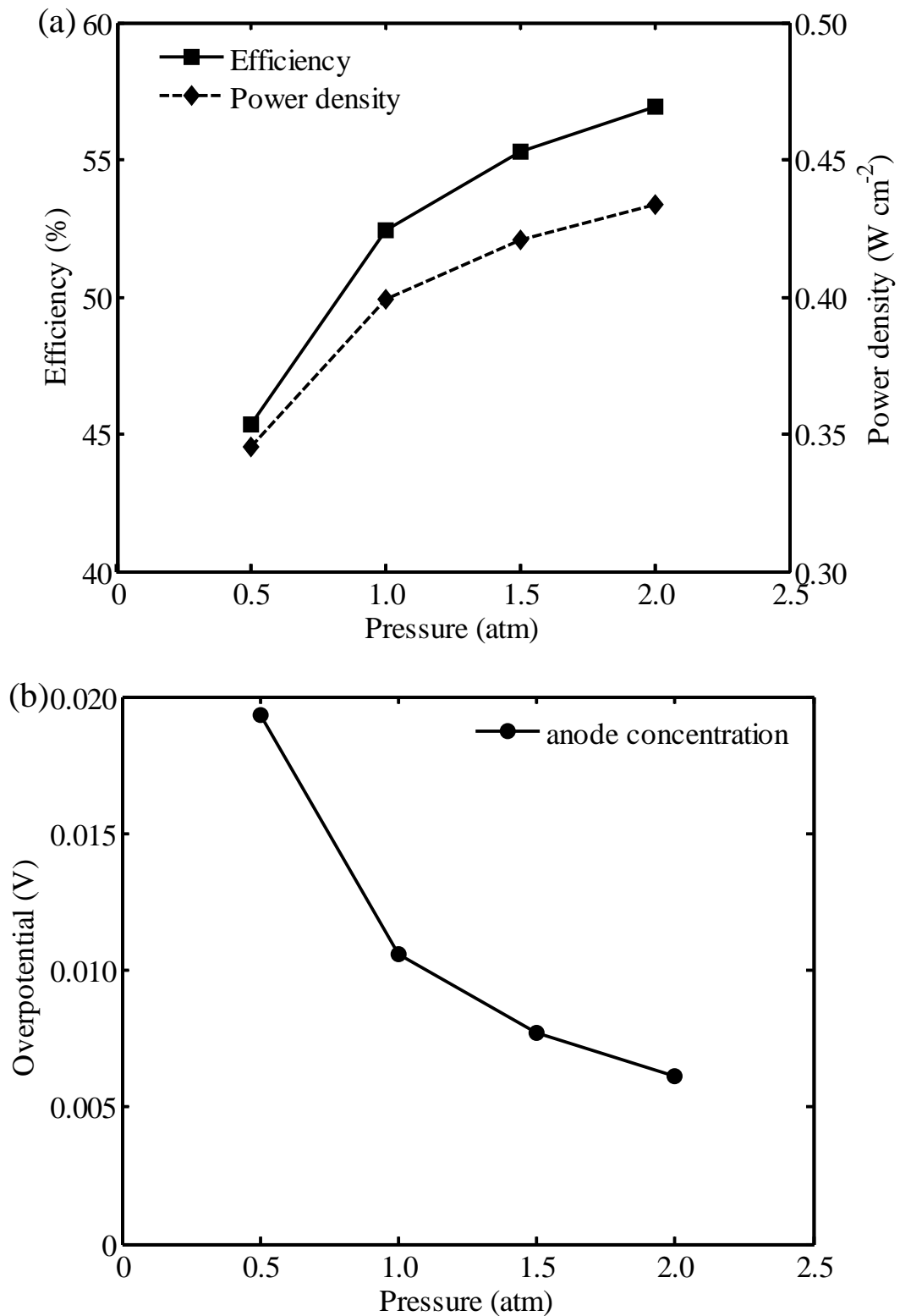
รูปที่ 5.15 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแคโทดและแอโนด ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนด

5.2.1.2 ผลของความดันในการดำเนินงาน

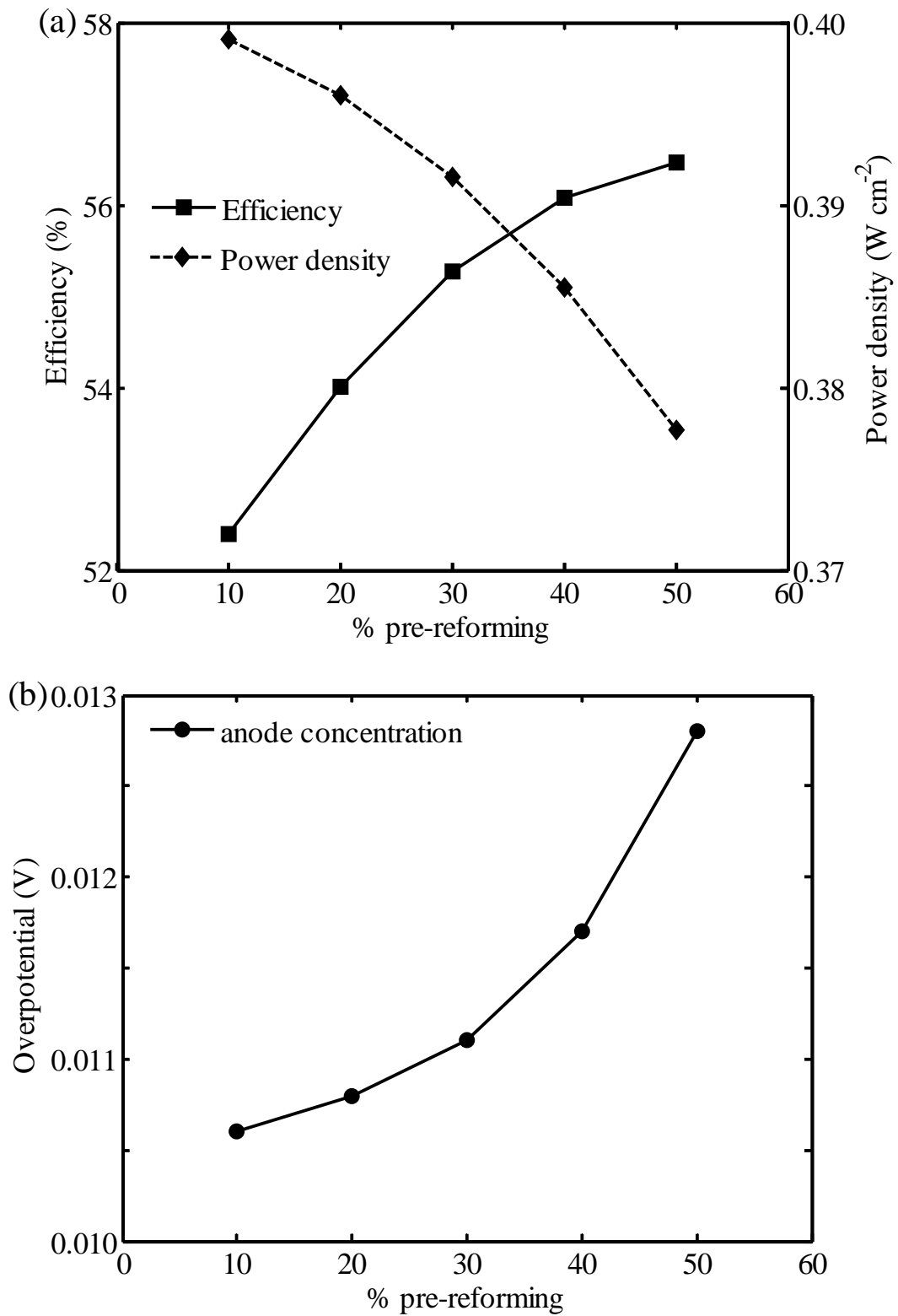
รูปที่ 5.16a แสดงค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อความดันในการดำเนินงานมีการเปลี่ยนแปลง ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันจาก 0.5 ถึง 2.0 บรรยากาศ จะทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีค่าดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากที่ความดันในการดำเนินงานสูงๆ นั้น ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนในช่องการไหลของอากาศจะมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ยิ่งไปกว่านั้นภายใต้การดำเนินงานที่ความดันสูงๆ ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนจะสามารถแพร่เข้าสู่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรด-ชั้นอิเล็กโทรไลต์ได้ง่าย ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลมีค่าลดลง (รูปที่ 5.16b) อย่างไรก็ตามแม้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่ามากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความดันก็ตาม ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานก็จะมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้การเพิ่มความดันในการดำเนินงานสูงๆ อาจจะมีผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย

5.2.1.3 ผลของระดับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

งานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจในการศึกษาผลของระดับของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของก๊าซมีเทนที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงที่ศึกษาได้มีการประยุกต์ใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกสำหรับการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนบางส่วนก่อนนำมาป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ทั้งนี้ก็เพื่อหลีกเลี่ยงโอกาสการเกิดคาร์บอนขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง การศึกษาผลของระดับของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของก๊าซมีเทนจะมีการปรับเปลี่ยนระดับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จาก 10 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์ เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าระดับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สูงขึ้นนั้นจะทำให้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนในกระแสเชื้อเพลิงสูงขึ้น โดยปกติแล้วเมื่อเชื้อเพลิงมีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากขึ้น จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าก็จะมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตามผลการจำลองกระบวนการที่ได้ดังรูปที่ 5.17a ให้ผลลัพธ์ตรงกันข้าม ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อก๊าซเชื้อเพลิงถูกใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้ามากขึ้น (ค่าอัตราการใช้เชื้อเพลิงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะกลายเป็นค่าความสูญเสียที่สำคัญขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง (รูปที่ 5.17b) ดังนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจึงมีค่าลดลงอย่างมากเพื่อที่จะควบคุมให้เซลล์เชื้อเพลิงมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของระดับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของก๊าซมีเทน อย่างไรก็ตามค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงกลับมีค่ามากขึ้น ซึ่งเป็นเพราะการลดลงของอัตราการไหลโดยมวลของเชื้อเพลิงขาเข้า ส่งผลให้ได้ค่าพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงขาเข้าโดยรวมมีค่าลดลง



รูปที่ 5.16 ผลของความดันในการดำเนินงานที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนด



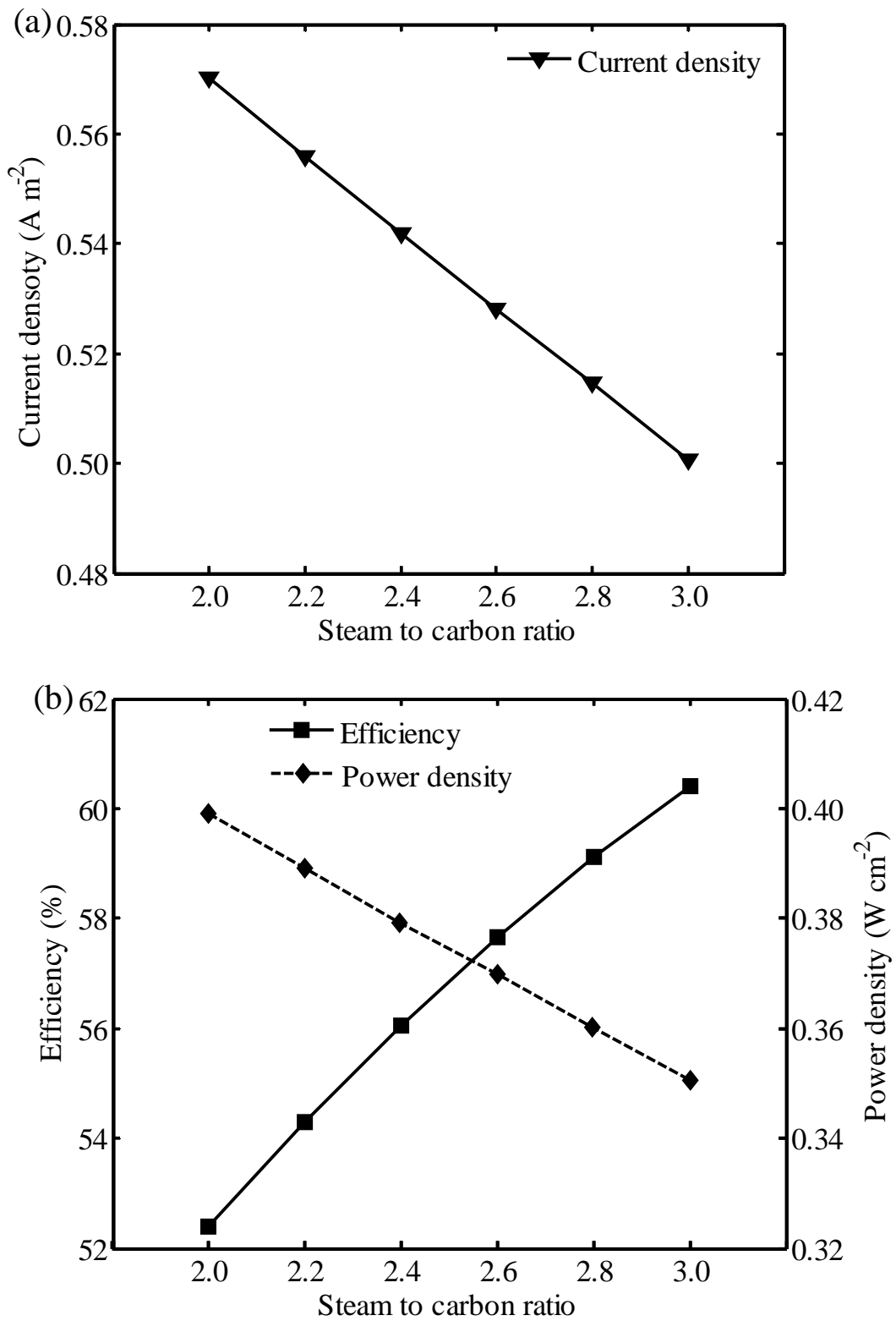
รูปที่ 5.17 ผลของระดับการเกิดปฏิกิริยาฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนด

5.2.1.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน

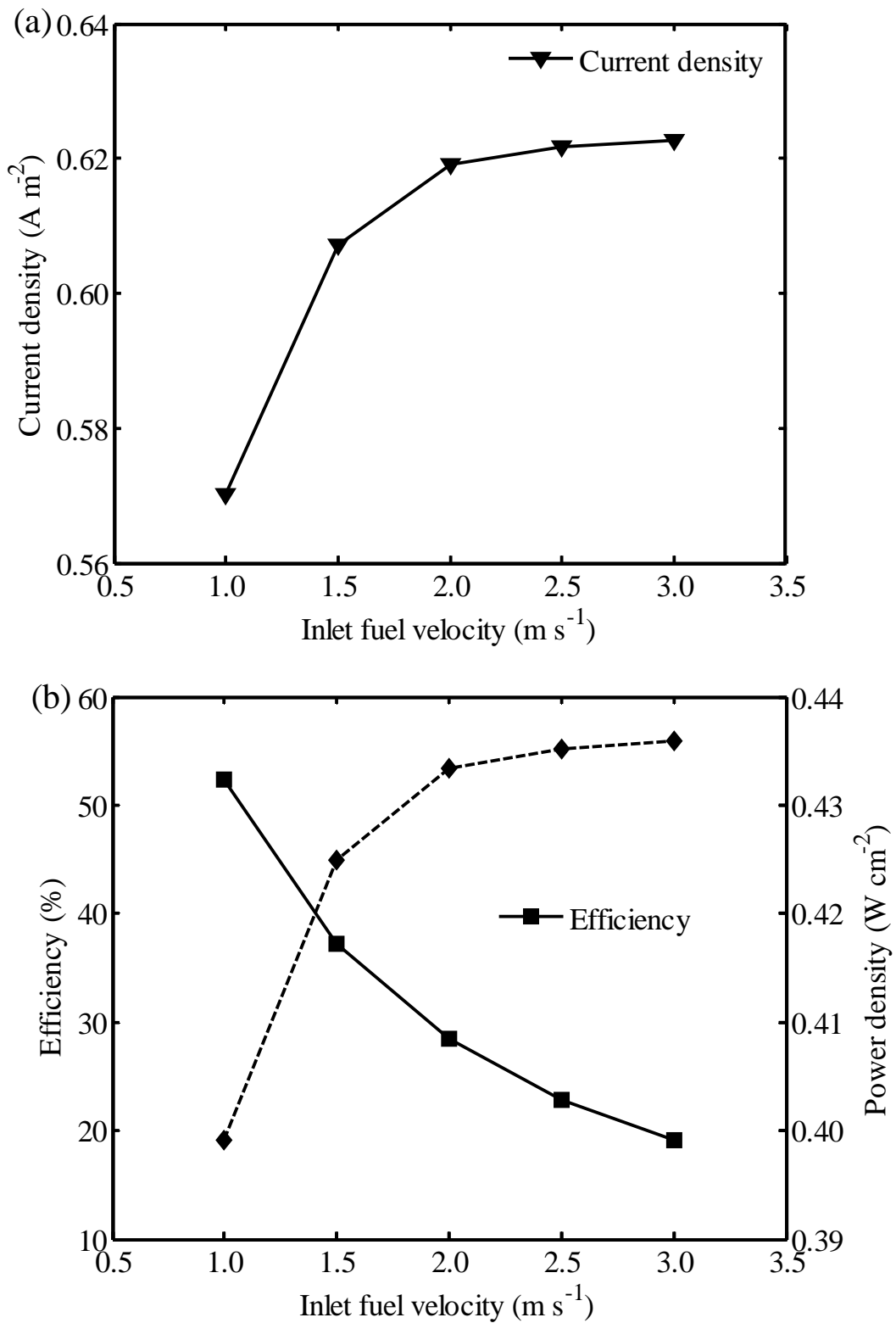
รูปที่ 5.18 แสดงค่าผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อความหนาแน่นกระแส ค่าประสิทธิภาพ และค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นโครงสร้างรองรับ จากการศึกษพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสจะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน (รูปที่ 5.18a) ทั้งนี้เป็นเพราะการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนจะทำให้สัดส่วนของไฮโดรเจนในกระแสเชื้อเพลิงลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีลดลง เมื่อความหนาแน่นกระแสมีค่าลดลง ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าก็มีค่าลดลงตามไปด้วย ดังรูปที่ 5.18b อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น อัตราการไหลโดยรวมของเชื้อเพลิงซึ่งประกอบด้วยก๊าซมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าก็จะมีค่าลดลงตามไปด้วย เนื่องจากการลดลงของอัตราการไหลของเชื้อเพลิงเข้ามีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมากกว่าการลดลงของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีค่าเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 5.18b

5.2.1.5 ผลของความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง

ในหัวข้อนี้จะศึกษาผลของความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง (1 ถึง 3 เมตรต่อวินาที) ที่มีต่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า จากการจำลองกระบวนการพบว่า แม้การเพิ่มขึ้นของความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น ส่งผลให้ได้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามากขึ้นด้วย (รูปที่ 5.19a) แต่เซลล์เชื้อเพลิงกลับมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าลดลง (รูปที่ 5.19b) ซึ่งผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการบ่งชี้ว่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเคมีในเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้ามีค่าลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงเร็วเกินไปจะทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงมีเวลาอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้อย่างสมบูรณ์น้อยลง จากการศึกษาข้างต้นจะเห็นได้ว่าแม้ว่าการปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถทำได้โดยการลดความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงก็ตาม แต่การลดความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงก็จะได้กระแสไฟฟ้าลดลงตามไปด้วย ดังนั้นควรพิจารณาการเลือกใช้ค่าความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงอย่างระมัดระวัง เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 5.18 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนที่มีต่อ: (a) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ (b) ประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า



รูปที่ 5.19 ผลของความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงที่มีต่อ: (a) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ (b) ประสิทธิภาพ และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

5.2.2 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่

สำหรับสมการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและเกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในจะประกอบด้วยสมการสมดุลมวล (สมการที่ (4.10) (4.12) และ (4.13)-(4.16) สำหรับช่องการไหลของเชื้อเพลิง และสมการที่ (4.17)-(4.20) สำหรับช่องการไหลของอากาศ) และสมการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน (สมการที่ (5.10)-(5.17)) ที่ได้สรุปไว้หัวข้อที่ 5.1.2 ในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีการพิจารณาน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในขั้วแคโทดด้วย

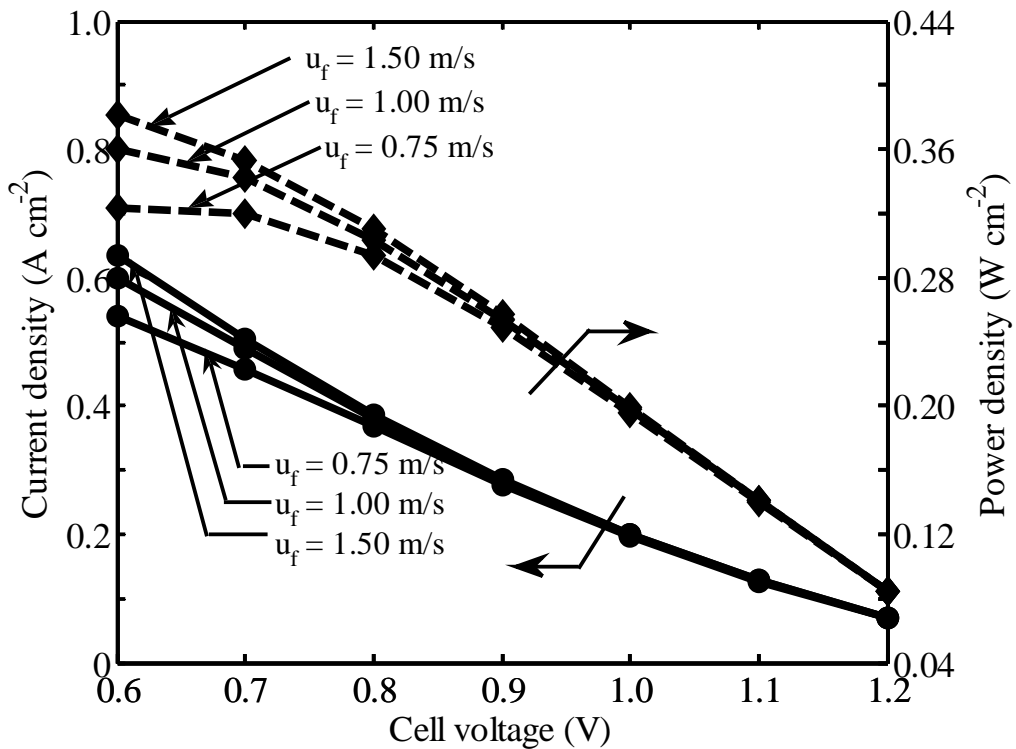
ในการจำลองกระบวนการเมื่อกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนลงในแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีแล้ว จะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง และจากค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยจะสามารถคำนวณหาความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (P_{SOFC}) ประสิทธิภาพ ($\varepsilon_{\text{SOFC}}$) และอัตราการใช้เชื้อเพลิง (U_{fuel}) ของเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยใช้สมการเหมือนในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน (สมการที่ (5.18)-(5.20)) ในการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่เกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน ณ สภาวะมาตรฐาน จะใช้ค่าของสภาวะการดำเนินงาน รูปร่างและขนาดของเซลล์เชื้อเพลิง และคุณสมบัติของวัสดุตามตารางที่ 5.7 โดยองค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงที่แสดงดังตารางที่ 5.7 เป็นก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มาจากป้อนก๊าซผสมที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 2 เข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกซึ่งเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์ ส่วนก๊าซออกซิเจนเป็นอากาศแห้งที่ประกอบไปด้วยก๊าซออกซิเจนประมาณ 20.9 เปอร์เซ็นต์ ไนโตรเจน 79% เปอร์เซ็นต์ และไอน้ำอีกเล็กน้อยประมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์

ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งดำเนินงานโดยการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน จำเป็นต้องทำการศึกษาลักษณะทางไฟฟ้าเคมีระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อกำหนดสภาวะการดำเนินงานตามตารางที่ 5.7 รูปที่ 5.20 แสดงสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนภายใต้การดำเนินงานที่อุณหภูมิคงที่ ($T = 1023 \text{ K}$) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ดำเนินงานในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.6 ถึง 1.2 โวลต์ จะเห็นได้ว่าทั้งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้จะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้า ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความต้านทานที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง จากกราฟในรูปที่ 5.20 พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะสามารถผลิตความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าได้สูงที่สุดที่ 0.36 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานโดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะดังกล่าวพบว่ามีอัตราการใช้เชื้อเพลิงสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีผลให้สารตั้งต้นถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีอย่างรวดเร็ว ณ. บริเวณใกล้ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลกลายเป็นค่าความสูญเสียหลักที่เข้ามาควบคุมสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแทน ดังนั้นในการจำลองกระบวนการในส่วนนี้จะเลือกใช้การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.7 โวลต์ เพราะเป็นค่าที่ทำให้ได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและอัตราการใช้เชื้อเพลิงที่มีความเหมาะสม

ตารางที่ 5.7 พารามิเตอร์ของแบบจำลองที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

Parameters	Value
<i>Operating conditions</i>	
Operating temperature, T	1073 K
Operating pressure at anode, P_{an}	1.0 atm
Operating pressure at cathode, P_{ca}	1.0 atm
Inlet fuel velocity, u_f	1 m s ⁻¹
Inlet air velocity, u_a	18 m s ⁻¹
Air composition	0.1% H ₂ O, 20.9% O ₂ , 79% N ₂
Fuel composition	28.1% CH ₄ , 56.7% H ₂ O, 0.5% CO, 12% H ₂ , and 2.7% CO ₂
<i>Dimensions of cell element</i>	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm
Anode thickness, τ_{an}	500 μ m
Cathode thickness, τ_{ca}	50 μ m
Electrolyte thickness, τ_{ele}	20 μ m

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้กำหนดให้ความเร็วของก๊าซเชื้อเพลิงมีค่าคงที่ตลอดช่องทางการไหลของก๊าซภายในเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลเชิงโมลของเชื้อเพลิงที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีและปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทำให้ค่าความเร็วของก๊าซเชื้อเพลิงมีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงควรศึกษาผลของความเร็วในการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน โดยรูปที่ 5.20 แสดงค่าลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ความเร็วในการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงต่างๆ กันตั้งแต่ 0.75 ถึง 1.5 เมตรต่อวินาที ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเบี่ยงเบนมากที่สุดของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจากสภาวะมาตรฐานที่ใช้ความเร็วในการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงเท่ากับ 1 เมตรต่อวินาที มีค่าเท่ากับ 10.09 เปอร์เซ็นต์ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.6 โวลต์ ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าแม้ว่าการจำลองกระบวนการที่กำหนดความเร็วของก๊าซเชื้อเพลิงคงที่จะมีความผิดพลาดในการทำนายค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง แต่ค่าที่ได้ก็ยังคงอยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้

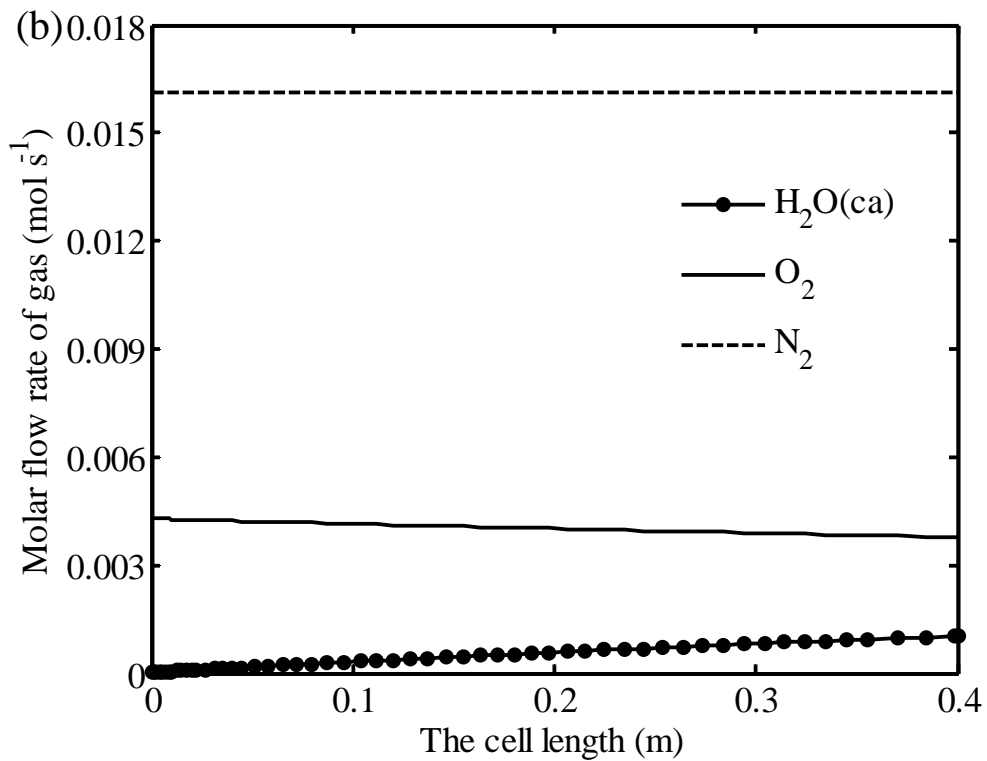
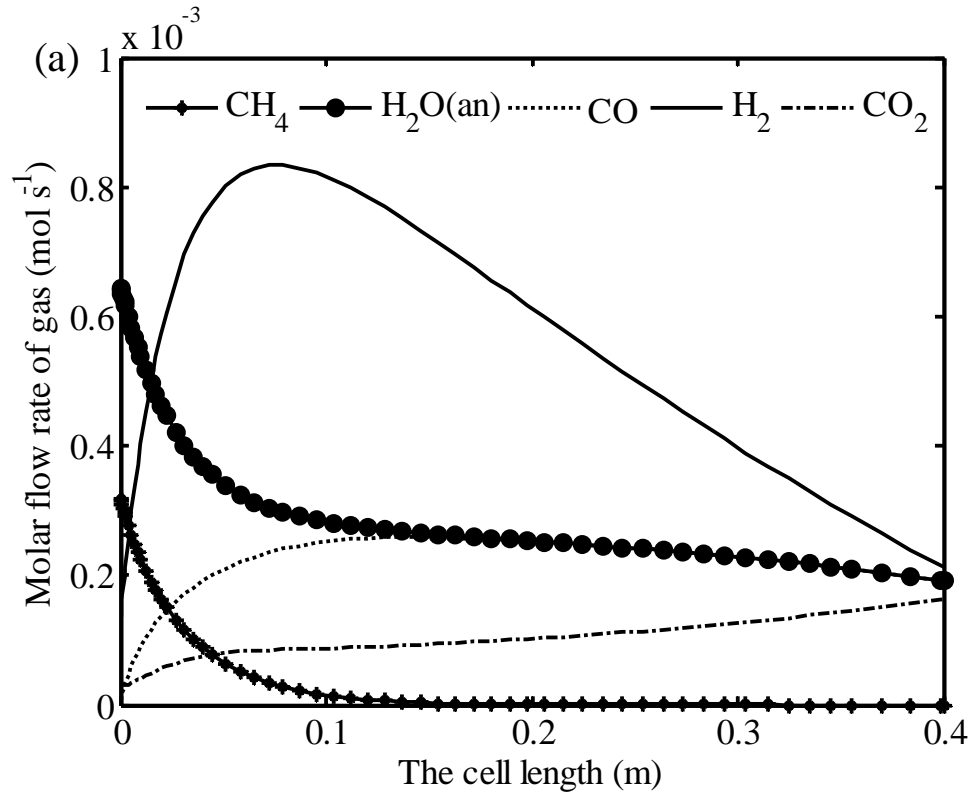


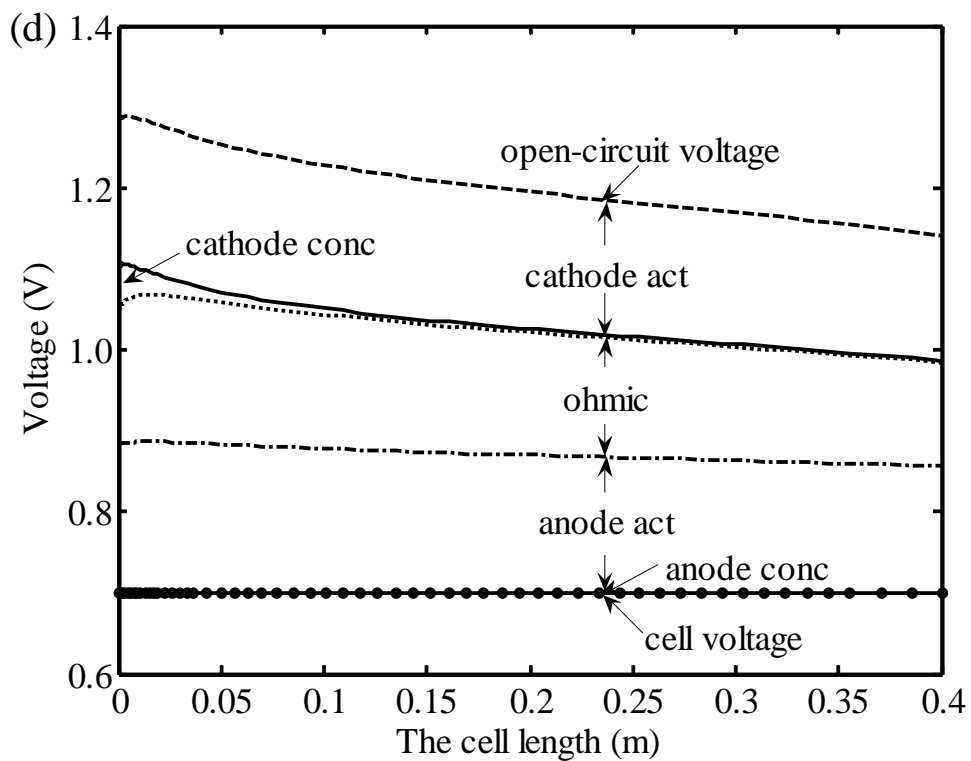
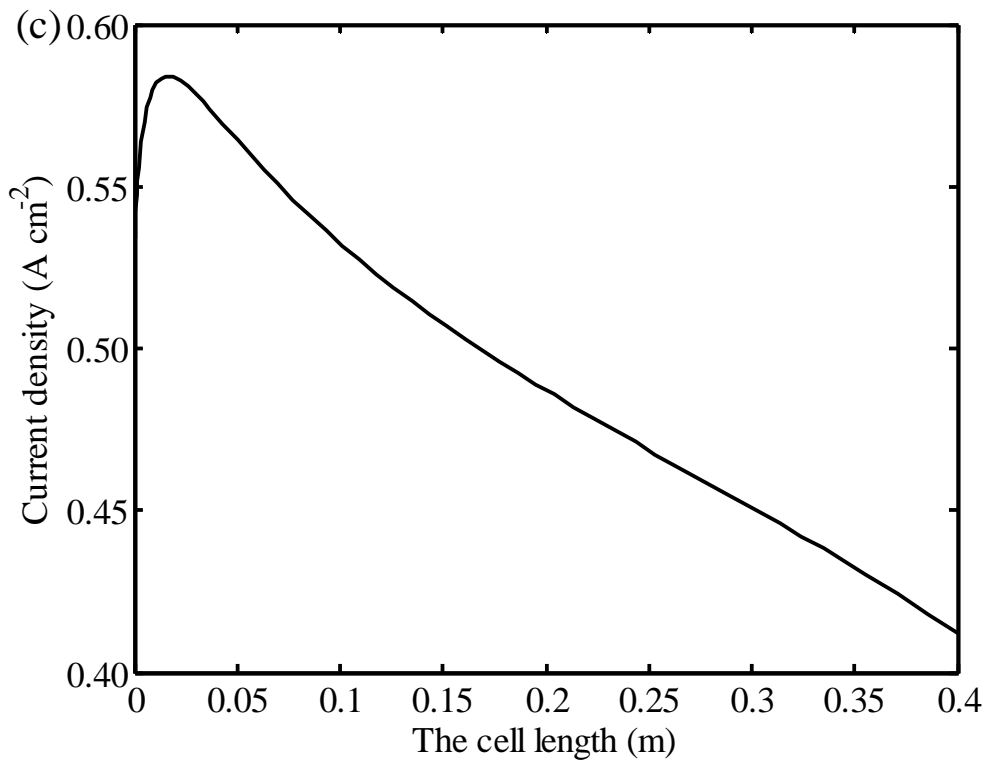
รูปที่ 5.20 สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่สำคัญไฟฟ้าและความเร็วในป้อนเชื้อเพลิงต่างๆ

การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศและตัวแปรต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับทางกระบวนการไฟฟ้าเคมี (ได้แก่ ความหนาแน่นกระแส ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด) แสดงดังรูปที่ 5.21 จากกราฟจะเห็นว่า ณ บริเวณทางเข้าของเซลล์เชื้อเพลิง ก๊าซมีเทนและน้ำจะลดลงอย่างรวดเร็วทั้งนี้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาอีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์ ในเวลาเดียวกันก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกผลิตมากขึ้นจากปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่พิจารณาใช้อิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำโปรตอน ดังนั้นจึงพบว่ามีน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นในช่องการไหลของเชื้อเพลิงดังรูปที่ 5.21b เมื่อพิจารณาก๊าซเชื้อเพลิงที่ไหลทางออกจากเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าประกอบด้วยน้ำ 25 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซไฮโดรเจน 28 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 22 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ก๊าซออกซิเจนจะประกอบไปด้วยน้ำ 5 เปอร์เซ็นต์ ออกซิเจน 18 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 81.3 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซจะเห็นได้ว่ามีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงปริมาณค่อนข้างสูง ซึ่งอาจจะทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีค่าลดลง เนื่องจากการมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณมากๆ นั้น ทำให้มีโอกาสเกิดการสะสมของคาร์บอนบนขั้วแอโนดได้ (สมการที่ (5.21)) ส่งผลให้ค่าแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง



ดังนั้นในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจึงต้องพิจารณาปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงด้วย





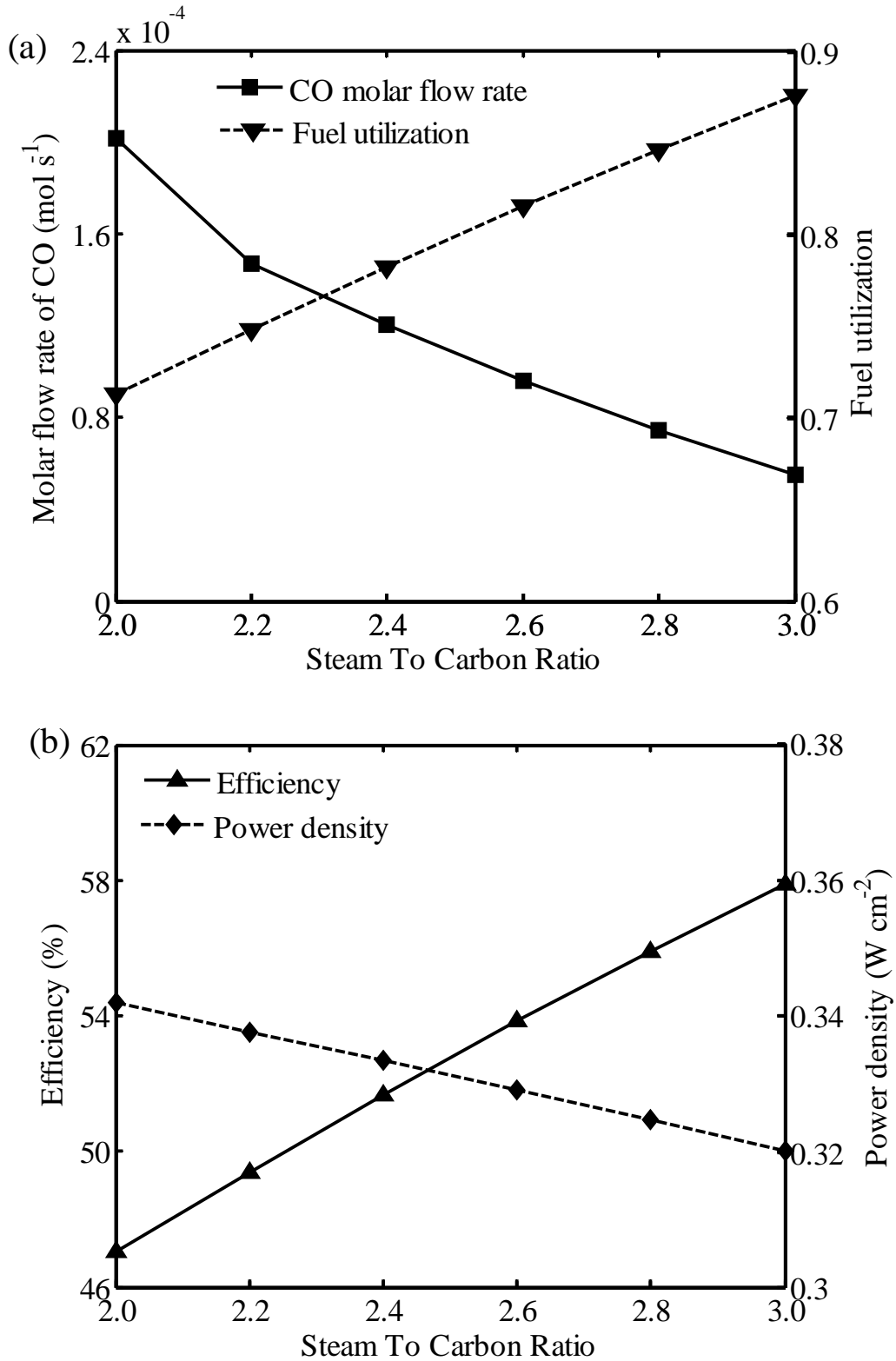
รูปที่ 5.21 (a) องค์ประกอบของก๊าซในช่องการไหลของเชื้อเพลิง (b) องค์ประกอบของก๊าซในช่องการไหลของอากาศ (c) การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ (d) การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิด

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนแสดงดังแสดงในรูปที่ 5.21c จะเห็นว่าความหนาแน่นกระแสจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ณ บริเวณทางเข้าของช่องทางไหลของก๊าซภายในเซลล์เชื้อเพลิง หลังจากนั้นจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องไปจนถึงบริเวณทางออกของเซลล์เชื้อเพลิง จากลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะเห็นว่า เป็นไปตามอัตราการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในช่องทางไหลของเชื้อเพลิง (รูปที่ 5.21a) ทั้งนี้เนื่องจากภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิคงที่ ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและ ปริมาณของน้ำที่ผลิตได้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

รูปที่ 5.21d แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ จากการวิเคราะห์จะพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นค่าความสูญเสียหลัก รองลงมาคือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียดังกล่าวที่ขั้วแอโนดมีค่าเท่ากับค่าที่ขั้วแคโทด เนื่องจากในงานนี้กำหนดให้ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่ค่าเท่ากัน จากผลการจำลองกระบวนการในรูปที่ 5.21d จะเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียอื่นๆ

5.2.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอน

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ องค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงที่แสดงในตารางที่ 5.7 จะถูกปรับเปลี่ยนโดยการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนจาก 2 ถึง 3 ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนบางส่วนยังคงมีค่าเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ และพารามิเตอร์อื่นๆ ในตารางที่ 5.7 ยังคงมีค่าคงที่ ผลของการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับในส่วนของค่าการใช้เชื้อเพลิง ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ประสิทธิภาพ และอัตราการไหลโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของช่องทางไหลของเชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 5.22a จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าอัตราการไหลโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงอย่างมากตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอน ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนจะเพิ่มปริมาณของน้ำในกระแสของเชื้อเพลิง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟจึงมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนจะทำให้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนเจือจางลง ส่งผลทำให้เกิดการลดลงของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยเนื่องจากการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด นอกจากนี้การลดลงของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะทำให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าลดลงด้วยดังรูปที่ 5.22b ผลการจำลองกระบวนการยังพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนจะทำให้อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามการลดลงของอัตราการป้อนเชื้อเพลิงที่น้อยกว่าการลดลงของการผลิตกระแสไฟฟ้าจะส่งผลให้ค่าการใช้เชื้อเพลิงและค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่ามากขึ้น (5.22b) ดังนั้นค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนควรเลือกร้อยละไว้เพื่อให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมที่สุดและลดโอกาสในการเกิดคาร์บอน



รูปที่ 5.22 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำและคาร์บอนที่มีต่อ: (a) อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการใช้เชื้อเพลิง และ (b) ค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

5.2.2.2 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงาน

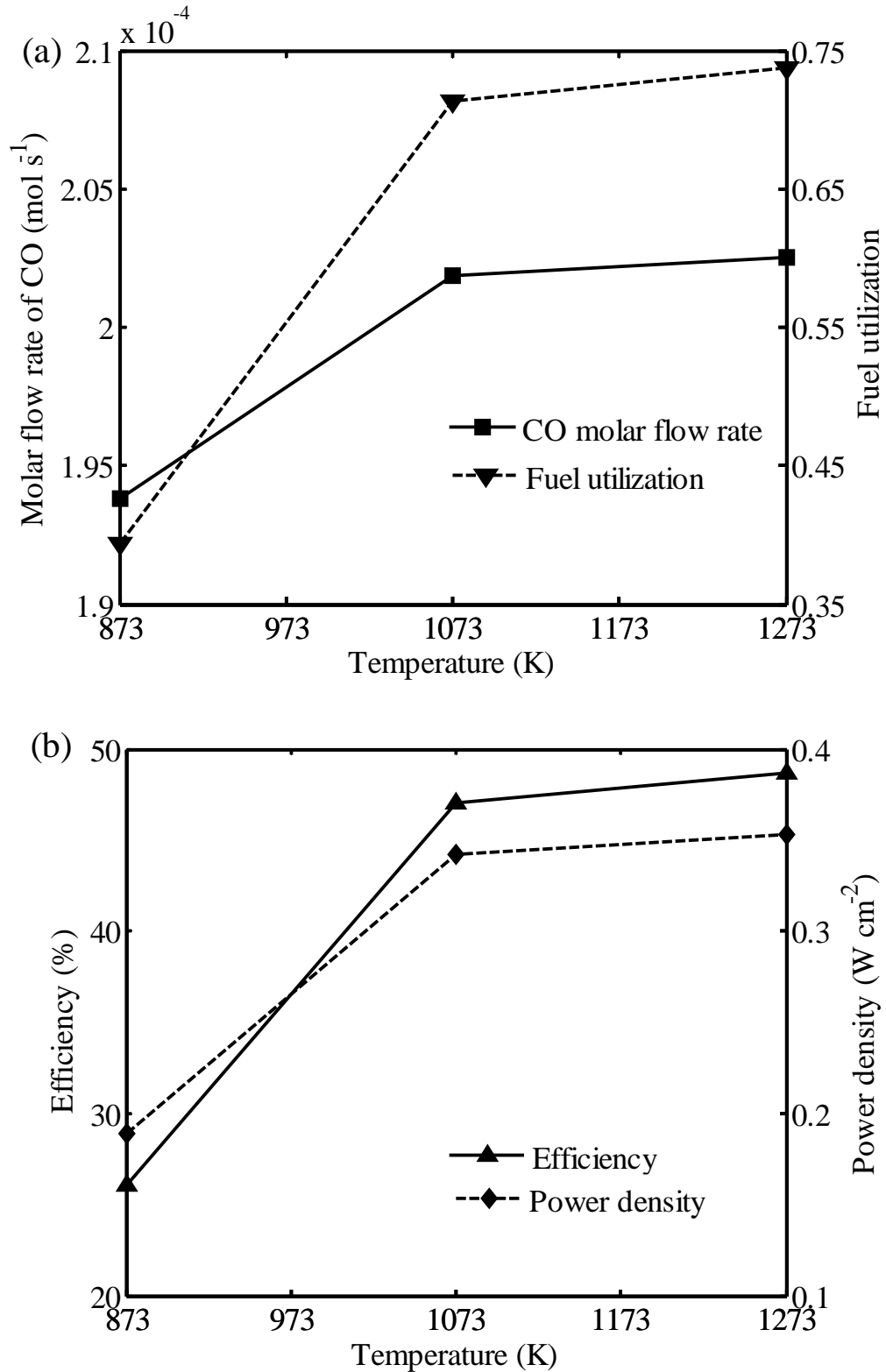
การศึกษาในหัวข้อนี้จะนำเสนอผลการวิเคราะห์หัตถิพลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ จากรูปที่ 5.23a จะเห็นว่าปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของช่องการไหลของเชื้อเพลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานมีค่าสูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลมาจากการเพิ่มอุณหภูมิซึ่งจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีฟอรัมมิง ทำให้มีการผลิตก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟที่ทำหน้าที่เปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนยังเกิดขึ้นได้น้อยลง เพราะปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งจะเกิดขึ้นได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ก๊าซไฮโดรเจนจึงถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงจึงผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของทั้งค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงดังรูปที่ 5.23b

5.2.2.3 ผลของความดันในการดำเนินงาน

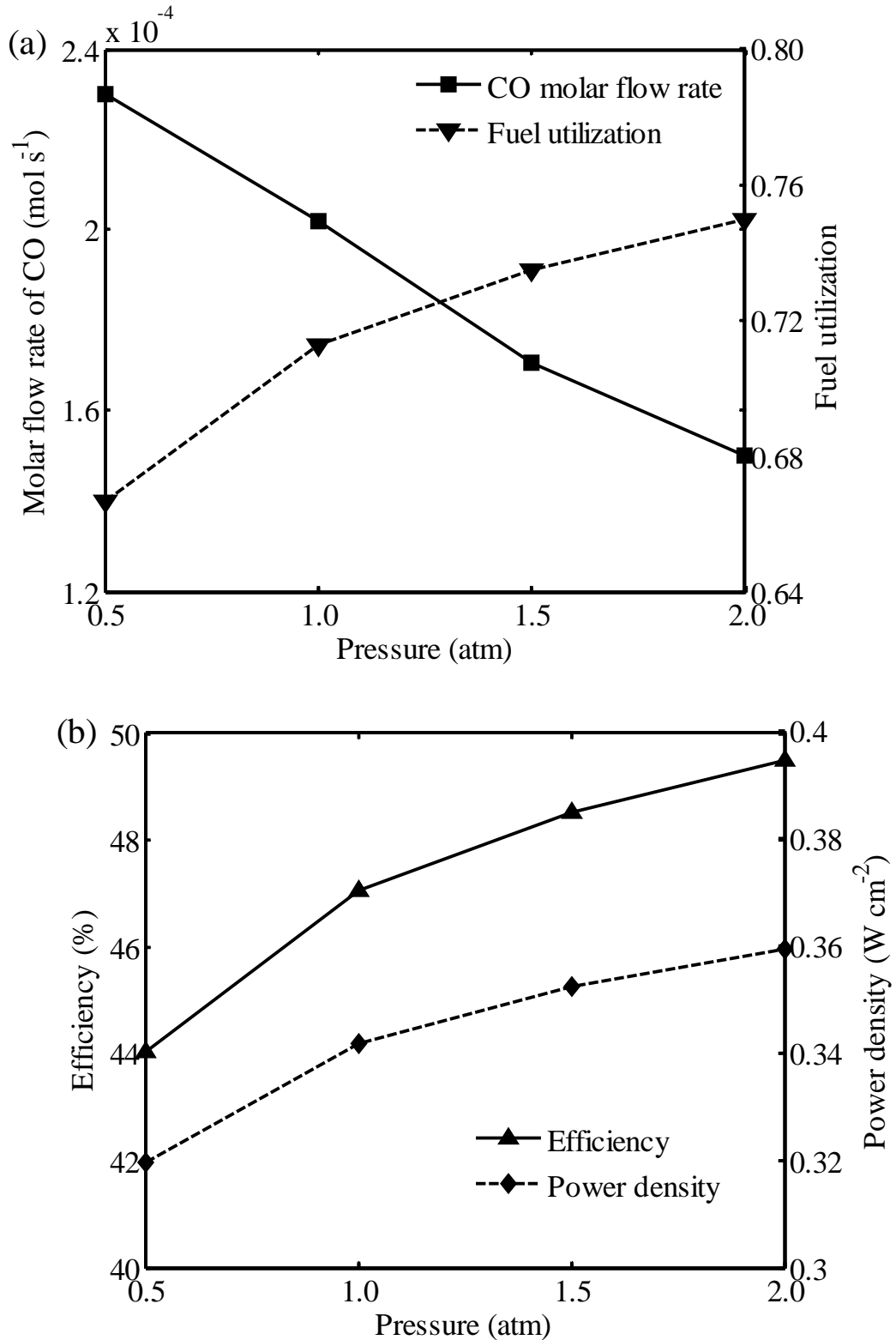
รูปที่ 5.24a และ 5.24b แสดงค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงและปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของช่องการไหลของเชื้อเพลิงที่เป็นฟังก์ชันกับความดันในการดำเนินงานที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยที่ค่าทั้งสองถูกปรับเปลี่ยนให้มีค่าเท่ากันเสมอ จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าค่าการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ความดันสูงจะสามารถลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ (รูปที่ 5.24a) โดยการดำเนินงานที่ความดันสูง ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนในช่องการไหลของอากาศจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นเพราะค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นกระแสจะทำให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (รูปที่ 5.24b)

5.2.2.4 ผลของปริมาณน้ำในก๊าซออกซิแดนซ์

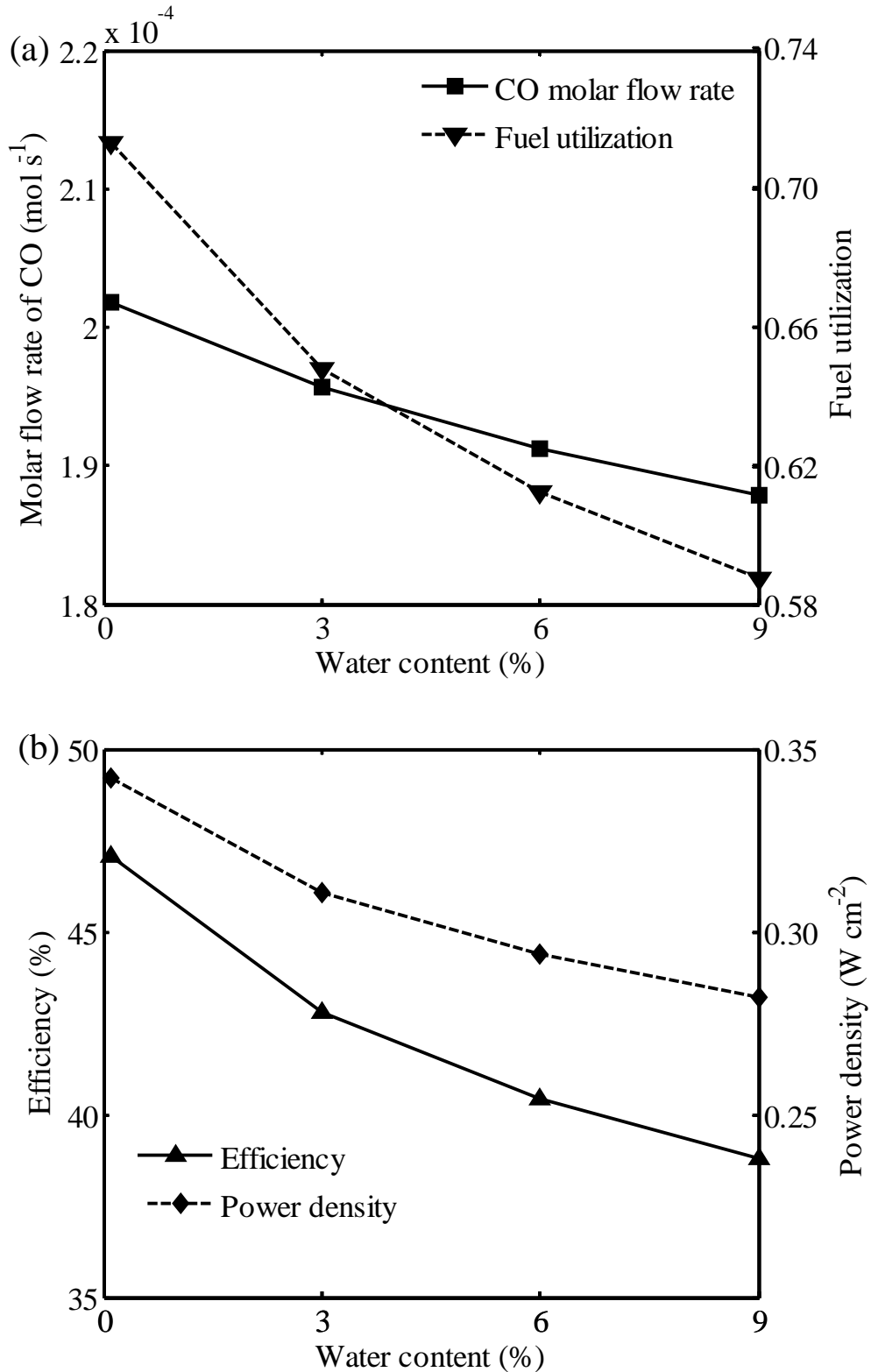
สำหรับระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ปริมาณน้ำในก๊าซออกซิแดนซ์ในสายป้อนเป็นอีกหนึ่งพารามิเตอร์ที่มีความสำคัญที่ควรพิจารณา ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงแสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในก๊าซออกซิแดนซ์ที่มีต่อปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิงและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง จากรูปที่ 5.25a และ 5.25b แสดงให้เห็นว่าก๊าซออกซิแดนซ์ที่มีน้ำในปริมาณสูงจะทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง การที่มีน้ำในก๊าซออกซิแดนซ์ปริมาณมากๆ จะทำให้ก๊าซออกซิเจนที่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมีค่าลดลง เซลล์เชื้อเพลิงจึงผลิตกระแสไฟฟ้าได้น้อยลงด้วย ซึ่งเป็นผลให้ค่าอัตราการใช้เชื้อเพลิง ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามกัน นอกจากนี้จากการจำลองกระบวนการยังพบว่าเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีลดลง ก๊าซไฮโดรเจนก็จะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลงด้วย ดังนั้นอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีค่าลดลงดังรูปที่ 5.25a



รูปที่ 5.23 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อ: (a) อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการใช้เชื้อเพลิง และ (b) ค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 5.24 ผลของความดันในการดำเนินงานที่มีต่อ: (a) อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการใช้เชื้อเพลิง และ (b) ค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 5.25 ผลของปริมาณน้ำในก๊าซออกซิแดนซ์ที่มีต่อ: (a) อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการใช้เชื้อเพลิง และ (b) ค่าประสิทธิภาพและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

5.3 การวิเคราะห์สมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการรวมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

เนื้อหาในส่วนนี้จะนำเสนอการประเมินสมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการทำงานร่วมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน จากการศึกษาลักษณะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ผ่านมาในหัวข้อที่ 5.1 ข้างต้นพบว่าแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะให้สมรรถนะทางทฤษฎีสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงแล้วกลับพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนให้สมรรถนะที่แท้จริงต่ำกว่ามาก นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนซึ่งออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ และดำเนินการภายใต้สภาวะการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและอุณหภูมิคงที่ดังหัวข้อที่ 5.2 พบว่าในช่องการไหลของเชื้อเพลิงมีปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปรากฏอยู่ปริมาณมาก ซึ่งอาจจะส่งผลให้เกิดการสะสมของคาร์บอนและทำให้ค่าแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในขั้วแอโนดลดลง แม้ว่าการเกิดคาร์บอนขึ้นในระบบสามารถหลีกเลี่ยงได้โดยการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ในเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบภายนอก แล้วจึงค่อยนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง แต่การดำเนินการเช่นนี้จำเป็นต้องใช้เชื้อเพลิงปริมาณมาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพโดยรวมของระบบลดลง นอกจากนี้ยังทำให้ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานเพิ่มขึ้นอีกด้วย ดังนั้นการพัฒนาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แบบนำโปรตอนที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิงจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

เมื่อพิจารณาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน จะเห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้แทนเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบภายนอกได้ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่นำออกซิเจนไอออนสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าและในขณะเดียวกันยังได้ก๊าซสังเคราะห์อุณหภูมิสูงซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่เหลือ โดยทั่วไปสามารถนำก๊าซดังกล่าวมารีไซเคิลกลับเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงหรือนำมาใช้งานในเครื่องกังหันแก๊ส อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอระบบการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่มีการทำงานร่วมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน (SOFC-O²⁻ - SOFC-H⁺) ดังรูปที่ 5.26 สำหรับระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิงที่นำเสนอในงานนี้มีหลักการการทำงานคือ ก๊าซสังเคราะห์ที่ผ่านการเปลี่ยนรูปบางส่วนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกจะถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนทางด้านช่องการไหลของเชื้อเพลิง ซึ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ และในเวลาเดียวกันปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดขึ้นเมื่อก๊าซออกซิเจนถูกป้อนเข้ามาทางด้านช่องการไหลของอากาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนนี้จะสามารถผลิตได้ทั้งพลังงานไฟฟ้าและก๊าซสังเคราะห์อุณหภูมิสูงที่ประกอบด้วย ไอน้ำ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นเมื่อก๊าซสังเคราะห์ที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนถูกส่งเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนโดยตรง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือจะสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำผ่านปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ ทำให้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากขึ้นสำหรับเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตพลังงานไฟฟ้า จากการทำงานของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ต่างชนิดกัน จะเห็นว่ากำลังไฟฟ้าที่ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามเนื่องจากระบบรวมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ต่างชนิดกันเป็นระบบใหม่ ดังนั้นในงานนี้จึงนำเสนอการวิเคราะห์สมรรถนะของระบบรวมเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนโดยใช้แบบจำลองที่ได้มา

จากสมการอนุรักษมวลและแบบจำลองไฟฟ้าเคมี ทั้งนี้เพื่อที่จะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละตัว และประสิทธิภาพโดยรวมของระบบเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการดำเนินงาน

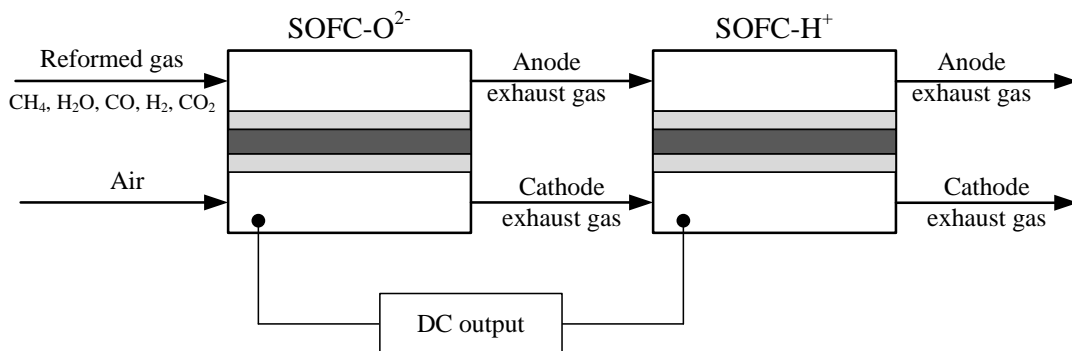
5.3.1 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนเซลล์เดี่ยว

5.3.1.1 รูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

รูปร่างพื้นฐานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบที่สามารถนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนประกอบไปด้วย 3 ส่วนหลัก คือ ช่องการไหลของเชื้อเพลิง ช่องการไหลของอากาศ และส่วนของช่องแข็งที่ประกอบด้วยชั้นอิเล็กโทรไลต์เซรามิก ชั้นแอโนดและชั้นแคโทด โดยเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดถูกสร้างให้มีรูปร่างแบบแผ่นและมีขนาดเหมือนกัน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนประกอบด้วยวัสดุ Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะประกอบด้วย Pt|SCYb|Pt

5.3.1.2 การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เชื้อเพลิงเป็นก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มาจากการเปลี่ยนรูปก๊าซผสมระหว่างน้ำและมีเทนที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2 ในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกด้วยระดับการเกิดปฏิกิริยาฟอर्मมิงด้วยไอน้ำ 30 เปอร์เซ็นต์ ส่วนออกซิแดนซ์ที่ใช้คืออากาศ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานภายใต้การรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน เมื่อก๊าซที่ถูกเปลี่ยนรูปบางส่วนซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซมีเทนและน้ำเป็นหลัก ถูกป้อนเข้าไปยังช่องการไหลของเชื้อเพลิง ก๊าซมีเทนจะถูกเปลี่ยนรูปโดยตรงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยการเกิดปฏิกิริยาฟอर्मมิงด้วยไอน้ำ (สมการที่ (5.22)) เพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำที่เหลือผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟ (สมการที่ (5.23)) เพื่อผลิตก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตจากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้นที่ชั้นแอโนดจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและปล่อยอิเล็กตรอนไปสู่วงจรภายนอก (สมการที่ (5.24)) ก๊าซออกซิเจน (ในอากาศ) ที่ทางด้านชั้นแคโทดจะรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (สมการที่ (5.25)) การไหลของอิเล็กตรอนจากชั้นแอโนดไปยังชั้นแคโทดจะผลิตกระแสไฟฟ้ากระแสตรง ตารางที่ 5.8 แสดงปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน



รูปที่ 5.26 ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน (SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system)

ตารางที่ 5.8 ปฏิกิริยาทั้งหมดที่พิจารณาในแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน

Steam reforming reaction	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	(5.22)
Water gas shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	(5.23)
Oxidation reaction	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ (anode)} + 2\text{e}^-$	(5.24a)
	H_2	$\rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	(5.24b)
Reduction reaction	$0.5\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{O}^{2-}$	(5.25a)
	$0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ (cathode)}$	(5.25b)
Overall Electrochemical reaction	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ (anode)}$	(5.26a)
	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ (cathode)}$	(5.26b)

ตารางที่ 5.9 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่: สมการสมดุลมวล

Mass balance in fuel channel

$$\frac{dC_{i,f}}{dx} = \frac{1}{u_f} \sum_j (v_{i,j} R_j) \frac{1}{h_f} \quad (5.27)$$

$i = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$ (at anode side), CO, H_2 , และ CO_2

$j = \text{steam reforming, water gas shift, และ electrochemical reactions}$

Mass balance in air channel

$$\frac{dC_{i,a}}{dx} = \frac{1}{u_a} \sum_j (v_{i,j} R_j) \frac{1}{h_a} \quad (5.28)$$

$i = \text{O}_2$ for SOFC-O²⁻ และ O_2 และ H_2O (at cathode side) for SOFC-H⁺

$j = \text{electrochemical reaction}$

5.3.1.3 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสองแบบจะประกอบด้วยสมการสมดุลมวลและแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงและอากาศที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และตัวแปรอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง สมการสมดุลมวลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ในการจำลองกระบวนการในส่วนนี้ได้สรุปไว้ในตารางที่ 5.9 ส่วนแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนได้แสดงดังตารางที่ 5.1 และ 5.4

สมการแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยสมการสมดุลมวลและแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีจะถูกแก้สมการไปพร้อมๆ กันโดยใช้ระเบียบวิธีดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.4.2 เพื่อคำนวณหาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในแง่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (i_{ave}) ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (P_{SOFC}) และประสิทธิภาพ (\mathcal{E}_{SOFC}) ของเซลล์เชื้อเพลิง ในการจำลองกระบวนการเมื่อกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เชื้อเพลิง จะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่คำนวณได้ตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง และจากค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยจะสามารถคำนวณหาความ

หนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนเซลล์เดี่ยวได้ตั้งสมการที่ (5.18)-(5.19)

5.3.2 แบบจำลองของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

จากรูปที่ 5.26 เมื่อก๊าซสังเคราะห์ที่ผ่านการรีฟอร์มมิงบางส่วนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนทางด้านช่องการไหลของเชื้อเพลิง ปฏิกริยารีฟอร์มมิงและปฏิกริยาออกเตอร์แก๊สซิฟจะเกิดขึ้นไปพร้อมๆ กับปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีเมื่อก๊าซออกซิเจนถูกป้อนเข้ามาฝั่งช่องการไหลของอากาศ โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะสามารถผลิตได้ทั้งกำลังไฟฟ้าและก๊าซออกอกุณหภูมิสูงที่ประกอบด้วยน้ำ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นก๊าซที่ออกจากขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะถูกส่งไปยังเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนอย่างต่อเนื่อง โดยไม่จำเป็นต้องนำก๊าซดังกล่าวไปผ่านเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกหรือเครื่องปฏิกริยวอเตอร์แก๊สซิฟ (water gas shift reactor) ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่มีจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนมีปริมาณเพียงพอในการเกิดปฏิกริยาไฟฟ้าเคมี นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อยู่ในก๊าซออกอกุณหภูมิเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (น้อยกว่า 10 เปอร์เซ็นต์) นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ยังสามารถทำปฏิกริยากับน้ำโดยการเกิดปฏิกริยวอเตอร์แก๊สซิฟ ทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน หลังจากที่ก๊าซออกอกุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนถูกป้อนเข้าไปยังก๊าซที่ออกจากขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนแล้ว ก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซออกอกุณหภูมิและก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากปฏิกริยวอเตอร์แก๊สซิฟจะทำปฏิกริยากับออกซิเจนจากก๊าซออกอกุณหภูมิทางด้านขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน ซึ่งจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้มากขึ้น โดยค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน และระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด แสดงดังสมการ

$$P_{\text{SOFC-O}} = i_{\text{ave,SOFC-O}} V \tag{5.29}$$

$$P_{\text{SOFC-H}} = i_{\text{ave,SOFC-H}} V \tag{5.30}$$

$$P_{\text{System}} = P_{\text{SOFC-O}} + P_{\text{SOFC-H}} \tag{5.31}$$

$$\mathcal{E}_{\text{SOFC-O}} = \frac{i_{\text{aveSOFC-O}} VLW}{(y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}}^{\text{in}} LHV_{\text{CO}}) F_{\text{fuel,SOFC-O}}^{\text{in}}} \tag{5.32}$$

$$\mathcal{E}_{\text{SOFC-H}} = \frac{i_{\text{aveSOFC-H}} VLW}{y_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2} F_{\text{fuel,SOFC-H}}^{\text{in}}} \tag{5.33}$$

$$\mathcal{E}_{\text{System}} = \frac{P_{\text{System}} LW}{(y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}}^{\text{in}} LHV_{\text{CO}}) F_{\text{fuel,SOFC-O}}^{\text{in}}} \tag{5.34}$$

5.3.3 ผลการจำลองกระบวนการของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

ตารางที่ 5.10 แสดงค่าสภาวะในการดำเนินงาน รูปร่าง รวมถึงขนาดของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

ตารางที่ 5.10 สภาวะในการดำเนินงานที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและน้ำโปรตอน

Parameters	Value
<i>Operating conditions</i>	
Operating temperature, T	750°C
Operating pressure, P	1.0 atm
Fuel feed to SOFC-O ²⁻	Steam/Carbon = 2, 30% pre-reforming
Air feed to SOFC-O ²⁻	21 % O ₂ , 79% N ₂
Air feed to SOFC-H ⁺	0.1% H ₂ O, 20.9% O ₂ , 79% N ₂
Cell voltage	0.65 V
Inlet fuel velocity	2 m/s
Inlet air velocity	18 m/s
<i>Dimensions of cell element</i>	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm
Anode thickness, τ_{an}	500 μ m
Cathode thickness, τ_{ca}	50 μ m
Electrolyte thickness, τ_{ele}	20 μ m

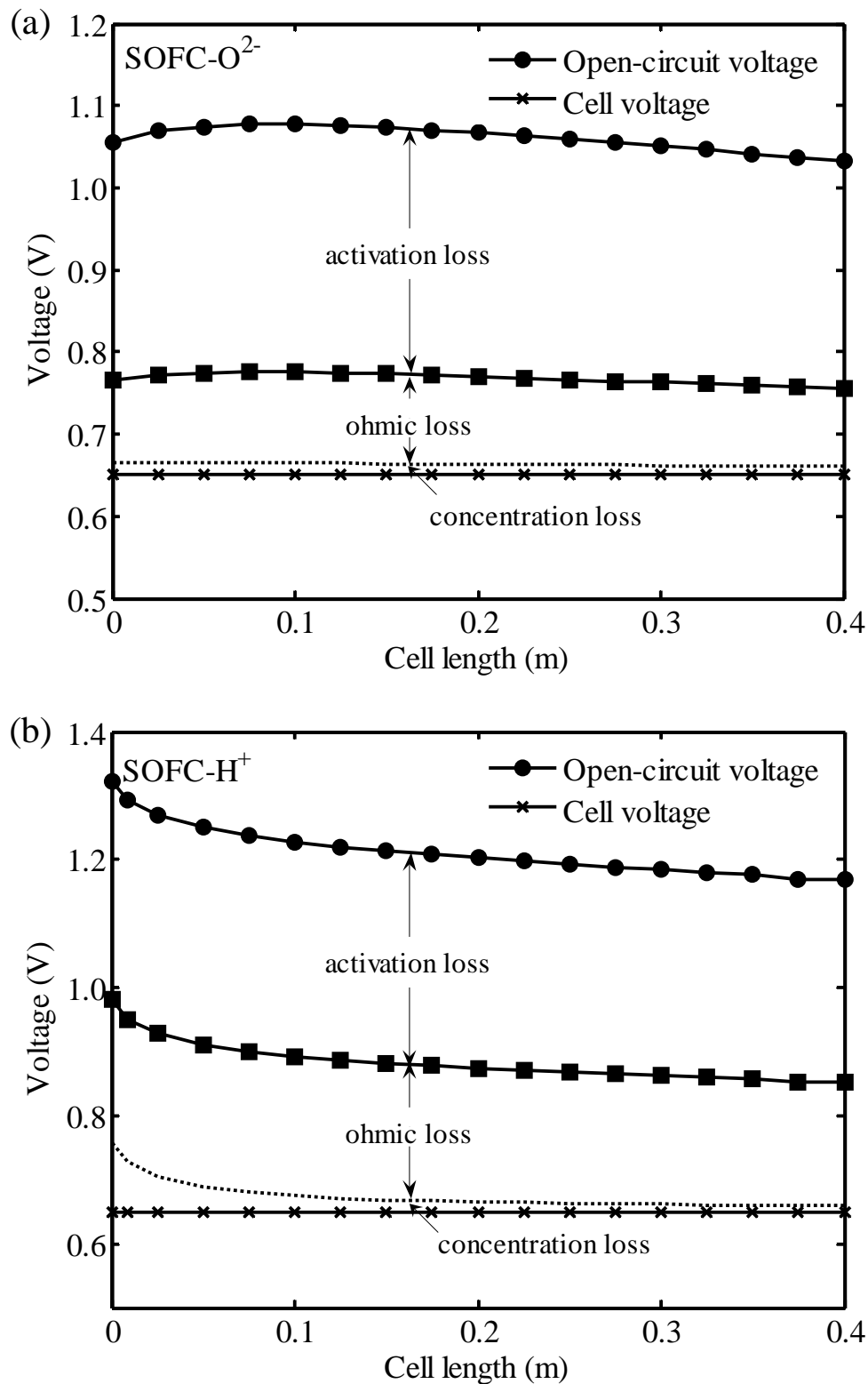
5.3.3.1 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและน้ำโปรตอนประเภทเซลล์เดี่ยว

เมื่อทำการพิจารณาการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและน้ำโปรตอน พบว่าน้ำที่ถูกผลิตขึ้นในช่องการไหลของเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนมีประโยชน์ในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ ฅ. บริเวณทางออกของช่องการไหลของเชื้อเพลิงก๊าซเชื้อเพลิงประกอบด้วยน้ำ 55 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 7.3 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซไฮโดรเจน 25.2 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 12.5 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ก๊าซออกซิแดนซ์ประกอบไปด้วยออกซิเจน 18.1 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 81.9 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน แม้ว่าน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดขึ้นทางด้านช่องการไหลของอากาศและทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดมีค่ามากขึ้น แต่ปริมาณของน้ำที่น้อยลงทางช่องการไหลของเชื้อเพลิงจะไม่เพียงพอที่จะเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นจึงพบว่าในช่องการไหลของเชื้อเพลิงก๊าซออกซิแดนซ์มีปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณสูง โดยที่ ฅ. บริเวณทางออกของช่องการไหลของเชื้อเพลิง ก๊าซเชื้อเพลิงจะประกอบด้วยน้ำ 20.2 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 20.2 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซไฮโดรเจน 49.6 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ก๊าซออกซิแดนซ์จะประกอบไปด้วยน้ำ 5.2 เปอร์เซ็นต์ ออกซิเจน 17.9 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 76.9 เปอร์เซ็นต์

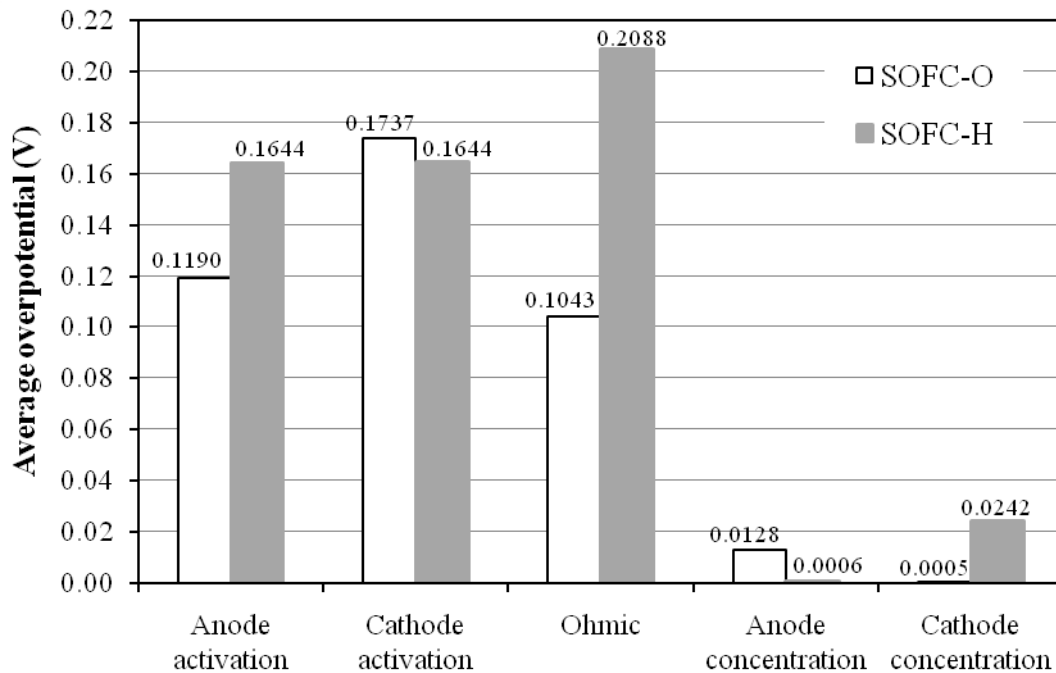
รูปที่ 5.27a และ 5.27b แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน ตามลำดับ ผลการจำลองกระบวนการเป็นดังที่คาดหมายโดยที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีค่าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนค่อนข้างมาก แต่เนื่องจากในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีความต้านทานภายในเกิดขึ้นมาก ดังนั้นภายใต้สภาวะการดำเนินงานเดียวกัน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจึงแสดงมีสมรรถนะที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำกว่าในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน

รูปที่ 5.28 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสอง ซึ่งพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนค่อนข้างมาก เพราะวาล์วอิเล็กโทรไลต์แบบนำโปรตอนมีความสามารถในการนำไอออนต่ำกว่า สำหรับการพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ช้าแฉอดมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ทั้งนี้เป็นเพราะน้ำที่เกิดขึ้นทางด้านขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะเข้าไปยับยั้งการแพร่ของก๊าซไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ทางด้านขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน มีเพียงก๊าซไฮโดรเจนเพียงก๊าซเดียวจึงทำให้การถ่ายโอนมวลของก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้รวดเร็ว ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าน้อยกว่า ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลทางด้านขั้วแคโทด เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่ช้าแฉอดมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน เนื่องจากทางด้านขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีการแพร่ของทั้งก๊าซออกซิเจนและน้ำซึ่งมีมวลโมเลกุลสูงทั้งคู่ โมเลกุลของน้ำที่เกิดขึ้นทางด้านขั้วแคโทดจะทำให้การแพร่ของก๊าซออกซิเจนลดลง ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่ามากขึ้นด้วย

จากผลการจำลองกระบวนการข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะมีค่าสูงกว่าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ดังนั้นค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจึงมีค่ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนดังแสดงในตารางที่ 5.11 สำหรับการดำเนินงานของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน อัตราการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนควรมีค่าน้อยๆ เพื่อให้ก๊าซที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงยังคงมีเชื้อเพลิงเหลือที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อยู่ ผลการจำลองกระบวนการที่ได้ชี้ให้เห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนมีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำและก๊าซขาออกจากเซลล์เชื้อเพลิงยังคงมีก๊าซไฮโดรเจนเหลือในปริมาณสูง ดังนั้นการนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนไปประยุกต์ใช้ในการดำเนินงานของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ



รูปที่ 5.27 การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง: (a) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน และ (b) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน



รูปที่ 5.28 ผลการเปรียบเทียบขนาดของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

ตารางที่ 5.11 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนเซลล์เดี่ยวและระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

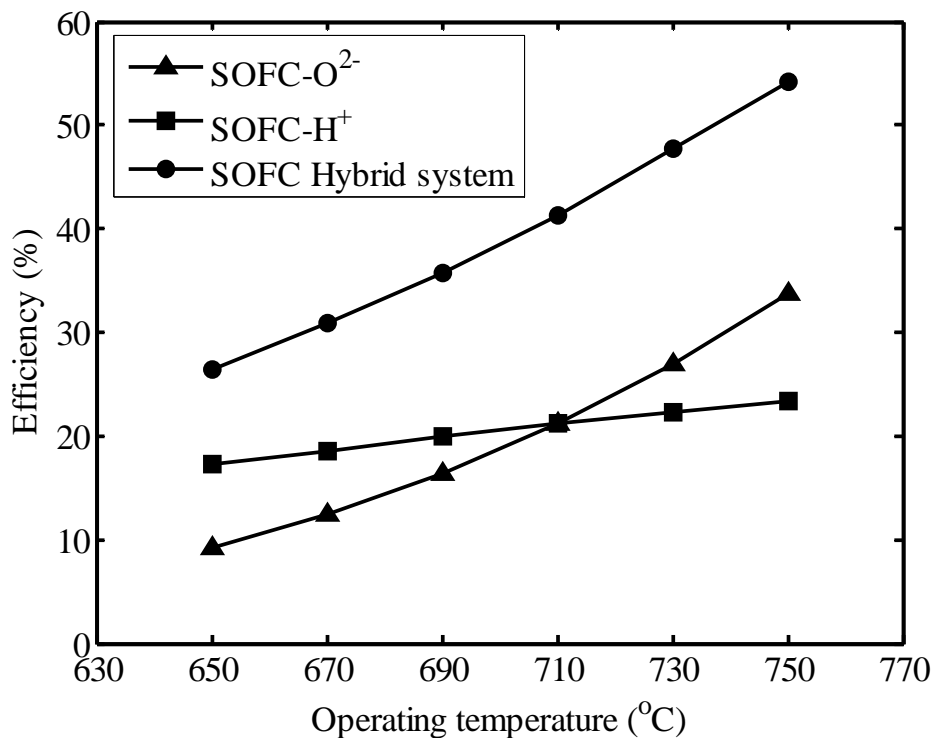
Results	SOFC-O ²	SOFC-H ⁺	SOFC hybrid system
Average current density (A cm ⁻²)	0.74	0.52	1.18
Power density (W cm ⁻²)	0.48	0.33	0.77
Efficiency (%)	33.84	23.45	54.11

5.3.3.2 สมรรถนะของระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน

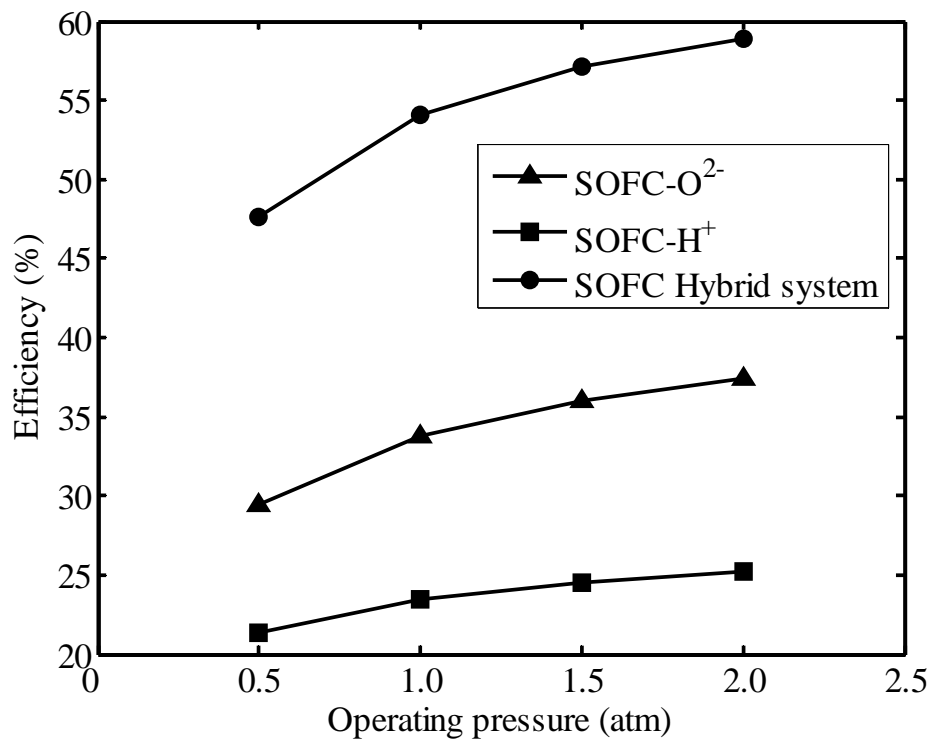
สำหรับระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน (ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิง (SOFC hybrid system)) ก๊าซที่ออกจากจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะถูกนำมาใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน โดยองค์ประกอบของก๊าซที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนำออกซิเจนไอออนจะประกอบด้วยน้ำ 55 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 7.3 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซไฮโดรเจน 25.2 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 12.5 เปอร์เซ็นต์ จากผลการคำนวณที่ได้จะเห็นว่าก๊าซมีเทนถูกเปลี่ยนรูปอย่างสมบูรณ์ภายในเซลล์เชื้อเพลิงแบบนำออกซิเจนไอออน เนื่องจากก๊าซที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนยังคงมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำเหลืออยู่ เมื่อป้อนก๊าซดังกล่าวเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนแล้ว ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำจะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกเตอร่ากซ์ซิฟได้ภายในช่องการไหลของ

เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ภายใต้การดำเนินงานดังตารางที่ 5.10 พบว่าระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวดังตารางที่ 5.11 โดยมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพรวมของระบบรวมเซลล์เชื้อเพลิงเท่ากับ 0.77 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และ 54.11 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนำโปรตอนเซลล์เดี่ยว (23.45 เปอร์เซ็นต์) พบว่าประสิทธิภาพของระบบเพิ่มขึ้น 57.66 เปอร์เซ็นต์

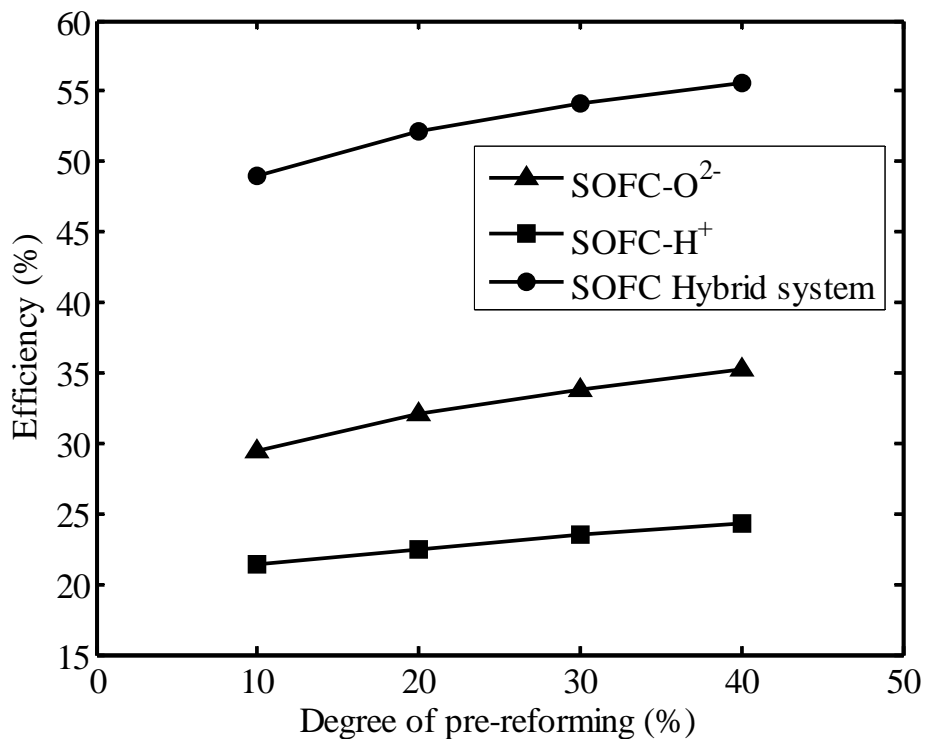
รูปที่ 5.29 แสดงผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน และระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด เนื่องจากการลดลงของอุณหภูมิในการดำเนินงานจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีลดลง ดังนั้นอัตราการใช้ก๊าซไฮโดรเจนจึงมีค่าลดลง ส่งผลให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลงตามด้วย เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะพบว่าการลดอุณหภูมิในการดำเนินงานจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ด้วยเหตุนี้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งแบบเซลล์เดี่ยวและแบบระบบจึงมีค่าลดลงตามการลดลงของอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการทำให้พบปรากฏการณ์ที่น่าสนใจประการหนึ่งคือประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีค่ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำลงในช่วง 650 ถึง 710 องศาเซลเซียส ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าความสามารถในการนำโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง



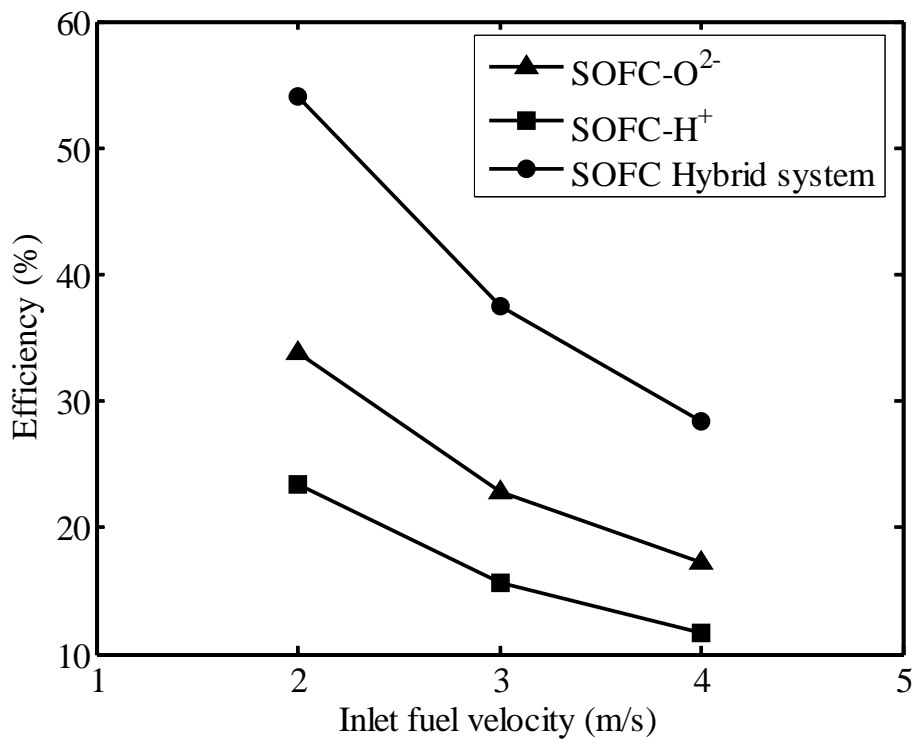
รูปที่ 5.29 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน แบบนำโปรตอน และระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด



รูปที่ 5.30 ผลของความดันในการดำเนินงานที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน แบบนำโปรตอน และระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด



รูปที่ 5.31 ผลของระดับการเกิดปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิ่งที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน แบบนำโปรตอน และระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิง

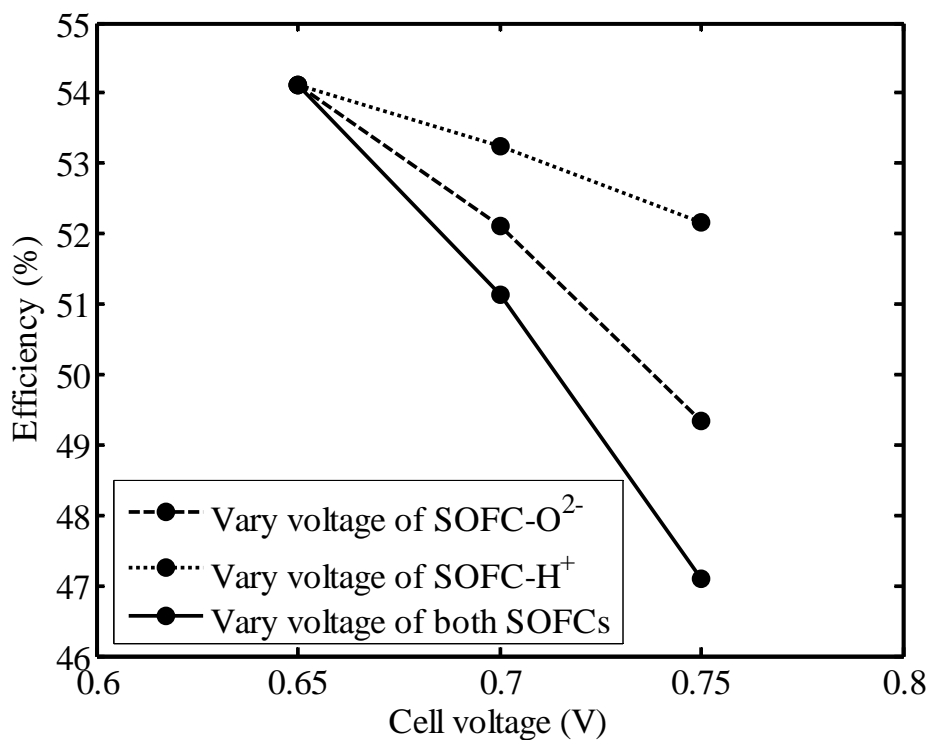


รูปที่ 5.32 ผลของความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน แบบนำโปรตอน และระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิง

รูปที่ 5.30-5.32 แสดงผลของความดันในการดำเนินงาน ระดับการเกิดปฏิกิริยาฟอร์มมิง และความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิง ที่มีผลต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน แบบนำโปรตอน และระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด ผลการจำลองกระบวนการพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นเมื่อความดันในการดำเนินงานมีค่ามากขึ้น (รูปที่ 5.30) การดำเนินงานที่ความดันสูงจะทำให้ความดันย่อยของก๊าซมีค่ามากขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้การถ่ายโอนมวลของก๊าซเข้าไปยังอิเล็กโทรดเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาจะมีค่าสูงขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจึงมีค่าลดลง ส่วนการเพิ่มระดับการเกิดปฏิกิริยาฟอร์มมิงบางส่วน (รูปที่ 5.31) จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะการเพิ่มระดับการเกิดปฏิกิริยาฟอร์มมิงบางส่วนจะทำให้ก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซเชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรปิดและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่ามากขึ้น ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาผลของความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงจะเห็นว่า โดยปกติแล้วการเพิ่มความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงจะทำให้การใช้เชื้อเพลิงมีค่าลดลง ก๊าซไฮโดรเจนจึงเหลืออยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงมาก ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรปิดและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนจึงมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลรวมของก๊าซเชื้อเพลิงที่เข้าเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นมากเมื่อมีการป้อนก๊าซเชื้อเพลิงมากขึ้น ดังนั้นประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าลดลงอย่างมากดังรูปที่ 5.32

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานภายใต้สภาวะศักย์ไฟฟ้าคงที่ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงดังรูปที่ 5.33 โดยจะทำการปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนหรือแบบนำโปรตอนในระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วง 0.65 และ 0.75 โวลต์ จากผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย

และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้า ส่งผลให้ประสิทธิภาพของระบบรวมเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย การเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะทำให้ประสิทธิภาพของระบบรวมเซลล์เชื้อเพลิงลดลงมากกว่าการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอนมีค่าลดลง ในขณะที่เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีเพียงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนเพียงเซลล์เดียวที่มีประสิทธิภาพลดลง จากผลการจำลองกระบวนการทำให้สังเกตเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนเป็นปัจจัยที่สำคัญที่จะมีผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบรวมเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 5.33 ผลของการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน แบบนำโปรตอน และระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีผลต่อประสิทธิภาพของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิง

บทที่ 6

การวิเคราะห์สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นเป็นเชื้อเพลิง

เนื้อหาในบทที่ 5 ได้นำเสนอการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของก๊าซมีเทนภายใน ก๊าซมีเทนจะเป็นเชื้อเพลิงที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายสำหรับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เนื่องจากเป็นก๊าซที่หาได้ง่าย สะดวกแก่การขนส่ง และมีสัดส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงจึงให้ผลได้ (yield) ของก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณสูงด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าก๊าซมีเทนที่นำมาใช้ส่วนใหญ่ได้มาจากก๊าซธรรมชาติซึ่งเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีปริมาณอยู่อย่างจำกัด ดังนั้นจึงมีนักวิจัยส่วนหนึ่งหันมาสนใจใช้ก๊าซเชื้อเพลิงอื่นที่ได้มาจากผลผลิตทางการเกษตรกรรม เช่น เอทานอล (ethanol) ชีวมวล (biomass) ไบโอดีเซล (biodiesel) แม้กระทั่งกลีเซอรอล (glycerol) ที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล จากที่กล่าวไว้ในบทที่ 1 ว่าการนำก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ มาใช้แทนไฮโดรเจนในกระบวนการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal reforming: IR-SOFC) และการรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer: ER-SOFC) ซึ่งการดำเนินงานทั้งแบบการเกิดรีฟอร์มมิงภายในและแบบภายนอกต่างมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังนั้นในการเลือกกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งมาประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจึงจำเป็นต้องพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย ด้วยเหตุนี้เนื้อหาในบทนี้จึงนำเสนอการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ นอกเหนือจากก๊าซมีเทนเพื่อนำเสนอรูปแบบการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงในแนวทางใหม่ โดยหัวข้อที่ 6.1 จะแสดงรายละเอียดการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ภายใน ในขณะที่หัวข้อที่ 6.2 จะนำเสนอการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล (glycerol) โดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกเพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

6.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง

เมื่อพิจารณาจากศักยภาพของประเทศไทยพบว่า การนำเอทานอลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนสำหรับผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงมีความเป็นไปได้ เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักของชีวมวลซึ่งเป็นวัสดุที่ได้จากธรรมชาติและยังสามารถหาได้ง่ายภายในประเทศ เช่น มันสำปะหลัง อ้อย เป็นต้น นอกจากนี้เอทานอลมีคุณสมบัติที่มีความเหมาะสมที่จะเป็นเชื้อเพลิงเพราะมีสถานะเป็นของเหลวที่สภาวะความดันบรรยากาศ ทำให้เก็บรักษาได้ง่ายและปลอดภัยในการขนส่ง โดยในงานวิจัยของ Douvartzides และคณะ (2003) ได้แสดงการวิเคราะห์ทางหลักเทอร์โมไดนามิกและทางเศรษฐศาสตร์ของการใช้เชื้อเพลิงหลายๆ ชนิดสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง จากผลการศึกษาพบว่าการใช้เชื้อเพลิงเอทานอลมีความเหมาะสมมากที่สุดที่จะนำมาผลิตไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 873 ถึง 1273 เคลวิน โดยทั่วไปสามารถป้อนก๊าซเชื้อเพลิงเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยตรง ก๊าซเชื้อเพลิงจะสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปหรือเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับที่ปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถเกิดได้ โดยการดำเนินงานในลักษณะนี้จะเรียกว่า การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (direct

internal reforming: DIR-SOFC) เมื่อพิจารณาการเกิดรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) พบว่าการเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีความน่าสนใจเป็นอย่างมากเพราะในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตไอน้ำซึ่งสามารถนำมาใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง นอกจากนี้เมื่อมีการใช้ไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่องในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี สมดุลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงถูกเลื่อนไปทางด้านการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนด้วย

เนื่องจากข้อดีของเอทานอล จึงทำให้มีนักวิจัยจำนวนมากสนใจศึกษาการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง (Freni และคณะ, 1996; Maggio และคณะ, 1998; Tsiakaras และ Demin, 2001; Assabumrungrat และคณะ, 2004; Douvartzides และคณะ, 2004; Jamsak และคณะ, 2006; Jamsak และคณะ, 2007) โดยงานวิจัยที่ผ่านส่วนใหญ่จะสนใจศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยอาศัยการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ Assabumrungrat และคณะ (2004) ทำการวิเคราะห์ทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงภายในโดยการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งมีจุดประสงค์ที่จะพิจารณาช่วงของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลในสายป้อนเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามในการคำนวณหาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ได้พิจารณาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นจริงภายในเซลล์เชื้อเพลิง ส่วน Tsiakaras และ Demin (2001) ได้ทำการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เกี่ยวกับการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงเช่นกัน โดยพิจารณาการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงที่แตกต่างกัน ได้แก่ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ และปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน ในขณะที่ Jamsak และคณะ (2006) ได้ศึกษาสมรรถนะทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ป้อนโดยเอทานอล ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะขึ้นกับชนิดของอิเล็กโทรไลต์ รูปแบบในการดำเนินงาน อัตราส่วนระหว่างน้ำและเอทานอลที่เข้าเข้าและค่าอัตราการใช้เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามแม้ว่าการวิเคราะห์ในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์จะสามารถให้แนวทางในการทำนายผลของสภาวะการดำเนินงานที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้ แต่การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีรายละเอียดก็ยังจำเป็นสำหรับการสร้างความเข้าใจถึงลักษณะการเกิดกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความซับซ้อนซึ่งจะสัมพันธ์กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีและกระบวนการถ่ายโอนมวลของก๊าซภายในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งส่งผลให้การทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงมีความถูกต้องมากขึ้น ทั้งยังนำไปสู่การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความเหมาะสมด้วย

จากเหตุผลที่กล่าวมาทั้งหมด งานวิจัยในส่วนนี้จึงสนใจศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งป้อนโดยเอทานอล และดำเนินงานภายใต้สภาวะการเกิดรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงภายในและอุณหภูมิในการดำเนินงานคงที่ แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เป็นแบบจำลองที่สภาวะคงตัว 1 มิติ ร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีซึ่งจะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด โดยแบบจำลองดังกล่าวถูกนำมาใช้เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียและความหนาแน่นกระแสตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบและการดำเนินงาน เช่น ความหนาของขั้วแอโนด อุณหภูมิ ระดับการเกิดรีฟอร์มมิง และอัตราการไหลของเชื้อเพลิงขาเข้าที่มีต่อการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

6.1.1 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงและเกิดรีฟอร์มมิงแบบภายใน

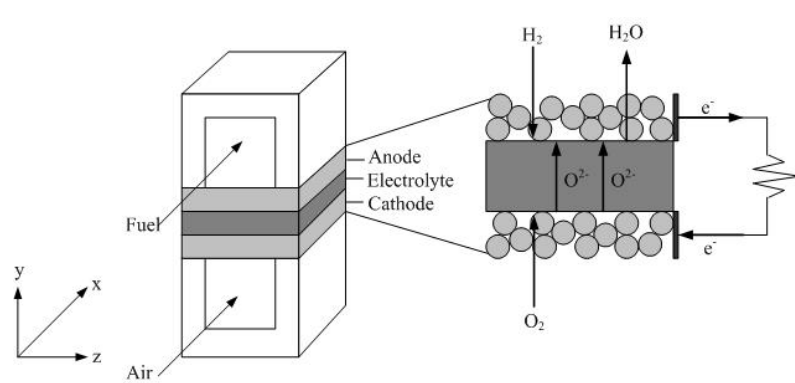
งานวิจัยนี้ได้พิจารณาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเซลล์เดี่ยวที่มีลักษณะเป็นแบบแผ่นและใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ โดยดำเนินงานภายใต้สภาวะการรีฟอร์มมิงของเอทานอลแบบภายในโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งประกอบด้วยช่องการไหลของเชื้อเพลิง (fuel channel) ช่องการไหลของอากาศ (air channel) และส่วนของช่องแข็งที่ประกอบด้วยแผ่นอิเล็กโทรไลต์แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วแอโนด

และแคโทด ดังรูปที่ 6.1 โดยทั่วไปวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์คือ yttria-stabilised zirconia (YSZ) ซึ่งมีสมบัติในการนำออกไซด์ไอออนได้ดี ส่วนวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดและแคโทดคือ nickel/YSZ และ strontium-doped lanthanum manganite (LSM) ตามลำดับ

สำหรับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงและเกิดรีฟอร์มมิงแบบภายใน เอทานอลจะถูกป้อนเข้าไปยังช่องการไหลของเชื้อเพลิงและถูกเปลี่ยนรูปโดยตรงภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (สมการที่ (6.1)) ทางด้านขั้วแอโนด โดยไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (สมการที่ (6.2)) เพื่อผลิตไอน้ำและอิเล็กตรอน ในขณะที่เดียวกันออกซิเดนต์จะถูกป้อนเข้ามายังช่องการไหลของอากาศ และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (สมการที่ (6.3)) โดยก๊าซออกซิเจนในออกซิเดนต์จะถูกรีดิวซ์ด้วยอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกและผลิตออกซิเจนไอออนออกมา ออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนอีกครั้ง ส่วนการไหลของอิเล็กตรอนในวงจรภายนอกจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดจะผลิตกระแสไฟฟ้ากระแสตรง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงและเกิดรีฟอร์มมิงแบบภายในสามารถสรุปได้ดังนี้



แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในงานนี้ประกอบไปด้วยสมการสมดุลมวล 2 สมการ และสมการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของเชื้อเพลิงและอากาศ และอุณหภูมิที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียอื่นๆ โดยสมมติฐานที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง ได้แก่ การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ภายใต้สภาวะคงตัว ตัวแปรที่สนใจมีการเปลี่ยนแปลงตลอดแนวการไหลของก๊าซ อุณหภูมิและความดันมีค่าคงที่ตลอดการดำเนินงาน ค่าศักย์ไฟฟ้ามามีค่าคงที่ตลอดแนวการไหลของก๊าซ และคุณสมบัติของก๊าซมีค่าคงที่ จากสมมติฐานดังกล่าวสามารถเขียนสมการสมดุลได้ ดังนี้



รูปที่ 6.1 แผนภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่น

- ช่องการไหลของเชื้อเพลิง:

$$\frac{\partial C_{i,f}}{\partial x} = -\frac{1}{u_f} \sum_{j \in \{(1),(4)\}} v_{i,j} R_j \frac{1}{h_f} \quad (6.5)$$

$$i \in \{C_2H_5OH, H_2O, CO_2, H_2\}$$

- ช่องการไหลของอากาศ:

$$\frac{\partial C_{i,a}}{\partial x} = -\frac{1}{u_a} v_{i,(4)} R_{(4)} \frac{1}{h_a} \quad (6.6)$$

$$i \in \{O_2, N_2\}$$

โดยที่ C_i คือค่าความเข้มข้นของก๊าซชนิด i , $v_{i,j}$ คือเลขสัมประสิทธิ์ในการเกิดการปฏิกิริยาของก๊าซชนิด i ในปฏิกิริยา j , R_j คืออัตราการเกิดปฏิกิริยา j , u_f และ u_a คือความเร็วในการป้อนของเชื้อเพลิงและอากาศ และ h_f และ h_a คือความสูงของช่องเชื้อเพลิงและช่องอากาศ ตามลำดับ

สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาฟอรัมมิงเอทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของไฮโดรเจน แสดงดังสมการ (Minh และ Takahashi, 1995; Guo และคณะ, 1999; Abayomi และคณะ, 2006):

$$R_{(1)} = 3.123 \times 10^{-2} C_{C_2H_5OH}^{0.43} \exp\left(-\frac{4410}{RT}\right) \quad (6.7)$$

$$R_{(2)} = R_{(3)} = R_{(4)} = \frac{i}{2F} \quad (6.8)$$

สำหรับการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิง สามารถทำได้โดยนำค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตได้ภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่กำหนดมาลบกับค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง (สมการที่ (6.9)) โดยค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีหรือค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดจะหาได้จากสมการของเนิร์ส (สมการที่ (6.10)) ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่พิจารณาในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (สมการที่ 6.11) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (สมการที่ 6.12) และศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (สมการที่ 6.13) โดยบทที่ 4 ได้แสดงรายละเอียดการคำนวณในแต่ละสมการเอาไว้แล้ว ดังนั้นสมการที่แสดงในบทนี้จึงเป็นเพียงการสรุปสมการที่ใช้ ดังนี้

- ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิง (V)

$$V = E^{OCV} - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}) \quad (6.9)$$

- ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (E^{OCV})

$$E^{OCV} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (6.10)$$

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T$$

- ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (η_{ohm})

$$\eta_{Ohm} = i R_{Ohm} \quad (6.11)$$

$$R_{Ohm} = \sum \frac{\tau_i}{\sigma_i}$$

- ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (η_{act})

$$i = i_{0,electrode} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{\mathcal{R} T} \eta_{act,electrode}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{\mathcal{R} T} \eta_{act,electrode}\right) \right] \quad (6.12)$$

$$i_{0,electrode} = \frac{\mathcal{R} T}{n F} k_{electrode} \exp\left(-\frac{E_{electrode}}{\mathcal{R} T}\right)$$

electrode \in { anode, cathode }

- ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (η_{conc})

$$\eta_{Conc} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O,TPB} p_{H_2}}{p_{H_2O} p_{H_2,TPB}} \right) + \frac{\mathcal{R}T}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,TPB}} \right) \quad (6.13)$$

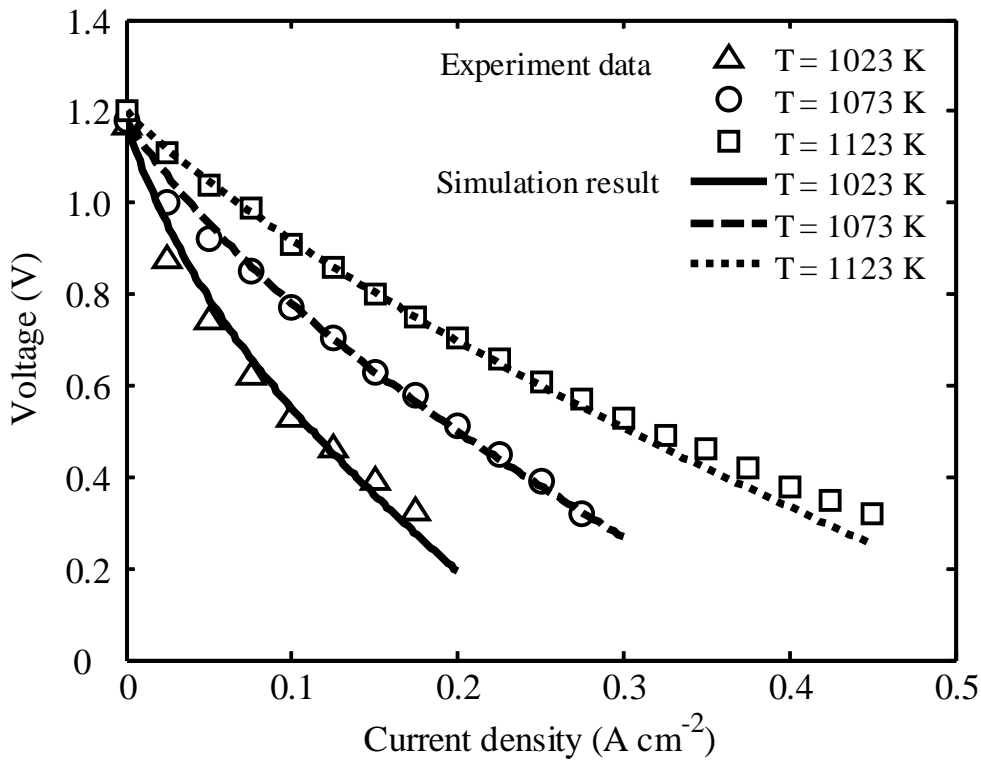
$$p_{H_2,TPB} = p_{H_2,f} - \frac{\mathcal{R}T \tau_{anode}}{2F D_{eff,anode}} i$$

$$p_{H_2O,TPB} = p_{H_2O,f} + \frac{\mathcal{R}T \tau_{anode}}{2F D_{eff,anode}} i$$

$$p_{O_2,TPB} = P - (P - p_{O_2,a}) \exp \left(\frac{\mathcal{R}T \tau_{cathode}}{4F D_{eff,cathode} P} i \right)$$

6.1.2 ผลการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงและเกิดรีฟอร์มมิงแบบภายใน

แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งซึ่งประกอบไปด้วยระบบสมการอนุพันธ์และสมการพีชคณิตที่แสดงในหัวข้อที่ 6.1.1 จะถูกนำมาแก้สมการพร้อมกันโดยการใช้โปรแกรม MATLAB เพื่อตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลองที่ใช้ งานวิจัยได้เปรียบเทียบผลการคำนวณที่ได้กับผลการทดลองของ Huang และคณะ (2009) ซึ่งได้ทำการศึกษาลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์และแคโทด คือ $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM), $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) และ $(Pr_{0.7}Ca_{0.3})_{0.9}MnO_3$ (PCM) ตามลำดับ ส่วนประกอบทั้งสามมีความหนาเรียงตามลำดับดังนี้ 65, 20 และ 600 ไมโครเมตร ในการเปรียบเทียบระหว่างผลที่ได้จากแบบจำลองและจากการทดลอง ได้ทำการจำลองกระบวนการโดยใช้สภาวะในการดำเนินงานเหมือนกับที่ได้รายงานไว้ในงานของ Huang และคณะ (2009) ได้แก่ เชื้อเพลิงคือของผสมระหว่างเอทานอลและน้ำซึ่งถูกผสมกันในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 ในขณะที่ก๊าซออกซิเจนคือก๊าซออกซิเจน โดยทั้งเชื้อเพลิงและออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้อัตราการไหลเท่ากับ 25 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นนำผลการคำนวณที่ได้มาวาดกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงาน ณ อุณหภูมิที่ 1023, 1073 และ 1123 เคลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศ และทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากแบบจำลองและผลที่ได้จากการทดลองในแง่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ กันดังรูปที่ 6.2 จากรูปที่ 6.2 จะเห็นได้ว่าผลที่ได้จากแบบจำลองมีความใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลอง เมื่อความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของขั้วแอโนดและแคโทดและค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ถูกปรับเปลี่ยนอย่างเหมาะสม จากกราฟในรูปที่ 6.2 ยังสังเกตเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าจะมีค่าลดลงตามการลดลงของอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องจากการลดลงของอุณหภูมิจะส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 6.2 การเปรียบเทียบระหว่างผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลการทดลอง

หลังจากที่ได้ตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองแล้ว งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบและการดำเนินงานที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งในแง่ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าและค่าอัตราการใช้ก๊าซเชื้อเพลิงภายใต้การดำเนินงานที่อุณหภูมิคงที่ โดยค่าพารามิเตอร์ทางด้านกายภาพขององค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงและพารามิเตอร์ในแบบจำลองที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและใช้ก๊าซเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 6.1 และ 6.2 โดยกำหนดให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าคงที่เท่ากับ 0.65 โวลต์ ซึ่งได้มีการรายงานเอาไว้ว่าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.6 ถึง 0.7 โวลต์ จะเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่าประสิทธิภาพ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ราคาในการดำเนินงานที่มีความเหมาะสม นอกจากนี้ยังทำให้การดำเนินงานมีเสถียรภาพ ก๊าซเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้มาจากการเปลี่ยนรูปเอทานอลดิบ (crude ethanol) ในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกที่มีปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเกิดขึ้น โดยองค์ประกอบของเอทานอลดิบที่ได้จากกระบวนการหมักแสดงดังตารางที่ 6.3 งานวิจัยนี้ได้สมมติให้เอทานอลดิบประกอบด้วยเอทานอลและน้ำเป็นหลัก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวของช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศ ทำให้สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงได้ เมื่อทำการคำนวณค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยแล้ว จะสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพและค่าการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงได้ ดังนี้

$$\varepsilon_{\text{SOFC}} = \frac{i_{\text{ave}} VLW}{(y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 LHV_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 + y_{\text{H}_2}^0 LHV_{\text{H}_2}^0) F_{\text{fuel}}^0} \quad (6.14)$$

$$U_{\text{fuel}} = \frac{i_{\text{ave}} LW}{(12Fy_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 + 2Fy_{\text{H}_2}^0) F_{\text{fuel}}^0} \quad (6.15)$$

โดยที่ L และ W คือความยาวและความกว้างของเซลล์เชื้อเพลิง $y_{C_2H_5OH}^0$ และ $y_{H_2}^0$ คือค่าเศษส่วนโมลของเอทานอลและไฮโดรเจนที่ทางเข้าของเซลล์เชื้อเพลิง ส่วน $LHV_{C_2H_5OH}$ และ LHV_{H_2} คือค่าพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ของเอทานอลและไฮโดรเจน ตามลำดับ

ในการจำลองกระบวนการภายใต้สภาวะดำเนินงานและคุณสมบัติของวัสดุตามเงื่อนไขข้างต้นพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้ที่ 0.79 แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 0.51 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ประสิทธิภาพ 27.5 เปอร์เซ็นต์ และค่าการใช้เชื้อเพลิง 0.5 เมื่อพิจารณาค่าเฉลี่ยของศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดตั้งตารางที่ 6.4 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นค่าความสูญเสียหลักในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ตามมาด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลตามลำดับ

ตารางที่ 6.1 ค่าพารามิเตอร์ทางด้านกายภาพขององค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง (Aguiar และคณะ, 2004)

Anode electrical conductivity, σ_{anode}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} m^{-1}$
Cathode electrical conductivity, $\sigma_{cathode}$	$8.4 \times 10^3 \Omega^{-1} m^{-1}$
Electrolyte ionic conductivity, $\sigma_{electrolyte}$	$33.4 \times 10^3 \exp(-10300/T) \Omega^{-1} m^{-1}$
Anode diffusion coefficient, $\overline{D_{eff,anode}}$	$3.66 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$
Cathode diffusion coefficient, $\overline{D_{eff,cathode}}$	$1.37 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$
Porosity, ε	0.3
Tortuosity, $\tau_{tortuosity}$	6
Average pore radius, d_p	0.5 μm

ตารางที่ 6.2 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ (Aguiar และคณะ, 2004)

Operating conditions	
Operating temperature, T	1023 K
Operating pressure, P	1 bar
Operating cell voltage, V	0.65 V
Molar flow rate of the fuel stream at inlet, F_{fuel}^0	0.005 mol/s
Molar flow rate of the air stream at inlet, F_{air}^0	0.02 mol/s
Air feed	21% O ₂ , 79% N ₂
Fuel feed (30% pre-reforming)	Stream/Ethanol = 7
Cell dimensions	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm
Anode thickness, τ_{anode}	500 μm
Cathode thickness, $\tau_{cathode}$	50 μm
Electrolyte thickness, $\tau_{electrolyte}$	20 μm

ตารางที่ 6.3 องค์ประกอบของเอทานอลดิบ (Guo และคณะ, 1999)

Crude ethanol components	% volume
Ethanol	12.0
Lactic acid	1.0
Glycerol	1.0
Maltose	0.001
Water	86.0

ตารางที่ 6.4 ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดที่ได้จากการจำลองกระบวนการภายใต้สภาวะมาตรฐาน

Overpotentials	Value (V)
$\eta_{act,anode}$	0.1238
$\eta_{act,cathode}$	0.1789
η_{ohm}	0.1111
$\eta_{conc,anode}$	0.0106
$\eta_{conc,cathode}$	0.0005

6.1.2.1 ผลของความหนาของขั้วแอโนด

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ ดังนั้นการวิเคราะห์ผลของความหนาของขั้วแอโนดที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ รูปที่ 6.3a แสดงผลของความหนาของขั้วแอโนดที่มีการปรับเปลี่ยนความหนาในช่วง 250 ถึง 1000 ไมโครเมตร ที่มีต่อประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง จากผลการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงจะมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความหนาของขั้วแอโนด ทั้งนี้เป็นเพราะการใช้ขั้วแอโนดหนาขึ้นนั้นจะไปลดสัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการลดพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงผลิตกระแสไฟฟ้าได้ลดลง นอกจากนี้การใช้ขั้วแอโนดหนาขึ้นนั้นจะไปยับยั้งการถ่ายโอนมวลของก๊าซสารตั้งต้นจากขั้วแอโนดไปยังพื้นที่ระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลมีค่าเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 6.3b

6.1.2.2 ผลของความหนาของอุณหภูมิต่ำในการดำเนินงาน

รูปที่ 6.4a แสดงค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำปานกลางในช่วง 873 ถึง 1073 เคลวิน โดยพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิต่ำในการดำเนินงานจะทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิต่ำที่เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและการใช้เชื้อเพลิงมีค่ามากขึ้น ส่งผลให้ได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิต่ำในการดำเนินงานมีผลกระทบต่ออย่างมากกับค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงดังรูปที่ 6.4b ซึ่งจะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะลดลงค่อนข้างมาก ในขณะที่ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิต่ำ และจากการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าแม้ว่าค่าความต้านทานเฉพาะพื้นที่ (R_{ohm}) จะมีค่าลดลงเมื่อมีการดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำสูงขึ้น แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย

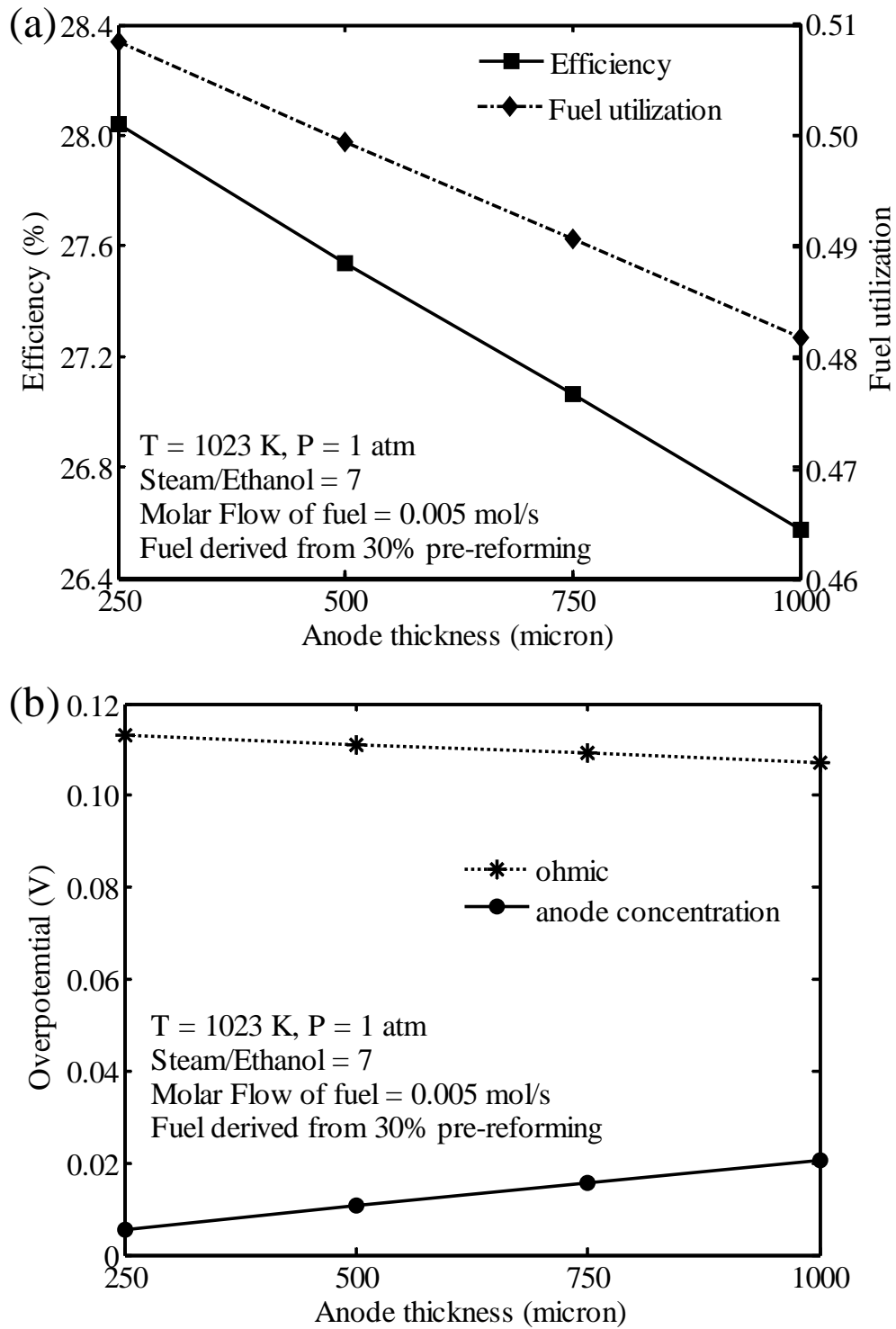
เนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ากลับมีค่ามากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า จึงมีค่าสูงขึ้นมาก เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น

6.1.2.3 ผลของความดันในการดำเนินงาน

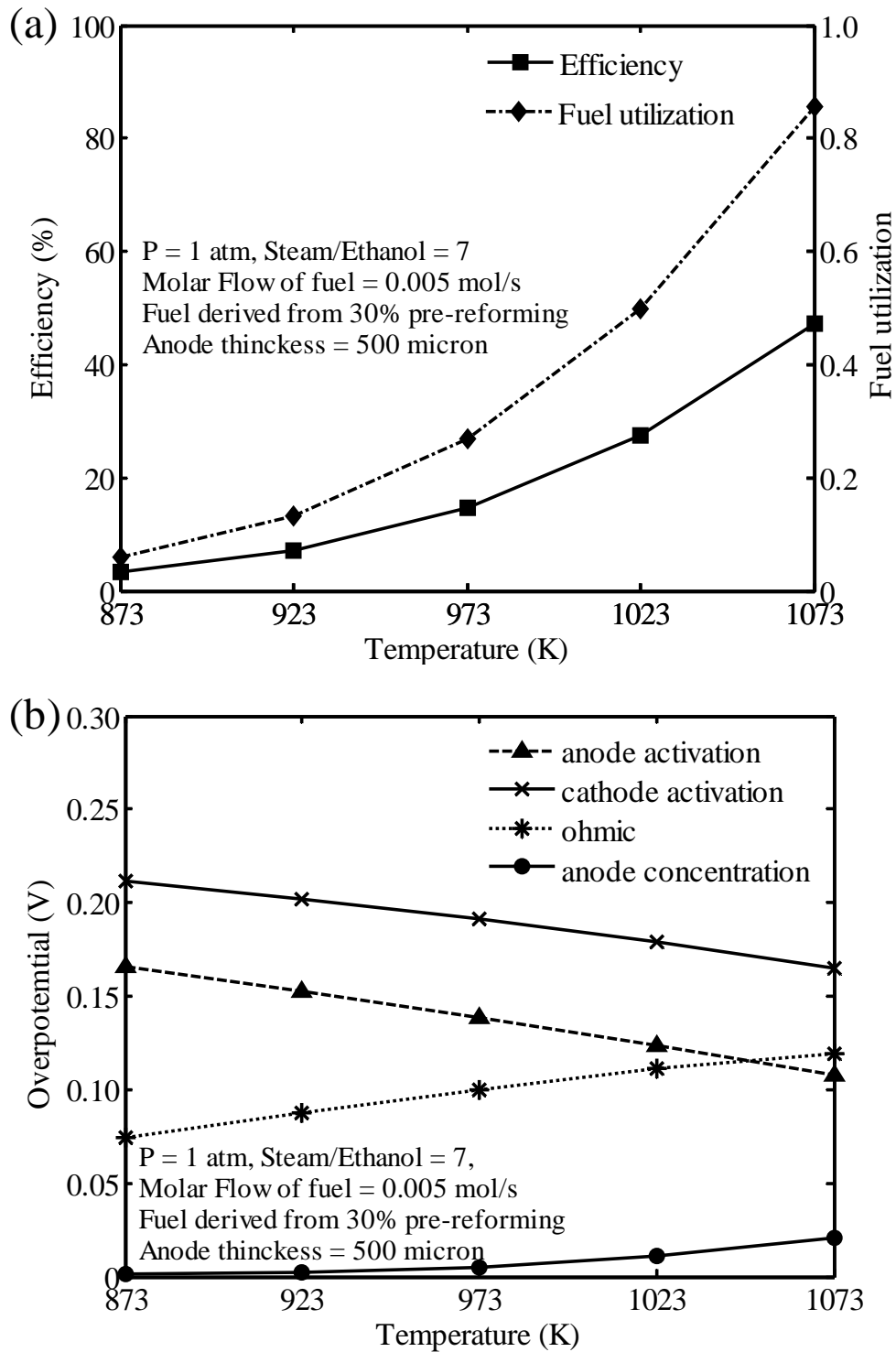
ผลของความดันในการดำเนินงานที่มีต่อค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 6.5a ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันจาก 0.5 ถึง 3 บาร์ สามารถเพิ่มทั้งค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานภายใต้ความดันสูง ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนจะสามารถแพร่เข้าสู่ขั้วอิเล็กโทรดได้ง่ายขึ้น ก๊าซทั้งสองชนิดจะเข้าถึงพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ดีกว่าการดำเนินงานภายใต้สภาวะปกติ ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าลดลง (รูปที่ 6.5b) อย่างไรก็ตามแม้ว่าค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่ามากขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานภายใต้ความดันสูงก็ตาม แต่การดำเนินงานภายใต้ความดันสูงนั้นจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นลง ทั้งยังต้องสร้างเซลล์เชื้อเพลิงให้ทนความดันสูงซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายทั้งในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงและการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

6.1.2.4 ผลของระดับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงบางส่วนของเอทานอล

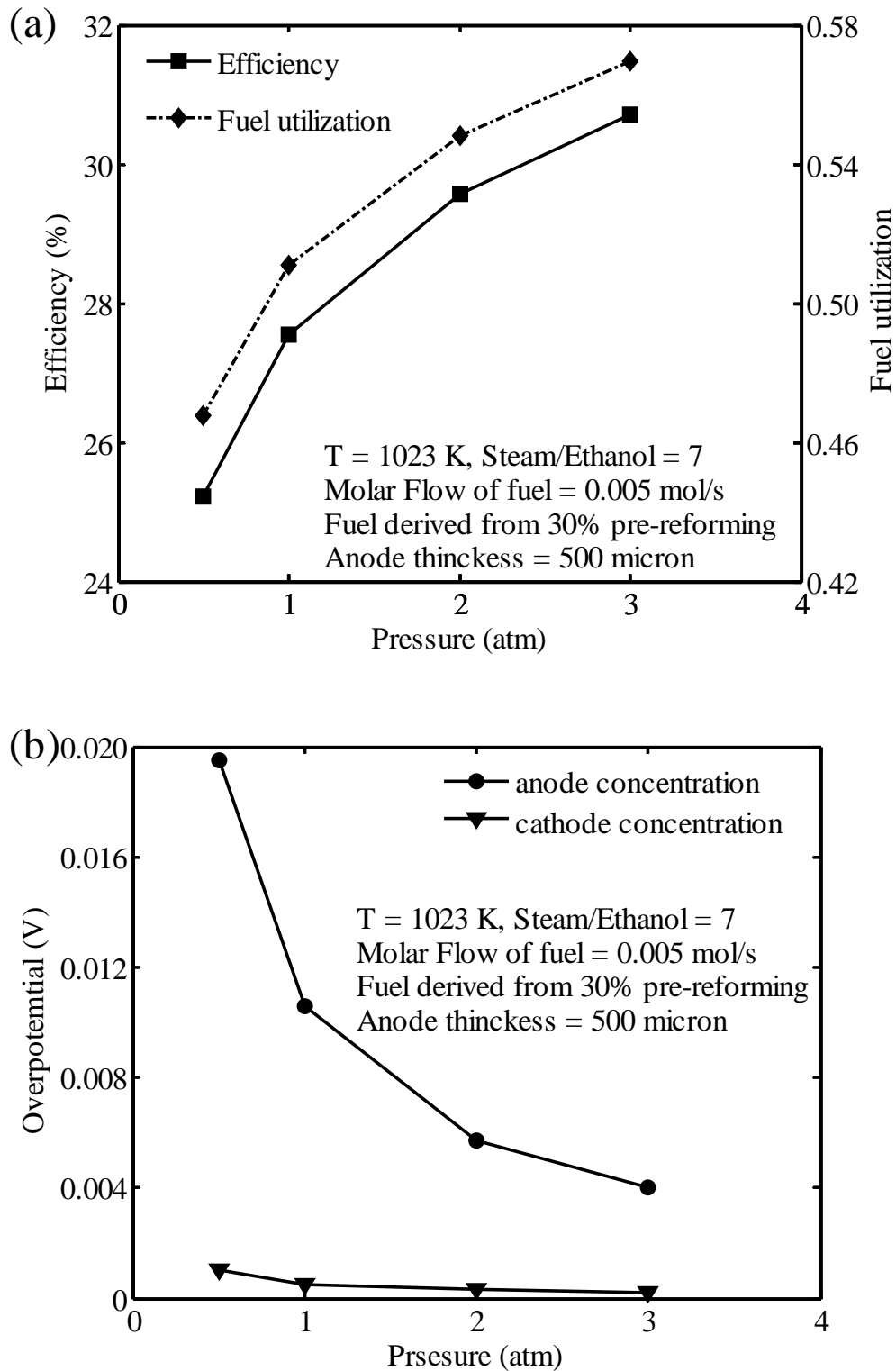
เนื่องจากในงานนี้ได้ประยุกต์ใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลบางส่วนให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์ เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงอย่างสมบูรณ์ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์ผลของระดับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงบางส่วนของเอทานอลที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง โดยผลการจำลองกระบวนการชี้ให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มระดับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงบางส่วนมากขึ้น ก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้ก็จะมีองค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนมากขึ้นตามไปด้วย จากรูปที่ 6.6a จะเห็นว่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้นตามระดับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง เพราะเมื่อสัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อนมากขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าก็จะมีค่ามากขึ้นด้วย นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้นจะทำให้อัตราการแพร่ของก๊าซไปยังพื้นที่ระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจึงมีค่าลดลง (รูปที่ 6.6b) ดังนั้นประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีเพิ่มขึ้น



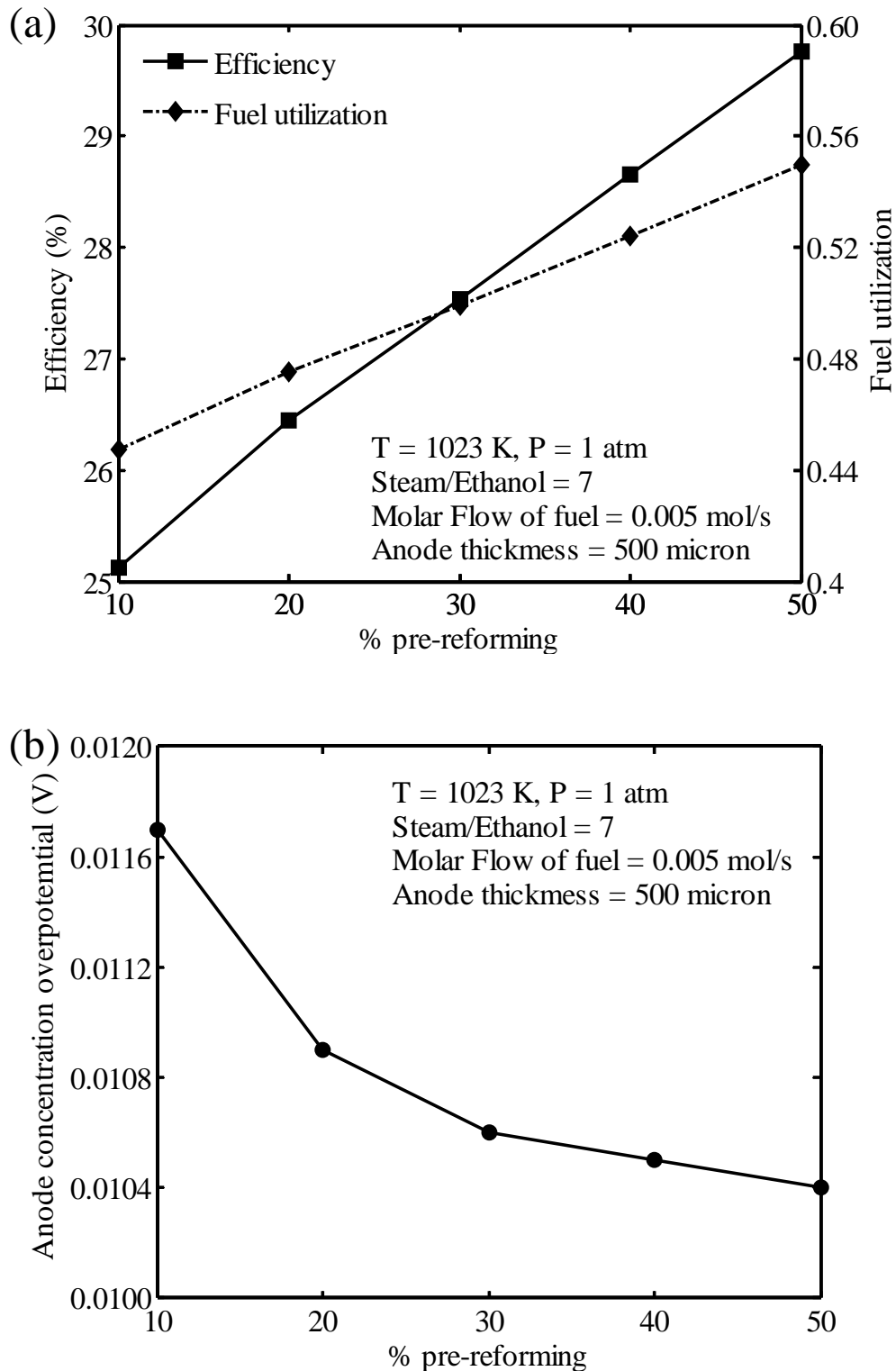
รูปที่ 6.3 ผลของความหนาของขั้วแอโนดที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและจากการถ่ายโอนมวล



รูปที่ 6.4 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และเนื่องจากผลการถ่ายโอนมวล



รูปที่ 6.5 ผลของความดันในการดำเนินงานที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล



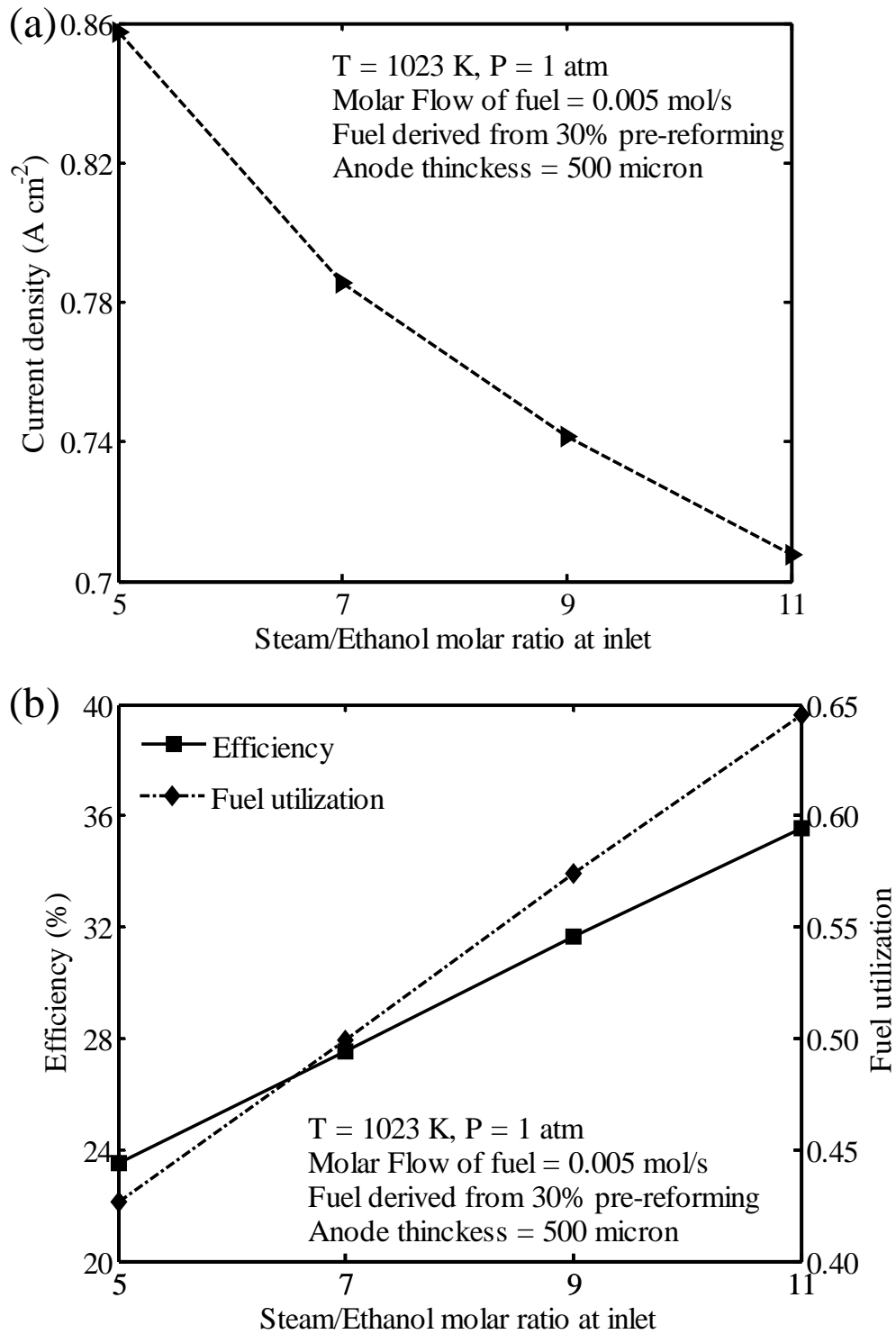
รูปที่ 6.6 ผลของระดับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงบางส่วนของเอทานอลที่มีต่อ: (a) ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง และ (b) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

6.1.2.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอล

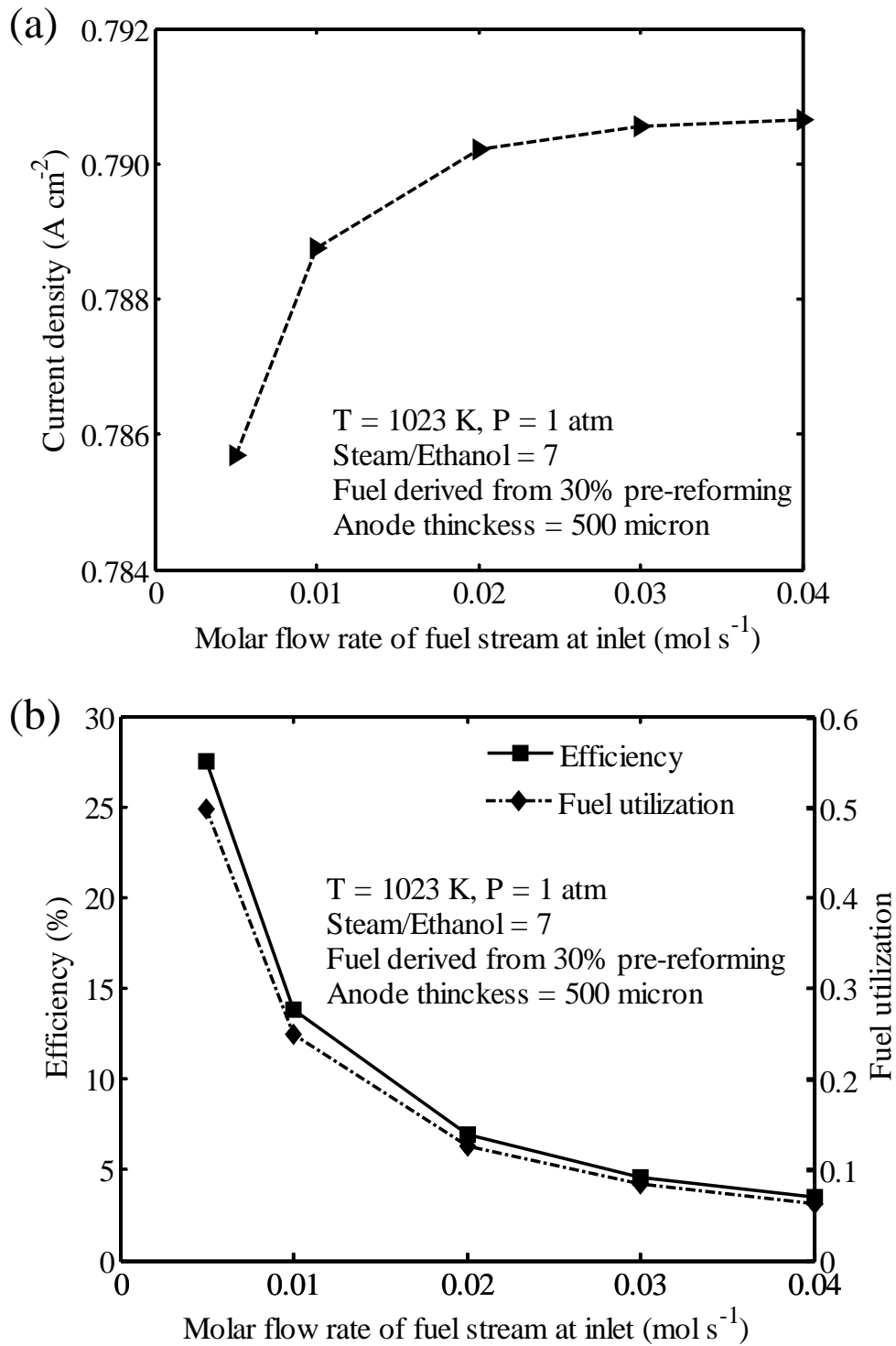
รูปที่ 6.7 แสดงค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5 ถึง 11 การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลจะทำให้ก๊าซเชื้อเพลิงมีสัดส่วนก๊าซไฮโดรเจนน้อยลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีลดลง ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตได้มีค่าลดลง (รูปที่ 6.7a) แต่อย่างไรก็ตามค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 6.7b เพราะอัตราการไหลของเชื้อเพลิงโดยรวมที่เข้า (อัตราการไหลของเอทานอลรวมกับน้ำ) ที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้ามีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอล และเนื่องจากการลดลงของอัตราการไหลของเชื้อเพลิงมีผลกระทบมากกว่าผลของการลดลงของค่ากระแสไฟฟ้า ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น

6.1.2.6 ผลของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้า

ในหัวข้อนี้จะนำเสนอผลของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้า (0.005 ถึง 0.04 โมลต่อวินาที) ที่มีต่อประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง จากการจำลองกระบวนการพบว่าแม้ว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของเชื้อเพลิงจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้นก็ตาม (รูปที่ 6.8a) แต่กลับทำให้ได้ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลง (รูปที่ 6.8b) จากผลการจำลองกระบวนการดังกล่าวสามารถบ่งบอกได้ว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีในเชื้อเพลิงให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้าจะมีค่าลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการที่เชื้อเพลิงมีระยะเวลาอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงสั้นเกินไป ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ และจากแนวโน้มของผลที่สวนทางกันระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น ทำให้ในการตัดสินใจเลือกค่าอัตราการไหลของเชื้อเพลิงขาเข้าต้องพิจารณาอย่างรอบคอบทั้งนี้เนื่องจากมีผลต่อการผลิตกระแสไฟฟ้าและประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 6.7 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อ: (a) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ (b) ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 6.8 ผลของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้าที่มีต่อ: (a) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และ (b) ประสิทธิภาพและการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง

6.2 การศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อพิจารณาถึงแหล่งพลังงานทางเลือกประเภทต่าง ๆ ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและหาได้ง่ายภายในประเทศ พบว่านอกจากเอทานอล ไบโอดีเซล (Biodiesel) นับเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เนื่องจากไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม การผลิตไบโอดีเซลจะได้กลีเซอรอล (glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้เสมอ ดังนั้นยังมีการผลิตไบโอดีเซลมากเท่าไร ก็จะทำให้ได้กลีเซอรอลในปริมาณที่มากขึ้นตามไปด้วย ปกติแล้วกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (crude glycerol) จะประกอบด้วยสิ่งเจือปนต่าง ๆ ซึ่งปริมาณของสิ่งเจือปนนั้นจะขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบ (feedstock) และกระบวนการผลิตไบโอดีเซล รวมถึงกระบวนการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล ด้วยเหตุผลนี้ทำให้กลีเซอรอลมีราคาค่อนข้างต่ำและกระบวนการทำให้กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์ก็ยังมีราคาแพงและไม่เหมาะสมทางด้านเศรษฐศาสตร์ Villiyappan และคณะ (2008) ได้รายงานว่ากลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นจะประกอบไปด้วยกลีเซอรอล 60 เปอร์เซ็นต์ และเมทานอล 31 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาอีกเล็กน้อย ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายท่านได้เริ่มศึกษาค้นหาแนวทางในการนำกลีเซอรอลมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ได้แก่ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ยา และอาหาร เมื่อพิจารณาการนำกลีเซอรอลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าแม้ว่าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิสูง (เช่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง) จะสามารถป้อนก๊าซเชื้อเพลิงเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง โดยก๊าซเชื้อเพลิงจะสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี แต่การนำกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งมีสิ่งเจือปนปริมาณสูงป้อนเข้าไปยังเชื้อเพลิงโดยตรงอาจมีผลกระทบต่อการทำงานภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ดังนั้นการประยุกต์ใช้กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงจึงควรนำกลีเซอรอลไปทำการเปลี่ยนรูปให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์ที่มีก๊าซไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ก่อนที่จะนำมาป้อนให้กับเซลล์เชื้อเพลิง

ปัจจุบันมีงานวิจัยหลายฉบับได้ให้ความสนใจในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล (Byrd และคณะ, 2008; Adhikari และคณะ, 2009; Chen และคณะ, 2009; Dou และคณะ, 2009) เพราะก๊าซไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานสะอาดที่สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมต่างๆ และยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง โดยปกติแล้วก๊าซไฮโดรเจนจะผลิตจากก๊าซธรรมชาติซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรที่มีปริมาณจำกัดเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนจึงเป็นแนวทางหนึ่งที่สามารถเพิ่มศักยภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายในประเทศได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน เพราะจะสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลที่เปรียบเสมือนผลผลิตเหลือทิ้งได้อย่างมีประสิทธิภาพอีกด้วย ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล มีนักวิจัยที่ได้นำเสนอแนวคิดการใช้การรีฟอร์มมิงในเฟสของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ (low-temperature aqueous phase reforming) (Luo และคณะ, 2007; Wen และคณะ, 2008) แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของกระบวนการดังกล่าวคือปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ค่อนข้างต่ำ เพราะปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (methanation reaction) จะเกิดได้ดีเมื่อดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำๆ ดังนั้นจึงควรมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเลือกของการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงๆ นอกจากนี้ยังมีผู้สนใจศึกษาการเกิดรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) ของกลีเซอรอลที่อยู่ในเฟสของก๊าซ Adhikari และคณะ (2009) ทำการวิเคราะห์ผลของตัวแปรกระบวนการสำหรับการเกิดรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลโดยใช้วิธีการพิจารณาค่าพลังงานอิสระของกิบบีที่น้อยที่สุด (direct minimization of Gibb free energy) โดย Adhikari และคณะพบว่าสภาวะการดำเนินงานที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนคือที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศ และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซ

อรอลมีค่าเท่ากับ 9 นอกจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแล้ว กระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัล (autothermal reforming) เป็นอีกกระบวนการที่น่าสนใจในแง่การจัดการทางความร้อนที่เกิดขึ้นเนื่องจากภายในกระบวนการเกิดขึ้นทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นจึงสามารถนำความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนมาใช้ให้เกิดประโยชน์สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน กระบวนการดังกล่าวสามารถเริ่มต้นการดำเนินงาน (startup) ได้เร็วและยังสามารถป้องกันการเกิดโค้ก (coke) ได้อีกด้วย (Ahmed และ Krumpelt, 2001; Rabenstein และ Hacker, 2008) เมื่อทำการศึกษาผลการทดลองของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลในงานของ Swami และ Abraham (2006) พบว่าการเติมออกซิเจนจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงแรก ส่งผลให้ปริมาณของกลีเซอรอลลดลง เมื่อไม่นานมานี้ Wang และคณะ (2009) ทำการศึกษาการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน Wang และคณะ ให้ข้อมูลว่าสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการออโตเทอร์มัลที่เหมาะสมจะต้องทำให้เกิดก๊าซมีเทนน้อยที่สุดและต้องหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนด้วยจากการรวบรวมผลงานวิจัยที่ผ่านมาข้างต้นจะเห็นได้ว่า งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่สนใจแต่ศึกษาการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (pure glycerol) สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ในขณะที่การวิเคราะห์ให้เชิงรายละเอียดของการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลยังมีไม่มาก เนื่องจากกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีเมทานอลเป็นองค์ประกอบด้วย ดังนั้นการเข้าใจถึงลักษณะของกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

ในหัวข้อนี้จะนำเสนอการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งจะสามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนได้ ในการคำนวณองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่สภาวะสมดุลจะใช้วิธีการพิจารณาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่น้อยที่สุด จากนั้นจะทำการศึกษาผลของสภาวะในการดำเนินงาน เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อกลีเซอรอลต่างๆ กัน นอกจากนี้ยังศึกษาสภาวะในการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ที่ทำให้ได้การผลิตของก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุดโดยที่ไม่ต้องใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานภายนอก

6.2.1 การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

6.2.1.1 วิธีการคำนวณ

โดยปกติแล้วกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะประกอบด้วยสิ่งเจือปนชนิดต่างๆ เช่น เมทานอล สบู่ และตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบและกระบวนการผลิตที่ใช้ อย่างไรก็ตามองค์ประกอบหลักของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลก็คือกลีเซอรอลและเมทานอล ในการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจะดำเนินการโดยใช้โปรแกรม HYSYS เพื่อศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินงานต่างๆ เช่น อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล (สมการที่ (6.16)) และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล (สมการที่ (6.17)) ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจน

$$\text{Steam to crude glycerol ratio} = \frac{\text{molar flow rate of steam}}{\text{molar flow rate of crude glycerol}} \quad (6.16)$$

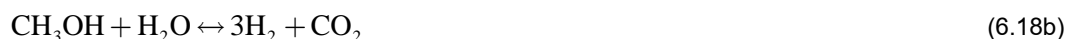
$$\text{Oxygen to crude glycerol ratio} = \frac{\text{molar flow rate of oxygen}}{\text{molar flow rate of crude glycerol}} \quad (6.17)$$

องค์ประกอบที่สภาวะสมดุลของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะคำนวณโดยใช้วิธีการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด โดยสมการสภาวะ (equation of state) ที่ใช้ในการคำนวณมาจากวิธีของ Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV) ในงานวิจัยนี้สัดส่วนของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะถูกปรับเปลี่ยนเพื่อศึกษาผลของสัดส่วนการป้อนกลีเซอรอลต่อเมทานอลที่มีผลต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและจะนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์

6.2.1.2 ปฏิริยาที่เกิดขึ้นภายในกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัล เชื้อเพลิงจะถูกป้อนเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์พร้อมกับน้ำและออกซิเจน ดังนั้นจึงมีปฏิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน ด้วยเหตุนี้ปฏิริยาที่เป็นไปได้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงมีปฏิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (สมการที่ (6.18)) และปฏิริยาออกซิเดชัน (สมการที่ (6.19)) เป็นปฏิริยาหลัก ตามมาด้วยปฏิริยาข้างเคียงซึ่งประกอบด้วยปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (สมการที่ (6.20)) ปฏิริยาการเกิดมีเทน (สมการที่ (6.21)) และปฏิริยารีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ (6.22)) จากปฏิริยาที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าองค์ประกอบของสารที่เกี่ยวข้องกับระบบการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลคือ กลีเซอรอล ($C_3H_8O_3$) เมทานอล (CH_3OH) ออกซิเจน (O_2) น้ำ (H_2O) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไฮโดรเจน (H_2) และมีเทน (CH_4)

ปฏิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ:



ปฏิริยาออกซิเดชัน:



ปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ:



ปฏิริยาการเกิดมีเทน:



ปฏิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์:



6.2.2 ผลการจำลองและการอภิปรายผล

เนื้อหาในส่วนนี้จะนำเสนอการวิเคราะห์สมรรถนะการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งประกอบไปด้วยกลีเซอรอลและเมทานอลเป็นหลักภายใต้ความดันบรรยากาศ ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาผลของสภาวะในการดำเนินงานต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล และเนื่องจากองค์ประกอบของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลขึ้นกับวัตถุดิบและกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึง

ทำการศึกษาผลของสัดส่วนขององค์ประกอบสารในกลีเซอรอลที่มีต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ตารางที่ 6.5 แสดงสภาวะการดำเนินงานมาตรฐานของกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลและขอบเขตในการดำเนินงานที่ใช้ในการศึกษา ในการจำลองกระบวนการทั้งหมดกำหนดให้อุณหภูมิของก๊าซสายป้อนมีค่าคงที่ที่ 550 เคลวิน เมื่อทำการจำลองกระบวนการภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานจะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่สภาวะสมดุลดังตารางที่ 6.6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ในขณะที่น้ำจะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อสัดส่วนของกลีเซอรอลในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณต่ำ

ตารางที่ 6.5 สภาวะในการดำเนินงานของกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

Parameters	Standard condition	Operational range
Reformer temperature (K)	1000	600-1200
Pressure (atm)	1	-
Steam to crude glycerol ratio	3	1-9
Oxygen to crude glycerol ratio	0.6	0.1-0.8
% glycerol in crude glycerol	-	40-100

ตารางที่ 6.6 ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัล ณ สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน

% glycerol	Molar flow rate (kgmole/h)					Mole fraction (dry basis)			
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
100	4.202	1.527	1.455	0.018	2.762	0.583	0.212	0.202	0.002
80	3.727	1.228	1.361	0.011	2.850	0.589	0.194	0.215	0.002
60	3.231	0.943	1.251	0.007	2.956	0.595	0.174	0.230	0.001
40	2.709	0.678	1.119	0.003	3.084	0.601	0.150	0.248	0.001

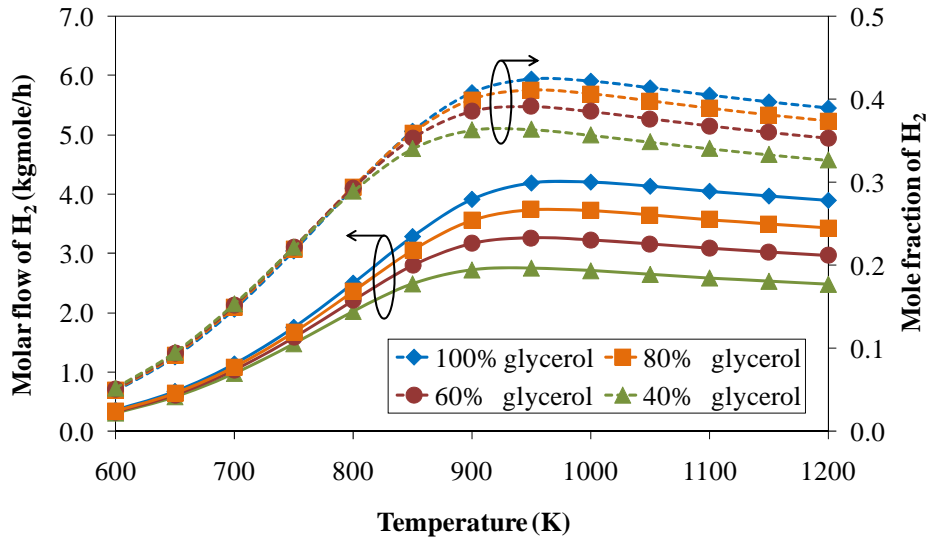
6.2.2.1 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงาน

รูปที่ 6.9a แสดงค่าเศษส่วนโมลและอัตราการผลิตโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้เมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานเครื่องรีฟอร์มเมอร์เปลี่ยนแปลงและกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีสัดส่วนของปริมาณกลีเซอรอลต่างๆ กัน การเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจะทำให้สัดส่วนและอัตราการผลิตเชิงโมลของก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้น ลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นคล้ายกับกรณีการใช้เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เช่น มีเทน เมทานอล และเอทานอล ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (Seo และคณะ, 2002; Faungnawakij และคณะ, 2006; Liu และคณะ, 2008) ภายใต้การดำเนินงานที่สภาวะสมดุล กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะถูกใช้อย่างสมบูรณ์ในทุกๆ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของก๊าซไฮโดรเจนนั้นเกิดจากการเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (reverse methanation reaction) ทำให้ก๊าซมีเทนมีปริมาณลดลง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบผลการศึกษากับกรณีที่ใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์แล้ว พบว่าความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากการใช้กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีค่าน้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการที่มีเมทานอลเจือปนอยู่ในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล จะส่งผลให้ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาเผาไหม้มีค่าน้อยกว่าที่ผลิตได้จากกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (สมการที่ (6.18)-(6.19)) ดังนั้นปริมาณของ

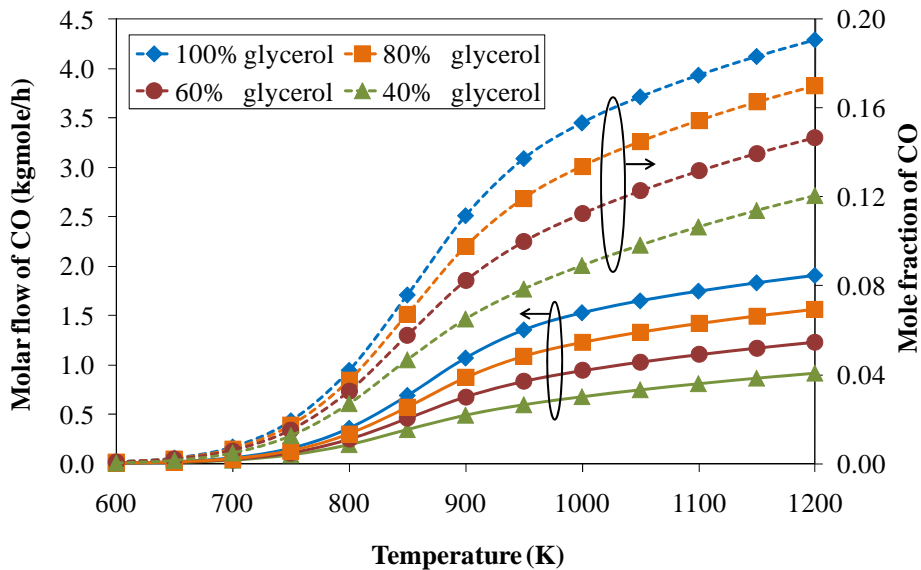
ก๊าซไฮโดรเจนจึงลดลงเมื่อมีเมทานอลเจือปนอยู่ในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมากขึ้น รูปที่ 6.9b แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและเกิดปฏิกิริยาได้ดีเมื่อดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง ส่วนปฏิกิริยาการเกิดมีเทนก็มีความสำคัญน้อยลงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน นอกจากนี้จากผลการจำลองกระบวนการยังสังเกตได้ว่า ณ อุณหภูมิในการดำเนินงานหนึ่ง ๆ นั้น การเกิดรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลที่มีเมทานอลเจือปนอยู่ในปริมาณน้อยจะทำให้ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้น ดังนั้นจากการจำลองกระบวนการจึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดรีฟอร์มมิงจะมีข้อดีต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยจะได้ก๊าซไฮโดรเจนปริมาณมากขึ้น ซึ่งเมื่อนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงก็จะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะการทำงานที่ดีไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณมากขึ้นนั้นอาจมีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) ดังนั้นในกรณีที่จะนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงนั้น จำเป็นต้องเพิ่มกระบวนการที่ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าไปในระบบการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วย เช่น กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ หรือ กระบวนการแยกด้วยเมมเบรน เป็นต้น

6.2.2.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล

อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลเป็นพารามิเตอร์สำคัญต่อการออกแบบกระบวนการผลิตและกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ของก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง โดยปกติแล้วการป้อนน้ำในปริมาณมากเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนปริมาณสูงขึ้น (Ashrafi และคณะ, 2008) จากผลการจำลองกระบวนการในรูปที่ 6.10a พบว่าแม้อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลก็ตาม แต่สัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์ที่ได้กลับมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะน้ำที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาจะทำให้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนลดลง เมื่อนำก๊าซสังเคราะห์ที่มีก๊าซไฮโดรเจนเจือจางไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิง ก็จะทำให้สมรรถนะในการผลิตไฟฟ้าลดลงได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้กระบวนการแยกก๊าซไฮโดรเจนเข้ามารวมด้วย รูปที่ 6.10b นำเสนอผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนและอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซสังเคราะห์ พบว่าความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการป้อนน้ำเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากขึ้นเพราะน้ำจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟเกิดได้ดีขึ้น เมื่อพิจารณาผลของการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของเมทานอลในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลพบว่า ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการมีแนวโน้มเหมือนกันในทุกๆ การเปลี่ยนแปลงปริมาณของเมทานอล โดยการเพิ่มสัดส่วนของเมทานอลในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

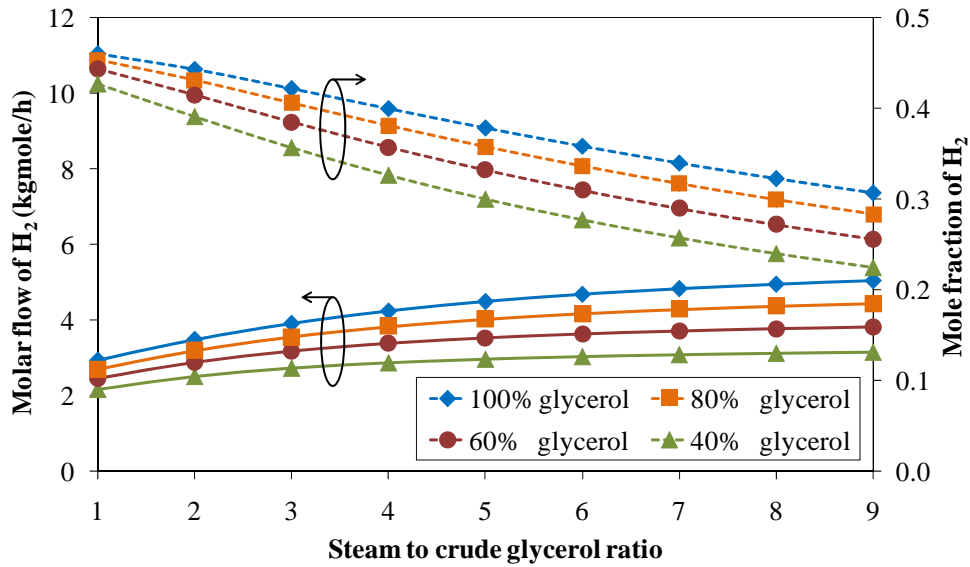


(a)

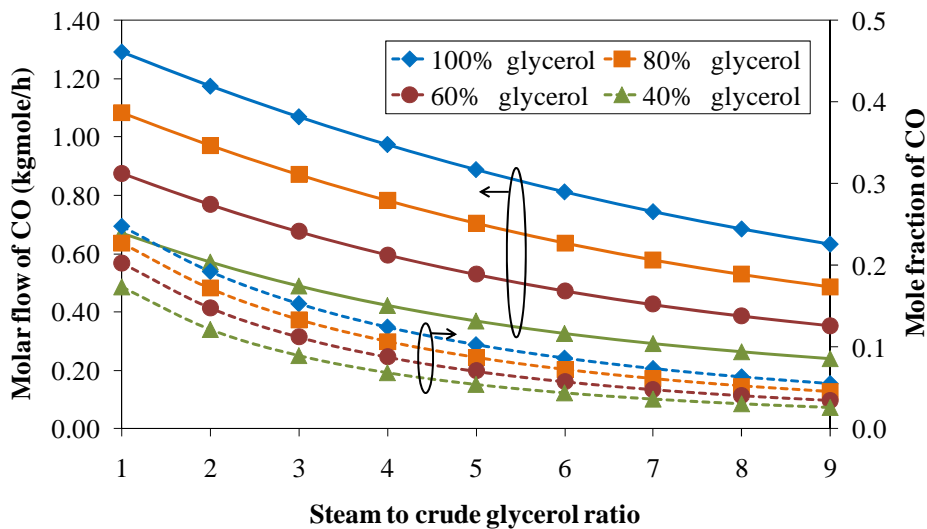


(b)

รูปที่ 6.9 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะสมดุลและอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซที่ได้จากการรีฟอร์มมิง: (a) ไฮโดรเจน และ (b) คาร์บอนมอนอกไซด์ (อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล = 3 และ อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล = 0.6)

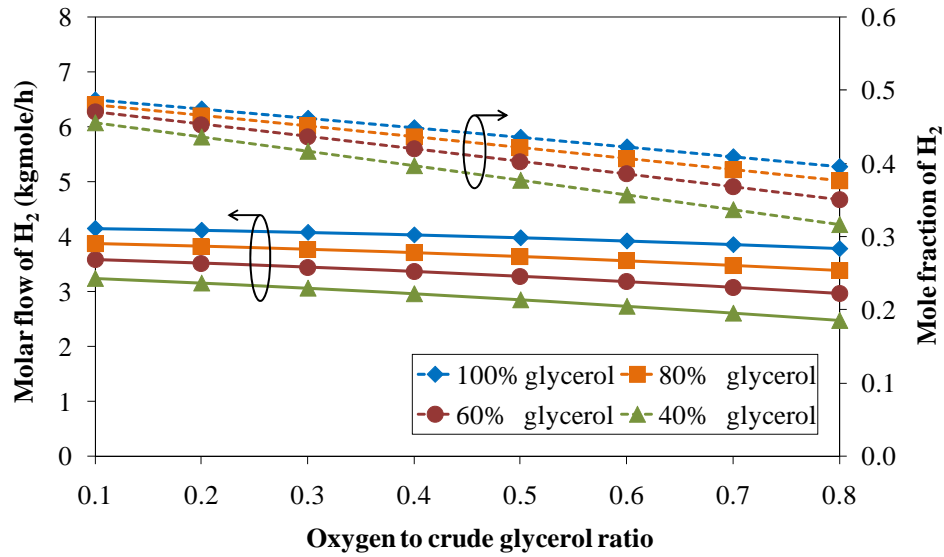


(a)

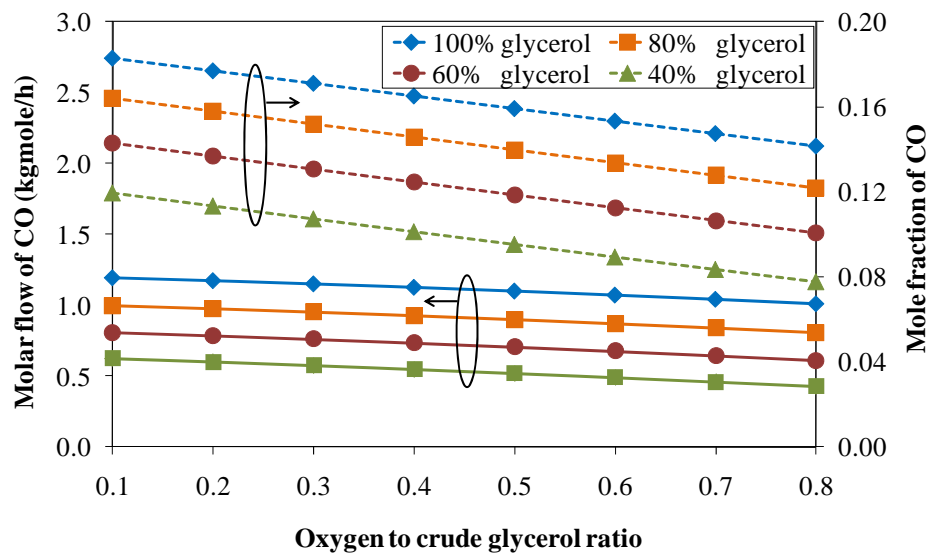


(b)

รูปที่ 6.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะสมดุลและอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซที่ได้จากการรีฟอร์มมิง: (a) ไฮโดรเจน และ (b) คาร์บอนมอนอกไซด์ (อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล = 0.6 และอุณหภูมิ = 1000 เคลวิน)



(a)



(b)

รูปที่ 6.11 ผลของอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะสมดุลและอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซที่ได้จากการรีฟอร์มมิง: (a) ไฮโดรเจน และ (b) คาร์บอนมอนอกไซด์ (อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล = 3 และอุณหภูมิ = 1000 เคลวิน)

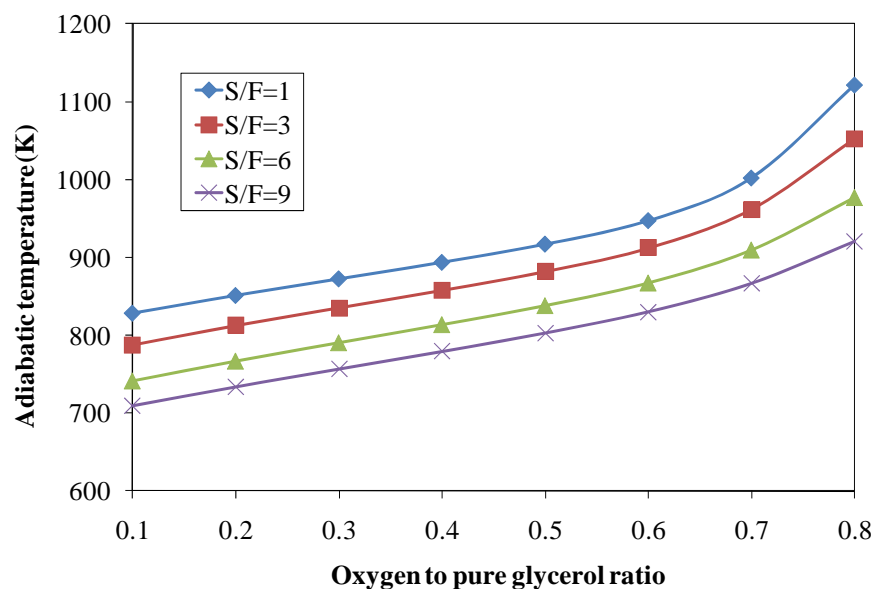
6.2.2.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล

รูปที่ 6.11a and 6.11b แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลไม่เพียงแต่ลดสัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจน แต่ยังลดสัดส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซสังเคราะห์อีกด้วย โดยปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดได้ดีขึ้นแต่ก็จะยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ส่งผลให้

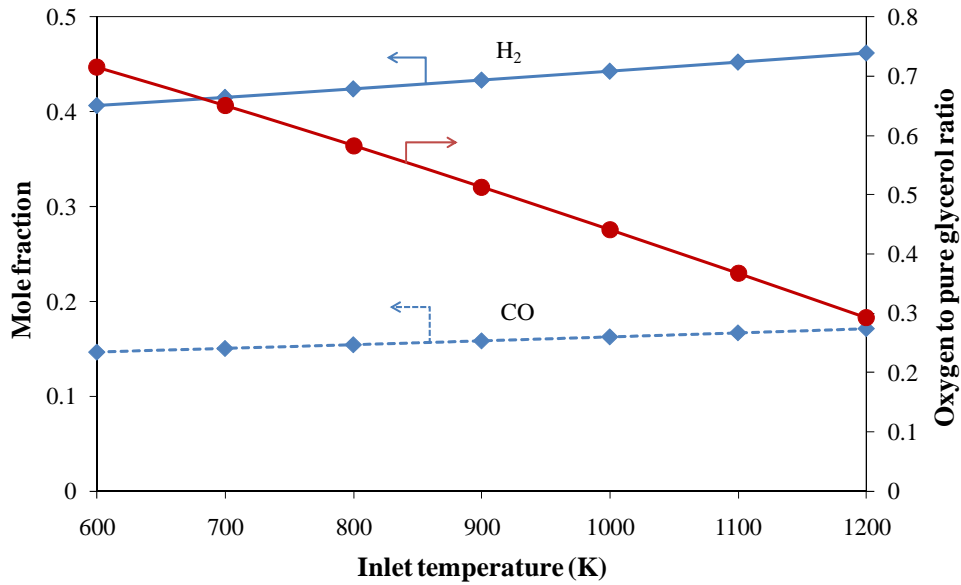
ก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาณลดลง เมื่ออัตราส่วนของกลีเซอรอลในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น ค่าสัดส่วนโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซสังเคราะห์จะมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้จากผลการจำลองกระบวนการ จะเห็นได้ว่าไม่มีก๊าซออกซิเจนปรากฏอยู่ในก๊าซสังเคราะห์ในทุกๆ สภาวะการดำเนินงาน ซึ่งเป็นการชี้ให้เห็นว่าก๊าซออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยากับกลีเซอรอลผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน และกลีเซอรอลที่เหลือจึงจะทำปฏิกิริยากับน้ำต่อไปปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

6.2.2.4 สภาวะการดำเนินงานที่เป็นกลางทางความร้อน (Thermoneutral condition)

ในกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัล การป้อนออกซิเจนเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะทำให้ได้ความร้อนเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ความร้อนที่ได้นี้จะถูกนำไปใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเพราะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลจะช่วยลดความต้องการความร้อนจากแหล่งพลังงานภายนอกได้ ส่งผลให้มีความเป็นไปได้ที่เครื่องรีฟอร์มเมอร์จะสามารถทำงานได้โดยไม่ต้องใช้พลังงานความร้อนจากแหล่งพลังงานภายนอก การจัดการความร้อนภายในเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะทำได้โดยการควบคุมอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจน การดำเนินงานในลักษณะนี้จะเป็นการดำเนินงานในสภาวะที่เป็นกลางทางความร้อน โดยอุณหภูมิในการดำเนินงาน ณ สภาวะที่ไม่ต้องมีการให้ความร้อนจากภายนอกจะถูกเรียกว่าอุณหภูมิอเดียบาติก (adiabatic temperature) หรืออุณหภูมิที่ไม่มีการส่งผ่านความร้อนเข้าหรือออกจากระบบนั่นเอง รูปที่ 6.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอเดียบาติกและสัดส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่างๆ กัน (S/F) เมื่ออุณหภูมิของก๊าซเข้าถูกกำหนดให้คงที่ที่ 550 เคลวิน จากรูปที่ 6.12 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิอเดียบาติกจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของการใช้ก๊าซออกซิเจน ในทางกลับกันอุณหภูมิอเดียบาติกจะลดลงเมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์มีค่าเพิ่มขึ้น ผลการจำลองกระบวนการข้างต้นมีลักษณะเหมือนกับในกรณีที่ใช้กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งจากผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าพลังงานสุทธิที่ต้องการจากการเกิดปฏิกิริยาจะมากขึ้นเมื่อมีการป้อนน้ำเข้ามายังเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากเกินไป



รูปที่ 6.12 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์และอุณหภูมิอเดียบาติก (adiabatic temperature) ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่างๆ



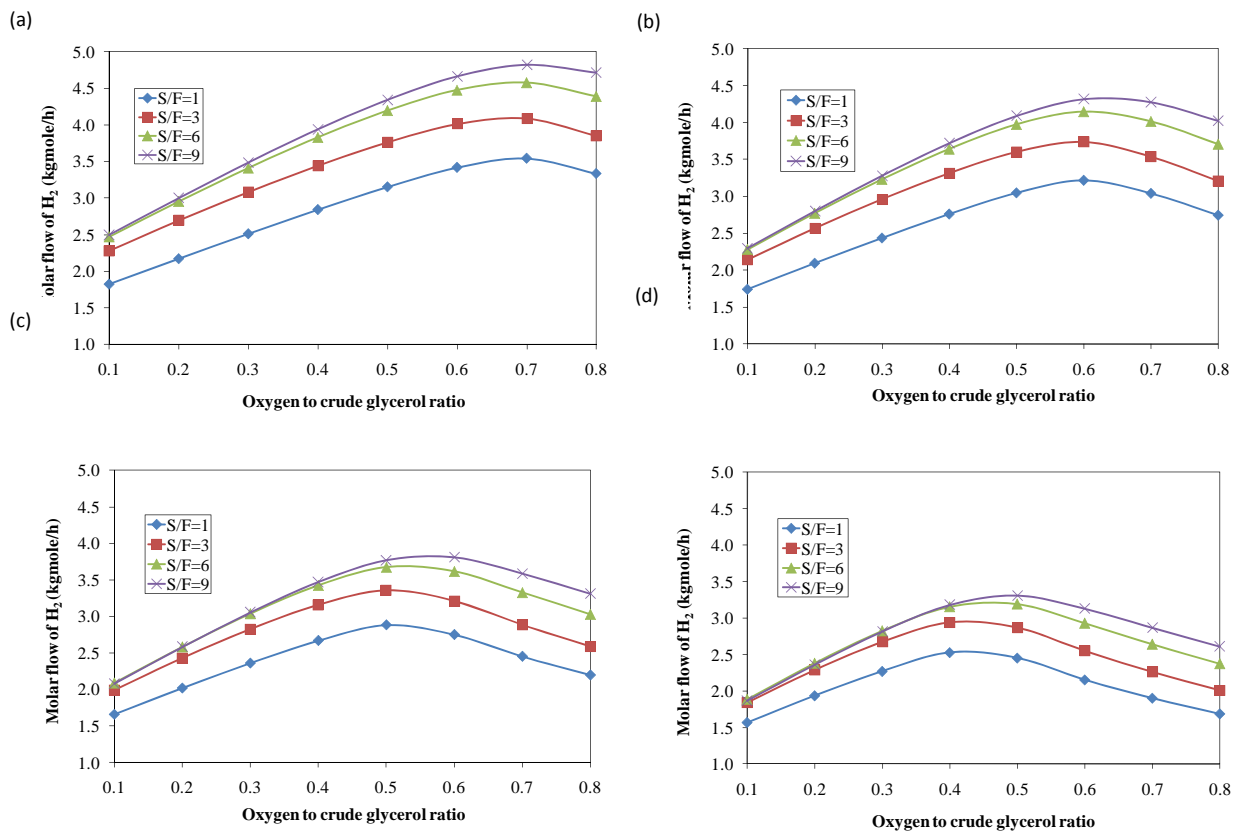
รูปที่ 6.13 ผลของอุณหภูมิของก๊าซสายป้อนที่มีต่อสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ต้องใช้เพื่อให้เกิดสภาวะที่เป็นกลางทางความร้อน (อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล = 3 และอุณหภูมิ = 1000 เคลวิน)

นอกจากอุณหภูมิในการดำเนินงาน อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลและอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลแล้ว อุณหภูมิของก๊าซสายป้อนที่ป้อนเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์ถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดสภาวะที่เป็นกลางทางความร้อนในกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออกซิเดชันด้วย รูปที่ 6.13 แสดงผลของอุณหภูมิขาเข้าของก๊าซสายป้อนที่มีต่อสัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซสังเคราะห์ และที่มีต่ออัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลที่ต้องการที่จะทำให้เกิดสภาวะที่เป็นกลางทางความร้อน เมื่อเครื่องรีฟอร์มเมอร์ดำเนินงานที่อุณหภูมิ 1000 เคลวิน และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 3 จากการจำลองกระบวนการพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิของสารในสายป้อนจะทำให้ปริมาณก๊าซออกซิเจนที่ต้องการเพื่อให้เกิดสภาวะเป็นกลางทางร้อนลดลง โดยปริมาณความต้องการก๊าซออกซิเจนที่ลดลงจะส่งผลความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์เพิ่มขึ้น เนื่องจากกลีเซอรอลจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง กลีเซอรอลที่เหลือจะทำปฏิกิริยากับน้ำผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ทำให้ได้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิของก๊าซสายป้อนก็ทำให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกผลิตเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย

รูปที่ 6.14 แสดงให้เห็นถึงปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เมื่ออัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลและอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลเปลี่ยนแปลงภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่เป็นกลางทางความร้อนจากการจำลองกระบวนการพบว่าสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบออกซิเดชันในแง่ของการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจะมีค่าเพิ่มขึ้นก็ต่อเมื่ออัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยผลการจำลองกระบวนการดังกล่าวให้ผลตรงกันข้ามเมื่อเครื่องรีฟอร์มเมอร์ดำเนินงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ สำหรับการดำเนินงานในสภาวะที่เป็นกลางทางความร้อนนั้นก๊าซออกซิเจนไม่เพียงแต่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่ยังมีผลต่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ด้วย กล่าวคือเมื่ออัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีค่าเพิ่มขึ้น และในเวลาเดียวกันอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ก็จะมีค่ามากขึ้นจนถึงการดำเนินงานที่เหมาะสมซึ่งเป็นสภาวะที่ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าสูงที่สุด เมื่อ

พิจารณาภาวะการดำเนินงานที่ก๊าซไฮโดรเจนถูกผลิตได้มากที่สุด ก๊าซออกซิเจนที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์มีค่ามากกว่าของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเกิดรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต้องการความร้อนมากกว่าการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล รูปที่ 6.14 แสดงให้เห็นว่าที่ภาวะการดำเนินงานที่เป็นกลางทางความร้อน การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะสามารถปรับปรุงสมรรถนะการผลิตของก๊าซไฮโดรเจนได้ และก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกลีเซอรอลบริสุทธิ์ก็ยังคงมีค่ามากกว่าไฮโดรเจนที่ได้จากกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ตารางที่ 6.7 แสดงภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ณ ภาวะการดำเนินงานที่เป็นกลางทางความร้อน และปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากการจำลองกระบวนการพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ทำให้ได้ผลผลิตของไฮโดรเจนเหมาะสมที่สุดอยู่ในช่วง 0.4 ถึง 0.7 ซึ่งจะขึ้นกับสัดส่วนของกลีเซอรอลที่ผสมอยู่ในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งภาวะการดำเนินงานดังกล่าวจะเหมาะสมกับอุณหภูมิเฉลี่ยปกติในช่วง 850 ถึง 1000 เคลวิน



รูปที่ 6.14 อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ณ ภาวะการดำเนินงานที่เป็นกลางทางความร้อน: (a) กลีเซอรอลบริสุทธิ์, (b) กลีเซอรอล 80 เปอร์เซ็นต์, (c) กลีเซอรอล 60 เปอร์เซ็นต์, และ (d) กลีเซอรอล 40 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 6.7 สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ณ สภาวะดำเนินงานที่เป็นกลางทางความร้อน

Glycerol content (%)	Steam to crude glycerol ratio	Oxygen to crude glycerol ratio	Adiabatic temperature (K)	Molar flow of H ₂ (kgmole/h)	Mole fraction of H ₂	
					wet basis	dry basis
100	1	0.7	1002	3.543	0.447	0.542
	3	0.7	962	4.089	0.412	0.577
	6	0.7	910	4.576	0.355	0.604
	9	0.7	867	4.820	0.304	0.616
80	1	0.6	987	3.219	0.453	0.553
	3	0.6	943	3.734	0.410	0.589
	6	0.6	888	4.147	0.344	0.615
	9	0.6	844	4.317	0.287	0.624
60	1	0.5	969	2.881	0.459	0.567
	3	0.5	922	3.355	0.401	0.604
	6	0.5	864	3.677	0.327	0.626
	9	0.5	818	3.772	0.266	0.632
40	1	0.4	950	2.527	0.464	0.584
	3	0.4	896	2.940	0.395	0.620
	6	0.5	903	3.194	0.302	0.639
	9	0.5	842	3.311	0.244	0.648

บทที่ 7

แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เนื้อหาที่นำเสนอในบทที่ 5 และบทที่ 6 เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่มีความแตกต่างในแง่ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ การออกแบบโครงสร้างรองรับ สภาพการดำเนินงาน และชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ โดยการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งดังกล่าวได้มาจากการจำลองกระบวนการโดยใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมีเพื่อแสดงลักษณะทางไฟฟ้าเคมีระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ กัน และใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมีร่วมกับสมการสมดุลมวลเพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงการถ่ายโอนมวลของก๊าซ การแจกแจงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า รวมถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียต่างๆ ตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง แม้ว่าการใช้แบบจำลองดังกล่าวจะสามารถทำนายพฤติกรรมต่างๆ ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้เป็นอย่างดีแล้ว อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแล้วแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่อธิบายถึงผลของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ประเภท (ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล) เป็นสมการที่มีความซับซ้อน ขึ้นกับค่าพารามิเตอร์จำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับสถานะในการดำเนินงาน (เช่น อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของก๊าซ) และคุณสมบัติของวัสดุ (เช่น ความพรุน ขนาดรูพรุน ความหนา ค่าการนำไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของขั้วอิเล็กโทรด และความหนาของแต่ละองค์ประกอบ) โดยทั่วไปค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวมักมีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นเมื่อนำมาใช้ในแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิง ผลที่ได้จึงมีค่าคลาดเคลื่อนตามไปด้วย เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวงานในส่วนนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาแบบจำลองโครงข่ายนิวรัล (neural network model) เพื่อนำมาทำนายลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแทนการใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี ลักษณะเด่นของแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลคือ สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรเข้า (input) และตัวแปรออก (output) ของกระบวนการที่มีความซับซ้อนได้โดยไม่ต้องทราบความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้งสองมาก่อน อย่างไรก็ตามในการอธิบายกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ไม่ได้เกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีเพียงอย่างเดียว แต่ยังคงพิจารณาสมการสมดุลมวลเข้ามาร่วมด้วยเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงที่สนใจศึกษามีกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนรูปของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงร่วมด้วย แม้ว่าโครงข่ายนิวรัลจะสามารถประยุกต์ใช้เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง แต่สมการสมดุลมวลซึ่งเป็นแบบจำลองที่พัฒนามาจากหลักการพื้นฐาน (first principle model) ก็ยังเป็นส่วนสำคัญที่ใช้อธิบายกระบวนการทางด้านกายภาพและทางด้านเคมีที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นการใช้แบบจำลองพื้นฐานร่วมกับแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจสำหรับนำไปใช้ในการทำนายสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง อีกทั้งยังใช้เวลาในการคำนวณน้อยลงด้วย ทั้งนี้แบบจำลองพื้นฐานซึ่งอธิบายโดยสมการสมดุลมวลจะถูกนำมาใช้เพื่อหาองค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวเซลล์เชื้อเพลิง ในขณะที่แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลถูกประยุกต์ใช้เพื่อประมาณค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น

เนื้อหาในบทนี้จะนำเสนอแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมระหว่างแบบจำลองพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงกับแบบจำลองโครงข่ายนิวรัล โดยในหัวข้อที่ 7.1 จะนำเสนอรูปแบบสมการและระเบียบวิธีการหาค่าตอบเชิงตัวเลขของสมการแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิง ส่วนในหัวข้อที่ 7.2 จะนำเสนอผลการจำลองกระบวนการที่ได้จากการใช้แบบจำลองพื้นฐานร่วมกับแบบจำลองโครงข่ายนิวรัล

7.1 แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

7.1.1 สมการสมดุลมวลและแบบจำลองไฟฟ้าเคมี

เมื่อพิจารณาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 5.2.1 จะเห็นได้ว่าแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะประกอบด้วยสมการสมดุลมวล 2 สมการอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบริเวณช่องการไหลของเชื้อเพลิงและช่องการไหลของอากาศ และแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของเชื้อเพลิงและอากาศที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และตัวแปรอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการขนานทางไฟฟ้าเคมี โดยสมการสมดุลมวลสรุปไว้ในตารางที่ 7.1 ในขณะที่แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 7.2

ตารางที่ 7.1 สมการสมดุลมวลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน

Mass balance in fuel channel ($i = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{ and } \text{CO}_2$)

$$\frac{dC_{i,f}}{dx} = \frac{1}{u_f} \sum_j (v_{i,j} R_j) \frac{1}{h_f} \quad (7.1)$$

$j = \text{steam reforming, water gas shift, and electrochemical reactions}$

Mass balance in air channel ($i = \text{O}_2$)

$$\frac{dC_{i,a}}{dx} = \frac{1}{u_a} \sum_j (v_{i,j} R_j) \frac{1}{h_a} \quad (7.2)$$

$j = \text{electrochemical reaction}$

ตารางที่ 7.2 แบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

Open-circuit voltage (E^{OCV}):

$$E^{\text{OCV}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (7.3)$$

Operating voltage (V):

$$V = E^{\text{OCV}} - (\eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}}) \quad (7.4)$$

Activation overpotential (η_{act}):

$$i = i_{0,\text{electrode}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{Act,electrode}} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{\text{Act,electrode}} \right) \right] \quad (7.5)$$

$$i_{0,\text{electrode}} = \frac{\mathfrak{R}T}{nF} k_{\text{electrode}} \exp \left(- \frac{E_{\text{electrode}}}{RT} \right) \quad (7.6)$$

Ohmic loss (η_{ohm}):

$$\eta_{\text{ohm}} = i \sum \left(\frac{\tau_i}{\sigma_i} \right) = i \left(\frac{\tau_{\text{anode}}}{\sigma_{\text{anode}}} + \frac{\tau_{\text{electrolyte}}}{\sigma_{\text{electrolyte}}} + \frac{\tau_{\text{cathode}}}{\sigma_{\text{cathode}}} \right) \quad (7.7)$$

Concentration overpotential (η_{conc}):

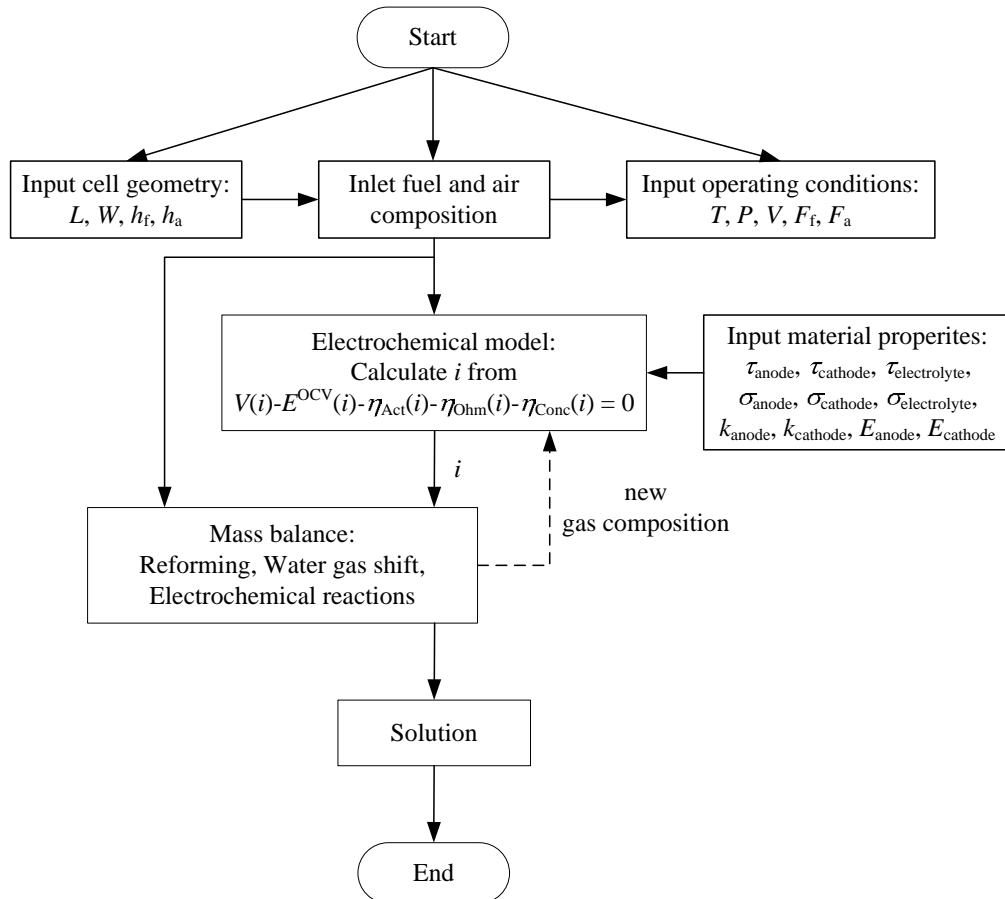
$$\eta_{\text{Conc}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O,TPB}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2,\text{TPB}}} \right) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2,\text{TPB}}} \right) \quad (7.8)$$

$$p_{\text{H}_2,\text{TPB}} = p_{\text{H}_2,f} - \frac{RT \tau_{\text{anode}}}{2F D_{\text{eff,anode}}} i \quad (7.9)$$

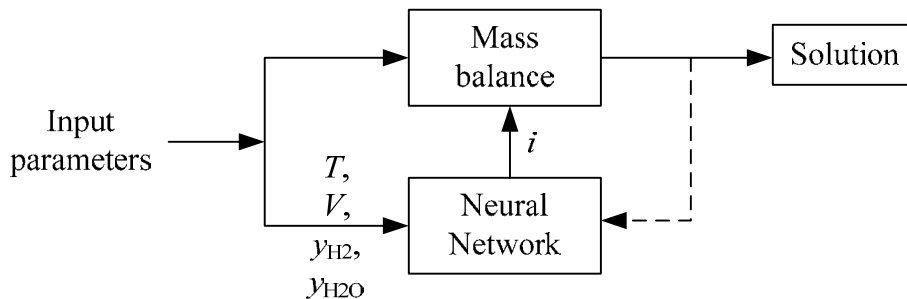
$$p_{\text{H}_2\text{O,TPB}} = p_{\text{H}_2\text{O,f}} + \frac{RT\tau_{\text{anode}}}{2FD_{\text{eff,anode}}} i \quad (7.10)$$

$$p_{\text{O}_2,\text{TPB}} = P - (P - p_{\text{O}_2,\text{a}}) \exp\left(\frac{RT\tau_{\text{cathode}}}{4FD_{\text{eff,cathode}} P} i\right) \quad (7.11)$$

สำหรับการแก้สมการเชิงตัวเลขของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ประกอบไปด้วยระบบสมการอนุพันธ์ร่วมกับสมการพีชคณิตเพื่อพิจารณาสมรรถนะภายใต้สภาวะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแสดงดังแผนภาพในรูปที่ 7.1 ในการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจำเป็นต้องกำหนดค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องทั้งในส่วนของการสมการสมดุลมวลและสมการแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี โดยพารามิเตอร์ดังกล่าว ได้แก่ ขนาดของเซลล์เชื้อเพลิง สภาวะการดำเนินงาน (ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงและอากาศ และค่าศักย์ไฟฟ้า) และองค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงและอากาศขาเข้า ในขณะที่แบบจำลองไฟฟ้าเคมีต้องการข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับค่าคุณสมบัติต่างๆ ของวัสดุ เมื่อกำหนดค่าพารามิเตอร์ให้กับแบบจำลองทั้งสองแล้ว จากนั้นจะทำการหาค่าตอบเชิงตัวเลขของสมการสมดุลมวลและแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีไปพร้อมๆ กัน โดยสมการสมดุลมวลจะใช้ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดในช่องการไหลของก๊าซ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของก๊าซ ทำให้สามารถคำนวณค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมี ค่าความหนาแน่นกระแสที่คำนวณจะถูกนำมาใช้เพื่อคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในสมการสมดุลมวล จากการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตามระยะเวลาการเคลื่อนที่ของก๊าซภายในเซลล์เชื้อเพลิง จะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้ เนื่องจากในการดำเนินงานได้กำหนดให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าคงที่ ดังนั้นจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยและค่าศักย์ไฟฟ้าก็จะสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง และค่าการใช้เชื้อเพลิงได้ จากรูปที่ 7.1 จะพบว่าในการคำนวณค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำเป็นต้องทราบค่าพารามิเตอร์จำนวนมาก ได้แก่ ความหนาแน่นของแต่ละองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงและคุณสมบัติของวัสดุ (เช่น ค่าการนำของอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนของขั้วอิเล็กโทรด) ซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มักหาค่าที่แท้จริงได้ยากและมักมีความคลาดเคลื่อนเสมอ



รูปที่ 7.1 แผนภาพการแก้สมการเชิงตัวเลขสำหรับการหาค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สถานะคงตัว



รูปที่ 7.2 การประยุกต์ใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลสำหรับจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

7.1.2 แบบจำลองร่วมระหว่างสมการสมดุลมวลและแบบจำลองโครงสร้างนิวรัล

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอการประยุกต์ใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลร่วมกับสมการสมดุลมวลของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเพื่อจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง (รูปที่ 7.2) สำหรับแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่ใช้ในงานวิจัยจะถูกนำฝึก (training) เพื่อเรียนรู้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าตัวแปรขาเข้า (input) และค่าตัวแปรขาออก (output) ที่ทราบค่าแน่นอน โดยข้อมูลตัวแปรขาเข้าที่ใช้ได้แก่ องค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนและน้ำ (y_{H_2} , y_{H_2O}) อุณหภูมิในการดำเนินงาน (T) และค่าศักย์ไฟฟ้า (V) ส่วนค่าตัวแปรขาออก คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i) แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลจะถูกนำมาใช้เพื่อประมาณค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงที่คำนวณได้จากสมการสมดุลมวล

ในการออกแบบโครงข่ายนิวรัลเพื่อนำมาใช้แทนแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีนั้น ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โครงข่ายนิวรัลแบบป้อนไปข้างหน้าและมีหลายชั้น (multiple feedforward neural network) ในขั้นตอนการออกแบบโครงข่ายนิวรัลที่เหมาะสม ชุดของข้อมูลที่ใช้สำหรับการฝึกฝนโครงข่ายนิวรัลจะแบ่งออกเป็น 3 ชุด ได้แก่ (1) ข้อมูลสำหรับการฝึกโครงข่ายนิวรัล (2) ข้อมูลสำหรับการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองโครงข่ายนิวรัล (validation) ข้อมูลชุดนี้จะใช้ตรวจสอบว่าผลของการฝึกโครงข่ายนิวรัลมีความถูกต้องหรือไม่ โดยหากตรวจสอบพบว่าผลของการฝึกไม่ถูกต้องเกินจำนวนครั้งที่กำหนด ก็จะหยุดการฝึกฝนโครงข่ายนิวรัลทันที และ (3) ข้อมูลสำหรับทดสอบแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลอีกครั้ง (test) ข้อมูลชุดนี้จะใช้ทดสอบผลของการฝึกโครงข่ายนิวรัลว่าให้ค่าความคลาดเคลื่อนเท่าไร โดยปกติแล้วในการนำฝึกโครงข่ายนิวรัลให้เรียนรู้ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรขาเข้าและตัวแปรขาออกจะใช้ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตามข้อมูลดังกล่าวไม่สามารถหาได้ง่ายในทุกๆ สถานะการดำเนินงานที่ต้องการ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสมมติให้ใช้ข้อมูลที่ได้จากการจำลองโดยใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมีที่แสดงดังตารางที่ 7.2 แทนข้อมูลจากการทดลอง สำหรับการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง แม้ว่าจะมีผู้นำเสนอแบบจำลองเพื่อทำนายลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงไว้ค่อนข้างมากแล้ว แบบจำลองดังกล่าวยังต้องการพารามิเตอร์ทางด้านจลนศาสตร์อยู่หลายค่า แม้ว่าค่าพารามิเตอร์เหล่านี้จะหาได้หรือประมาณได้จากการทดลองก็ตาม ค่าพารามิเตอร์ที่ได้มักมีความคลาดเคลื่อน ในการฝึกฝนโครงข่ายนิวรัลในอนาคตคาดหวังว่าจะนำข้อมูลจากการทดลองที่ครอบคลุมช่วงต่างๆ ในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้เพื่อให้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่ได้มีความน่าเชื่อถือมากที่สุด

ตารางที่ 7.2 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในแบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เพื่อสร้างชุดของข้อมูลสำหรับฝึกโครงข่ายนิวรัล งานวิจัยนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนค่าพารามิเตอร์ในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ อุณหภูมิในการดำเนินงานในช่วง 873 ถึง 1273 เคลวิน เศษส่วนโมลของก๊าซไฮโดรเจนและน้ำในช่วง 0.1 ถึง 0.9 และค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0 ถึง 1.1 โวลต์ โดยได้สมมติให้เศษส่วนโมลของออกซิเจนในช่องการไหลของอากาศมีค่าคงที่เนื่องจากมีอัตราการป้อนอากาศต่อเชื้อเพลิงค่อนข้างสูง จากนั้นจะนำข้อมูลทั้งหมดมาทำให้เป็นค่ามาตรฐานโดยวิธี Z-score และใช้อัลกอริทึม Levenberg – Marquardt ในการฝึกแบบจำลองโครงข่ายนิวรัล แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่สร้างขึ้นจะถูกฝึกฝนโดยใช้ค่าตัวแปรขาเข้าและตัวแปรขาออกที่ได้จากการจำลองโดยใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมี โครงข่ายนิวรัลจะหยุดฝึกฝนเมื่อค่าความคลาดเคลื่อน (mean square error, MSE) ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทำนายโดยใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลกับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจริงมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1×10^{-4} ซึ่งจะถือว่าแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลมีความเหมาะสมในการนำไปใช้ทำนายค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่สถานะภายในขอบเขตของค่าตัวแปรที่นำมาใช้ฝึกฝน

ตารางที่ 7.2 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในแบบจำลองไฟฟ้าเคมี (Aguiar และคณะ, 2004)

τ_{anode}	500 μm	k_{anode}	$6.54 \times 10^{11} \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
τ_{cathode}	50 μm	k_{cathode}	$2.35 \times 10^{11} \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
$\tau_{\text{electrolyte}}$	20 μm	E_{anode}	140 kJ mol^{-1}
σ_{anode}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	E_{cathode}	137 kJ mol^{-1}
σ_{cathode}	$8.4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	$D_{\text{eff,anode}}$	$3.66 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\sigma_{\text{electrolyte}}$	$33.4 \times 10^3 \exp(-10300/T) \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	$D_{\text{eff,cathode}}$	$1.37 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

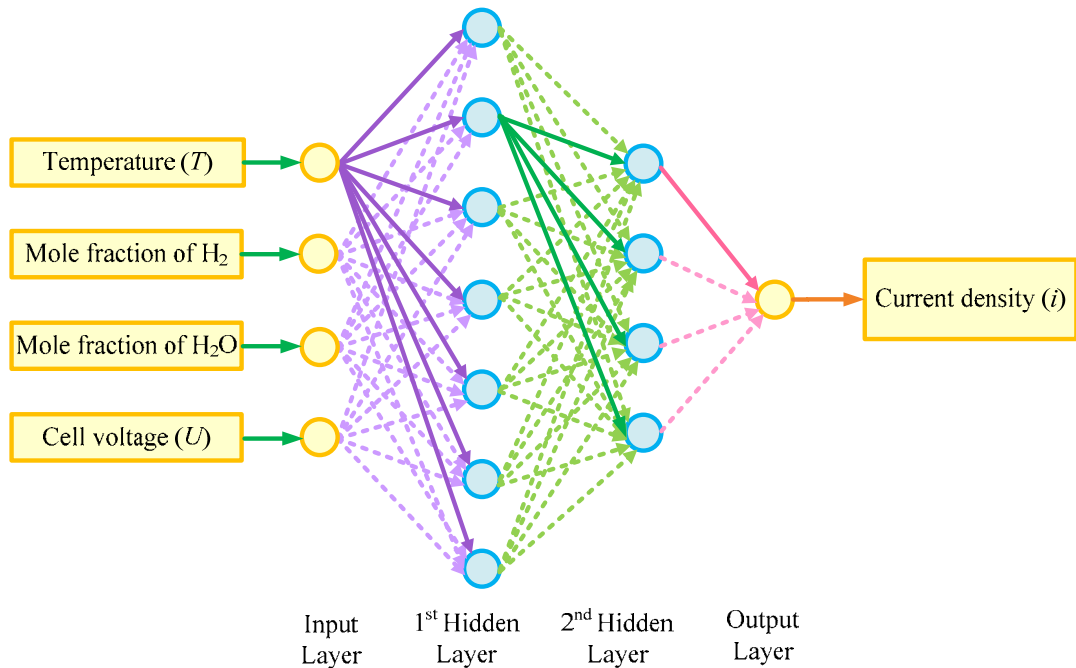
7.2 ผลและการอภิปรายผล

ในการอภิปรายผลผลการจำลองกระบวนการจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยในหัวข้อที่ 7.2.1 จะแสดงผลการหาโครงสร้างของโครงข่ายนิวรัลที่มีความเหมาะสม จากนั้นในหัวข้อที่ 7.2.2 จะนำเสนอการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในโดยใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลร่วมกับสมการสมดุลมวลของเซลล์เชื้อเพลิง

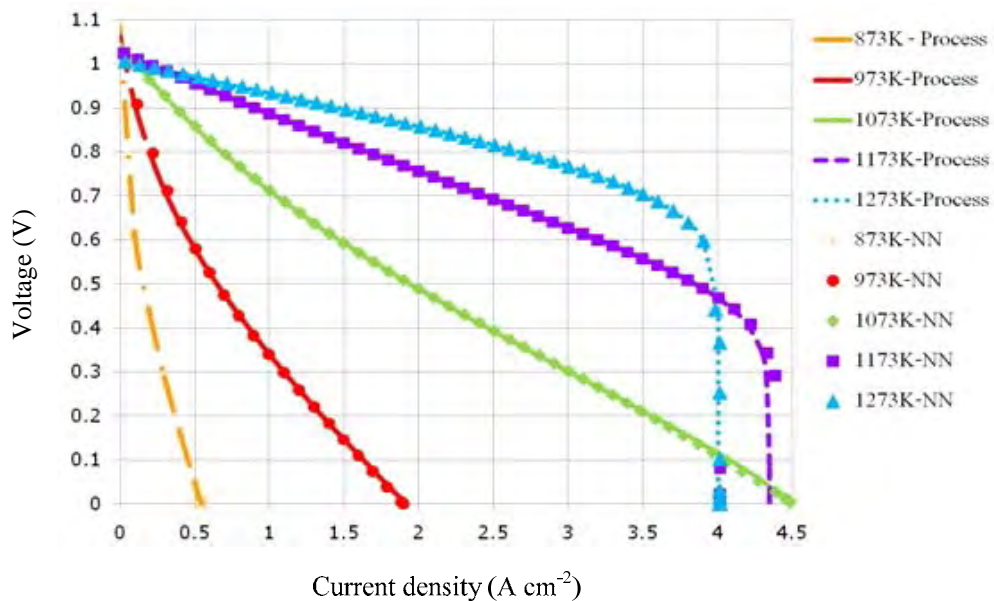
7.2.1 โครงสร้างของโครงข่ายนิวรัล

การกำหนดโครงสร้างของแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่เหมาะสมนั้น จะต้องกำหนดจำนวนของชั้นซ่อนและจำนวนโนดในแต่ละชั้นซ่อนให้มีค่าเหมาะสมกับตัวแปรขาเข้าและขาออกที่นำมาใช้ในการฝึกฝน วิธีการหาโครงสร้างใช้วิธีการลองผิดลองถูก (trial & error) โดยเริ่มจากโครงสร้างที่มีความซับซ้อนไม่มาก กล่าวคือ ควรเริ่มจากการกำหนดให้จำนวนชั้นซ่อนมีค่าน้อย แล้วทดลองเพิ่มจำนวนโนดในชั้นซ่อนก่อน แต่หากพบว่าไม่ว่าจะเพิ่มจำนวนโนดเท่าใดก็ยังไม่ได้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่เหมาะสม จึงค่อยเพิ่มจำนวนชั้นซ่อนขึ้นไปอีก แล้วจึงทดลองเปลี่ยนแปลงจำนวนโนดของแต่ละชั้นซ่อนไปจนกว่าจะได้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่เหมาะสมที่สุดที่ให้ค่าความผิดพลาดน้อยสุด จากผลการสร้างแบบจำลองพบว่าโครงสร้างของโครงข่ายนิวรัลที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการทำนายค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า คือโครงสร้างที่มีชั้นของตัวแปรขาเข้า 1 ชั้น ชั้นซ่อน 2 ชั้น และชั้นตัวแปรขาออก 1 ชั้น สำหรับชั้นซ่อนชั้นแรกมี 7 โหนด ส่วนชั้นซ่อนที่สองมี 4 โหนด แสดงในรูปที่ 7.3 โดยมีค่าความคลื่อนเท่ากับ 1.025×10^{-4}

เพื่อตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลสำหรับนำไปใช้ในการประเมินค่าสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง งานวิจัยนี้จึงทำการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำนายได้โดยใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลและที่ได้จากแบบจำลองไฟฟ้าเคมี ณ ค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิในการดำเนินงานต่างๆ กันดังรูปที่ 7.4 จากรูปที่ 7.4 จะเห็นได้ว่าแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลสามารถทำนายค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้ถูกต้อง นอกจากนี้จากรูปที่ 7.4 ยังเห็นได้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะลดลงเป็นอย่างมากตามการลดลงของอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะมีผลสำคัญมากขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการนี้ตรงกันกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ผ่านมา (Zhao และ Virkar, 2005; Ni และคณะ, 2007)



รูปที่ 7.3 โครงสร้างของแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลที่เหมาะสม



รูปที่ 7.4 การเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำนายได้จากแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลและที่ได้จากแบบจำลองไฟฟ้าเคมี

7.2.2 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งภายใต้สภาวะคงตัว

ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สร้างโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและดำเนินการที่สภาวะเกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและอุณหภูมิในการดำเนินการคงที่ ตารางที่ 7.3 สรุปค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในแบบจำลอง ได้แก่ ขนาดของเซลล์เชื้อเพลิงและสภาวะในการดำเนินการที่ใช้ในงานนี้ โดยองค์ประกอบของก๊าซเชื้อเพลิงขาเข้าที่แสดงในตารางที่ 7.3 เป็นก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มาจากการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอกที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอนใน

สายป้อนเท่ากับ 2 โดยเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ออกซิแดนซ์คืออากาศ ซึ่งประกอบด้วยก๊าซออกซิเจน 21 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซไนโตรเจน 79 เปอร์เซ็นต์ แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลถูกนำมาใช้แทนแบบจำลองไฟฟ้าเคมีและนำมาใช้ร่วมกับสมการสมดุลมวลเพื่อจำลองเซลล์เชื้อเพลิง สมการสมดุลมวลจะใช้ในการคำนวณองค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดในช่องการไหลของก๊าซ จากการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวของช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศจะสามารถหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ณ ตำแหน่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัล เมื่อคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (i_{ave}) ของเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว จะสามารถหาค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่สภาวะคงตัวได้ โดยสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่พิจารณา ได้แก่ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (P_{SOFC}) ประสิทธิภาพ (ϵ_{SOFC}) และอัตราการใช้เชื้อเพลิงได้ โดยสมการที่แสดงค่าสมรรถนะดังกล่าวได้นำเสนอไว้แล้วในหัวข้อที่ 5.2.1

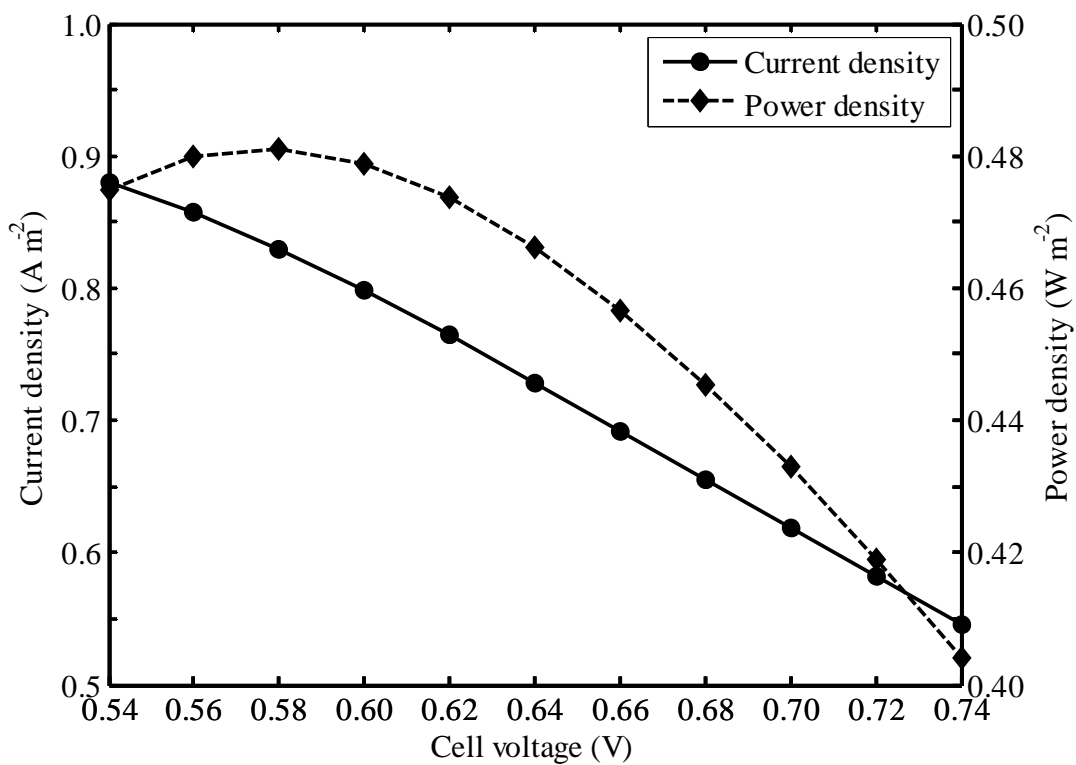
ก่อนที่จะทำการจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งดำเนินงานโดยการเกิดฟอรัมมิงของก๊าซมีเทนภายใน ควรจะศึกษาลักษณะทางไฟฟ้าเคมีระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง รูปที่ 7.5 แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.54 ถึง 0.74 โวลต์ โดยตารางที่ 7.4 จะแสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ประสิทธิภาพและค่าการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิง จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะสามารถผลิตความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าได้สูงที่สุดที่ 0.48 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.58 โวลต์ อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะการดำเนินงานดังกล่าวจะได้ค่าอัตราการใช้เชื้อเพลิงจะมีค่าสูงเกินไป (90 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.64 โวลต์เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าการใช้เชื้อเพลิงมีความเหมาะสม

ตารางที่ 7.3 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

Parameters	Value
<i>Operating conditions</i>	
Operating temperature, T	1023 K
Operating pressure, P	1.0 atm
Inlet molar flow rate of fuel, F_f	0.0015 mol s ⁻¹
Inlet molar flow rate of air, F_a	0.015 mol s ⁻¹
Air composition	21% O ₂ , 79% N ₂
Fuel composition	Steam/Carbon = 2, 10% pre-reforming 28.1% CH ₄ , 56.7% H ₂ O, 0.5% CO, 12% H ₂ , and 2.7% CO ₂
<i>Dimensions of cell element</i>	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm

ตารางที่ 7.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน

Cell voltage (V)	Average current density (A cm ⁻²)	Power density (W cm ⁻²)	Fuel cell efficiency (%)	Fuel utilization (%)
0.54	0.8793	0.4748	49.52	97.23
0.56	0.8569	0.4799	50.04	94.75
0.58	0.8296	0.4811	50.17	91.72
0.60	0.7982	0.4789	49.94	88.25
0.62	0.7641	0.4738	49.40	84.49
0.64	0.7284	0.4662	48.61	80.54
0.66	0.6919	0.4566	47.62	76.50
0.68	0.6551	0.4454	46.45	72.43
0.70	0.6184	0.4329	45.14	68.37
0.72	0.5821	0.4191	43.70	64.36
0.74	0.5462	0.4042	42.15	60.40



รูปที่ 7.5 ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับซึ่งดำเนินงานโดยการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

ภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน เมื่อกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับ 0.64 โวลต์ จะสามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้ดังรูปที่ 7.6 เนื่องจากปริมาณของก๊าซมีเทนที่ทางเข้ามีค่าสูงและอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิงมีค่าเร็วมากจึงทำให้สังเกตการใช้ของก๊าซมีเทนและน้ำและการผลิตของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่บริเวณทางเข้าของเซลล์เชื้อเพลิงดังรูปที่ 7.6a เมื่อก๊าซมีเทนถูกใช้เกือบหมด ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะกลายเป็นปฏิกิริยาหลัก ดังนั้นก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่น้ำถูกผลิตขึ้น ณ บริเวณทางออกของช่องการไหลของเชื้อเพลิง เชื้อเพลิงประกอบด้วยก๊าซมีเทน 0.10 เปอร์เซ็นต์ น้ำ 68.9 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 3.9 เปอร์เซ็นต์ ไฮโดรเจน 11.1 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 16 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ก๊าซออกซิเจนจะประกอบไปด้วยออกซิเจน 16.8 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 83.2 เปอร์เซ็นต์ รูปที่ 7.6b แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ทางเข้าและจะลดลงอย่างต่อเนื่องไปจนถึงที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิง ภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานจะได้ค่าเฉลี่ยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.728 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งจะได้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.466 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับ 58.61 เปอร์เซ็นต์ และค่าการใช้เชื้อเพลิงเท่ากับ 80.54 เปอร์เซ็นต์

จากนั้นงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของสภาวะในการดำเนินงาน ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน ระดับของการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิง และอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้า ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง รูปที่ 7.7 แสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานอยู่ในช่วง 923 ถึง 1023 เคลวิน ผลการจำลองกระบวนการชี้ให้เห็นว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมินี้จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพิ่มขึ้น เมื่อก๊าซไฮโดรเจนถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นก็จะได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพจึงมีค่ามากขึ้นไปด้วย นอกจากนี้ค่าอุณหภูมิในการดำเนินงานยังมีผลอย่างมากต่อค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิด ดังที่รายงานไว้ในงานวิจัยที่ผ่านมา (Ni และคณะ, 2007) ซึ่งพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

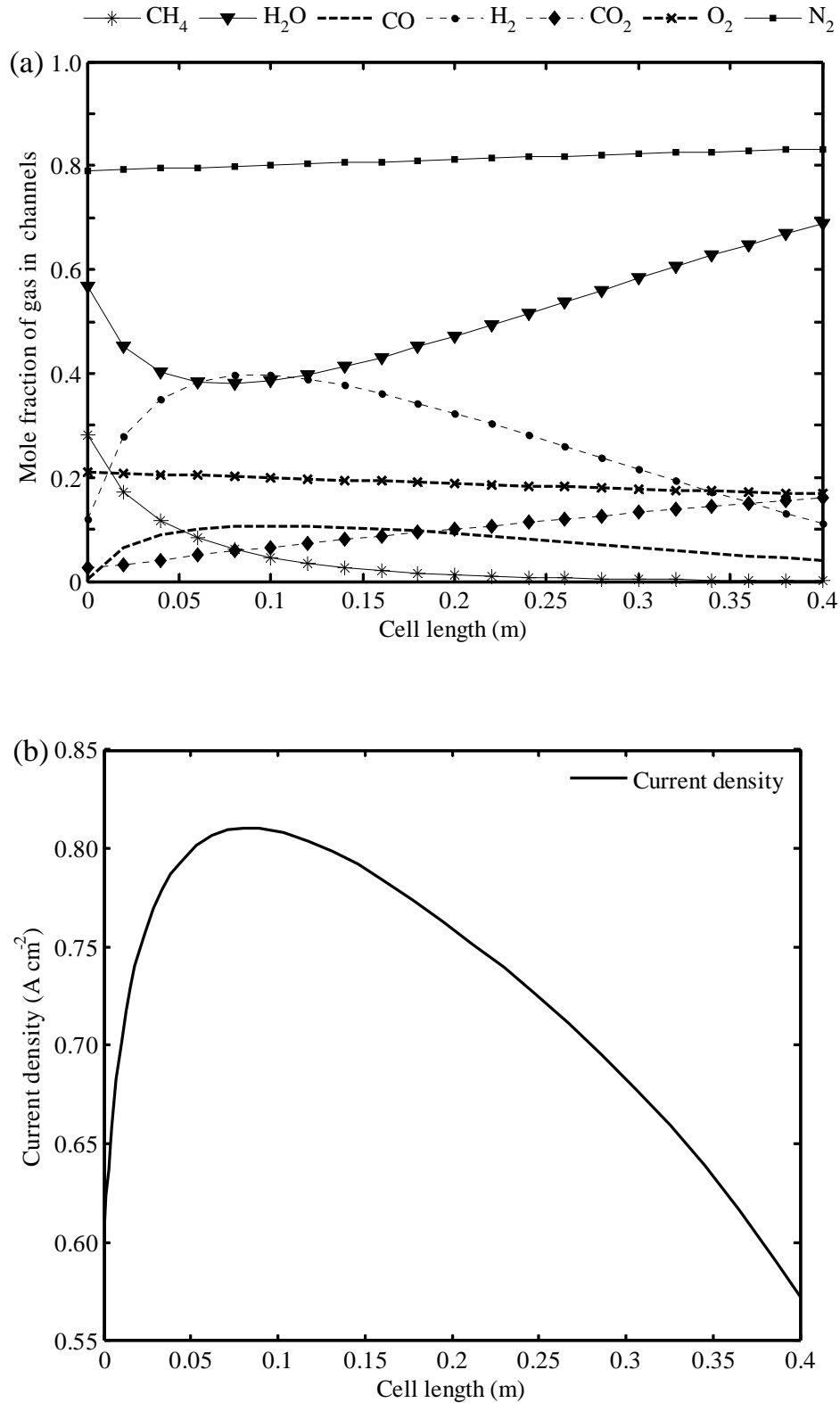
รูปที่ 7.8 แสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อความดันในการดำเนินงานมีการเปลี่ยนแปลง ผลการจำลองกระบวนการโดยใช้แบบจำลองโครงข่ายนิวรัลร่วมกับสมการสมดุลมวลของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มค่าความดันจาก 0.5 ถึง 3 บรรยากาศ ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้นได้ทั้งในส่วนของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยที่ความดันในการดำเนินงานสูงขึ้น ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนในช่องการไหลของอากาศจะมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากผลของความดันย่อยของก๊าซสารตั้งต้นแล้ว การที่สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นนั้นเนื่องมาจากภายใต้การดำเนินงานที่ความดันสูง ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนจะสามารถแพร่เข้าสู่พื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างขั้วอิเล็กโทรด-อิเล็กโทรไลต์ได้ง่าย ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลลดลง

นอกจากอุณหภูมิและความดันในการดำเนินงานแล้ว องค์ประกอบของเชื้อเพลิงยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ควรจะต้องทำการพิจารณา รูปที่ 7.9 แสดงผลของอัตราการไหลโดยโมลของน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่ออัตราการไหลโดยโมลของน้ำต่อคาร์บอนที่ทางเข้าของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้นจาก 2 ถึง 3 การที่อัตราการ

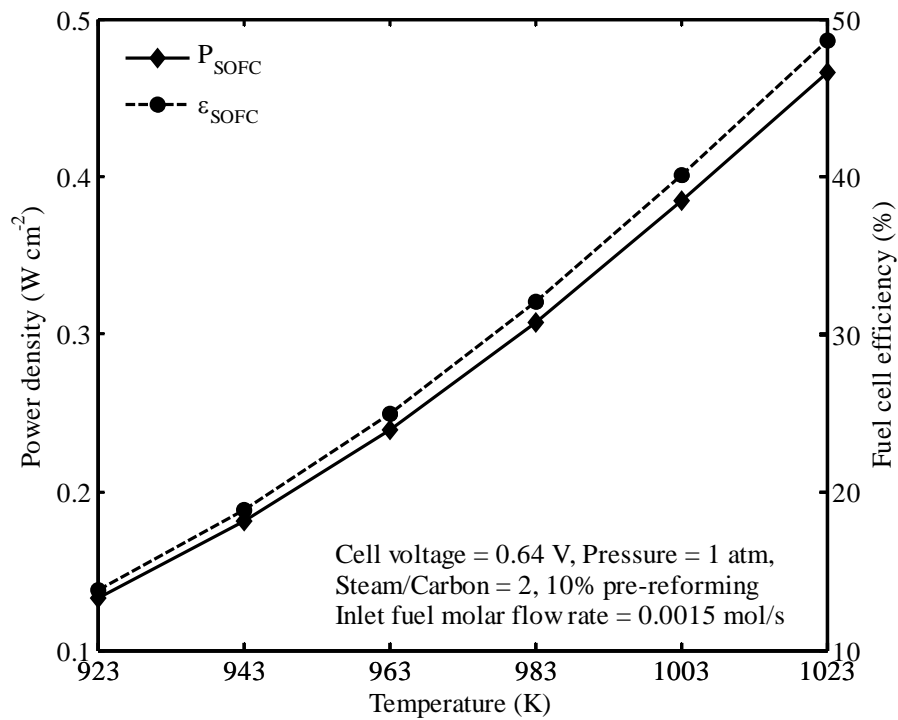
ไหลโดยโมลของน้ำต่อคาร์บอนเพิ่มขึ้นจะทำให้เชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงมีสัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนน้อยลงแต่มีสัดส่วนของน้ำมากขึ้น ส่งผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีลดลง ซึ่งผลที่ตามมาคือเกิดการลดลงของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ ดังนั้นค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจึงลดลงตามไปด้วย อย่างไรก็ตามค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงกลับมีผลตรงกันข้าม ทั้งนี้เป็นเพราะอัตราการไหลโดยโมลของน้ำต่อคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นจะลดอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้าที่ใช้ในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง การลดลงของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้าจะมีผลน้อยกว่าการลดลงของการผลิตกระแสไฟฟ้า ดังนั้นค่าประสิทธิภาพจึงมีค่าเพิ่มขึ้น

รูปที่ 7.10 แสดงผลของระดับการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยจะทำการปรับเปลี่ยนระดับการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนในช่วง 10 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อระดับการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนสูงขึ้นจะทำให้ได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปเมื่อก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าก็ควรที่จะมีค่ามากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากผลการจำลองกระบวนการ ดังแสดงในรูปที่ 7.10 กลับให้ผลตรงกันข้ามซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อก๊าซไฮโดรเจนปริมาณมากถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ามากขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลจะกลายเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียสำคัญ ดังนั้นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำเป็นต้องมีค่าน้อยลงเพื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าคงที่ ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของระดับการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นเพราะการลดลงของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงซึ่งจะทำให้พลังงานเคมีในเชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย

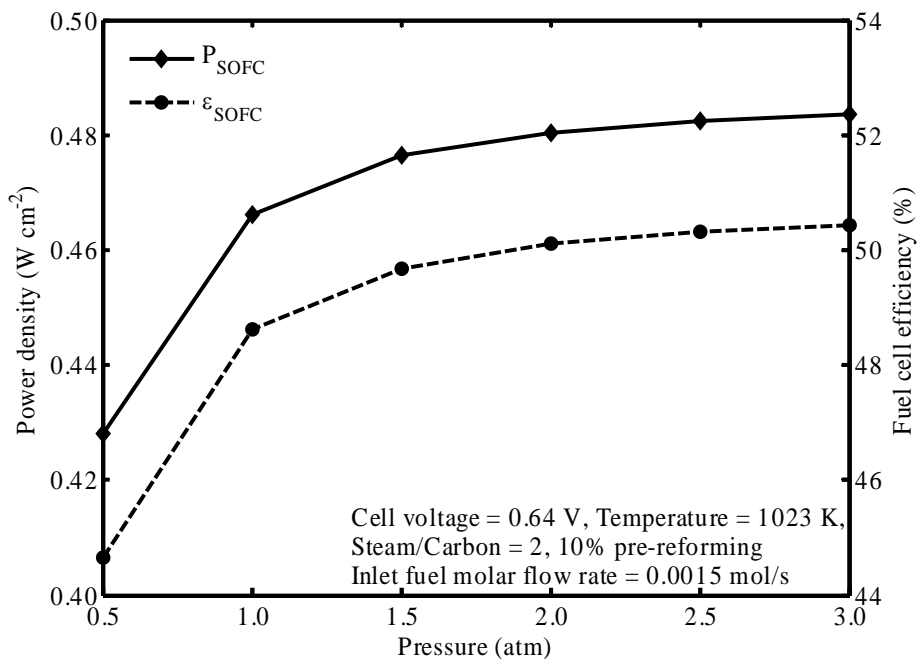
รูปที่ 7.11 แสดงผลของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้าที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยค่าอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงขาเข้ามีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.0013 ถึง 0.0025 โมลต่อวินาที จากผลการจำลองพบว่าแม้อัตราการไหลโดยโมลของก๊าซเชื้อเพลิงขาเข้าที่สูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลง (ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจึงลดลงด้วย) แต่ค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงกลับมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีในเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าจะลดลงไปด้วยเมื่ออัตราการไหลโดยโมลของก๊าซเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเวลาที่เชื้อเพลิงอยู่ภายในเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ด้วยเหตุนี้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีค่าลดลงด้วย



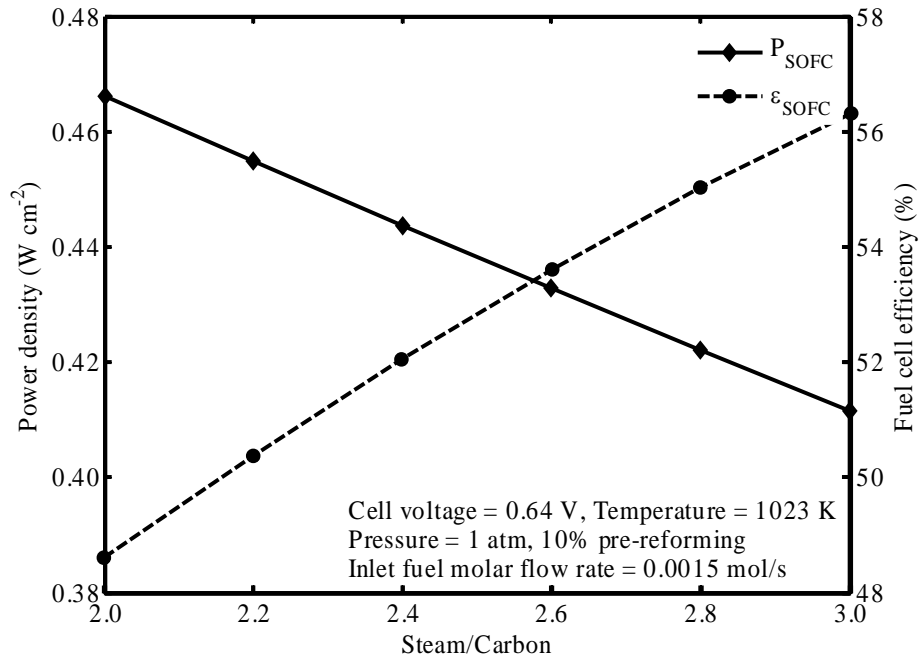
รูปที่ 7.6 การเปลี่ยนแปลง: (a) เศษส่วนโมลของก๊าซในช่องการไหลของก๊าซ และ (b) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



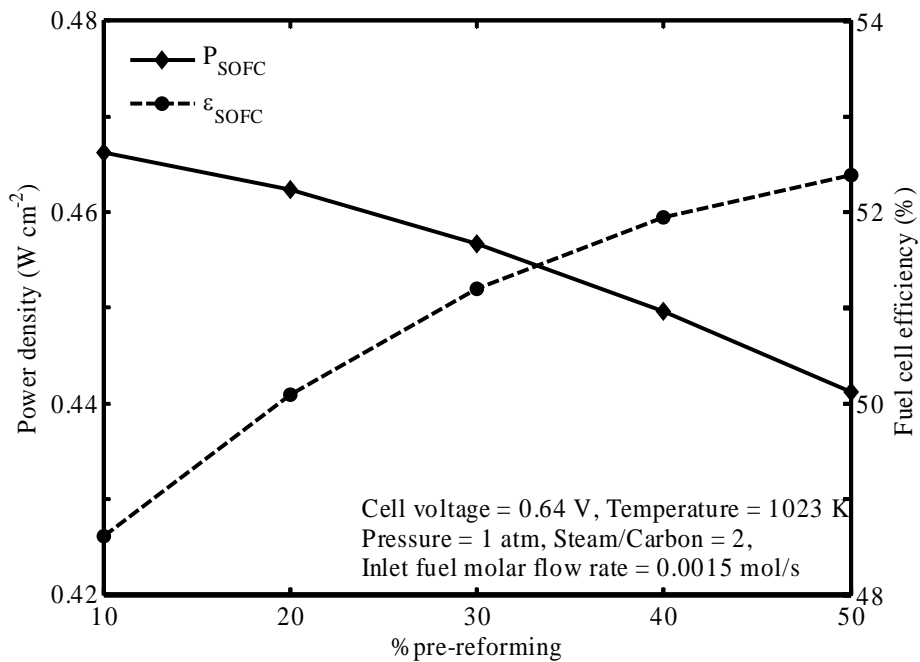
รูปที่ 7.7 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง



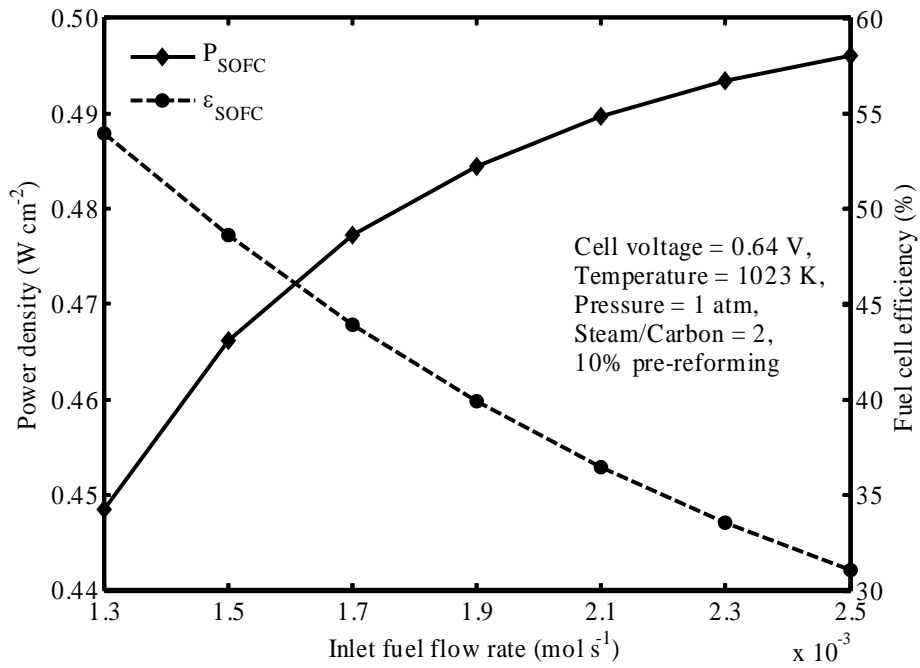
รูปที่ 7.8 ผลของความดันในการดำเนินงานที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 7.9 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 7.10 ผลของระดับการเกิดรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 7.11 ผลของอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงเข้าที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

บทที่ 8

สรุปผลงานวิจัย

เนื้อหาในบทนี้จะสรุปผลการวิจัยที่ได้ดำเนินงาน โดยหัวข้อที่ 8.1 จะสรุปผลการวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ได้จากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี ในขณะที่หัวข้อ 8.2 จะนำเสนอผลการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในซึ่งดำเนินงานภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่ ส่วนหัวข้อที่ 8.3 จะนำเสนอผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพที่ได้จากการดำเนินงานร่วมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน จากนั้นในหัวข้อที่ 8.4 จะเกี่ยวข้องกับ การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งรวมทั้งกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ได้แก่ เอทานอล และกลีเซอรอล และสุดท้ายหัวข้อที่ 8.5 จะสรุปผลการศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาแบบจำลองร่วมของโครงข่ายนิวรัลเพื่อวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

8.1 การวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

การพัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอน ในส่วนของสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด คือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลการถ่ายโอนมวล โดยแบบจำลองที่เลือกนำมาอธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดได้มีการตรวจสอบความถูกต้องและความน่าเชื่อถือของแบบจำลองที่นำมาใช้ และจากการเปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของเซลล์เชื้อเพลิงที่ตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการ พบว่าลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้จากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองและที่ได้จากข้อมูลการทดลองมีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อนำแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่พัฒนาขึ้นมาใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอนที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับจะให้สมรรถนะทางไฟฟ้าที่ดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ ทั้งนี้เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับเกิดศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าที่สูงมาก และเมื่อเปรียบเทียบกับสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลการถ่ายโอนมวลต่ำกว่า ทำให้สามารถดำเนินงานเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะความหนาแน่นกระแสได้สูงกว่า จากผลการศึกษาที่ได้จึงสามารถสรุปได้ว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะให้สมรรถนะทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด เพราะสามารถดำเนินงานในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่า ส่งผลให้ได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีโครงสร้างแบบอื่นๆ ด้วย แต่อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการยังพบว่า แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะออกแบบให้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับก็ตาม ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงยังเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าอยู่ดี ดังนั้นจึงควรมีการพัฒนาปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้ผลิตอิเล็กโทรดเพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะที่ดีขึ้น

เมื่อทำการศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบ (ความหนาของอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรดขนาดรูพรุน และความพรุนของอิเล็กโทรด) ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือ การลดความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ และการเพิ่มขนาดรูพรุนและความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดสามารถเพิ่มสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองแบบได้ การลดความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าลดลงตามไปด้วย ส่วนการเพิ่มความพรุนของขั้วอิเล็กโทรดจะทำให้สัมประสิทธิ์ในการแพร่ของก๊าซมีค่ามากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์เดียวกับการเพิ่มขนาดของรูพรุนคือก๊าซเชื้อเพลิงเกิดการถ่ายโอนไปยังพื้นผิวระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงความหนาของขั้วแอโนดและขั้วแคโทดแล้วพบว่า สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนนั้น การลดความหนาของขั้วแอโนดส่งผลต่อการถ่ายโอนของก๊าซเชื้อเพลิงไปยังพื้นผิวที่ดีขึ้น ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าได้มากขึ้นเพราะการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล อย่างไรก็ตามพบว่าการเปลี่ยนแปลงความหนาของขั้วแคโทดนั้นไม่มีผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนนั้น การเปลี่ยนแปลงความหนาของขั้วแอโนดกลับไม่มีผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากโดยปกติแล้วการแพร่ของก๊าซทางด้านขั้วแอโนดจะมีเพียงก๊าซไฮโดรเจนเพียงก๊าซเดียวเท่านั้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงความหนาของขั้วแอโนดจึงไม่ส่งผลกระทบต่อการแพร่ของก๊าซไฮโดรเจนด้วย แต่ในการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนให้มีขนาดของขั้วแคโทดบางลง จะทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้นเพราะค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการลดขนาดของขั้วแคโทดจะทำให้ก๊าซออกซิเจนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้ง่ายขึ้น ในขณะที่น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ก็สามารถไหลออกมาได้สะดวกมากขึ้นด้วย

8.2 การวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและดำเนินการภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่

เมื่อทราบโครงสร้างที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและนำโปรตอนภายใต้เงื่อนไขการดำเนินงานแบบปกติแล้ว งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาต่อเกี่ยวกับการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและดำเนินการภายใต้สภาวะการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและอุณหภูมิคงที่ ก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงจะผ่านการรีฟอร์มมิงบางส่วน ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สภาวะการดำเนินงานจริงจะทำโดยการใส่แบบจำลอง 1 มิติที่สภาวะคงตัวร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี (อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ และค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับ 0.7 โวลต์) เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองแบบ พบว่าก๊าซมีเทนและน้ำจะถูกใช้อย่างรวดเร็วผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำที่ทางเข้าของเซลล์เชื้อเพลิงฝั่งขั้วแอโนดและผลิตก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ออกมา ในเวลาเดียวกันปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟจะเกิดขึ้นโดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำที่เหลืออยู่ทำให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนจะถูกผลิตออกมามากขึ้น เมื่อก๊าซมีเทนถูกใช้ไปจนหมดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนที่ป้อนเข้ามาทางขั้วแอโนดจะเกิดมากขึ้นและได้น้ำและกระแสไฟฟ้าออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน น้ำจะเกิดขึ้นทางขั้วแอโนดซึ่งน้ำที่ผลิตออกมาจะมีประโยชน์โดยสามารถนำไปใช้ในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟ ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน น้ำจะเกิดขึ้นทางขั้ว

แคโทดซึ่งจะทำให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น แต่การที่ทางด้านขั้วแอโนดมีน้ำน้อยลงนั้น เป็นสาเหตุให้น้ำที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊สซิปกับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ไม่เพียงพอ ทำให้ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ปรากฏอยู่ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงมีปริมาณสูงอยู่ และมีโอกาสที่จะเกิดคาร์บอนขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง คาร์บอนที่เกิดขึ้นนั้นจะทำให้ค่าแอมเพอริจิตี้ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงและส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งสองแบบพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีค่าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน อย่างไรก็ตามภายใต้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดียวกันคือ 0.7 โวลต์ พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีค่าสูงกว่าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนมาก ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย ค่ากำลังไฟฟ้า และค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนำโปรตอนมีค่าน้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์แบบนำโปรตอนมีค่าการนำโปรตอนน้อยกว่า ส่งผลให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามากกว่าตามไปด้วย เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสภาวะการดำเนินงานที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอนซึ่งสร้างโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับพบว่า ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองแบบจะมีค่ามากขึ้นได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน ระดับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของก๊าซมีเทนในเครื่องพีรีฟอร์มเมอร์ และอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน รวมถึงการลดความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงด้วย อย่างไรก็ตามในการเลือกใช้ค่าระดับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของก๊าซมีเทน อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน และความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงควรต้องพิจารณากันอย่างรอบคอบโดยคำนึงถึงค่าประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ได้ทำวิเคราะห์ผลของปริมาณของน้ำในก๊าซออกซิเจนแดนซ์ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย ซึ่งพบว่าปริมาณน้ำในก๊าซออกซิเจนแดนซ์ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เนื่องจากน้ำที่เพิ่มเข้ามาจะไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซออกซิเจน ส่งผลให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีน้อยลง จากการจำลองกระบวนการยังพบว่าปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในช่องการไหลเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนสามารถลดลงได้โดยการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน

8.3 การวิเคราะห์สมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน

จากการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนซึ่งออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ และดำเนินงานภายใต้สภาวะการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและอุณหภูมิคงที่ พบว่ามีปัญหาอยู่ด้วยกัน 2 ส่วน คือ มีสมรรถนะการทำงานที่ต่ำ และการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในช่องการไหลเชื้อเพลิงปริมาณสูง งานวิจัยนี้จึงได้นำเสนอการดำเนินงานร่วมกันระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอน และทำการวิเคราะห์สมรรถนะของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดโดยใช้แบบจำลองที่ได้มาจากสมการอนุกรมมวลและแบบจำลองไฟฟ้าเคมี โดยมีจุดประสงค์เพื่อที่จะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละตัว และประสิทธิภาพโดยรวมของระบบเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการดำเนินงาน จากการศึกษาสมรรถนะของระบบรวมเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้เงื่อนไขการดำเนินงานปกติคือ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ และความต่างศักย์ 0.65 โวลต์ พบว่าก๊าซมีเทนถูกเปลี่ยนรูปอย่างสมบูรณ์ภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน ทำให้ก๊าซออกซิเจนจากเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวมีเพียงน้ำ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อนำก๊าซดังกล่าวไปใช้ต่อในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน พบว่าก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จะ

เกิดปฏิกิริยาอวตอร์แกกซ์ซิฟและไดไฮโดรเจนเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมากขึ้น เมื่อพิจารณาสมรรถนะของระบบรวมทั้งในส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และประสิทธิภาพพบว่า ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงมีสมรรถนะสูงกว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแต่ละประเภทเพียงอย่างเดียว โดยสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีค่าน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนเช่นเดียวกับการศึกษาที่กล่าวไปแล้วข้างต้น

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสภาวะในการดำเนินงานทั้งอุณหภูมิ ความดัน องค์กรประกอบของก๊าซเชื้อเพลิง ความเร็วในการป้อนเชื้อเพลิงเข้า และค่าศักย์ไฟฟ้าในระบบ ที่มีต่อสมรรถนะของระบบร่วมเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ต่างชนิดกัน พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน และระดับของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และการลดความเร็วของการป้อนเชื้อเพลิงและค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงาน สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวได้ จากการพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่า ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีค่ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนก็ต่อเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานลดลงอยู่ในช่วง 650 ถึง 710 องศาเซลเซียส ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าความสามารถในการนำโปรตอนของไอเล็กโตรไลต์จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง นอกจากนี้ในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทที่มีต่อประสิทธิภาพของระบบร่วมเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้ทราบว่า การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนจะมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของระบบร่วมเซลล์เชื้อเพลิงมากที่สุด ดังนั้นในการออกแบบระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบไปด้วยเชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบนำโปรตอนควรพิจารณาการออกแบบของเชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน เนื่องจากเป็นส่วนสำคัญที่สุดเพราะมีผลต่อการผลิตกำลังไฟฟ้าและก๊าซที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

8.4 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นเป็นเชื้อเพลิง

8.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง

สำหรับการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง และเกิดรีฟอร์มมิงของเอทานอลภายในเซลล์เชื้อเพลิง งานวิจัยนี้ได้ใช้แบบจำลอง 1 มิติที่สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่ร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีที่พิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด จากการวิเคราะห์สมรรถนะที่สภาวะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงพบว่า ภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน (ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.65 โวลต์ อุณหภูมิเท่ากับ 750 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ) เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเฉลี่ยได้ที่ 0.51 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยที่ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นค่าความสูญเสียหลัก ตามมาด้วยศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าและเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล การเพิ่มความหนาแน่นของขั้วแอโนดจะลดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งนี้เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้จากการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับและใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงพบว่า สมรรถนะของเซลล์จะดีขึ้นก็ต่อเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน ระดับการเกิดรีฟอร์มมิงของเอทานอล และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล รวมถึงการลดอัตราการไหลของเชื้อเพลิงที่ทางเข้าด้วย การศึกษานี้พบว่าการเลือกใช้ความหนาแน่นของขั้วแอโนดและสภาวะในการดำเนินงานต้องมีการพิจารณาอย่างระมัดระวังเพื่อให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมทั้งทางด้านประสิทธิภาพและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

8.4.2 การศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอัตโนมัติเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอัตโนมัติเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้วิธีการพิจารณาค่าพลังงานอิสระของกิบบ์ที่น้อยที่สุด งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของสภาวะในการดำเนินงาน เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล ที่มีผลต่อการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอัตโนมัติเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อกลีเซอรอลต่างๆ กัน จากการศึกษาภายใต้การดำเนินงานที่อุณหภูมิคงที่พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะสามารถเพิ่มผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลจะทำให้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าแม้การเพิ่มน้ำเข้าไปในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะสามารถเพิ่มผลผลิตของก๊าซไฮโดรเจนได้ แต่สัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซผลิตภัณฑ์จะเจือจางลงเนื่องจากมีน้ำเจือปนอยู่มาก เมื่อพิจารณาก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นพบว่า ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีปริมาณค่ามากขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ แต่จะมีปริมาณลดลงตามเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล สำหรับการเปรียบเทียบการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นพบว่า การใช้กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะมีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนน้อยกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ เมื่อทำการพิจารณาสภาวะในการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอัตโนมัติเทอร์มัลของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งทำให้ได้การผลิตของก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุดโดยที่ไม่ต้องป้อนพลังงานจากแหล่งพลังงานภายนอก พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ทำให้ได้ผลได้ของไฮโดรเจนเหมาะสมที่สุดอยู่ในช่วง 0.4 ถึง 0.7 ทั้งนี้จะขึ้นกับสัดส่วนของกลีเซอรอลที่ผสมอยู่ในกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่จำเป็นต้องใช้จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการป้อนน้ำมากเกินไปและเมื่อกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณเมทานอลเจือปนอยู่น้อย

8.5 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้แบบจำลองร่วมโครงข่ายนิวรัล

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอแบบจำลองโครงข่ายนิวรัลร่วมกับแบบจำลองพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยสมการสมดุลมวลจะถูกนำมาใช้เพื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ในขณะที่โครงข่ายนิวรัลจะถูกประยุกต์ใช้แทนแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีเพื่อทำนายค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของก๊าซตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ข้อมูลที่ได้จากการจำลองกระบวนการโดยใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีสำหรับการฝึกฝนโครงข่ายนิวรัล จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างที่เหมาะสมของโครงข่ายนิวรัลที่สามารถทำนายค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะประกอบด้วยชั้นตัวแปรขาเข้า 1 ชั้น ชั้นซ่อน 2 ชั้น และชั้นตัวแปรขาออกซึ่งก็คือค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 ชั้น โดยชั้นตัวแปรขาเข้ามีอยู่ด้วยกัน 4 โหนด คือ อุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้า และองค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนและน้ำ ในขณะที่ชั้นซ่อน 2 ชั้น จะมี 7 และ 4 โหนด ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบความน่าเชื่อถือของโครงข่ายนิวรัลที่ได้พบว่าโครงข่ายนิวรัลสามารถทำนายค่าสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงได้อย่างถูกต้อง

จากนั้นได้ทำวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้แบบจำลองร่วมโครงข่ายนิวรัล โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ศึกษาเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ออกแบบโดยใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายในและดำเนินงานภายใต้สภาวะคงตัวและอุณหภูมิคงที่ จากการจำลองกระบวนการพบว่า ภายใต้การดำเนินงานที่สภาวะมาตรฐาน (ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.64 โวลต์ อุณหภูมิใน

การดำเนินงานเท่ากับ 750 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ) พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยได้ที่ 0.728 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 0.466 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และประสิทธิภาพ 80.54 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งในช่วงอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน ระดับของการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิง และอัตราการไหลของเชื้อเพลิงขาเข้า ต่างๆ กัน พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน และระดับของการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้ ในขณะที่ผลของอัตราการไหลของเชื้อเพลิงขาเข้าที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงให้ผลลัพธ์ตรงกันข้าม นอกจากนี้ยังพบว่าผลการจำลองกระบวนการที่ได้จากแบบจำลองร่วมโครงข่ายนิวรัลในงานวิจัยนี้ยังมีแนวโน้มเหมือนกับการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งโดยใช้แบบจำลองทั่วไป

บทที่ 9

ผลผลิตของโครงการวิจัย

9.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 9.1.1. Arpornwichanop, A., Chalermpanchai, N., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Tade, M. (2009). Performance of an Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with Direct-Internal Reforming of Ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(18, Sep.), 7780-7788. (IF-2009 = 3.945)
- 9.1.2. Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2010). Analysis of a Proton-Conducting SOFC with Direct Internal Reforming. *Chemical Engineering Science*, 65(1, Jan.), 581-589. (IF-2009 = 2.136)
- 9.1.3. Patcharavorachot, Y., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Performance Evaluation of Combined Solid Oxide Fuel Cells with Different Electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9, May), 4301-4310. (IF-2009 = 3.945)
- 9.1.4. Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Paengjuntuek, W. and Assabumrungrat, S. (2010). Thermodynamic Study of Hydrogen Production from Crude Glycerol Autothermal Reforming for Fuel Cell Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13, July), 6617-6623. (IF-2009 = 3.945)
- 9.1.5. Patcharavorachot, Y., Brandon, N. P., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte. *Solid State Ionics*, 181(35-36, Nov.), 1568-1576. (IF-2009 = 2.162)
- 9.1.6. Saebea, D., Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2011). Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming: Thermodynamic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* (submitted). (IF-2009 = 3.945)
- 9.1.7. Patcharavorachot, Y., Chaichana, K., Saebea, D., Chutichai, B., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Neural Network Hybrid Model of a Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of Power Sources* (submitted). (IF-2009 = 3.792)

9.2 ผลงานเผยแพร่ในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- 9.2.1. Jirachotdaecho, G., Authayanun, S., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2009). Analysis of Glycerol Autothermal Reforming for Hydrogen Production. *Proceedings of the 3rd International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2009)- World Renewable Energy Congress 2009-Asia, May 18-23, 2009, Bangkok, Thailand.*

- 9.2.2. Arpornwichanop, A., Chutichai, B., Chaichana, K., Saebea, D., Assabumrungrat, S. and Tade, M. (2009). Hybrid Neural Network Model of a Solid Oxide Fuel Cell. Proceedings of Chemeca 2009, Sep. 27-30, 2009, Perth, Australia.
- 9.2.3. Saebea, D., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). A Thermodynamic Study on Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming. Proceedings of Chemeca 2010, Sep. 26-29, 2010, Adelaide, Australia.
- 9.2.4. Thanomjit, C., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Thermal Management Analysis of Solid Oxide Fuel Cell System Integrated with Autothermal Reforming. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2011), Jan. 5-7, 2011, Bangkok, Thailand.
- 9.2.5. Sangduan, K., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Analysis of CO₂ Absorption for Purification of Hydrogen in Ethanol Reforming Processes. The 3rd Regional Conference on Chemical Engineering (RCCE), Jan. 20-21, 2011, Metro Manila, Philippines.
- 9.2.6. Thanomjit, C., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Effect of Ethanol Reforming Processes on Performance of Solid Oxide Fuel Cell. The 1st International Conference on Clean Energy (ICCE 2011), April 10-13, 2011, Dalian, China.
- 9.2.7. Arpornwichanop, A., Wasuleewan, M., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2011). Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production. The 14th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'11), May 8-11, 2011, Florence, Italy.

9.3 ผลงานเผยแพร่ในที่ประชุมวิชาการระดับชาติ

- 9.3.1. Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2009). Study on a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell with Different Electrolytes. The 19th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference, October 26-27, 2009, Kanchanaburi, Thailand.
- 9.3.2. Saebea, D. and Arpornwichanop, A. (2010). Analysis of Ethanol Fuelled Solid Oxide Fuel Cell System with Partial Anode Off Gas Recycle. Commission on Higher Education Congress III: University Staff Development Consortium (CHE-USDC Congress III), September. 9-11, 2010, Pattaya, Thailand.
- 9.3.3. Patcharavorachot, Y., Brandon, N.P., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Theoretical Study of a Planar Solid Oxide Fuel Cell Using Proton-Conducting Electrolyte. Commission on Higher Education Congress III: University Staff Development Consortium (CHE-USDC Congress III), September 9-11, 2010, Pattaya, Thailand.

9.4 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์เชิงวิชาการ

9.4.1. การพัฒนาการเรียนการสอน

ได้นำผลงานวิจัยที่ได้ไปใช้ในการสอนรายวิชา วิศวกรรมกระบวนการและผลิตภัณฑ์โดยใช้คอมพิวเตอร์ช่วย (Computer-aided Process and Product Engineering) หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553

9.4.2. การสร้างนักวิจัยใหม่

โครงการวิจัยนี้ได้มีส่วนในการพัฒนาและผลิตนักวิจัยทั้งในระดับปริญญาดุษฎีบัณฑิตและมหาบัณฑิต โดยมีรายละเอียดดังนี้

ระดับปริญญาเอก

1. นางสาวณัฏฐิพร พัชรวโรชิต วิทยานิพนธ์เรื่อง การวิเคราะห์ทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนภายใน (จบการศึกษาปี 2553)
2. นางสาวสุริดา อรรถยานันท์ วิทยานิพนธ์เรื่อง การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนที่กำหนดการที่อุณหภูมิสูงเมื่อใช้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงมีกลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิง (กำลังศึกษา)
3. นางสาวแดง แซ่เบ๊ วิทยานิพนธ์เรื่อง การประเมินเชิงทฤษฎีระบบร่วมเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งและเครื่องกังหันก๊าซที่ป้อนด้วยเอทานอล (กำลังศึกษา)

ระดับปริญญาโท

1. นางสาวกิดาการ แสงเดือน วิทยานิพนธ์เรื่อง การวิเคราะห์กระบวนการรีฟอร์มมิงเอทานอลสำหรับการผลิตไฮโดรเจน (จบการศึกษาปี 2552)
2. นางสาวกิริณา จิโรชิตเดโช วิทยานิพนธ์เรื่อง การวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ของการผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงที่ต่างกัน (จบการศึกษาปี 2553)
3. นางสาวชลพรรณ ถนอมจิตร วิทยานิพนธ์เรื่อง ผลของกระบวนการรีฟอร์มมิงที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง (กำลังศึกษา)

เอกสารอ้างอิง

Abayomi, A., Ahmed, A., Raphael, I. and Ajay, D. 2006. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1707- 1715.

Achenbach, E. 1994. Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 49, 333–348.

Achenbach, E., and Riensche, E. 1994. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 52, 283–288.

Adhikari, S., Fernando, S.D. and Haryanto, A. 2009. Hydrogen production from glycerol: an update. *Energy Conversion and Management* 50, 2600-2604.

Aguiar, P., Chadwick, D., and Kershenbaum, L. 2002. Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell. *Chemical Engineering Science* 57, 1665–1677.

Aguiar, P., Adjiman, C.S. and Brandon, N.P. 2004. Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I : Model-based steady-state performance. *Journal of Power Sources* 138, 120-136.

Ahmed, S. and Krumpelt, M. 2001. Hydrogen from hydrocarbon for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 291-301.

Araki, T., Ohbaa, T., Takezawa, S., Ondaa, K., Sakaki, Y. 2006. Cycle analysis of planar SOFC power generation with serial connection of low and high temperature SOFCs. *Journal of Power Sources* 158, 52–59.

Ashrafi, M., Proll, T., Pfeifer, C. and Hofbauer, H. 2008. Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 1. Thermodynamic optimization. *Energy & Fuel* 22, 4182-4189.

Assabumrungrat, S., Pavarajarn, V., Charojrochkul, S. and Laosiripojana, N. 2004. Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol. *Chemical Engineering Science* 59, 6015-6020.

Assabumrungrat, S., Laosiripojanam N., Pavarajarn, V., Sangtongkitcharoen, W., Tangjitmatee, A., and Praserthdam, P. 2005. Thermodynamic analysis of carbon formation in a solid oxide fuel cell with a direct internal reformer fuelled by methanol. *Journal of Power Sources* 139, 55–60.

Bavarsad, P.G. 2007. Energy and exergy analysis of internal reforming solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid system. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 4591-4599.

Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, Wiley : 2nd Ed., 2006.

Burt, A.C., Celik, I.B., Gemmen, R.S. and Smirnov, A.V. 2004. A numerical study of cell-to-cell variations in a sofc stack. *Journal of Power Sources* 126, 76–87.

Byrd, A.J., Pant, K.K. and Gupta, R.B. 2008. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 87, 2956-2960.

Calise, F., Palombo, A. and Vanoli, L. 2006. Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC–GT power plant. *Journal of Power Sources* 158, 225–244.

Campanari, S. and Iora, P. 2004. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. *Journal of Power Sources* 132, 113–126.

Chan, S.H., Khor, K.A. and Xia, Z.T. 2001. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* 93, 130–140.

Chen, X.J., Liu, Q.L., Chan, S.H., Brandon, N.P. and Khor, K.A. 2007. High performance cathode-supported SOFC with perovskite anode operating in weakly humidified hydrogen and methane. *Electrochemistry Communications* 9, 767-772.

Chen, H., Zhang, T., Dou, B., Dupont, V., Williams, P. and Ghadiri, M. 2009. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 7208-7222.

Coors, W.G. 2003. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *Journal of Power Sources* 118, 150–156.

Costamagna, P., Selimovic, A., Borghi, M.D. and Agnew, G. 2004. Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC). *Chemical Engineering Journal* 102, 61–69.

Demin, A. and Tsiakaras, P. 2001. Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 1103–1108.

Dicks, A.L., Fellows, R.G., Mescal, C.M. and Seymour, C. 2000. A study of SOFC–PEM hybrid systems. *Journal of Power Sources* 86, 501-506.

Dokiya, M. 2002. SOFC system and technology. *Solid State Ionics* 152–153, 383-392.

Dou, B., Dupont, V., Rickett, G., Blakeman, N., Williams, P.T. and Chen, H. 2009. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Bioresource Technology* 100, 3540-3547.

Douvartzides, S.L., Coutelieri, F.A., Demin, A.K. and Tsiakaras, P.E. 2004. Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 375-379.

Essoumhi, A., Taillades, G., Taillades-Jacquin, M., Jones, D.J. and Rozière, J. 2008. Synthesis and characterization of Ni-cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies. *Solid State Ionics* 179, 2155–2159.

Faungnawakij, K., Kikuchi, R. and Eguchi, K. 2006. Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production. *Journal of Power Sources* 161, 87-94.

Fellows, R. 1998. A novel configuration for direct internal reforming stacks. *Journal of Power Sources* 71, 281-287.

Feng, Y., Luo, J. and Chuang, K.T. 2007. Conversion of propane to propylene in a proton-conducting solid oxide fuel cell. *Fuel* 86, 123–128.

Ferguson, J.R., Fiard, J.M. and Herbin, R. 1996. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 58, 109–122.

Freni, S., Maggio, G. and Cavallaro, S. 1996. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. *Journal of Power Sources* 62, 67-73.

Fukada, S., Suemori, S. and Onoda, K. 2006. Proton transfer in SrCeO₃-based oxide with internal reformation under supply of CH₄ and H₂O. *Journal of Nuclear Materials* 348, 26–32.

Guo, X., Hidajat, K. and Ching, C. 1999. Simulation of a solid oxide fuel cell for oxidative coupling of methane. *Catalysis Today* 50, 109–116.

Hamakawa, S., Li, L., Li, A. and Iglesia, E. 2002. Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} a thin films. *Solid State Ionics* 48, 71– 81.

Haberman, B.A. and Young, J.B. 2004. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47, 3617–3629.

Haseli, Y., Dincer, I. and Naterer, G.F. 2008. Thermodynamic modeling of a gas turbine cycle combined with a solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 5811-5822.

Haynes, C. 2000. Simulating process settings for unslaved sofc response to increases in load demand. *Journal of Power Sources* 109, 365–376.

Hayre, R.O., Cha, S.W., Colella, W. and Prinz, F.B. 2006. *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons : New York.

Hernandez-Pacheco, E., Singh, D., Hutton, P.N., Patel, N. and Mann, M.D. 2004. A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 138, 174–186.

Hernandez-Pacheco, E., Mann, M.D., Hutton, P.N., Singh, D. and Martin, K.E. 2005. A cell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1221–1233.

Hibino, Y., Tsunekawa, H., Tanimoto, S. and Sano, M. 2000. Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs. *Journal of The Electrochemical Society* 147, 1338-1343.

Hussain, M.M., Li, X. and Dincer, I. 2006. Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 161, 1012–1022.

Huang, B., Zhu, X.J., Hu, W.Q., Yu, Q.U. and Tu, H.Y. 2009. Characteristics and performance of lanthanum gallate electrolyte-supported SOFC under ethanol steam and hydrogen. *Journal of Power Sources* 186, 29-36.

Huang, K., Feng, M. and Goodenough, J.B. 1997. Electrode Performance Test on Single Ceramic Fuel Cells Using as Electrolyte Sr- and Mg-Doped LaGaO₃. *Journal of The Electrochemical Society* 144, 3620-3624.

Inui, Y., Urata, A., Ito, N., Nakajima, T. and Tanaka, T. 2006. Performance simulation of planar SOFC using mixed hydrogen and carbon monoxide gases as fuel. *Energy Conversion and Management* 47, 1738–1747.

Ishihara, T., Honda, M., Shibayama, T., Minami, H., Nishiguchi, H. and Takita, Y. 1998. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO₃ Based Oxide Ion Conductor. *Journal of The Electrochemical Society* 145, 3177-3183.

Ito, N., Iijima, M., Kimura, K. and Iguchi, S. 2005. New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte. *Journal of Power Sources* 152, 200–203.

Iwahara, H., Uchida, H. and Maeda, N. 1982. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolysis. *Journal of Power Sources* 7, 293-301.

Iwahara, H. 1988. High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production. *Solid State Ionics* 28-30, 573-578.

Iwahara, H. 1996. Proton conducting ceramics and their application. *Solid State Ionics* 86–88, 9–15.

Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N. and Charojrochkul, S. 2006. Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes. *Chemical Engineering Journal* 119, 11–18.

Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N., Suwanwarangkul, R., Charojrochkul, S. and Croiset, E. 2007. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells : Proton and oxygen ion conductors. *Chemical Engineering Journal* 133, 187–194.

Joo, J.H., Kim, D.Y. and Choi, G.M. 2009. Thick-Film Electrolyte-Supported SOFC Based on Lanthanum-Gallate Electrolyte Without Using Buffer Layer. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, 65-68.

Kim, S.D., Hyun, S.H., Moon, J., Kim, J.H. and Song, R.H. 2005. Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 139, 67–72.

Kosacki, I. and Anderson, H.U. 1997. The structure and electrical properties of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ thin film protonic conductors. *Solid State Ionics* 97, 429-436.

Leng, Y.J., Chan, S.H., Khor, K.A. and Jiang, S.P. 2004. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 1025-1033.

Li, P. and Chyu, M.K. 2003. Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack. *Journal of Power Sources* 124, 487–498.

Lin, B., Sun, W., Xie, K. Dong, K., Dong, D., Liu, X., Gao, J. and Meng, G. 2008. A cathode-supported SOFC with thin $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte prepared by a suspension spray. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 285-290.

Liu, Q.L., Khor, K.A., Chan, S.H. and Chen, X.J. 2006. Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gagolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process. *Journal of Power Sources* 162, 1036-1042.

Liu, S., Zhang, K., Fang, L. and Li, Y. 2008. Thermodynamic analysis of hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol. *Energy & Fuel* 22, 1365-1370.

Luo, N., Cao, F., Zhao, X., Xiao, T. and Fang, D. 2007. Thermodynamic analysis of aqueous-reforming of polyols for hydrogen generation. *Fuel* 86, 1727-1736.

Maggio, G., Freni, S. and Cavallaro, S. 1998. Light alcohols/methane fuelled molten carbonate fuel cells: a comparative study. *Journal of Power Sources* 74, 17-23.

Maric, R., Ohara, S., Fukui, T., Yoshida, H., Nishimura, M., Inagaki, T. and Miura, K. 1999. Solid Oxide Fuel Cells with Doped Lanthanum Gallate Electrolyte and $LaSrCoO_3$ Cathode, and Ni-Samarium-Doped Ceria Cermet Anode. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 2006-2010.

Mather, G.C., Figueiredo, F.M., Jurado, J.R. and Frade, J.R. 2003. Synthesis and characterisation of cermet anodes for SOFCs with a proton-conducting ceramic phase. *Solid State Ionics* 162–163, 115–120.

Matsumoto, H., Nomura, I., Okada, S. and Ishihara T. 2008. Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate. *Solid State Ionics* 179, 1486–1489.

Meng, G.Y., Ma, G.L., Ma, Q.L., Peng, R.R. and Liu, X.Q. 2007. Ceramic membrane fuel cells based on solid proton electrolytes. *Solid State Ionics* 178, 697–703.

Minh, N.Q., and Takahashi, T., *Science and technology of ceramic fuel cells*. New York : Elsevier, 1995.

Möller, B.F., Arriagada, J., Assadi, M. and Potts, I. 2004. Optimisation of an SOFC/GT system with CO_2 -capture. *Journal of Power Sources* 131, 320–326.

Musa, A. and Paepe, M.D. 2008. Performance of combined internally reformed intermediate/high temperature SOFC cycle compared to internally reformed two-staged intermediate temperature SOFC cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 4665–4672.

Nagata, S., Momma, A., Kato, T. and Kasuga, Y. 2001. Numerical analysis of output characteristics of tubular SOFC with internal reformer. *Journal of Power Sources* 101, 60–71.

Ni, M., Leung, M.K.H. and Leung, D.Y.C. 2007. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. *Energy Conversion and Management* 48, 1525-1535.

Ni, M., Leung, D.Y.C. and Leung, M.K.H. 2008. Modeling of methane fed solid oxide fuel cells : Comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. *Journal of Power Sources* 183, 133-142.

Palsson, J., Selimovic, A. and Sjunnesson, L. 2000. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation. *Journal of Power Sources* 86, 442-448.

Pekridis, G., Kalimeri, K., Kaklidis, N., Athanasiou, C. and Marnellos, G. 2007. Electrode polarization measurements in the Fe|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}|Au proton conducting solid electrolyte cell. *Solid State Ionics* 178, 649–656.

Pfafferodt, M., Heidebrecht, P., Stelter, M. and Sundmacher, K. 2005. Model-based prediction of suitable operating range of a SOFC for an auxiliary power unit. *Journal of Power Sources* 149, 53–62.

Potter, A.R. and Baker, R.T. 2006. Impedance studies on Pt|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃|Pt under dried and humidified air, argon and hydrogen. *Solid State Ionics* 177, 1917–1924.

Rabenstein, G. and Hacker, V. 2008. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined autothermal reforming: a thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* 185, 1293-1304.

Sangtongkitcharoen, W., Assabumrungrat, S., Pavarajarn, V., Laosiripojana, N. and Praserttham, P. 2005. Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fueled by methane. *Journal of Power Sources* 142, 75–80.

Sasaki, K., Tamura, J. and Dokiya, M. 2001. Pt-cermet cathode for reduced temperature SOFCs. *Solid State Ionics* 144, 223–232.

Seo, Y.S., Shirley, A. and Kolaczowski, S.T. 2002. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources* 108, 213-225.

Suksamai, W. and Metcalfe, I.S. 2007. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC. *Solid State Ionics* 178, 627–634.

Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Fowler, M.W., Douglas, P.L., Entchev, E. and Douglas, M.A. 2003. Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan–Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. *Journal of Power Sources* 122, 9–18.

Suzuki, T., Jasinski, P., Anderson, H.U. and Dogan, F. 2004. Single Chamber Electrolyte Supported SOFC Module. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, 391-393.

Swami, S.M. and Abraham, M.A. 2006. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. *Energy & Fuel* 20, 2616-2622.

Taherparvar, H., Kilner, J.A., Baker, R.T. and Sahibzada, M. 2003. Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs. *Solid State Ionics* 162-163, 297- 303.

Tsiakaras, T. and Demin, A. 2001. Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol. *Chemical Engineering Journal* 102, 210-217.

Valliyappan, T., Ferdous, D., Bakhshi, N.N. and Dalai A.K. 2008. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. *Topics in Catalysis* 49, 59-67.

Wang, H., Wang, X., Li, M., Wang, M., Li, S and Wang, S. 2009. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 5683-5690.

Wen, G., Xu, Y., Ma, H., Xu, Z. and Tian, Z. 2008. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6657-6666.

Xin, X., Lu, Z., Huang, X., Sha, X., Zhang, Y. and Su, W. 2006. Anode-supported solid oxide fuel cell based on dense electrolyte membrane fabricated by filter-coating. *Journal of Power Sources* 159, 1158-1161.

Xue, X., Tang, J., Sammes, N. and Du, Y. 2005. Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects. *Journal of Power Sources* 142, 211-222.

Yakabe, H., Ogiwarw, T., Hishinuma, M. and Yasuda, I. 2001. 3-D model calculation for planar SOFC. *Journal of Power Sources* 102, 144-154.

Yamaguchi, T., Shimizu, S., Suzuki, T., Fujishiro, Y., and Awano, M. 2008. Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation. *Electrochemistry Communications* 10, 1381-1383.

Yokoo, M, and Take, T. 2004. Simulation analysis of a system combining solid oxide and polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 137, 206-215.

Zhao, F. and Virkar, A.V. 2005. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of Power Sources* 141, 79-95.

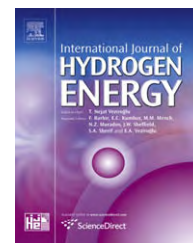
Zhu, B. and Mellander B.E. 1994. Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures. *Solid State Ionics* 70/71, 285-290.

Zhu, H. and Kee, R.J. 2003. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. *Journal of Power Sources* 117, 61-74.

ภาคผนวก ก

Performance of an Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with Direct-Internal Reforming of Ethanol

International Journal of Hydrogen Energy, 34(18, Sep.), 7780-7788. (IF-2009 = 3.945)

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol

Amornchai Arpornwichanop^{a,*}, Nuttapong Chalermpanchai^a,
Yaneeporn Patcharavorachot^a, Suttichai Assabumrungrat^a, Moses Tade^b

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^bDepartment of Chemical Engineering, Curtin University of Technology, Western Australia 6845, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 February 2009

Received in revised form

28 May 2009

Accepted 4 July 2009

Available online 26 July 2009

Keywords:

Solid oxide fuel cell

Anode-supported structure

Direct-internal reforming

Ethanol

ABSTRACT

A theoretical study of a solid oxide fuel cell (SOFC) fed by ethanol is presented in this study. The previous studies mostly investigated the performance of ethanol-fuelled fuel cells based on a thermodynamic analysis and neglected the presence of actual losses encountered in a real SOFC operation. Therefore, the real performance of an anode-supported SOFC with direct-internal reforming operation is investigated here using a one-dimensional isothermal model coupled with a detailed electrochemical model for computing ohmic, activation, and concentration overpotentials. Effects of design and operating parameters, i.e., anode thickness, temperature, pressure, and degree of ethanol pre-reforming, on fuel cell performance are analyzed. The simulation results show that when SOFC is operated at the standard conditions ($V = 0.65$ V, $T = 1023$ K, and $P = 1$ atm), the average power density of 0.51 W cm⁻² is obtained and the activation overpotentials represent a major loss in the fuel cell, followed by the ohmic and concentration losses. An increase in the thickness of anode decreases fuel cell efficiency due to increased anode concentration overpotential. The performance of the anode-supported SOFC fuelled by ethanol can be improved by either increasing temperature, pressure, degree of pre-reforming of ethanol, and steam to ethanol molar ratio or decreasing the anode thickness and fuel flow rate at inlet. It is suggested that the anode thickness and operating conditions should be carefully determined to optimize fuel cell efficiency and fuel utilization.

© 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells are cleaner and more efficient technology for chemical-to-electrical energy conversion over conventional combustion methods of power generation [1]. Among the various types of fuel cell, the solid oxide fuel cell (SOFC) has received considerable attention due to its high efficiency and fuel flexibility [2,3]. Nevertheless, the high-temperature operation of SOFC (>1000 K) requires high-temperature

resistant materials that in turn cause high fabrication cost. Recently, a number of research efforts have been focused on a lower temperature cell operation (873–1023 K) and the system is referred to as an intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). A decrease in operating temperatures offers many benefits, namely, high system reliability, long stack life time, and short start-up time [4]. However, the problem associated with the lower temperature operation is an increase in cell ohmic loss [5]. The use of anode-supported

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186878; fax: +66 2 2186877.

E-mail address: amornchai.a@chula.ac.th (A. Arpornwichanop).

0360-3199/\$ – see front matter © 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.006

Nomenclature	
C_i	molar concentration of component i , mol m^{-3}
$D_{\text{eff,electrode}}$	electrode effective gas-diffusion coefficient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
V	cell voltage, V
E^{OCV}	open-circuit voltage (OCV), V
E^0	OCV for standard temperature and pressure and pure reactants for the H_2 oxidation reaction, V
$E_{\text{electrode}}$	activation energy of the exchange-current density, kJ mol^{-1}
F	Faraday's constant, C mol^{-1}
F_{air}	molar flow rate of the air stream, mol s^{-1}
F_{fuel}	molar flow rate of the fuel stream, mol s^{-1}
h_a	air channel height, m
h_f	fuel channel height, m
$i_{\text{ave}, i}$	average and local current density, A m^{-2}
$i_{0,\text{electrode}}$	exchange-current density, A m^{-2}
$k_{\text{electrode}}$	pre-exponential factor of the exchange-current density, $\Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
L	cell length, m
LHV_i^0	lower heating value of component i at inlet
n	number of electrons participating in the electrochemical reaction
P	pressure, kPa
p_i	partial pressure of component i , bar
$p_{i,\text{TPB}}$	partial pressure of component i at relevant three-phase boundary, bar
P_{SOFC}	power density, W m^{-2}
R_j	rate of reaction j , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
R_{ohm}	total cell resistance, including both ionic and electronic resistance, Ωm^2
\mathcal{R}	gas constant, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	temperature, K
U_{fuel}	fuel utilization
u_a	air velocity, m s^{-1}
u_f	fuel velocity, m s^{-1}
W	cell width, m
x	axial coordinate, m
y_i	molar fraction of component i
y_i^0	molar fraction of component i at inlet
<i>Greek letters</i>	
α	transfer coefficient
$\varepsilon_{\text{SOFC}}$	fuel cell efficiency, %
η_{act}	activation overpotential, V
η_{conc}	concentration overpotential, V
η_{ohm}	ohmic overpotential, V
σ_{anode}	anode electrical conductivity, $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
σ_{cathode}	cathode electrical conductivity, $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\sigma_{\text{electrolyte}}$	electrolyte ionic conductivity, $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
τ_{anode}	anode thickness, m
τ_{cathode}	cathode thickness, m
$\tau_{\text{electrolyte}}$	electrolyte thickness, m
$\nu_{i,j}$	stoichiometric coefficient of component i in reaction j
<i>Superscripts</i>	
0	feed conditions (fuel and air channel inlet)

SOFCs, in which the anode is the thickest component and support structure, is one of the approaches to overcome the high ohmic resistance of electrolyte under the intermediate temperature operation [6].

Considering the fuel types of fuel cells, methane is a widely used hydrocarbon fuel because of its availability and ease in distribution. However, methane mostly derived from fossil fuel source (natural gas) has been increasingly of concern due to its high price and limited amount. Alternatively, ethanol is an attractive green fuel for use in fuel cells as it can be produced renewably from a fermentation of biomass and agricultural products (e.g., potato and cane) [7]. Moreover, ethanol has lower toxicity and volatility and is liquid at a room temperature, so it is easier to store, handle and transport in a safe way compared to other fuels [8].

In SOFC operation, ethanol needs to be converted into hydrogen-rich gas in an external reformer via a reforming reaction before feeding into fuel cells. There are different ethanol reforming reactions (i.e., steaming reforming, dry reforming, and partial oxidation); however, the performances of SOFC fuelled by the hydrogen-rich gas from an ethanol steam reforming process showed the highest maximum efficiency [9]. Due to the high-temperature operation of SOFC, the ethanol steam reforming reaction can also be carried out within SOFC. This technique is referred to as an internal reforming SOFC (IR-SOFC) [10,11]. The internal reforming process can be divided into two main approaches, depending

on the position of a reformer section and a fuel cell anode: indirect (IIR) and direct (DIR) internal reforming. In the former, fuel is fed into the reforming section which is separated but adjacent to the fuel cell anode side. In the latter, fuel is directly fed into a fuel cell and directly reformed on the anode material. The main advantage of the DIR-SOFC operation is that hydrogen produced from the ethanol reforming reaction is continuously consumed during the oxidation of hydrogen for generating electricity and thereby the conversion of the reversible reforming reaction is enhanced. However, a complete internal reforming may lead to carbon formation in the anode channel and to the large temperature gradients in the cell stack due to fast endothermic reforming reaction. A partial reforming of fuel via an external pre-reformer can be used to avoid such problems [12].

There are a number of researches dealing with the use of ethanol for fuel cells [7,9,13–17]. The previous studies mostly investigated the performance of ethanol-fuelled fuel cells based on a thermodynamic analysis. Assabumrungrat et al. [7] performed the thermodynamic analysis for a DIR-SOFC fed by ethanol with the aim at determining the ranges of inlet steam to ethanol ratio to avoid carbon formation. However, the calculations neglected the presence of actual losses encountered in a real SOFC operation. Tsiakaras and Demin [9] thermodynamically analyzed the use of ethanol as fuel in an SOFC system with different reactions, i.e., steam reforming, reforming with CO_2 , and partial oxidation with air. Jamsak

et al. [16] investigated the theoretical performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells (SOFCs) and found that SOFC efficiencies depend on the type of electrolyte, mode of operation, inlet ratio of steam and ethanol and fuel utilization. Although a thermodynamic analysis provides a guideline for predicting the effect of operating condition on the performance of fuel cells, a detailed mathematical modeling is also necessary for understanding the complicated electrical characteristics of fuel cells related to reaction and mass transport processes, which result in more accurate prediction of fuel cell performance, leading to an optimal design of fuel cells.

In this study, the performance of an anode-supported SOFC fed by ethanol under a direct-internal reforming operation and isothermal condition was investigated using a one-dimensional steady-state fuel cell model and a detailed electrochemical model taking into account all various voltage losses (i.e., activation, ohmic and concentration losses). The model was employed to determine the variations of gas component, voltage losses, and current density along the length of fuel cell. The electrical characteristics of the SOFC were analyzed with respect to the influence of key design and operating parameters such as anode thickness, temperature, degree of ethanol pre-reforming, and inlet fuel flow.

2. SOFC model

A single cell of a planar solid oxide fuel cell with an anode-supported structure and direct-internal reforming (DIR) operation is considered. It composes of fuel and air channels and a solid part in which a dense solid electrolyte separates two porous electrodes (i.e., anode and cathode) as shown in Fig. 1. In general, the electrolyte is made of yttria-stabilised zirconia (YSZ) which can conduct oxide ion efficiently whereas the most widely used materials for the anode and the cathode are nickel/YSZ and strontium-doped lanthanum manganite (LSM), respectively.

Ethanol is fed to the fuel channel and directly reformed within SOFC via an endothermic steam reforming reaction (Eq. (1)) at the anode. It is noted that Eq. (1) shows the stoichiometrical ethanol steam reforming reaction for the maximum hydrogen production. Hydrogen produced undergoes a hydrogen oxidation reaction (Eq. (2)) to produce steam and electrons. Oxidant is simultaneously fed to the air

channel, accepts electrons from the external circuit, and undergoes an oxygen reduction reaction (Eq. (3)). The electron flowing in an external circuit from the anode to the cathode produces direct-current electricity. The reactions occurred in the DIR-SOFC can be summarized as:

Fuel channel:



Air channel:



Overall electrochemical reaction:



As mentioned above, the flow of electrons via the external circuit produces direct-current electricity. The amount of current produced depends on a size of reaction area; the larger size of the reaction area can produce more current. The way to produce larger reaction surface is to increase the ratio of surface to catalyst volume by making thinner planar geometry of the fuel cell. Further, using more porous electrode also helps to increase the surface for the reaction.

A mathematical model of SOFC consists of two mass balances around the fuel ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , CO_2 , and H_2) and air (N_2 and O_2) channels and an electrochemical model that relates the fuel and air composition and temperature to the voltage, current density, and other related-cell variables. The assumptions used to develop a planar anode-supported DIR-SOFC model include (1) steady-state operation, (2) one-dimensional variation in gas flow direction, (3) uniform temperature and total pressure over the model geometry, (4) constant cell voltage along the cell coordinate, and (5) constant fluid properties [18]. Further, due to fast flow rate of fuel and air, gas flows in fuel cell channels are assumed to be dominated by a convective term; the axial dispersion effect is neglected. By performing mass balances, the following equations are obtained:

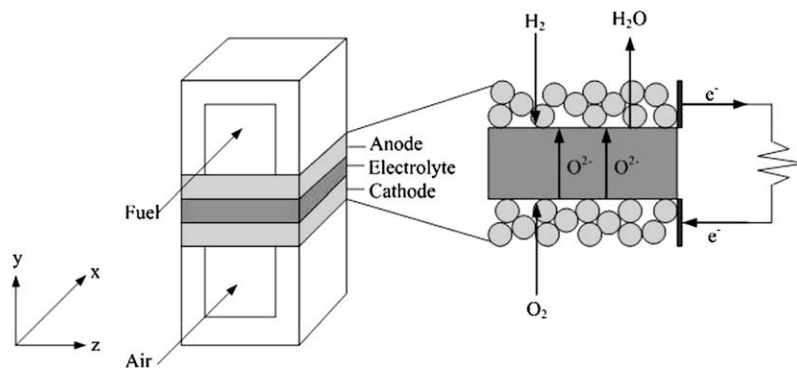


Fig. 1 – Schematic diagram of a planar SOFC.

Fuel channel:

$$\frac{\partial C_{i,f}}{\partial x} = -\frac{1}{u_f} \sum_{j \in \{(1),(4)\}} \nu_{i,j} R_j \frac{1}{h_f} \quad (5)$$

$$i \in \{C_2H_5OH, H_2O, CO_2, H_2\}$$

Air channel:

$$\frac{\partial C_{i,a}}{\partial x} = -\frac{1}{u_a} \nu_{i,(4)} R_{(4)} \frac{1}{h_a} \quad (6)$$

$$i \in \{O_2, N_2\}$$

where C_i is the concentration of component i , $\nu_{i,j}$ is the stoichiometric coefficient of component i in reaction j , R_j is the rate of reaction j , u_f and u_a are the fuel and air velocities, and h_f and h_a are the height of fuel and air channels, respectively.

The rate expressions for the ethanol steam reforming and the hydrogen electrochemical reaction are shown as follows [1,19,20]:

$$R_{(1)} = 3.123 \times 10^{-2} C_{C_2H_5OH}^{0.43} \exp\left(-\frac{4410}{\Re T}\right) \quad (7)$$

$$R_{(2)} = R_{(3)} = R_{(4)} = \frac{i}{2F} \quad (8)$$

The theoretical voltage that can be achieved by a fuel cell under specific operating conditions is also known as the 'electromotive force' or 'reversible open-circuit voltage (E^{OCV})'. This E^{OCV} can be determined by the Nernst equation:

$$E^{OCV} = E^0 + \frac{\Re T}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}\right) \quad (9)$$

where \Re is the universal gas constant, F is the faraday constant, T is the operating temperature (K), p_{H_2} , p_{H_2O} and p_{O_2} are the partial pressure of H_2 , H_2O and O_2 , respectively, E^0 stands for the reversible open-circuit potential at standard temperature and pressure and can be expressed by the following equation [21]:

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (10)$$

However, in real operation, the operating cell voltage (V) is always lower than the reversible open-circuit voltage because, when the current flows in the system, there are voltage losses taking place in the fuel cell. These losses are caused by (i) kinetics of the electrochemical reactions, (ii) internal electrical and ionic resistances, and (iii) mass transfer of reactants to reaction sites. The actual operating cell voltage can be written as follows:

$$V = E^{OCV} - (\eta_{act,anode} + \eta_{act,cathode} + \eta_{ohm} + \eta_{conc,anode} + \eta_{conc,cathode}) \quad (11)$$

where $\eta_{act,anode}$ and $\eta_{act,cathode}$ stand for the activation losses at the anode and the cathode, respectively, η_{ohm} stands for the ohmic loss, and $\eta_{conc,anode}$ and $\eta_{conc,cathode}$ represent the concentration losses at the anode and the cathode, respectively.

Activation overpotential is the voltage loss that relates to the electrode kinetics at the reaction site. Activation overpotentials can be computed by the Butler–Volmer equation:

$$i = i_{0,electrode} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{\Re T} \eta_{act,electrode}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{\Re T} \eta_{act,electrode}\right) \right] \quad (12)$$

electrode \in {anode, cathode}

where α represents the transfer coefficient (usually taken to be 0.5), n is the number of electrons transferred in the single elementary rate-limiting reaction step, and $i_{0,electrode}$ is the electrode exchange-current density which is a crucially important factor for computing the activation overpotential [22]. In this study, the approximate expression proposed by Aguiar et al. [23] was used to determine the value of the exchange-current density, which depends on the operating temperature as given in (Eq. (13)). The value of pre-exponential factor ($k_{electrode}$) and activation energy of the anode and cathode ($E_{electrode}$) for the calculation of $i_{0,electrode}$ are listed in Table 1.

$$i_{0,electrode} = \frac{\Re T}{n F} k_{electrode} \exp\left(-\frac{E_{electrode}}{\Re T}\right) \quad (13)$$

electrode \in {anode, cathode}

Ohmic loss is caused by the resistance to the flow of ions in electrolyte and to the flow of electrons through electrically conductive fuel cell components. This loss is proportional to current density following the Ohm's law as:

$$\eta_{ohm} = i R_{ohm} \quad (14)$$

where i is the current density and R_{ohm} is the total cell internal resistance that can be obtained from the measurement of cell resistances or be estimated from the effective distance between the cell components coupled with conductivity data as given by:

$$R_{ohm} = \sum \frac{\tau_i}{\sigma_i} \quad (15)$$

where τ_i and σ_i are the thickness and conductivity of the cell component i (i.e., anode, electrolyte and cathode), respectively.

Concentration overpotential is obtained from the difference in the open-circuit voltage calculated based on the reactant and product concentrations at the electrode/electrolyte interfaces (three-phase boundaries, TPB) and that based on the bulk concentrations and can be expressed as follows:

$$\eta_{conc} = \frac{\Re T}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2O,TPB} p_{H_2}}{p_{H_2O} p_{H_2,TPB}}\right) + \frac{\Re T}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,TPB}}\right) \quad (16)$$

where the first term on the right-hand side refers to the anodic concentration overpotential ($\eta_{conc,anode}$) and the second term

Table 1 – Values of pre-exponential factor and activation energy of anode and cathode for the calculation of the exchange-current density [23].

<i>Anode</i>	
k_{anode}	$6.54 \times 10^{11} \Omega^{-1} m^{-2}$
E_{anode}	140 kJ mol^{-1}
<i>Cathode</i>	
$k_{cathode}$	$2.35 \times 10^{11} \Omega^{-1} m^{-2}$
$E_{cathode}$	137 kJ mol^{-1}

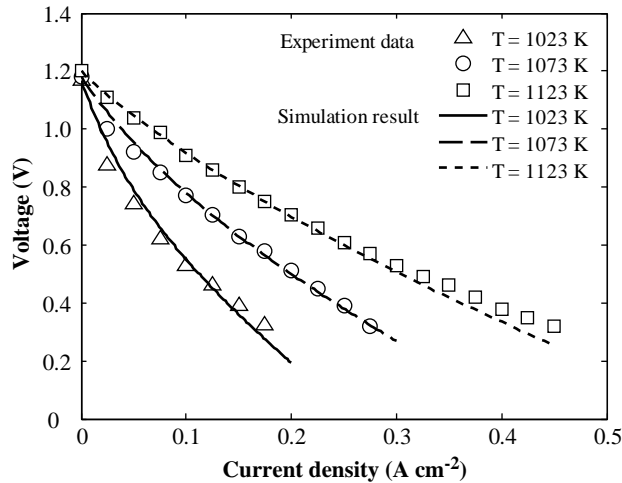


Fig. 2 – Comparison between model predictions and experimental results [24].

to the cathodic concentration overpotential ($\eta_{\text{conc,cathode}}$), $p_{\text{H}_2,\text{TPB}}$, $p_{\text{H}_2\text{O},\text{TPB}}$ and $p_{\text{O}_2,\text{TPB}}$ are the partial pressures of H_2 , H_2O , and O_2 at the three-phase boundaries, respectively. Their diffusion transport in a porous electrode can be described by Fick's model as shown in Eqs. (17)–(19).

$$p_{\text{H}_2,\text{TPB}} = p_{\text{H}_2,\text{f}} - \frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{anode}}}{2FD_{\text{eff,anode}}}i \quad (17)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O},\text{TPB}} = p_{\text{H}_2\text{O},\text{f}} + \frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{anode}}}{2FD_{\text{eff,anode}}}i \quad (18)$$

$$p_{\text{O}_2,\text{TPB}} = P - (P - p_{\text{O}_2,\text{a}}) \exp\left(\frac{\mathcal{R}T\tau_{\text{cathode}}}{4FD_{\text{eff,cathode}}P}i\right) \quad (19)$$

Although the gas-diffusion coefficient ($\overline{D_{\text{eff},i}}$) increases with increasing temperature, the effect of increased diffusion rate on the concentration overpotential is less pronounced [21]. Therefore, the gas-diffusion coefficient is assumed to be constant in this study; the effect of the variation of the gas-diffusion coefficient with a temperature is not included in Eqs. (17)–(19) for computing the concentration overpotentials.

3. Results and discussion

The SOFC model consisting of a set of ordinary differential and algebraic equations as mentioned earlier was solved by

Table 2 – Physical parameters of cell components [23].

Anode electrical conductivity, σ_{anode}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
Cathode electrical conductivity, σ_{cathode}	$8.4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
Electrolyte ionic conductivity, $\sigma_{\text{electrolyte}}$	$33.4 \times 10^3 \exp(-10,300/T) \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
Anode diffusion coefficient, $\overline{D_{\text{eff,anode}}}$	$3.66 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Cathode diffusion coefficient, $\overline{D_{\text{eff,cathode}}}$	$1.37 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Porosity, ε	0.3
Tortuosity, $\tau_{\text{tortuosity}}$	6
Average pore radius, d_p	$0.5 \mu\text{m}$

Table 3 – Input model parameters for fuel cell simulations.

Operating conditions	
Operating temperature, T	1023 K
Operating pressure, P	1 bar
Operating cell voltage, V	0.65 V
Molar flow rate of the fuel stream at inlet, F_{fuel}^0	0.005 mol/s
Molar flow rate of the air stream at inlet, F_{air}^0	0.02 mol/s
Air feed	21% O_2 , 79% N_2
Fuel feed (30% pre-reforming)	Stream/ethanol = 7
Cell dimensions	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm
Anode thickness, τ_{anode}	500 μm
Cathode thickness, τ_{cathode}	50 μm
Electrolyte thickness, $\tau_{\text{electrolyte}}$	20 μm

using Matlab. To ensure the predicted results of SOFC performance, the proposed model was first validated with experimental data of Huang et al. [24] who investigated the electrochemical characteristics of an ethanol-fuelled SOFC. The materials used for anode, electrolyte and cathode are $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) and $(\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.9}\text{MnO}_3$ (PCM) and their thicknesses are 65, 600 and 20 μm , respectively. By using the same operating conditions as reported in [24], the mixture of ethanol and water with the volumetric ratio of 2:1 is used as fuel and oxygen as oxidant. The fuel and oxidant flow rates are set to be 25mL min^{-1} . The current–voltage curve of the SOFC was characterized at temperatures of 1023 K, 1073 K, and 1123 K and a pressure of 1 bar. The comparison of the model prediction and experimental data in terms of cell voltage at different current densities and operating temperatures is shown in Fig. 2. It is observed that the model prediction agrees well with its corresponding experimental values when the exchange-current densities of anode and cathode and the ionic conductivity of electrolyte are adjusted appropriately. The cell voltage decreases with decreasing operating temperatures since a drop in the operating temperature causes a relevant reduction of the ionic conductivity of the electrolyte, which results in an increase in the ohmic loss.

Next, the effect of key design and operating parameters on SOFC performance in terms of electrical efficiency and fuel utilization under isothermal condition is investigated. The physical parameters of cell components and input model

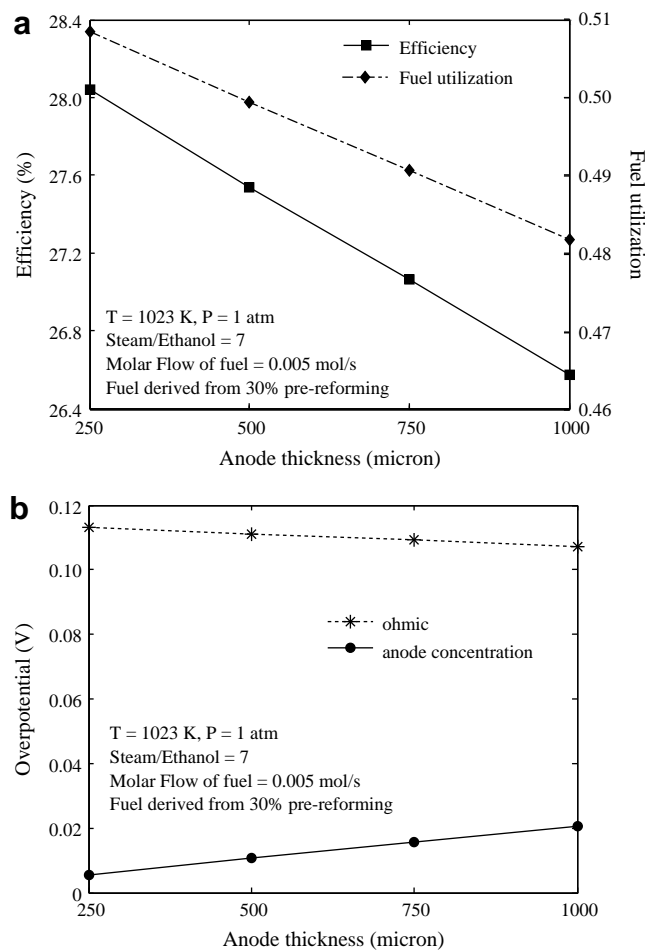
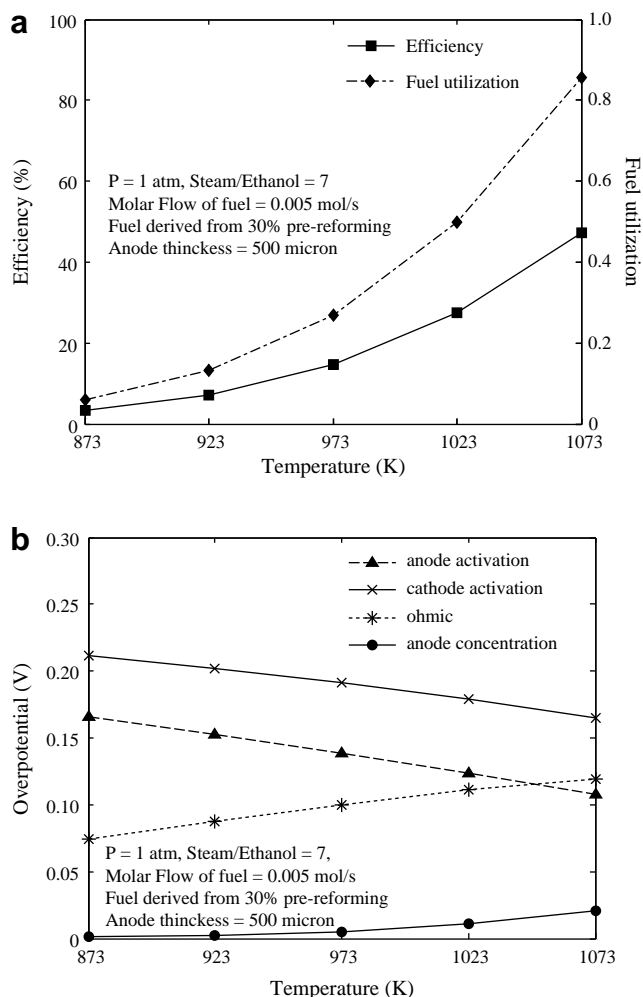
Table 4 – Crude ethanol composition [19].

Crude ethanol components	% Volume
Ethanol	12.0
Lactic acid	1.0
Glycerol	1.0
Maltose	0.001
Water	86.0

Table 5 – The results of all individual overpotentials obtained from reference case study.

Overpotentials	Value (V)
$\eta_{act,anode}$	0.1238
$\eta_{act,cathode}$	0.1789
η_{ohm}	0.1111
$\eta_{act,anode}$	0.0106
$\eta_{act,cathode}$	0.0005

parameters used in the performance analysis of an anode-supported planar SOFC with ethanol as a fuel at standard condition are listed in Tables 2 and 3. In this study, the operating cell voltage was kept constant at 0.65 V. It was reported that the operation of fuel cells at a voltage between 0.6 and 0.7 V is a good compromise between cell efficiency, power density, low capital cost, and stable operation [25]. The fuel feed is derived from an external reformer where a steam reforming of crude ethanol occurs. The composition of the crude ethanol obtained from a fermentation process [19] is given in Table 4. It was assumed here that the crude ethanol consists of major ethanol and water. Due to the variation in gas compositions along the cathode and anode channels, the

**Fig. 3 – Effect of anode thickness on: (a) fuel cell efficiency and fuel utilization, and (b) ohmic and anode concentration overpotentials.****Fig. 4 – Effect of temperature on: (a) fuel cell efficiency and fuel utilization, and (b) activation, ohmic and anode concentration overpotentials.**

open-circuit voltage and consequently the current density change with the distance. The average current density (i_{ave}) obtained is calculated by the integration of the current density distribution along the whole length of the cell channel. The electrical efficiency and fuel utilization of fuel cell can be determined as follows:

$$\epsilon_{SOFC} = \frac{i_{ave}VLW}{\left(y_{C_2H_5OH}^0 LHV_{C_2H_5OH}^0 + y_{H_2}^0 LHV_{H_2}^0\right)F_{fuel}^0} \quad (20)$$

$$U_{fuel} = \frac{i_{ave}LW}{\left(12Fy_{C_2H_5OH}^0 + 2Fy_{H_2}^0\right)F_{fuel}^0} \quad (21)$$

where L and W are the length and width of cell, $y_{C_2H_5OH}^0$ and $y_{H_2}^0$ are the mole fraction of ethanol and hydrogen at inlet of fuel cell, $LHV_{C_2H_5OH}$ and LHV_{H_2} are the lower heating value of ethanol and hydrogen, respectively.

It is noted that under the reference case, the average current density of 0.79 A cm^{-2} , the power density of 0.51 W cm^{-2} , the fuel cell efficiency of 27.5%, and the fuel utilization of 0.5 are obtained. When considering individual

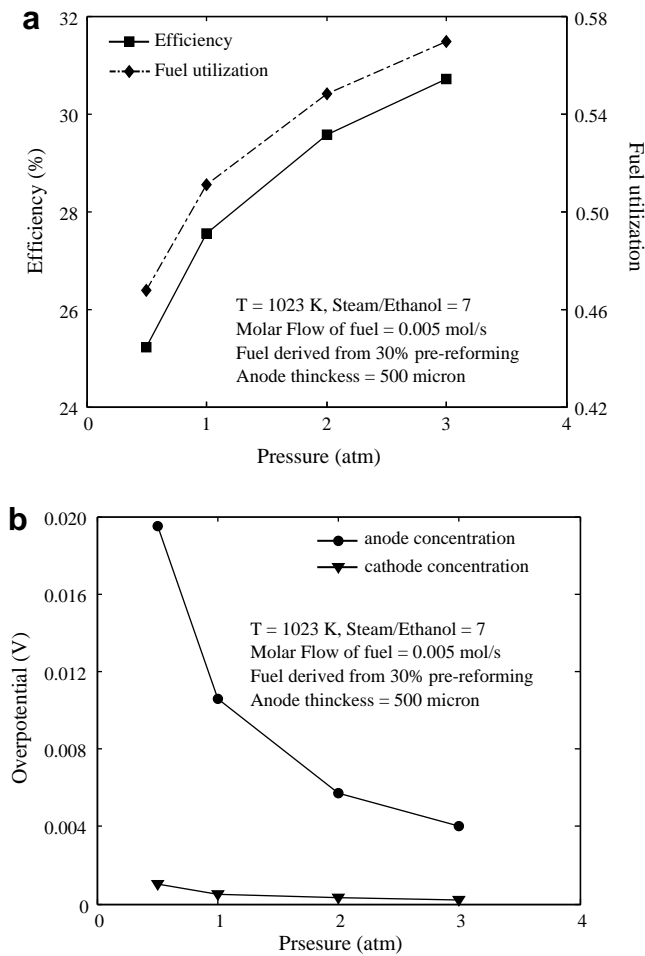


Fig. 5 – Effect of pressure on: (a) fuel cell efficiency and fuel utilization, and (b) anode and cathode concentration overpotentials.

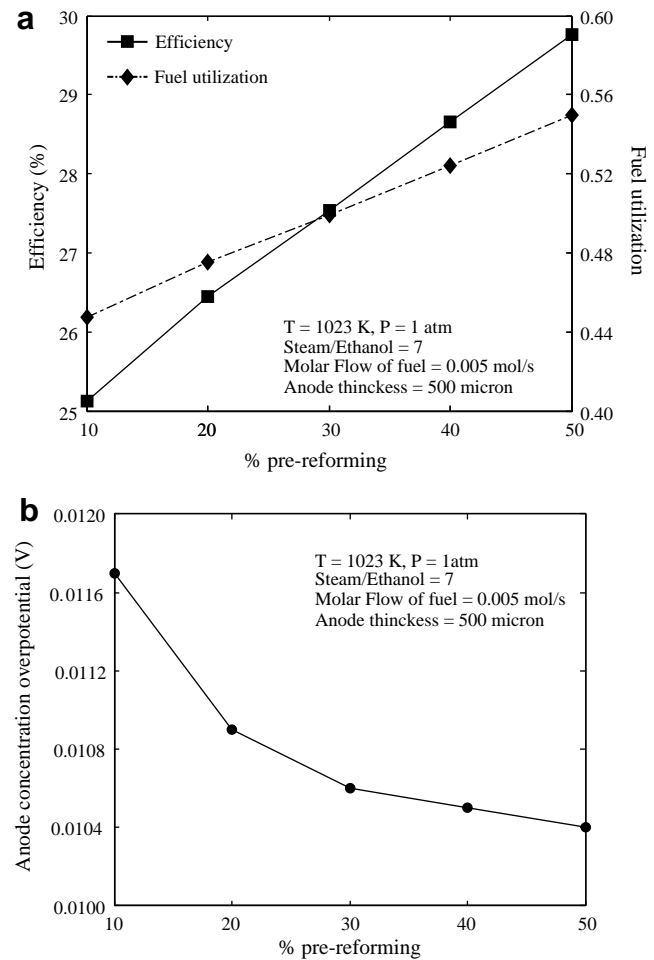


Fig. 6 – Effect of degree of pre-reforming of ethanol on: (a) fuel cell efficiency and fuel utilization, and (b) anode concentration overpotentials.

overpotentials, it is found that the activation overpotentials represent a major loss in the fuel cell, followed by the ohmic and concentration losses. Table 5 presents the average value of all individual overpotentials obtained under the reference case study.

3.1. Effect of anode thickness

Since an anode-supported planar SOFC is studied in this work, the effect of anode thickness on SOFC performance should be investigated. Fig. 3a shows the effect of anode thickness varying from 250 to 1000 μm , on fuel cell efficiency and fuel utilization. It can be seen that both the performance factors decrease with increasing the anode thickness. The use of thicker anode decreases the ratio of surface to catalyst volume and thus the reaction area. This causes less current to be generated. Further, the thicker anode hinders the transport of gaseous reactants to the anode and electrolyte interface, resulting in an increase in concentration overpotential as illustrated in Fig. 3b. It is also observed that the ohmic loss is slightly reduced by increasing the anode thickness. As a result, the thickness of anode should be carefully selected to optimize the SOFC performance.

3.2. Effect of operating temperature

Fig. 4a shows the fuel cell efficiency and the fuel utilization of SOFC at intermediate temperatures varying from 873 K to 1073 K. An increase in operating temperatures can improve the cell performance. Since the increased temperatures promote the rate of electrochemical reaction and the consumption of fuel, the current density is more generated and thereby the cell efficiency and fuel efficiency are enhanced. The operating temperature also strongly affects the individual contribution of voltage losses (Fig. 4b); the activation overpotentials decrease significantly whereas the concentration overpotential slightly increases with temperatures. It is noted that although the area-specific resistance (R_{ohm}) decreases at high-temperature operation, the ohmic loss is increased. This is because the ohmic loss is also a linear function of the current density; therefore, its value highly increases when current density is more generated at a higher operating temperature.

3.3. Effect of operating pressure

The effect of operating pressure on fuel cell efficiency and fuel efficiency is shown in Fig. 5a. The results demonstrate that an

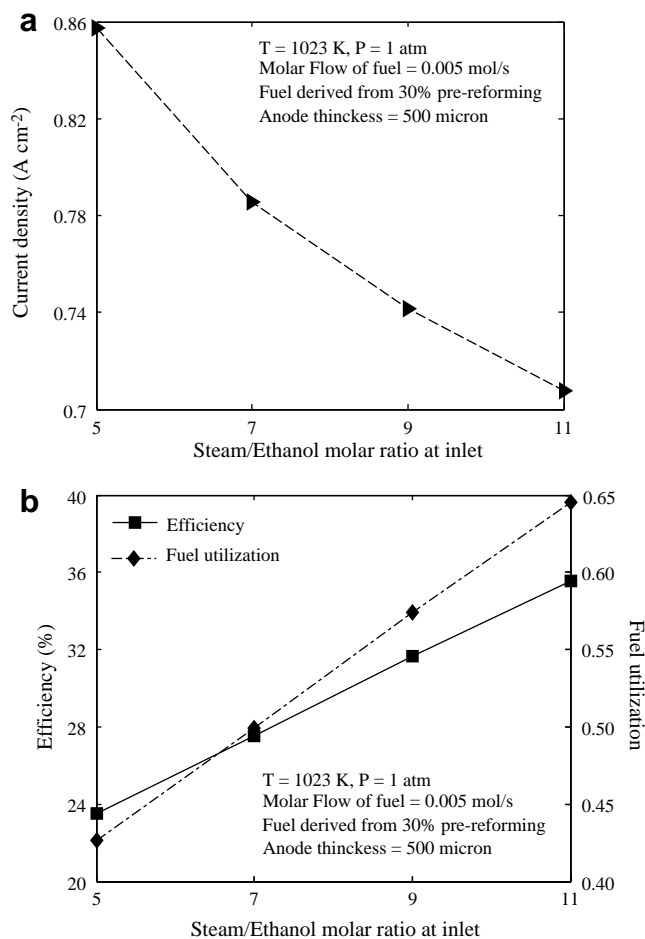


Fig. 7 – Effect of steam/ethanol molar ratio on: (a) current density, and (b) fuel cell efficiency and fuel utilization.

increase in pressure from 0.5 to 3 bar can improve both the fuel cell efficiency and the fuel utilization. This is because at high operating pressure, hydrogen and oxygen can easily diffuse into the reaction site at the electrode and electrolyte interface, which results in a decreased concentration overpotential (Fig 5b). It should be noted that although a higher fuel cell efficiency is obtained when operating at elevated pressure, an operating cost for the operation at high pressure will be increased. In addition, increasing the operating pressure may affect the lifetime of the fuel cell.

3.4. Effect of degree of pre-reforming of ethanol

As mentioned earlier, an external pre-reformer can be used to avoid several problems related to a complete internal reforming, and thus the effect of the degree of pre-reforming of ethanol on SOFC performance should be studied. The simulation indicates that the variation in the ethanol pre-reforming level directly affects the composition of fuel fed to SOFC; a higher degree of pre-reforming results in an increase in the H_2 concentration in the fuel stream. According to Fig. 6a, the efficiency of fuel cell and the fuel utilization increase with increasing degree of pre-reforming. As expected, the increased fraction of H_2 in fuel feed results in a greater open-

circuit voltage. In addition, a higher concentration of H_2 increases the gas-diffusion rate to the anode and electrolyte interface and thus, the anode concentration overpotential is reduced (Fig. 6b). The combined effects lead to an increase in the electrical efficiency of fuel cell.

3.5. Effect of steam to ethanol ratio

Fig. 7 shows the fuel cell efficiency and the fuel utilization when the steam to ethanol ratio at inlet is varied from 5 to 11. Increasing the steam to ethanol ratio leads to less fraction of H_2 in fuel stream. This results in the decreased rate of the electrochemical reaction, leading to the reduction of the generated current density (Fig. 7a). However, the fuel cell efficiency and fuel utilization are increased as shown in Fig. 7b because the inlet total flow rate of fuel (ethanol + hydrogen) used to produce current in the fuel cell decreases when the steam to ethanol ratio is increased. Since a decrease in the inlet fuel flow rate has more effect than a decrease in the current density, the fuel cell efficiency and fuel utilization are enhanced.

3.6. Effect of inlet molar flow rate of the fuel stream

The effect of inlet molar flow rate of fuel ($0.005\text{--}0.04\text{ mol s}^{-1}$) on the fuel cell efficiency and the fuel utilization is

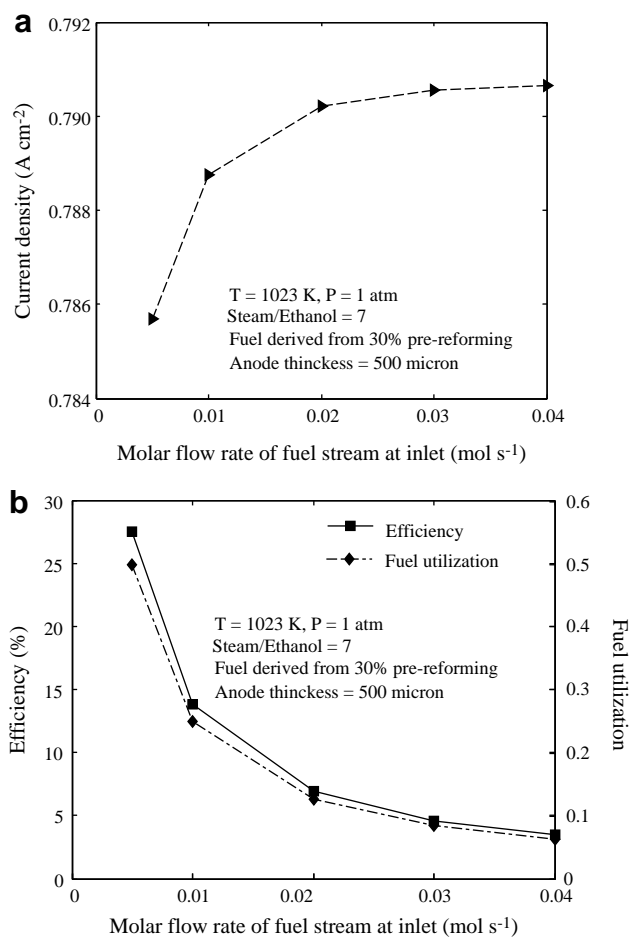


Fig. 8 – Effect of molar flow rate of fuel stream at inlet on: (a) current density, and (b) fuel cell efficiency and fuel utilization.

investigated. It is found that even though an increase in the fuel flow rate results in more electric current generated (Fig. 8a), it causes a decrease in the fuel cell efficiency and the fuel utilization (Fig. 8b). This implies that the conversion of chemical energy in fuel-to-electrical energy reduces as a result of the fuels having less residence time within the fuel cell for a complete electrochemical reaction. Although, the improvement of fuel cell efficiency can be done by decreasing the molar flow rate of the fuel stream; the amount of the electric current produced is also decreased. Therefore, the inlet fuel flow rate should be carefully determined.

4. Conclusions

In this study, a theoretical analysis of an anode-supported planar SOFC operated under an intermediate temperature and direct-internal reforming of ethanol was presented. Mathematical model of SOFC consisting of mass balances and a detailed electrochemical model was employed to evaluate the steady-state performance of the anode-supported SOFC with respect to changes in anode thickness, temperature, pressure, degree of pre-reforming of ethanol, steam to ethanol ratio, and inlet feed flow rate. It was found that the operating temperature, the steam to ethanol ratio, and the inlet feed flow have significant effects on the electrical efficiency of fuel cell and the generation of current density.

Acknowledgements

Support from the Thailand Research Fund (TRF) and Chulalongkorn University is gratefully acknowledged. A. Arpornwichanop thanks Thailand's Commission on Higher Education for granting an exchange-program fellowship under the program "Strategic Scholarships for Frontier Research Network."

REFERENCES

- [1] Minh NQ, Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells. New York, USA: Elsevier; 1995.
- [2] Singhal SC. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics* 2002;152/153:405–10.
- [3] Hirschenhofer JH, Stauffer DB, Engleman RP, Klett MG. Fuel cell handbook. 4th ed. US Department of Energy; 1998.
- [4] Leng YJ, Chan SH, Khor KA, Jiang SP. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(10):1025–33.
- [5] Liu QL, Khor KA, Chan SH, Chen XJ. Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process. *J Power Sources* 2006;162(2):1036–42.
- [6] Patcharavorachot Y, Arpornwichanop A, Chuachuensuk A. Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: role of support structures. *J Power Sources* 2008;177(2):254–61.
- [7] Assabumrungrat S, Pavarajarn V, Charojrochkul S, Laosiripojana N. Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol. *Chem Eng J* 2004;59(24):6015–20.
- [8] Arteaga LE, Peralta LM, Kafarov V, Casas Y, Gonzales E. Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. *Chem Eng J* 2008;136(2–3):256–66.
- [9] Tsiakaras T, Demin A. Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol. *Chem Eng J* 2001;102(1–2):210–7.
- [10] Clarke SH, Dicks AL, Pointon K, Smith TA, Swann A. Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. *Catal Today* 1997;38(4):411–23.
- [11] Rostrup-Nielsen JR, Christiansen LJ. Internal steam reforming in fuel cells and alkali poisoning. *Appl Catal A Gen* 1995;126(2):381–90.
- [12] Meusinger J, Riensche E, Stimming U. Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems. *J Power Sources* 1998;71(1–2):315–20.
- [13] Freni S, Maggio G, Cavallaro S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. *J Power Sources* 1996;62(1):67–73.
- [14] Maggio G, Freni S, Cavallaro S. Light alcohols/methane fuelled molten carbonate fuel cells: a comparative study. *J Power Sources* 1998;74(1):17–23.
- [15] Douvartzides SL, Coutelieris FA, Demin AK, Tsiakaras PE. Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(4):375–9.
- [16] Jamsak W, Assabumrungrat S, Douglas PL, Laosiripojana N, Charojrochkul S. Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes. *Chem Eng J* 2006;119(1):11–8.
- [17] Jamsak W, Assabumrungrat S, Douglas PL, Laosiripojana N, Suwanwarangkul R, Charojrochkul S, et al. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: proton and oxygen ion conductors. *Chem Eng J* 2007;133(1–3):187–94.
- [18] Kakaç S, Pramuanjaroenkij A, Zhou XY. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(7):761–86.
- [19] Abayomi A, Ahmed A, Raphael I, Ajay D. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni–Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(12):1707–15.
- [20] Guo X, Hidajat K, Ching C. Simulation of a solid oxide fuel cell for oxidative coupling of methane. *Catal Today* 1999;50(1):109–16.
- [21] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. *Energy Convers Manage* 2007;48(5):1525–35.
- [22] Zhu H, Kee RJ. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. *J Power Sources* 2003;117(1–2):61–74.
- [23] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell I: model-based steady-state performance. *J Power Sources* 2004;138(1–2):120–36.
- [24] Huang B, Zhu XJ, Hu WQ, Yu QU, Tu HY. Characteristics and performance of lanthanum gallate electrolyte-supported SOFC under ethanol steam and hydrogen. *J Power Sources* 2009;186(1):29–36.
- [25] Chan SH, Khor KA, Xia ZT. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *J Power Sources* 2001;93(1–2):130–40.

ภาคผนวก ข

Analysis of a Proton- Conducting SOFC with Direct Internal Reforming

Chemical Engineering Science, 65(1, Jan.), 581-589. (IF-2009 = 2.136)



Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming

Amornchai Arpornwichanop*, Yaneeporn Patcharavorachot, Suttichai Assabumrungrat

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2008

Received in revised form 24 June 2009

Accepted 26 June 2009

Available online 3 July 2009

Keywords:

Planar solid oxide fuel cell

Proton conductor

Direct internal reforming

Performance analysis

ABSTRACT

This paper presents a performance analysis of a planar SOFC (solid oxide fuel cell) with proton-conducting electrolyte (SOFC-H⁺). The SOFC-H⁺ is fueled by methane and operated under direct internal reforming and isothermal conditions. A one-dimensional steady-state model coupled with a detailed electrochemical model is employed to investigate the distribution of gas composition within fuel and air channels and all the electrochemical-related variables. The current–voltage characteristics of SOFC-H⁺ are analyzed and the result shows that the operation of SOFC-H⁺ at 0.7V gives a good compromise on power density and fuel utilization. However, high CO content at fuel channel is observed at this condition and this may hinder the SOFC-H⁺ performance by reducing catalyst activity. The effect of key cell operating parameters, i.e., steam to carbon ratio, temperature, pressure, and water content in oxidant, on the performance of SOFC-H⁺ and the content of CO is also presented in this study.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells are energy-conversion devices having high efficiency and low emission of pollutants to the environment over conventional methods of power generation. A solid oxide fuel cell (SOFC) is one of the most attractive types of fuel cells. Due to all-solid-state construction (ceramic), there is no liquid electrolyte with its attendant material corrosion and electrolyte management problems. The high-temperature operation of SOFC (1073–1273 K) offers several advantages that include a high electrochemical-reaction rate and a tolerant to impurities. Furthermore, high-quality exiting heat can be used as a heat source for cogeneration applications and bottoming cycles or be integrated with a gas turbine to further increase the overall efficiency of the power system (Petruzzi et al., 2003; Xue et al., 2005).

For SOFCs, not only pure hydrogen but also any hydrocarbon fuels such as natural gas, methanol, ethanol, and gasoline, can be used as a fuel (Assabumrungrat et al., 2004, 2005; Hernandez-Pacheco et al., 2005a; Hussain et al., 2006; Sangtongkitcharoen et al., 2008). In general, hydrocarbon fuels are needed to be reformed into hydrogen-rich gas via an external reformer before feeding into an SOFC stack. However, reforming of hydrocarbon fuels can be internally carried out within SOFC, which is called an internal reforming SOFC (IR-SOFC), as the operating temperature of SOFC is in the range of that used in reforming reactions. This can eliminate the requirement of the

external reformer, resulting in improved overall efficiency and reduced operating cost (Fellows, 1998; Aguiar et al., 2002). In addition, the internal reforming operation of SOFC offers the advantage of using the heat released from electrochemical reactions to provide endothermic reforming reaction (Gorte and Vohs, 2003). Generally, the internal reforming operation can be divided into two approaches: indirect (IIR) and direct (DIR) internal reforming, which depends on the position of a reformer section and a fuel cell anode. In the former, fuel gas is fed into the reforming section which is separated but adjacent to the fuel cell anode side whereas in the latter, it is directly introduced to the fuel cell and directly reformed on the anode material. Recently, a DIR-SOFC has attracted much interest because hydrogen produced from the reforming reaction is continuously consumed during the oxidation of hydrogen for generating electricity and thus, the conversion of the equilibrium-limited reforming reaction is enhanced (Aguiar et al., 2004). However, the completely internal reforming of fuel in SOFC can lead to a carbon deposition on anode, resulting in the loss of cell performance and poor durability. To overcome this problem, the determination of inlet molar ratio of steam to carbon and the selection of suitable anode materials are suggested. Further, a partial external pre-reforming is included in a real SOFC system to reduce the possibility of carbon formation on the anode (Achenbach, 1994; Dicks et al., 2000; Park et al., 2000; Peters et al., 2000; Aguiar et al., 2002).

In general, there are two types of electrolytes (i.e., oxygen ion and proton conducting electrolytes) for applying to SOFCs. Previous investigations have been mainly focused on SOFCs with an oxygen ion conducting electrolyte (SOFC-O²⁻) (Achenbach, 1994;

* Corresponding author. Tel.: +662 2186878; fax: +662 2186877.

E-mail address: Amornchai.A@chula.ac.th (A. Arpornwichanop).

Ferguson et al., 1996; Aguiar et al., 2002, 2004; Hernandez-Pacheco et al., 2005a; Hussain et al., 2006). However, as solid oxides with proton conduction have been discovered (Iwahara et al., 1982; Zhu and Mellander, 1994; Iwahara, 1996; Coors, 2003), a number of researches related to the use of such a solid oxide in SOFCs (SOFC-H⁺) have been reported (Demin and Tsiakaras, 2001; Assabumrungrat et al., 2004; Taherparvar et al., 2003; Fukada et al., 2006; Potter and Baker, 2006; Pekridis et al., 2007; Suksamai and Metcalfe, 2007). Demin et al. (2002) presented the efficiency analysis of the SOFC-H⁺ fed by methane using a thermodynamic model. They reported that the SOFC-H⁺ provides higher efficiency than SOFC-O²⁻ because the generation of water vapor at the cathode side results in an improved open-circuit voltage which enhances the efficiency of SOFC systems. Ni et al. (2008) studied the theoretical performance of ammonia fed solid oxide fuel cells based on a proton conducting electrolyte. However, it was noticed from previous theoretical studies that the presence of actual losses in a real operation of fuel cells was neglected in the calculation. Further, fuel and oxidant activities relating to the fuel and oxidant utilizations were not considered (Demin and Tsiakaras, 2001; Demin et al., 2002; Assabumrungrat et al., 2004).

In this study, an actual performance of a planar SOFC-H⁺ with DIR fueled by methane is evaluated based on a one-dimensional steady-state fuel cell model and detailed electrochemical model taking into account all voltage losses in a real fuel cell operation (i.e., activation, ohmic, and concentration losses). The proposed model is employed to analyze the electrochemical performance of SOFC-H⁺ including the local value of fuel and air compositions and the distribution of current density.

2. Theoretical model of SOFC-H⁺ with direct internal reforming

A single planar SOFC-H⁺ with direct internal reforming and anode-supported structure is considered in this study. It composes of fuel and air channels and a solid part in which a dense solid electrolyte separates two porous electrodes (i.e., anode and cathode) as shown in Fig. 1. The most common materials of anode, electrolyte, and cathode are made from Pt, SCY, (SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-x}) and Pt, respectively. It is noted that the SCY electrolyte is known as one of the classical proton-conducting materials with a high proton transport number (Iwahara, 1996) and is commonly used in experimental studies (Iwahara et al., 1982; Taherparvar et al., 2003; Fukada et al., 2006; Potter and Baker, 2006; Pekridis et al., 2007).

2.1. Model assumptions

Considering an SOFC-H⁺ with DIR, a gas mixture of methane and water is fed into a fuel channel where a steam reforming reaction is carried out.



The rate expression of the methane steam reforming (R_{ref}) can be written as (Achenbach and Riensche, 1994)

$$R_{\text{ref}} = k_0 p_{\text{CH}_4} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

where k_0 and E_a are the pre-exponential constant (= 4274 mol s⁻¹ m⁻² bar⁻¹) and the activation energy (= 82 kJ mol⁻¹), respectively. It should be noted that in general, both the high temperature operation and the continuous hydrogen consumption in the electrochemical reaction can enhance the equilibrium-limited steam reforming of CH₄. Therefore, since the kinetic of irreversible reforming reaction proposed by Achenbach and Riensche (1994) was used in this study as shown in Eq. (2), only the operating temperature and the partial pressure of CH₄ have an effect on the reforming reaction.

Further, carbon monoxide, a byproduct of the reforming reaction, is reacted with residual water via a water gas shift reaction to produce carbon dioxide and hydrogen as in:



The rate expression of water gas shift reaction (R_{WGSR}) developed from Haberman and Young (2004) is written as

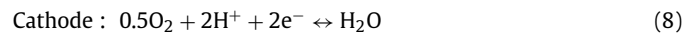
$$R_{\text{WGSR}} = k_{\text{WGSR}} \times \tau_{\text{an}} \times \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (4)$$

$$k_{\text{WGSR}} = 0.0171 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right) \quad (5)$$

$$K_{\text{eq}} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169) \\ Z = \frac{1000}{T(\text{K})} - 1 \quad (6)$$

where k_{WGSR} is the pre-exponential factor (mol m⁻³ Pa⁻² s⁻¹) and K_{eq} is the equilibrium constant for water gas shift reaction.

Hydrogen produced from the reforming and water gas shift reactions at the anode is oxidized into protons and electrons via an oxidation reaction (Eq. (7)). The electrons flow in external circuit from anode to cathode. While the protons migrate through the electrolyte to the interface, oxygen is simultaneously fed to the air channel, reacts with protons at the interface, and undergoes a reduction reaction (Eq. (8)). The electron flow via the external circuit produces direct-current electricity. The electrochemical reactions in the SOFC based on a proton-conducting electrolyte are shown below:



Faraday's law relates the flux of reactants and products to the electric current arising from electrochemical reactions. According to this law, the local amount of H₂ and O₂ consumed and H₂O produced through the electrochemical reaction (Eq. (9)) is related to the local electric current density, i , produced by fuel cell by

$$R_{\text{ele}} = \frac{i}{2F} \quad (10)$$

To develop the mathematical model of the SOFC-H⁺, the following assumptions have been made; steady-state operation is considered; all gas components have ideal gas behavior; hydrogen is only electrochemically oxidized; operating cell voltage is constant along the cell coordinate.

2.2. Mass balance equation

The differential equations describing the change of component concentrations in fuel and air channels along the axial direction can be written as follows:

$$\frac{dC_{i,k}}{dx} = \frac{1}{u_k} \sum_j v_{ij} R_j \frac{1}{h_k} \quad (11)$$

It is noted that for the fuel channel ($k = f$), i denotes CH₄, H₂O, CO, H₂, and CO₂, and j represents steam reforming, water gas shift and electrochemical reactions whereas for the air channel ($k = a$), i denotes O₂ and H₂O and j represents only a electrochemical reaction. In addition, the velocities of fuel and air are assumed to be constant along the channels (Aguiar et al., 2004).

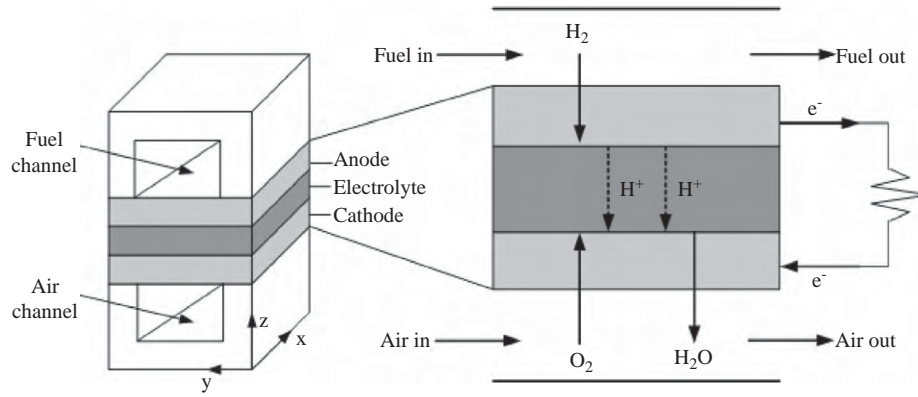


Fig. 1. The schematic of a co-flow planar solid oxide fuel cell based on a proton-conducting electrolyte.

2.3. Electrochemical equations

The reversible open-circuit voltage (E^{OCV}) of a fuel cell is a theoretical voltage which drives charge around the circuit. For the SOFC- H^+ system, it can be calculated by the following equation:

$$E^{OCV} = E^0 - \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O(ca)}}{p_{H_2(an)} p_{O_2(ca)}^{0.5}} \right) \quad (12)$$

where “an” and “ca” stand for anode and cathode, respectively, and E^0 is the open-circuit voltage at the standard pressure and is a function of operating temperature as follows (Ni et al., 2007):

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (13)$$

In general, the theoretical open-circuit voltage is the maximum voltage that can be achieved by a fuel cell. However, when a current is drawn from cell, the operating cell voltage or actual fuel cell voltage, V , is always less than the open-circuit voltage, as shown in Eq. (14). This is due to internal resistance and overpotential losses associated with the electrochemical reactions at the electrode|electrolyte interface. There are three loss mechanisms that result in the loss of useful cell voltage at a given operating cell voltage. These include (i) activation overpotential (η_{act}); (ii) ohmic overpotential (η_{ohm}); and (iii) concentration overpotential (η_{conc}) which will be shortly described as follows:

$$V = E^{OCV} - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}) \quad (14)$$

Activation overpotential is the loss associated with the electrochemical reactions at the electrode surfaces; that is, hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions at the anode and cathode, respectively. The non-linear Butler–Volmer equation (Eq. (15)) is generally used to describe the activation overpotential at both the electrodes:

$$i = i_{0,electrode} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\Re T} \eta_{act,electrode} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{\Re T} \eta_{act,electrode} \right) \right] \quad (15)$$

where α is the transfer coefficient ($= 0.5$), n is the number of electrons transferred in a rate-limiting reaction step, and $i_{0,electrode}$ is the electrode exchange current density. In this study, the concentration dependency of the exchange current density is neglected since the rate expression is not available. In addition, the equal exchange current density on the anode and cathode is assumed.

Ohmic overpotential is the loss due to the resistance to the flow of ions in the electrolyte. This loss is important in all types of a fuel cell

and is proportional to the current density (i) as shown below:

$$\eta_{ohm} = i \frac{\tau_{ele}}{\sigma_{ele}} \quad (16)$$

where τ and σ are the thickness and conductivity of electrolyte, respectively.

Concentration overpotential is the loss associated with the transport of gaseous reactant through porous electrodes. It is caused by a large reduction in the concentration of fuel at the electrode|electrolyte interface. This loss is more pronounced when fuel or oxidant gases with low purity is fed to a fuel cell stack. The concentration overpotential can be determined from the difference in the open-circuit voltage calculated based on the reactant and product concentrations at the electrode|electrolyte interfaces (I) and that based on the bulk concentrations and can be expressed as

$$\eta_{conc} = \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2(an)}}{p_{H_2(an)}^I} \right) + \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\left(\frac{p_{O_2(ca)}}{p_{O_2(ca)}^I} \right)^{0.5} \frac{p_{H_2O(ca)}^I}{p_{H_2O(ca)}} \right) \quad (17)$$

The first term on the right-hand side of Eq. (17) refers to the anode concentration overpotential ($\eta_{conc,an}$) and the second term refers to the cathode concentration overpotential ($\eta_{conc,ca}$). The partial pressures of hydrogen at the anode|electrolyte interfaces ($p_{H_2}^I$), and partial pressures of oxygen ($p_{O_2}^I$) and water vapor ($p_{H_2O}^I$) at the cathode|electrolyte interfaces can be derived by using a gas transport model in porous media (Chan et al., 2001; Suwanwarangkul et al., 2003; Hernandez-Pacheco et al., 2005b; Bird et al., 2006) as shown in the following expressions:

$$p_{H_2}^I = P_{an} - (P_{an} - p_{H_2(an)}) \exp \left(\frac{i \Re T \tau_{an}}{2 F D_{an,eff} P_{an}} \right) \quad (18)$$

$$p_{O_2}^I = p_{O_2(ca)} - \frac{i \Re T \tau_{ca}}{2 F D_{ca,eff}} \quad (19)$$

$$p_{H_2O}^I = p_{H_2O(ca)} + \frac{i \Re T \tau_{ca}}{4 F D_{ca,eff}} \quad (20)$$

where τ_{an} and τ_{ca} are the thickness of anode and cathode, respectively, and $D_{an,eff}$ and $D_{ca,eff}$ represent the effective gas diffusivity coefficients in the anode and cathode sides by considering a gas mixture of H_2 and H_2O for the anode and that of O_2 , N_2 and H_2O for the cathode, respectively. The effective gas diffusivity coefficients in porous materials can be explained by the effective ordinary diffusion and the effective Knudsen diffusion (Chan et al., 2001; Bird et al., 2006).

It is noted that the effective gas diffusivity coefficient in the anode ($D_{an,eff}$) is calculated from the effective diffusivity coefficient of

H₂ whereas that in the cathode is calculated from the effective diffusivity coefficient of O₂ and H₂O averaged by its mole fraction.

As an operating cell voltage (*V*) is pre-specified, an average current density (*i*_{ave}) can be calculated from the distribution of current density along the cell length which is obtained from the solution of the fuel cell model. It should be noted that fuel and air compositions vary along the cell channel under a real operation due to fuel and oxygen utilizations by electrochemical reactions. The cell voltage and average current density obtained are used to calculate the power density (*P*_{SOFC}), fuel cell efficiency (ϵ_{SOFC}) and fuel utilization (*U*_{fuel}) of fuel cell as shown in the following expressions:

$$P_{\text{SOFC}} = i_{\text{ave}} V \quad (21)$$

$$\epsilon_{\text{SOFC}} = \frac{i_{\text{ave}} VLW}{(y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2}^{\text{in}} LHV_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}}^{\text{in}} LHV_{\text{CO}}) F_{\text{fuel}}} \times 100\% \quad (22)$$

$$U_{\text{fuel}} = \frac{i_{\text{ave}} LW}{2F(4y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} + y_{\text{H}_2}^{\text{in}} + y_{\text{CO}}^{\text{in}}) F_{\text{fuel}}} \quad (23)$$

It is noted that the definitions of fuel cell efficiency and fuel utilization (Eqs. (22) and (23)) are based on the fuel derived from the pre-reforming of methane. However, if the primary methane fed to the whole system consisting of the external reformer and the SOFC is considered as the basis for fuel cell efficiency, the calculated value would be higher than the one based on Eq. (22) as the primary methane has lower heating value than that of the pre-reformed gas.

3. Results and discussion

Table 1 shows the values of operating condition, cell geometry and material property for simulating an SOFC-H⁺ with DIR at a nominal condition. The proposed models as mentioned earlier are used to predict the distribution of gas composition along the fuel and air channels, and all the electrochemical-related variables (i.e., open-circuit voltage, activation, ohmic, and concentration overpotential, and current density) as well as fuel cell efficiency and power output. The inlet fuel composition given in Table 1 is based on the synthesis gas obtained from a gas mixture of steam and methane at a ratio of 2 after 10% pre-reforming whereas dry air consisting of approximately 20.9% O₂, 79% N₂, and 0.1% H₂O is used as an oxidant. It is noted that to validate the proposed model of SOFC-H⁺, simulation results predicted from the model are compared with experimental data reported in the literature (Taherparvar et al., 2003) as shown in Fig. 2. It can be seen that the model prediction shows a good agreement with the experimental data.

Prior to performing an analysis of a planar SOFC-H⁺ with DIR, its current–voltage characteristic is investigated to find a suitable condition for cell operation. Fig. 3 presents the performance characteristics of the SOFC-H⁺ with DIR under isothermal operation (*T* = 1073 K and *u*_f = 1 m s⁻¹). For the SOFC-H⁺ operated at cell voltage in the range of 0.6–1.2 V, it can be seen that both the average current density and the power density obtained decreases with an increase in cell voltage. This is due to the increased voltage losses from the irreversible cell resistance. As shown in this figure, the maximum power density of 0.36 W cm⁻² can be achieved when the operating cell voltage is 0.6 V. However, at this condition, high fuel utilization (90%) is observed; the reactants are rapidly consumed to generate current and the concentration overpotential dominates the cell performance. In the present study, the operation of SOFC-H⁺ at 0.7 V is considered as it shows a good compromise on power density and fuel utilization.

As mentioned earlier, the fuel gas velocity was assumed to be constant for modeling the SOFC-H⁺ in this study. However, due to the variation in the total molar flow rate of fuel caused by chemical and electrochemical reactions, the velocity of fuel gas in the fuel channel is changed. Thus, the impact of fuel velocity on the

Table 1

Model parameters used in the performance analysis of SOFC-H⁺.

Parameters	Value
Operating conditions	
Operating temperature, <i>T</i>	1073 K
Operating pressure at anode, <i>P</i> _{an}	1.0 atm
Operating pressure at cathode, <i>P</i> _{ca}	1.0 atm
Inlet fuel velocity, <i>u</i> _f	1 m s ⁻¹
Inlet air velocity, <i>u</i> _a	18 m s ⁻¹
Inlet molar flow rate of fuel, <i>F</i> _{fuel}	0.0011 mol s ⁻¹
Inlet molar flow rate of air, <i>F</i> _{air}	0.02 mol s ⁻¹
Air composition	0.1% H ₂ O, 20.9% O ₂ , and 79% N ₂
Fuel composition ^a	28.1% CH ₄ , 56.7% H ₂ O, 0.5% CO, 12% H ₂ , and 2.7% CO ₂
Lower heating value of CH ₄ , <i>LHV</i> _{CH₄}	801.6 kJ mol ⁻¹
Lower heating value of H ₂ , <i>LHV</i> _{H₂}	305.2 kJ mol ⁻¹
Lower heating value of CO, <i>LHV</i> _{CO}	240.2 kJ mol ⁻¹
<i>D</i> _{an,eff} at inlet condition	8.984 × 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹
<i>D</i> _{ca,eff} at inlet condition	4.748 × 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹
Dimensions of cell element	
Cell length, <i>L</i>	0.4 m
Cell width, <i>W</i>	0.1 m
Fuel channel height, <i>h</i> _f	1 mm
Air channel height, <i>h</i> _a	1 mm
Anode thickness, τ_{an}	500 μm
Cathode thickness, τ_{ca}	50 μm
Electrolyte thickness, τ_{ele}	20 μm
Material properties	
Electrolyte protonic conductivity, σ_{ele} (Potter and Baker, 2006)	225.92 exp(-6.3 × 10 ³ /T) Ω ⁻¹ m ⁻¹
Electrode exchange current density, <i>i</i> _{0,ele}	800 A m ⁻²
Electrode porosity, ϵ	0.4
Electrode pore radius, <i>r</i>	0.5 μm
Electrode tortuosity, ξ	5.0

^aThe fuel composition is based on a steam and methane mixture with S/C = 2 after 10% pre-reforming.

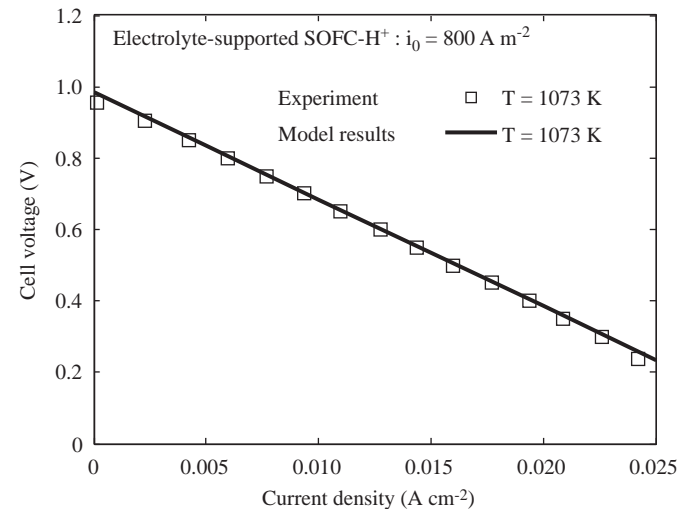


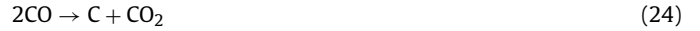
Fig. 2. Comparison of cell characteristics of SOFC-H⁺ obtained from model prediction and experimental data (Taherparvar et al., 2003).

performance of SOFC-H⁺ should be investigated. Fig. 3 shows the electrical characteristics of the SOFC-H⁺ at different fuel velocities varying from 0.75 to 1.5 m s⁻¹. The results indicate that the maximum deviation of both the current density and the power density from the nominal condition at which the fuel velocity is 1 m s⁻¹ is 10.09% at the operating cell voltage of 0.6 V. It is noted that although simulations with the isochoric assumption cause the error in the

prediction of the fuel cell performance, it is in the acceptable range. Further, the certain benefit of assuming the constant velocity is to shorten the computational time.

Analysis of gas compositions in fuel and air channels and all the electrochemical-related variables (i.e., current density, open-circuit voltage, and activation, ohmic, and concentration overpotentials) is shown in Fig. 4. It can be seen from Fig. 4a that at the entrance of fuel channel, CH₄ and H₂O are rapidly consumed via steam reforming reaction (Eq. (1)) resulting in an increase in H₂ and CO. At the same

time, more CO₂ is generated by the water gas shift reaction. Due to the use of a proton-conducting electrolyte in SOFC, the generation of H₂O at the air channel is observed as shown in Fig. 4b. At the exit of the fuel channel, the fuel consists of 25% H₂O, 25% CO, 28% H₂ and 22% CO₂ whereas the oxidant consists of 5% H₂O, 18% O₂ and 77% N₂. It is noted that the presence of CO in the fuel channel may deteriorate the SOFC-H⁺ performance. This is due to the formation of carbon over the anode surface (Eq. (24)) leading to the reduced catalyst activity:



As a result, the CO content in fuel stream should be considered in analyzing the SOFC-H⁺ performances.

As mentioned in Section 2.1, the local amount of H₂ and O₂ consumed and H₂O produced through electrochemical reactions is related to the local electric current density produced in the cell. Therefore, under the isothermal condition, the key parameter affecting the electrochemical reaction rate is the local H₂ concentration in the fuel channel and the local O₂ and H₂O in the air channel. Fig. 4c shows the current density profile along the fuel cell. It is found that the current density slightly increases at the inlet and continuously decreases toward the fuel cell outlet. This is mainly due to the depletion of H₂ in the fuel channel (Fig. 4a).

Considering the individual contribution of cell overpotentials, it can be seen from Fig. 4d that the activation overpotential represents a major loss, followed by the ohmic overpotential. The cathode activation overpotential is equal to the anode activation overpotential because in this study, the exchange current density of the anode and cathode has the same value (Table 1). It is further observed that the anode and cathode concentration overpotentials can be negligible compared with other voltage losses.

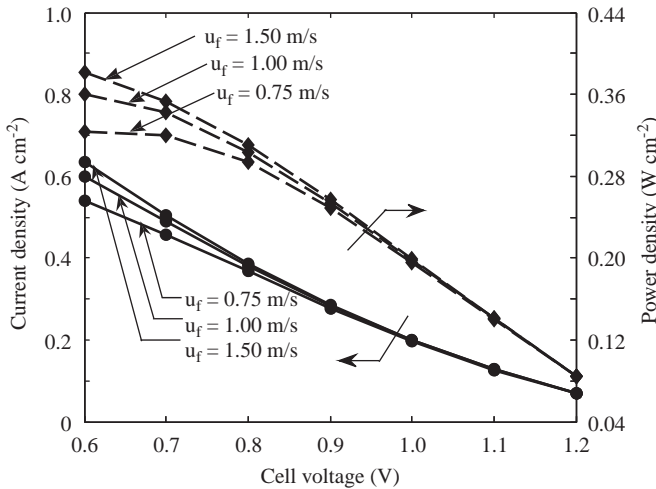


Fig. 3. Performance characteristics of an SOFC-H⁺ at different cell voltages and fuel velocities.

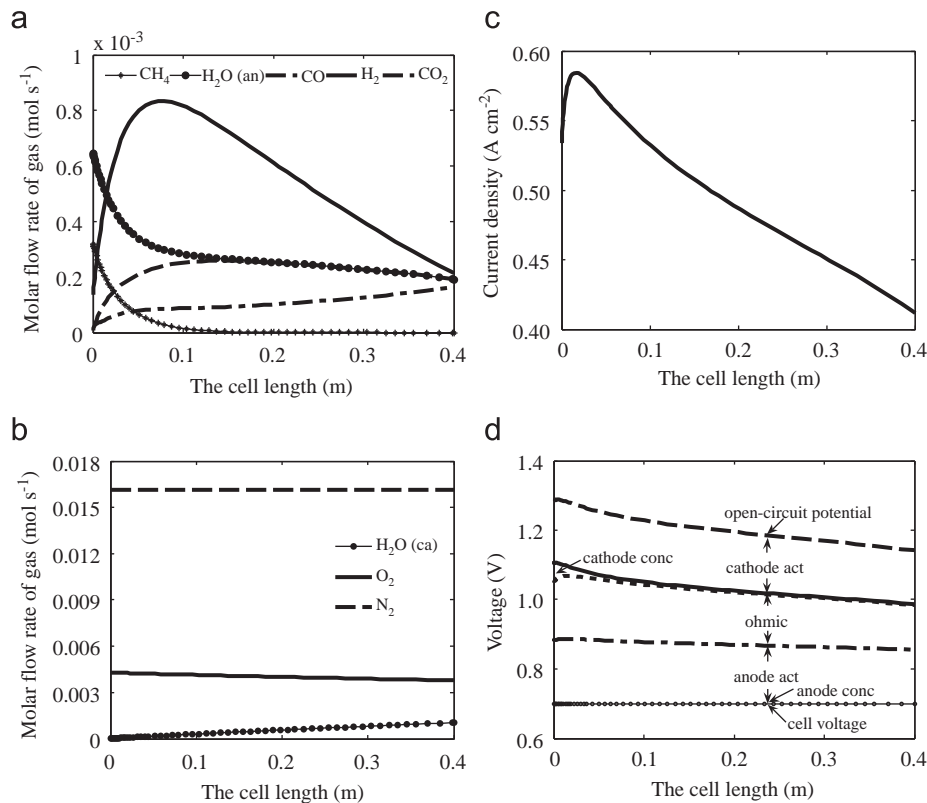


Fig. 4. (a) Profiles of gas compositions at fuel channel; (b) profiles of gas compositions at air channel; (c) distribution of current density; and (d) distribution of individual voltage losses.

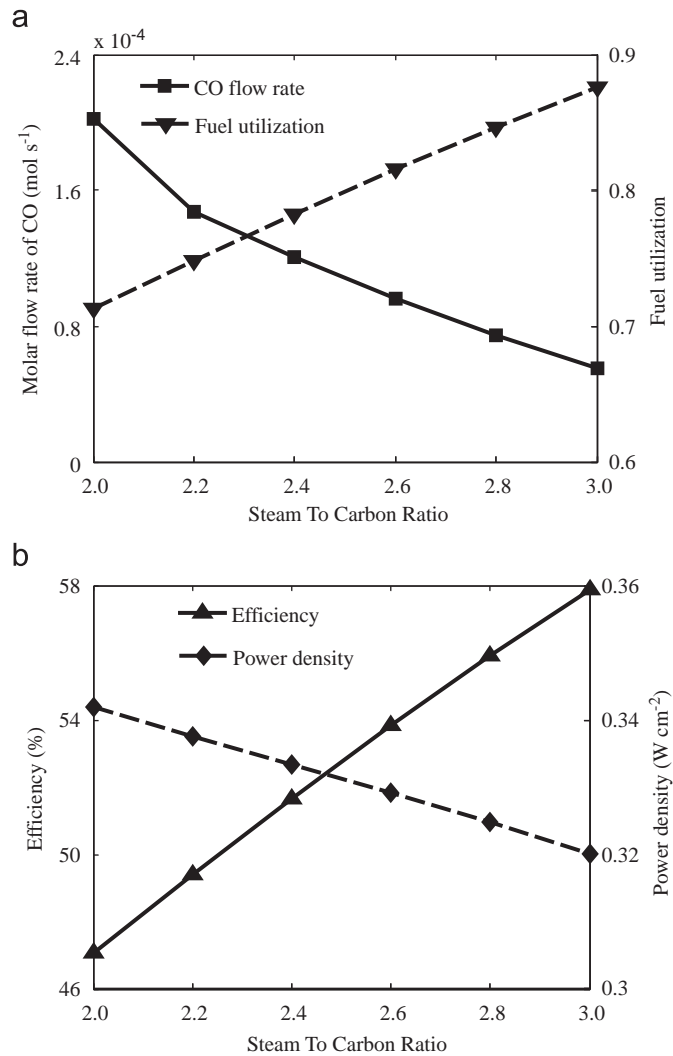


Fig. 5. Effect of steam/carbon ratio on: (a) molar flow rate of CO and fuel utilization and (b) fuel cell efficiency and power density.

3.1. Effect of steam/carbon (S/C) ratio

In order to study the impact of S/C ratio on the SOFC-H⁺ performance, the fuel compositions given in Table 1 are varied by increasing the S/C ratio from 2.0 to 3.0 while the pre-reforming of methane is still 10% and the other parameters in Table 1 are kept constant. Fig. 5 shows the effect of S/C ratio on SOFC-H⁺ performance in terms of fuel utilization, power density, fuel cell efficiency and the CO molar flow rate at the fuel channel outlet. As can be seen in Fig. 5a, the molar flow rate of CO at the outlet is sharply reduced with increasing the S/C ratio. This is caused by the fact that increasing S/C ratio increases H₂O content in the fuel stream and thus, the CO conversion is more pronounced. However, an increase in S/C ratio dilutes the concentration of H₂ in the fuel channel, resulting in the reduction of the average current density due to a decrease in open-circuit voltage. This leads to a decrease in the power density as illustrated in Fig. 5b. When the S/C ratio is increased, it is also found that the molar flow rates of CH₄, CO, and H₂ at the inlet of SOFC are decreased. A lower decrease in the fuel rate compared to the generated current causes increases in the fuel utilization and fuel cell efficiency. As a result, a choice of S/C ratio has to be carefully selected to optimize the cell performance as well as the possibility of carbon formation.

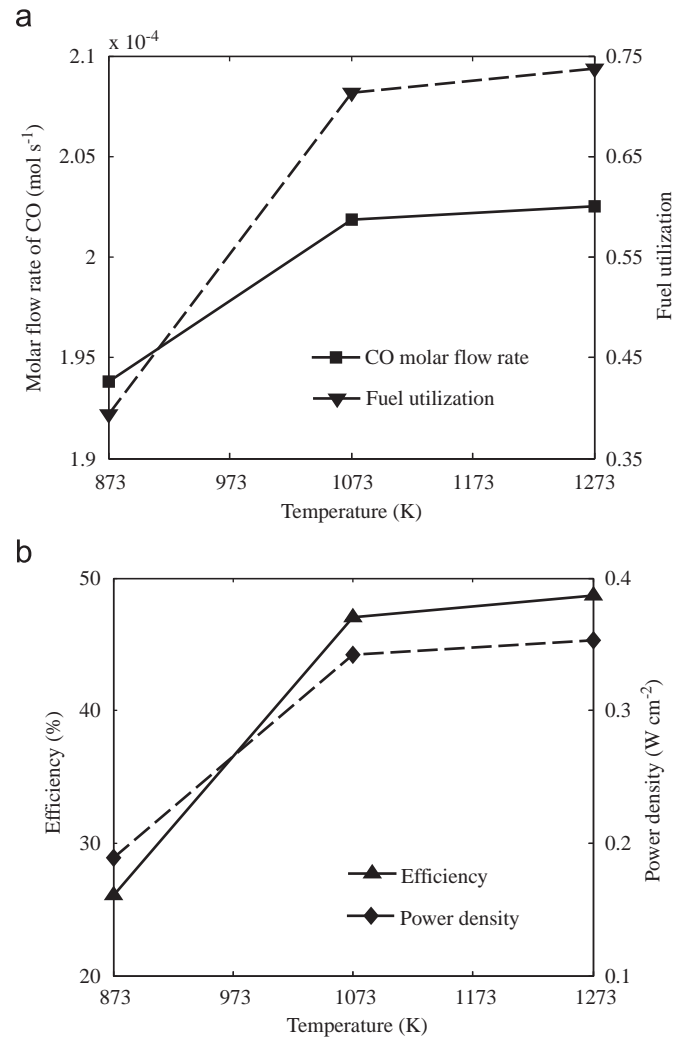


Fig. 6. Effect of operating temperature on: (a) molar flow rate of CO and fuel utilization and (b) fuel cell efficiency and power density.

3.2. Effect of operating temperature

In this section, the effect of operating temperature on the performance of SOFC-H⁺ is studied. Fig. 6a shows that the content of CO at the fuel channel outlet increases when an operating temperature increases. This is the results of the increased rate of steam reforming reaction, leading to more generation of CO, and the exothermic nature of the water gas shift reaction. Moreover, an increase in operating temperatures increases the rate of electrochemical reaction; more hydrogen is consumed and thus the current density is more generated. Considering cell voltage losses, it is also found that the increased operating temperature causes a large reduction in ohmic overpotentials. Therefore, the power density, fuel cell efficiency, and fuel utilization are increased as shown in Figs. 6a and b.

3.3. Effect of operating pressure

Figs. 7a and b show cell performances and the content of CO at the fuel channel outlet as a function of operating pressures; the absolute pressure at the anode and cathode channels is changed by the same value. It is found that the operation of SOFC-H⁺ at higher pressure

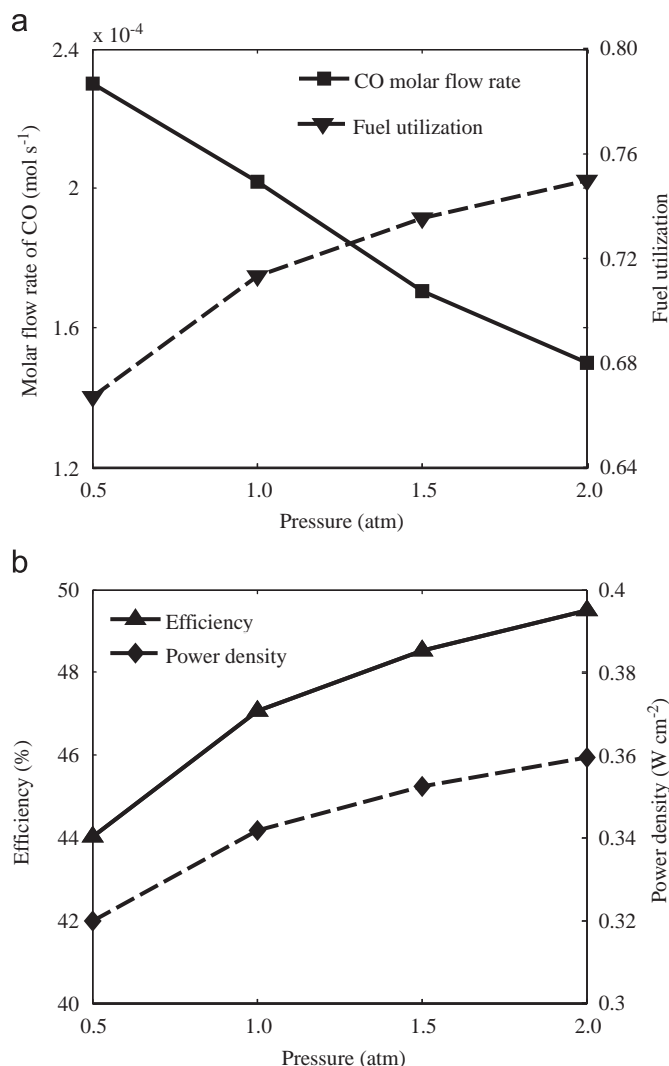


Fig. 7. Effect of operating pressure on: (a) molar flow rate of CO and fuel utilization and (b) fuel cell efficiency and power density.

can slightly reduce the CO content. At a high pressure operation of SOFC-H⁺, the partial pressure of H₂ in the fuel channel and O₂ in the air channel increases, resulting in an improvement of fuel cell performances; higher open-circuit voltage and current density can be achieved. This brings to an increase in power density and fuel cell efficiency.

3.4. Effect of water content in oxidant

For an SOFC-H⁺ system, the water content in oxidant feed is a further key operating parameter to be considered due to the generation of water vapor at the cathode side. In this section, the impact of water content on the cell performances and the molar flow rate of CO at the fuel cell outlet are investigated. Figs. 8a and b demonstrate that the oxidant with higher water content degrades the fuel cell performance. As the amount of O₂ required for the electrochemical reaction decreases when the water content increases, the current density is less produced, resulting in a lower fuel utilization, power density, and fuel cell efficiency. In addition, the reduction of current density leads to a decrease in the electrochemical reaction rate which is related to the less consumption of H₂, and thus the CO

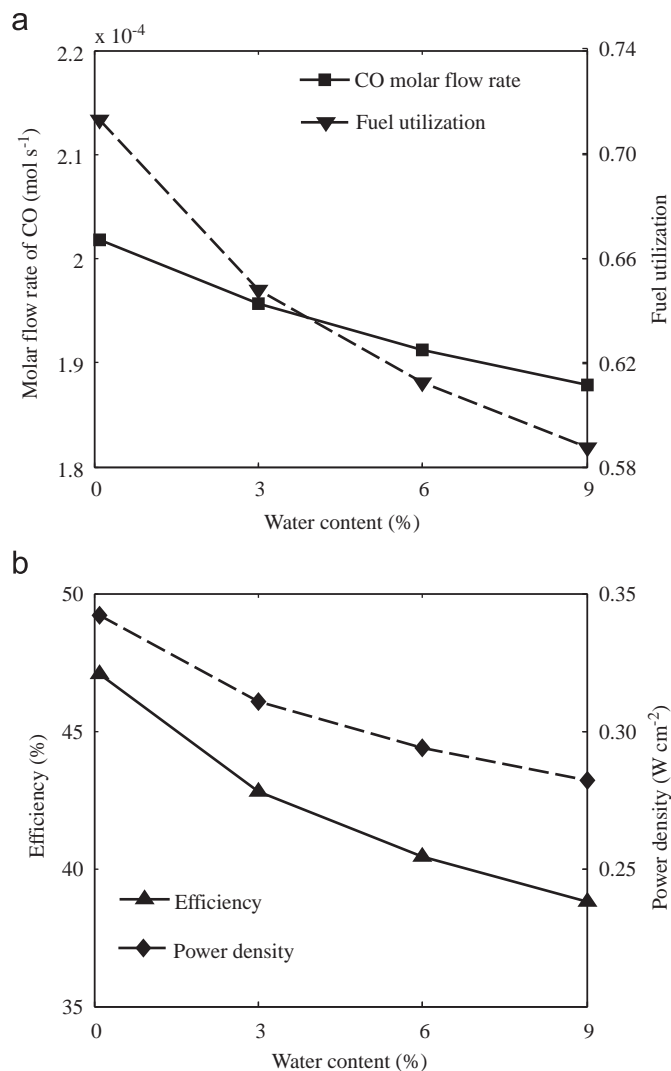


Fig. 8. Effect of water content on: (a) molar flow rate of CO and fuel utilization and (b) fuel cell efficiency and power density.

flow rate at the fuel outlet stream is also decreased as illustrated in Fig. 8a.

4. Conclusions

In this study, a performance analysis of a planar SOFC with proton-conducting electrolyte (SOFC-H⁺) operated under direct internal reforming of methane is performed. A one-dimensional steady-state model coupled with a detailed electrochemical model is employed to predict the distribution of gas composition within fuel and air channels and all the electrochemical-related variables. From cell electrochemical characteristics, it is found that the operation of the SOFC-H⁺ at the cell voltage of 0.7 V shows a good compromise on power density and fuel utilization. At this condition, the power density of 0.34 W cm⁻², average current density of 0.49 A cm⁻², fuel cell efficiency of 47%, and fuel utilization of 0.70 are predicted. However, high CO content in the fuel channel is observed at this condition and this may deteriorate the SOFC-H⁺ performance by reducing catalyst activity. The performance analyses of a planar SOFC-H⁺ have been performed. The results demonstrate that increasing S/C ratio decreases cell power density but increases fuel utilization and fuel cell efficiency. The content of CO at the fuel

channel outlet is reduced with the increased S/C ratio. The influence of operating parameters, i.e., temperature, pressure, and the amount of water in oxidant are also investigated. The results show that increases in operating temperatures and pressures enhance the performance of the SOFC–H⁺ whereas the effect of the increased water content in oxidant shows an opposite trend.

Notation

C_i	molar concentration of component i , mol m ⁻³
$D_{an,eff}$	effective gas diffusion coefficient in the anode side, m ² s ⁻¹
$D_{ca,eff}$	effective gas diffusion coefficient in the cathode side, m ² s ⁻¹
E_a	activation energy, kJ mol ⁻¹
E^{OCV}	open-circuit voltage (OCV), V
E^0	OCV for standard temperature and pressure and pure reactants for the H ₂ oxidation reaction, V
F	Faraday's constant, C mol ⁻¹
F_{air}	molar flow rate of air, mol s ⁻¹
F_{fuel}	molar flow rate of fuel, mol s ⁻¹
h_a	air channel height, m
h_f	fuel channel height, m
i_{ave}, i	average and local current density, A m ⁻²
$i_{0,electrode}$	exchange current density, A m ⁻²
k_0	pre-exponential constant for reforming reaction, mol s ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹
k_{WGSR}	pre-exponential factor for water gas shift reaction, mol s ⁻¹ m ⁻³ Pa ⁻²
K_{eq}	equilibrium constant for water gas shift reaction
L	cell length, m
LHV	lower heating value, kJ mol ⁻¹
n	number of electrons participating in the electrochemical reaction
P_{an}	absolute pressure at the anode side, kPa
P_{ca}	absolute pressure at the cathode side, kPa
P_{SOFC}	power density, W m ⁻²
R	gas constant, kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
R_j	rate of reaction j , mol m ⁻² s ⁻¹
S/C	steam to carbon ratio
T	temperature, K
u_a	air velocity, m s ⁻¹
u_f	fuel velocity, m s ⁻¹
U_{fuel}	fuel utilization
V	operating cell voltage, V
W	cell width, m
y_i	mole fraction of component i

Greek letters

α	transfer coefficient
ε	porosity of electrode
ε_{SOFC}	fuel cell efficiency, %
η_{act}	activation overpotential, V
η_{con}	concentration overpotential, V
η_{ohm}	ohmic overpotential, V
ν_{ij}	stoichiometric coefficient of component i in reaction j
σ_{ele}	conductivity of electrolyte, Ω^{-1} m ⁻¹
τ_{an}	anode thickness, m
τ_{ca}	cathode thickness, m
τ_{ele}	electrolyte thickness, m

Superscripts

in	feed inlet condition
I	Electrode electrolyte interface

Subscripts

a	air channel
an	anode
ca	cathode
ele	electrolyte
f	fuel channel
i	component
j	reaction
k	channel

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support from the Thailand Research Fund and the 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund).

References

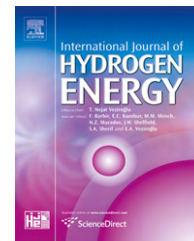
- Achenbach, E., 1994. Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 49, 333–348.
- Achenbach, E., Riensche, E., 1994. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 52, 283–288.
- Aguiar, P., Adjiman, C.S., Brandon, N.P., 2004. Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell I: model-based steady-state performance. *Journal of Power Sources* 138, 120–136.
- Aguiar, P., Chadwick, D., Kershenbaum, L., 2002. Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell. *Chemical Engineering Science* 57, 1665–1677.
- Assabumrungrat, S., Pavarajarn, V., Charojrochkul, S., Laosiripojana, N., 2004. Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol. *Chemical Engineering Science* 59, 6015–6020.
- Assabumrungrat, S., Sangtongkitcharoen, W., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A., Charojrochkul, S., Praserttham, P., 2005. Effects of electrolyte type and flow pattern on performance of methanol-fuelled solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 148, 18–23.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2006. *Transport Phenomena*. second ed. Wiley, New York.
- Chan, S.H., Khor, K.A., Xia, Z.T., 2001. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* 93, 130–140.
- Coors, W.G., 2003. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *Journal of Power Sources* 118, 150–156.
- Demin, A., Tsiakaras, P., 2001. Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 1103–1108.
- Demin, A., Tsiakaras, P., Sobyani, V., Hramova, S., 2002. Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor. *Solid State Ionics* 152–153, 555–560.
- Dicks, A.L., Pointon, K.D., Siddle, A., 2000. Intrinsic reaction kinetics of methane on Ni/YSZ-based anode. *Journal of Power Sources* 86, 523–530.
- Fellows, R., 1998. A novel configuration for direct internal reforming stacks. *Journal of Power Sources* 71, 281–287.
- Ferguson, J.R., Fiard, J.M., Herbin, R., 1996. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 58, 109–122.
- Fukada, S., Suemori, S., Onoda, K., 2006. Proton transfer in SrCeO₃-based oxide with internal reformation under supply of CH₄ and H₂O. *Journal of Nuclear Materials* 348, 26–32.
- Gorte, R.J., Vohs, J.M., 2003. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *Journal of Catalysis* 216, 477–486.
- Haberman, B.A., Young, J.B., 2004. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47, 3617–3629.
- Hernandez-Pacheco, E., Mann, M.D., Hutton, P.N., Singh, D., Martin, K.E., 2005a. A cell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1221–1233.
- Hernandez-Pacheco, E., Singh, D., Hutton, P.N., Patel, N., Mann, M.D., 2005b. A macro-level model for a determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 138, 174–186.
- Hussain, M.M., Li, X., Dincer, I., 2006. Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 161, 1012–1022.

- Iwahara, H., Uchida, H., Maeda, N., 1982. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolysis. *Journal of Power Sources* 7, 293–301.
- Iwahara, H., 1996. Proton conducting ceramics and their application. *Solid State Ionics* 86–88, 9–15.
- Ni, M., Leung, D., Leung, M., 2008. Thermodynamic analysis of ammonia fed solid oxide fuel cells: comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. *Journal of Power Sources* 183, 682–686.
- Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., 2007. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. *Energy Conversion and Management* 48, 1525–1535.
- Park, S., Gorte, R.J., Vohs, J.M., 2000. Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Applied Catalysis A: General* 200, 55–61.
- Pekridis, G., Kalimeri, K., Kaklidis, N., Athanasiou, C., Marnellos, G., 2007. Electrode polarization measurements in the $\text{Fe|SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}\text{|Au}$ proton conducting solid electrolyte cell. *Solid State Ionics* 178, 649–656.
- Peters, R., Riensche, E., Cremer, P., 2000. Pre-reforming of natural gas in solid oxide fuel-cell systems. *Journal of Power Sources* 86, 432–441.
- Petruzzi, L., Cocchi, S., Fineschi, F., 2003. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. *Journal of Power Sources* 118, 96–107.
- Potter, A.R., Baker, R.T., 2006. Impedance studies on $\text{Pt|SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3\text{|Pt}$ under dried and humidified air, argon and hydrogen. *Solid State Ionics* 177, 1917–1924.
- Sangtongkitcharoen, W., Vivanpatarakij, S., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A., Assabumrungrat, S., 2008. Performance analysis of methanol-fueled solid oxide fuel cell system incorporated with palladium membrane reactor. *Chemical Engineering Journal* 138, 436–441.
- Suksamai, W., Metcalfe, I.S., 2007. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO_3 SOFC. *Solid State Ionics* 178, 627–634.
- Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Fowler, M.W., Douglas, P.L., Entchev, E., Douglas, M.A., 2003. Performance comparison of Fick's, dusty gas and Stefan Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. *Journal of Power Sources* 122 (1), 9–18.
- Taherparvar, H., Kilner, J.A., Baker, R.T., Sahibzada, M., 2003. Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs. *Solid State Ionics* 162–163, 297–303.
- Xue, X., Tang, J., Sammes, N., Du, Y., 2005. Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects. *Journal of Power Sources* 142, 211–222.
- Zhu, B., Mellander, B.E., 1994. Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures. *Solid State Ionics* 70/71, 285–290.

ภาคผนวก ค

Performance Evaluation of Combined Solid Oxide Fuel Cells with Different Electrolytes

International Journal of Hydrogen Energy, 35(9, May), 4301-4310. (IF-2009 = 3.945)

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

Performance evaluation of combined solid oxide fuel cells with different electrolytes

Yaneeporn Patcharavorachot^a, Woranee Paengjuntuek^b, Suttichai Assabumrungrat^a, Amornchai Arpornwichanop^{a,*}

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University, Patumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 December 2009

Received in revised form

10 February 2010

Accepted 12 February 2010

Available online 29 March 2010

Keywords:

Solid oxide fuel cell

Hybrid system

Oxygen-conducting electrolyte

Proton-conducting electrolyte

Performance evaluation

ABSTRACT

The performance of a hybrid system of solid oxide fuel cells with different electrolytes, i.e., an oxygen-ion conducting electrolyte (SOFC-O²⁻) and a proton-conducting electrolyte (SOFC-H⁺) is evaluated in this study. Due to an internal reforming operation, SOFC-O²⁻ can produce electrical power as well as high-temperature exhaust gas containing remaining fuel, i.e., H₂ and CO that can be used for SOFC-H⁺ operation. The remaining CO can further react with H₂O via water gas-shift reaction to produce more H₂ within SOFC-H⁺ and thus, the possibility of carbon formation in SOFC-H⁺ can be eliminated and overall system efficiency can be improved. The simulation results show that the performance of the SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system provides a higher efficiency (54.11%) compared with the use of a single SOFC. Further, the SOFC hybrid system performance is investigated with respect to important operating conditions, such as temperature, pressure, degree of pre-reforming, inlet fuel velocity, and cell voltage.

© 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells play important roles as alternative power generations due to the fact that direct conversion of fuel energy to electricity leads to high efficiency and clean technologies. Among all categories of the fuel cells, solid oxide fuel cells (SOFCs) are received considerable interest since all-solid-state constructions (ceramic) allow SOFCs to work at high temperatures (800–1000 °C). The high-temperature operation of SOFCs offers several advantages that include a high electrochemical-reaction rate, the flexibility of using various fuel types due to the reforming capability of hydrocarbons, and a possibility to heat integration and hybrid systems [1–3].

In general, a conventional SOFC is based on an oxygen-ion conducting electrolyte (SOFC-O²⁻), however, the presence of H₂O produced from electrochemical reaction at the anode side

always dilutes the concentration of fuel (generally H₂) and thus, the efficiency of SOFC-O²⁻ is hindered [4] and the reaction kinetic can be degraded [5]. Alternatively, the use of a new electrolyte which is made from a proton conductor in an SOFC operation (SOFC-H⁺) was previously proposed in literatures [6–13]. The main advantage of SOFC-H⁺ is that a higher H₂ partial pressure can be achieved as H₂O is produced at the cathode side, resulting in an improved open-circuit voltage and enhanced efficiency of the SOFC systems [7]. Although SOFC-H⁺ provides a higher theoretical performance, its actual performance is much lower than SOFC-O²⁻ [10,11]. In addition, the performance analysis of the SOFC-H⁺ operating with direct internal reforming (DIR) of methane revealed that the presence of high CO content in the fuel channel would cause a carbon formation and this may hinder the SOFC-H⁺ performance by reducing catalyst activity [12]. To overcome this

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186878; fax: +66 2 2186877.

E-mail address: amornchai.a@chula.ac.th (A. Arpornwichanop).

0360-3199/\$ – see front matter © 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.057

problem, an external reformer should be included in the SOFC- H^+ system to fully reform CH_4 to a H_2 -rich gas. However, extra CH_4 have to be supplied to the reformer due to a high endothermicity of steam reforming reaction and this results in the reduced overall system efficiency. Alternatively, SOFC- O^{2-} with internal reforming operation of methane can be applied to replace the external reformer as it produces high-temperature exhaust gas containing unused CO and H_2 together with electrical power [14].

In general, the exhaust gas obtained from SOFC is often used in cogeneration applications and bottoming cycles to improve the power generation efficiency, particularly the hybrid system combining an SOFC and a gas turbine (SOFC-GT system) can provide high electrical efficiency reach to 70% [15–18]. However, since the efficiency of fuel cell that its energy conversion efficiency remains almost constant even as the system output decreases, is generally higher than that of gas turbine, a number of researches have been concentrated on the integration of an SOFC and other fuel cells [19–22]. Yokoo and Take [20] reported that the system combining an SOFC and a polymer electrolyte fuel cell (SOFC-PEFC) provides the efficiency of 59%. Araki et al. [21] presented the performance analyses of two-staged SOFCs with serial connection of low and high-temperature SOFCs and found that the system efficiency is 50.3%. Musa and Paepe [22] showed that a combined cycle of two-staged intermediate temperature-SOFCs (IT-SOFCs) can reach the system efficiency of 65.5%.

Although the integration of two fuel cells to improve electrical efficiency was studied by several researchers as mentioned above, the study on a combined SOFC system with different electrolytes (SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+) as proposed in this study (Fig. 1) has not been reported. The proposed fuel cell system presents some interesting features. Firstly, the SOFC- H^+ can efficiently use the remaining fuel (H_2 and CO) in the high-temperature exhaust gas of SOFC- O^{2-} . Moreover, pretreatment units of CO such as a shift reactor and a selective oxidizer, can be removed from the system because the water gas-shift reaction to convert CO to more H_2 can be carried out within SOFC- H^+ . Secondly, more complete fuel utilization of SOFC- H^+ makes this system possible be simple and compact by eliminating the need of a afterburner [23].

In the methane-fed SOFC hybrid system integrating SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+ as shown in Fig. 1, the SOFC- O^{2-} produces both electrical power and exhaust gas containing useful fuel and other gaseous substances. When the exhaust gas stream is directly supplied to the SOFC- H^+ , the remaining CO can further react with H_2O via water gas-shift reaction to produce

more H_2 , and then H_2 undergoes the electrochemical reaction. As a result, the electrical power of the SOFC hybrid system can be more produced. Due to the lack clarity in the performance of the SOFC- O^{2-} -SOFC- H^+ system, this study aims to investigate the possibility of combining two SOFC stacks, SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+ . The performance of the SOFC hybrid system at different operating conditions is primarily evaluated by using the SOFC model based on the conservation of mass and a detailed electrochemical model. The analyses of the SOFC system are performed under isothermal condition and negligible energy losses. It should be noted that if all energy losses are taken into account for an exergy analysis [31–33], the real efficiency of SOFC hybrid system would be lower than the predicted one.

2. SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+ model

2.1. SOFC configuration

The basic configuration of a single SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+ has three main parts: a fuel channel, an air channel, and the solid part consisting of a ceramic electrolyte, anode and cathode, as shown in Fig. 2. Both the SOFCs are configured as planar with the same stack sizes. The SOFC composed of Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM and Pt|SCY|Pt are considered for the SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+ , respectively.

2.2. SOFC operation

In this study, the synthesis gas derived from a gas mixture of CH_4 and H_2O at a ratio of 2 after 30% pre-reforming in an external reformer is consider as fuel whereas air is used as an oxidant for both SOFC- O^{2-} and SOFC- H^+ . The partial reforming of fuel helps to avoid the possibility of a carbon formation on the anode material of SOFC- O^{2-} which is caused by a complete internal reforming [24]. Considering the SOFC with direct internal reforming (DIR), when the partially reformed gas containing of mainly CH_4 and H_2O are fed into the fuel channel, CH_4 is directly reformed within SOFC by a steam reforming reaction (Eq. (1) in Table 1) to produce H_2 and CO. CO is further reacted with residual water via a water gas-shift reaction (Eq. (2)) to produce CO_2 and H_2 . Hydrogen produced from the above two reactions at the anode undergoes an oxidation reaction and releases electrons to the external circuit (Eq. (3)). Oxygen (in air) at the cathode side accepts electrons from the external circuit, and undergoes a reduction

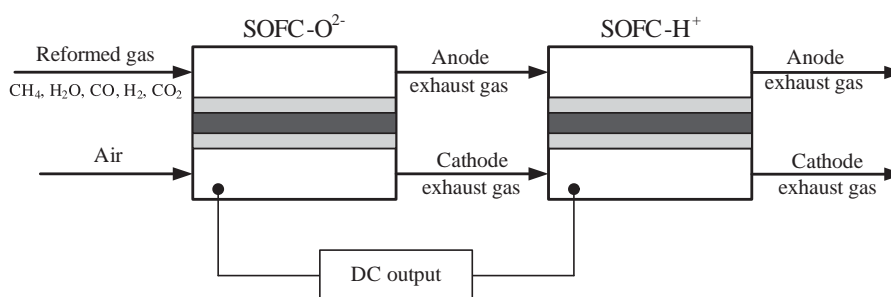


Fig. 1 – Schematic of the SOFC- O^{2-} -SOFC- H^+ system.

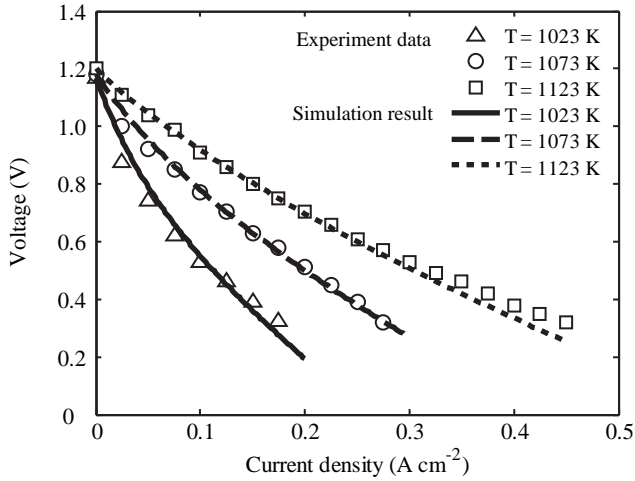


Fig. 2 – Configuration of a co-flow planar solid oxide fuel cell.

reaction (Eq. (4)). The electron flow in the external circuit from the anode to the cathode produces direct-current electricity.

For SOFC-O²⁻, oxygen at the cathode side diffuses to the cathode|electrolyte interface and forms the oxygen ions (Eq. (4a)). Further, the oxygen ions migrate through the electrolyte to the anode and react with hydrogen to generate water and electrons (Eq. (3a)). In case of SOFC-H⁺, hydrogen is oxidized into protons and electrons at the anode|electrolyte interface (Eq. (3b)). While the protons migrate through the electrolyte to the interface, oxygen reacts with protons and produces the water at this side (Eq. (4b)). Table 1 presents all the reactions which are considered in the SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺ models.

2.3. SOFC model

A mathematical model of SOFC is based on the following assumptions: steady state operation, uniform operating temperature and pressure over the fuel cell geometry, and constant cell voltage operation.

2.3.1. Mass balance

The differential equations describing the change of component concentrations in fuel and air channels along the axial direction can be written as follows:

• Fuel channel:

$$\frac{dC_{i,f}}{dx} = \frac{1}{u_f} \sum_j (\nu_{i,j} R_j) \frac{1}{h_f} \quad (6)$$

$i = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$ (at anode side), CO, H_2 , and CO_2

$j = \text{steam reforming, water gas-shift, and electrochemical reactions}$

• Air channel:

$$\frac{dC_{i,a}}{dx} = \frac{1}{u_a} \sum_j (\nu_{i,j} R_j) \frac{1}{h_a} \quad (7)$$

$i = \text{O}_2$ for SOFC-O²⁻ and O_2 and H_2O (at cathode side) for SOFC-H⁺

$j = \text{electrochemical reaction}$

2.3.2. Chemical reactions

Steam reforming reaction is endothermic and relatively slow, especially compared to water gas-shift reaction. It is assumed that this reaction occurs at a finite rate. The rate expression of steam reforming reaction ($R_{(1)}$) can be written as [25]:

$$R_{(1)} = k_0 p_{\text{CH}_4} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

where k_0 is a pre-exponential constant ($=4274 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) and E_a is an activation energy ($=82 \text{ kJ mol}^{-1}$), respectively. It should be noted that in general, both the high-temperature operation and the continuous hydrogen consumption in the electrochemical reaction can enhance the equilibrium-limited steam reforming of CH_4 . Therefore, since the kinetic of irreversible reforming reaction proposed by Achenbach and Riensche [25] was used in this study as shown in Eq. (8), only the operating temperature and the partial pressure of CH_4 have an effect on the reforming reaction.

Water gas-shift reaction (Eq. (2)) is exothermic reaction and always assumed to be occurred under chemical equilibrium conditions. The rate expression of water gas-shift reaction ($R_{(2)}$) is expressed by Haberman and Young [26] as follows:

$$R_{\text{WGSR}} = k_{\text{WGSR}} \times \tau_{\text{an}} \times \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (9)$$

$$k_{\text{WGSR}} = 0.0171 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right) \quad (10)$$

$$K_{\text{eq}} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169),$$

$$Z = \frac{1000}{T(\text{K})} - 1 \quad (11)$$

where k_{WGSR} is the pre-exponential factor ($\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$) and K_{eq} is the equilibrium constant for water gas-shift reaction.

Faraday's law relates the flux of reactants and products to the electric current arising from an electrochemical reaction. As a result, the amount of current density (i) produced in the fuel cell depends on the amount of H_2 and O_2 consumed and H_2O produced through electrochemical reaction.

Table 1 – Reactions considered in the SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺ model.

Steam reforming reaction	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ (1)
Water gas-shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (2)
Oxidation reaction	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (anode) + $2e^-$ (3a)
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ (3b)
Reduction reaction	$0.5\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (4a)
	$0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (cathode) (4b)
Overall Electrochemical reaction	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (anode) (5a)
	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (cathode) (5b)

$$R_{(5)} = \frac{i}{2F} \quad (12)$$

where $R_{(5)}$ is the hydrogen oxidation reaction rate.

2.3.3. Electrochemical model

The electrochemical model can predict electrical potential, current density, and various losses appeared in the fuel cell. Due to the internal voltage losses encountered in a real SOFC operation, the operating cell voltage (V) is always less than the open-circuit voltage (E^{OCV}) as expressed in Eq. (13).

$$V = E^{OCV} - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}) \quad (13)$$

E^{OCV} is the maximum voltage that can be achieved by a fuel cell under specific operating conditions. It can be calculated by Nernst equation:

$$\text{SOFC} - \text{O}^{2-}: E_{\text{SOFC-O}}^{OCV} = E^0 - \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}}{p_{\text{H}_2(\text{an})} p_{\text{O}_2(\text{ca})}^{0.5}} \right) \quad (14)$$

$$\text{SOFC} - \text{H}^+: E_{\text{SOFC-H}}^{OCV} = E^0 - \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}}{p_{\text{H}_2(\text{an})} p_{\text{O}_2(\text{ca})}^{0.5}} \right) \quad (15)$$

where “an” and “ca” stand for anode and cathode, respectively, E^0 is the open-circuit voltage at standard pressure and is a function of the operating temperature as can be given in the following expression [27]:

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (16)$$

The voltage losses as shown in the brackets on the right-hand side of Eq. (13) take place as current is drawn from a fuel cell. These various voltage losses consist of the activation overpotential, ohmic loss, and concentration overpotential as described below:

Activation overpotential (η_{act}) is the loss caused by electrochemical reactions at the electrode surfaces. In this study, the non-linear Butler–Volmer equation (Eq. (17)) is used to compute the activation overpotential:

$$i = i_{0,\text{electrode}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\Re T} \eta_{act,\text{electrode}} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F}{\Re T} \eta_{act,\text{electrode}} \right) \right] \quad (17)$$

where α is the transfer coefficient ($=0.5$), n is the number of electrons transferred in a rate-limiting reaction step, and $i_{0,\text{electrode}}$ is the electrode exchange-current density. For the SOFC- O^{2-} , it is noted that the approximate expression proposed by Aguiar et al. [28] was used to determine the value of the exchange-current density, which depends only on the operating temperature. In case of the SOFC- H^+ , the concentration dependency of the exchange-current density is neglected since the rate expression is not available. In addition, the equal exchange-current density on the anode and cathode is assumed [12]. Table 2 summarizes the values of the exchange-current density for computing the activation overpotential.

Ohmic loss (η_{ohm}) occurs from the charge carrier transport across the electrolyte, which mainly depends on the conductivity of material. This loss is important in all types of a fuel cell and is proportional to the current density (i) as shown in Eq. (18).

Table 2 – The values of electrode exchange-current densities for computing the activation overpotential.

SOFC Type	$i_{0,\text{anode}} (\text{A m}^{-2})$	$i_{0,\text{cathode}} (\text{A m}^{-2})$
SOFC- O^{2-}	$6.54 \times 10^{11} \times \frac{\Re T}{2F} \exp \left(- \frac{1.40 \times 10^5}{\Re T} \right)$	$2.35 \times 10^{11} \times \frac{\Re T}{2F} \exp \left(- \frac{1.37 \times 10^5}{\Re T} \right)$
SOFC- H^+	800	800

$$\eta_{ohm} = i \frac{\tau_{ele}}{\sigma_{ele}} \quad (18)$$

where τ_{ele} and σ_{ele} are the thickness and conductivity of electrolyte. The conductivity of oxygen ion and proton conductors can be written as follows [12,28]:

$$\sigma_{ele,\text{SOFC-O}} = 33.4 \times 10^3 \exp \left(- \frac{10300}{T} \right) \quad (19)$$

$$\sigma_{ele,\text{SOFC-H}} = 225.92 \exp \left(- \frac{6300}{T} \right) \quad (20)$$

Concentration overpotential (η_{conc}) is caused by a large reduction in the concentration of fuel at the electrode|electrolyte interfaces. This loss is more pronounced when fuel or oxidant gases with lower purity is fed to a fuel cell stack. η_{conc} is determined from the difference in the open-circuit voltage calculated based on the reactant and product concentrations at the electrode|electrolyte interfaces (I) and that based on the bulk concentrations. According to its definition, the concentration overpotentials of the SOFC can be derived as:

$$\text{SOFC} - \text{O}^{2-}: \eta_{conc,\text{SOFC-O}} = \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}^I p_{\text{H}_2(\text{an})}^I}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})} p_{\text{H}_2(\text{an})}^I} \right) + \frac{\Re T}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2(\text{ca})}^I}{p_{\text{O}_2(\text{ca})}^I} \right) \quad (21)$$

$$\text{SOFC} - \text{H}^+: \eta_{conc,\text{SOFC-H}} = \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2(\text{an})}^I}{p_{\text{H}_2(\text{an})}^I} \right) + \frac{\Re T}{2F} \ln \left(\left(\frac{p_{\text{O}_2(\text{ca})}^I}{p_{\text{O}_2(\text{ca})}^I} \right)^{0.5} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^I}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^I} \right) \quad (22)$$

The partial pressures of hydrogen ($p_{\text{H}_2}^I$), water vapor ($p_{\text{H}_2\text{O}}^I$) and oxygen ($p_{\text{O}_2}^I$) at the electrode|electrolyte interfaces can be derived from Fick's model: the electrochemical reaction occurs at the electrode|electrolyte interfaces; the diffusion rate of reactants to the interfaces is equal to the rate of electrochemical reaction [12,28]:

$$\begin{aligned} \text{SOFC} - \text{O}^{2-}: p_{\text{H}_2(\text{an})}^I &= p_{\text{H}_2(\text{an})} - \frac{\Re T \tau_{an} i}{2FD_{\text{eff},an}} \\ p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})}^I &= p_{\text{H}_2\text{O}(\text{an})} + \frac{\Re T \tau_{an} i}{2FD_{\text{eff},an}} \\ p_{\text{O}_2(\text{ca})}^I &= P - (P - p_{\text{O}_2(\text{ca})}) \exp \left(\frac{\Re T \tau_{ca} i}{4FD_{\text{eff},ca} P} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \text{SOFC} - \text{H}^+: p_{\text{H}_2(\text{an})}^I &= P - (P - p_{\text{H}_2(\text{an})}) \exp \left(\frac{\Re T \tau_{an} i}{2FD_{\text{eff},an} P} \right) \\ p_{\text{O}_2(\text{ca})}^I &= p_{\text{O}_2(\text{ca})} - \frac{\Re T \tau_{ca} i}{2FD_{\text{eff},ca}} \\ p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^I &= p_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})} + \frac{\Re T \tau_{ca} i}{4FD_{\text{eff},ca}} \end{aligned} \quad (24)$$

where τ_{an} and τ_{ca} are the thickness of anode and cathode, respectively, and $D_{eff,an}$ and $D_{eff,ca}$ represent the effective diffusivity coefficient of gases in the anode and cathode sides that can be explained by ordinary and Knudsen diffusions [29]. For SOFC-O²⁻, the effective gas diffusivity coefficient in the anode side is calculated from the effective diffusivity coefficient of H₂ and H₂O whereas that in the cathode side is calculated from the effective diffusivity coefficient of O₂ and N₂. In case of SOFC-H⁺, the effective gas diffusivity coefficient in the anode side is calculated from the effective diffusivity coefficient of H₂ whereas that in the cathode side is calculated from the effective diffusivity coefficient of O₂ and H₂O averaged by its mole fraction.

The model equations of SOFC consisting of mass balances and electrochemical model are solved to predict the performance of SOFC in terms of average current density (i_{ave}), power density (P_{SOFC}) and the efficiency (ϵ_{SOFC}) of fuel cell. When an operating cell voltage (V) is pre-specified, an average current density is calculated from the distribution of current density along the cell length. The operating cell voltage and average current density obtained are used to calculate the power density and the efficiency as shown in the following expressions:

$$\begin{aligned} P_{SOFC-O} &= i_{ave,SOFC-O} V \\ P_{SOFC-H} &= i_{ave,SOFC-H} V \end{aligned} \quad (25)$$

$$\epsilon_{SOFC-O} = \frac{i_{ave,SOFC-O} V L W}{\left(y_{CH_4}^{in} LHV_{CH_4} + y_{H_2}^{in} LHV_{H_2} + y_{CO}^{in} LHV_{CO} \right) F_{fuel,SOFC-O}^{in}} \quad (26)$$

$$\epsilon_{SOFC-H} = \frac{i_{ave,SOFC-H} V L W}{y_{H_2}^{in} LHV_{H_2} F_{fuel,SOFC-H}^{in}}$$

3. SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system model

As shown in Fig. 1, the synthesis gas partially reformed in an external reformer is supplied to the SOFC-O²⁻ at the fuel channel where steam reforming and water gas-shift reactions occur. At the same time, the electrochemical reaction is carried out when oxygen is supplied at the air channel. The SOFC-O²⁻ can produce both electrical power and high-temperature exhaust gas containing H₂O, CO, H₂ and CO₂. The anode exhaust gas from SOFC-O²⁻ is continuously delivered to the SOFC-H⁺ without the requirement of external reformers and shift reactors. This is because the amount of H₂ contained in the anode exhaust gas is sufficient to carry out the electrochemical reaction and the low amount of CO (less than 10%) can further reacted with H₂O via water gas-shift reaction to produce more H₂ in the SOFC-H⁺. After the anode exhaust gas from SOFC-O²⁻ is fed into the SOFC-H⁺, H₂ contained in the anode exhaust gas and produced from the water gas-shift reaction reacts with O₂ from the cathode exhaust gas of the SOFC-O²⁻ to produce additional electrical power. The power density of the SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system, P_{system} , and the overall efficiency, ϵ_{system} , can be calculated by

$$P_{System} = P_{SOFC-O} + P_{SOFC-H} \quad (27)$$

$$\epsilon_{System} = \frac{P_{System} L W}{\left(y_{CH_4}^{in} LHV_{CH_4} + y_{H_2}^{in} LHV_{H_2} + y_{CO}^{in} LHV_{CO} \right) F_{fuel,SOFC-O}^{in}} \quad (28)$$

4. Results and discussion

4.1. Performance of a single SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺

Table 3 shows the values of operating condition and cell geometry for simulating the SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺ at the standard condition, which are derived from the data available in literatures [12,28,30]. Considering the changing of gas composition along the cell length of the SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺, it can be found that CH₄ and H₂O are rapidly consumed via steam reforming reaction (Eq. (1)) at the entrance of fuel channel, resulting in an increase in H₂ and CO. At the same time, more CO₂ is generated by the water gas-shift reaction. When most of CH₄ is completely consumed, the electrochemical reaction becomes faster reaction where the consumption of H₂ and the generation of H₂O are observed. For the SOFC-O²⁻, the production of H₂O occurs at the fuel channel and this can be beneficially used in converting CO through the water gas-shift reaction. At the exit of the fuel channel, the fuel consists of 55% H₂O, 7.3% CO, 25.2% H₂ and 12.5% CO₂ whereas the oxidant consists of 18.1% O₂ and 81.9% N₂. Although the generation of H₂O at the air channel of SOFC-H⁺ can improve the open-circuit voltage, less H₂O at the fuel channel is insufficient to convert CO into H₂ and thus, the high content of CO is observed. At the exit of the fuel channel of the SOFC-H⁺, the fuel consists of 20.2% H₂O, 20.2% CO, 49.6% H₂ and 10% CO₂ whereas the oxidant consists of 5.2% H₂O, 17.9% O₂ and 76.9% N₂.

Figs. 3a and b show the distributions of all individual voltage losses along the cell length in the SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺, respectively. As expected, the open-circuit voltage of the SOFC-H⁺ is considerably higher than the SOFC-O²⁻. Due to the higher internal losses presented in the SOFC-H⁺, the SOFC-H⁺ provides lower actual performance than the SOFC-O²⁻ under the same operating conditions. In order to explain the influence of the electrolyte types on the cell performance, the

Table 3 – Model parameters used in the performance analysis of SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system [12,28,30].

Parameters	Value
<i>Operating conditions</i>	
Operating temperature, T	750 °C
Operating pressure, P	1.0 atm
Fuel feed to SOFC-O ²⁻	Steam/Carbon = 2, 30% pre-reforming
Air feed to SOFC-O ²⁻	21% O ₂ , 79% N ₂
Air feed to SOFC-H ⁺	0.1% H ₂ O, 20.9% O ₂ , 79% N ₂
Cell voltage	0.65 V
Inlet fuel velocity	2 m/s
Inlet air velocity	18 m/s
<i>Dimensions of cell element</i>	
Cell length, L	0.4 m
Cell width, W	0.1 m
Fuel channel height, h_f	1 mm
Air channel height, h_a	1 mm
Anode thickness, τ_{an}	500 μ m
Cathode thickness, τ_{ca}	50 μ m
Electrolyte thickness, τ_{ele}	20 μ m

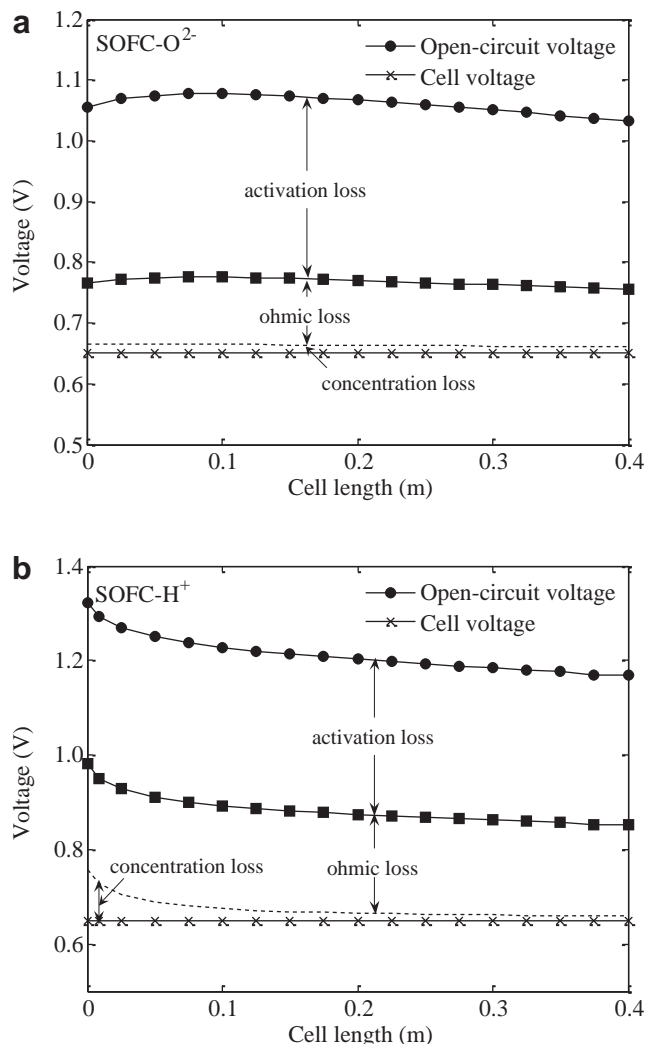


Fig. 3 – Distributions of all voltage losses in: (a) SOFC-O²⁻, and (b) SOFC-H⁺.

relative magnitude of all individual voltage losses in each type of SOFC is given in Fig. 4. Considering the ohmic loss, it can be seen that the ohmic loss of the SOFC-H⁺ is much higher than the SOFC-O²⁻ due to lower conductivity of the proton-

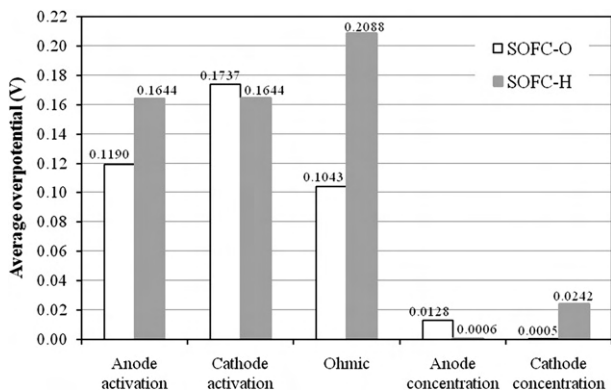


Fig. 4 – Comparison of all voltage losses in SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺.

conducting electrolyte. For the concentration overpotential, the SOFC-O²⁻ has higher anode concentration overpotential compared with the SOFC-H⁺. This is because H₂O generated in the anode side for the SOFC-O²⁻ inhibits the diffusion of H₂ from the anode site to the interface. While H₂ is only presented in the anode side for the SOFC-H⁺, the faster transport of H₂ leads to lower concentration overpotential. Unlike anode concentration overpotential, the cathode concentration overpotential of SOFC-H⁺ is much higher than that of SOFC-O²⁻. Due to the transport of the reactant O₂ and the product H₂O in the cathode side of the SOFC-H⁺, the H₂O molecules hinder the transport of O₂, resulting in high concentration overpotential.

From the above results, it can be concluded that the current density obtained from SOFC-O²⁻ is higher than the SOFC-H⁺ under specified operating conditions. As a result, the power density and the efficiency of the SOFC-O²⁻ are higher than those of SOFC-H⁺ as shown in Table 4. It is noted that for the SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system, a low degree of fuel utilization of SOFC-O²⁻ should be maintained in order to provide the exhaust gas with higher useful fuel for the SOFC-H⁺ and thus, the low efficiency of SOFC-O²⁻ and high unused H₂ obtained in this work is reasonable for applying to the SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system.

4.2. Performance of a SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system

For the SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system (denoted as SOFC hybrid system), the exhaust gas from the SOFC-O²⁻ is used as the inlet fuel for the SOFC-H⁺. The gas composition at the outlet of the SOFC-O²⁻ consists of 55% H₂O, 7.3% CO, 25.2% H₂ and 12.5% CO₂. It can be seen that CH₄ is fully reformed within the SOFC-O²⁻ and thus, the remaining CO and H₂ is considered to continue the water gas-shift and electrochemical reactions in the fuel channel of the SOFC-H⁺, respectively. Under the standard operating conditions, it is found that the SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system have a higher efficiency compared to the use of a single SOFC as shown in Table 4. The total power density and overall efficiency of SOFC hybrid system are 0.77 W cm⁻² and 54.11%, respectively. In comparison with the efficiency of the single SOFC-H⁺ (ε_{SOFC-H} = 23.45%), it can be seen that the overall system efficiency is improved by 56.66%.

4.2.1. Effect of operating temperature

In this section, the effect of operating temperatures on the efficiencies of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺ and SOFC hybrid system is studied as shown in Fig. 5. Since a decrease in

Table 4 – Performance of SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺ and SOFC hybrid system.

Results	SOFC-O ²⁻	SOFC-H ⁺	SOFC hybrid system
Average current density (A cm ⁻²)	0.74	0.52	1.18
Power density (W cm ⁻²)	0.48	0.33	0.77
Efficiency (%)	33.84	23.45	54.11

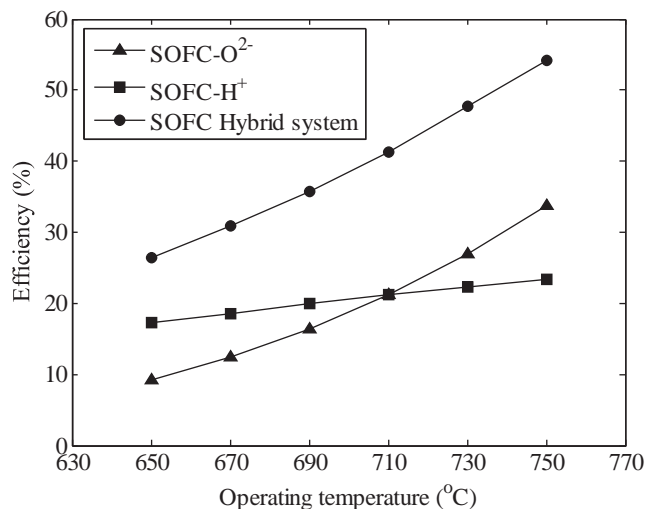


Fig. 5 – Effect of operating temperature on the efficiency of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺, and SOFC hybrid system.

operating temperatures decreases the rate of electrochemical reaction; the consumption of hydrogen is lower and thus, the current density also decreases. Considering cell voltage losses, it is also found that the decreased operating temperature causes an increase in voltage losses, particularly in ohmic and activation losses. Therefore, the efficiencies of all the SOFC systems are decreased with decreasing temperature. It can be observed that the efficiency of the SOFC-H⁺ is superior to that of SOFC-O²⁻ when the operating temperature is lower (650–710 °C), implying the proton-conducting electrolyte can be enhanced at lower temperatures.

4.2.2. Effect of operating pressure

Fig. 6 illustrates the efficiencies of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺ and SOFC hybrid system as a function of operating pressures. It is found that the efficiency of SOFC can be improved by increasing operating pressure. Higher pressure operation

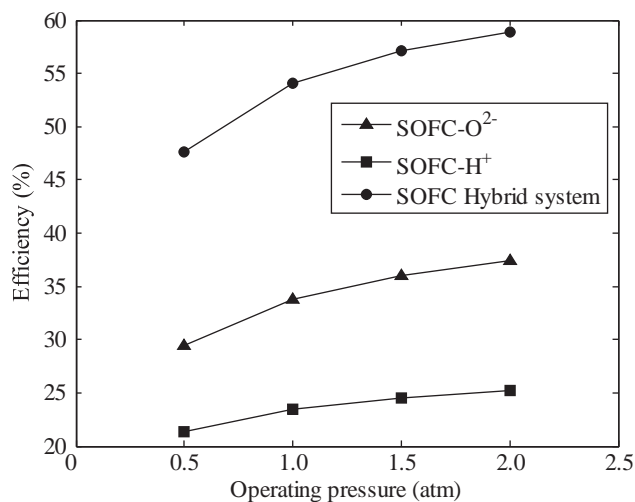


Fig. 6 – Effect of operating pressure on the efficiency of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺, and SOFC hybrid system.

increases the partial pressure of gas in the system and thus, higher open-circuit voltage and current density can be achieved. In addition, the transports of gas to the interface are higher and this results in the lower concentration overpotential.

4.2.3. Effect of degree of pre-reforming

In this section, the effect of the degree of pre-reforming of CH₄ on the efficiencies of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺ and SOFC hybrid system is investigated. According to Fig. 7, the efficiency of SOFC increases with increasing degree of pre-reforming. This is because higher degree of pre-reforming results in an increase in the H₂ concentration in the fuel composition, leading to larger open-circuit voltage and thus, current density is more produced. In addition, higher H₂ easily diffuse to the interface, thereby decreasing anode concentration overpotential.

4.2.4. Effect of inlet fuel velocity

Generally, an increase in the inlet fuel velocity decreases the consumption of fuel, resulting in a higher H₂ concentration. This causes an increase in open-circuit voltage and current density. However, since the molar flow rate of fuel is also much higher when inlet fuel velocity increases and thus, the cell efficiencies of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺ and SOFC hybrid system are considerably decreased, as shown in Fig. 8.

4.2.5. Effect of cell voltage

Due to the SOFC operated with a constant cell voltage, the change of cell voltage in the SOFC hybrid system is studied. The operating cell voltage of SOFC-O²⁻ or SOFC-H⁺ in the SOFC hybrid system is varied from 0.65 to 0.75 V. The results show that the average current density and the power density decrease with an increase in cell voltage, due to the increased voltage losses. This results in the reduced efficiency of SOFC hybrid system when the cell voltage of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺, or both the SOFCs in the SOFC hybrid system increases, as shown in Fig. 9. Increasing cell voltage in the SOFC-O²⁻ lowers the efficiency of the SOFC hybrid system compared to that in

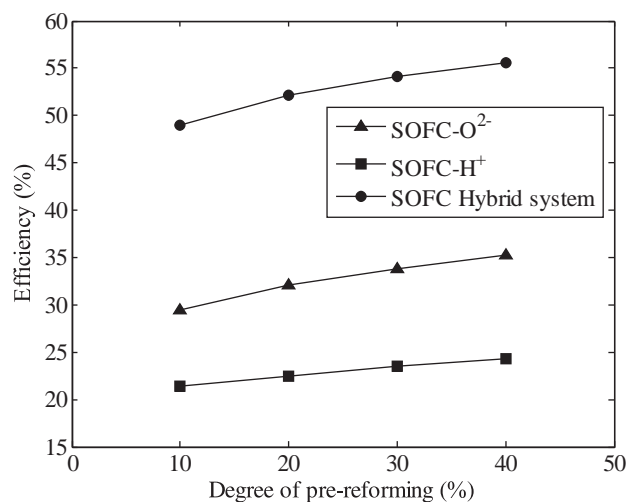


Fig. 7 – Effect of degree of pre-reforming on the efficiency of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺, and SOFC hybrid system.

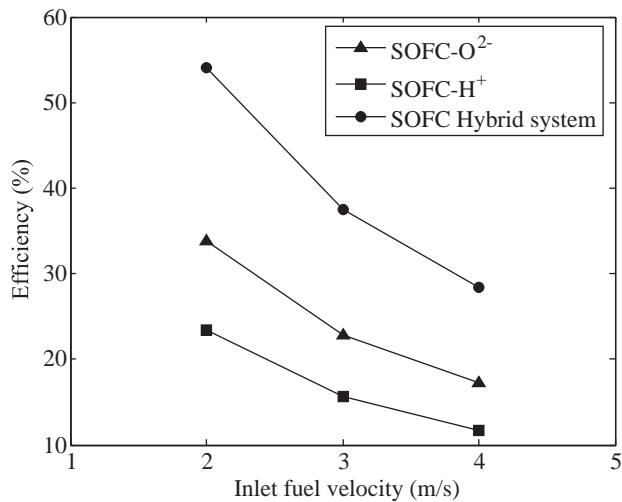


Fig. 8 – Effect of inlet fuel velocity on the efficiency of the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺, and SOFC hybrid system.

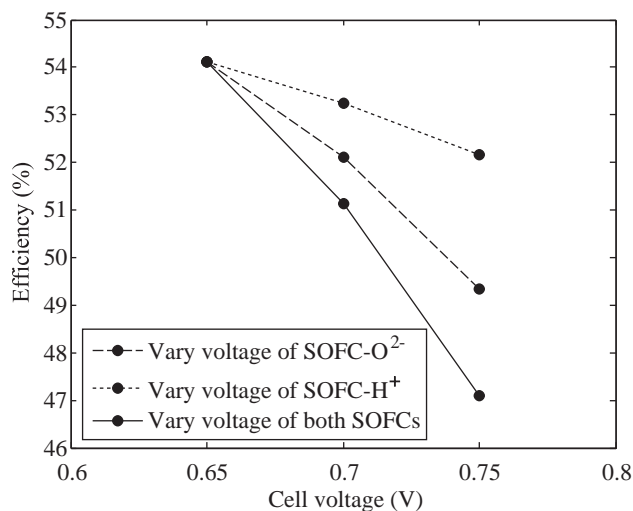


Fig. 9 – Effect of changing the cell voltage in the SOFC-O²⁻, SOFC-H⁺, and SOFC-O²⁻-SOFC-H⁺ system on the efficiency of the SOFC hybrid system.

the SOFC-H⁺. This is because the efficiencies of both the SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺ are reduced with increasing cell voltage of the SOFC-O²⁻ whereas only efficiency of SOFC-H⁺ is decreased when the cell voltage of the SOFC-H⁺ increases. It is noted that the efficiency of the SOFC-O²⁻ is an important factor which has an effect on the overall efficient of the SOFC hybrid system.

5. Conclusion

The performance analysis of a methane-fed SOFC hybrid system combining SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺ is presented in this study. In the SOFC hybrid system, the exhaust gas from SOFC-

O²⁻ is directly fed into SOFC-H⁺. The simulation result shows that the SOFC hybrid system provides the electrical efficiency of 54.11% whereas a single SOFC-O²⁻ and SOFC-H⁺ has the efficiency of 33.84% and 22.45%, respectively. The performance of the SOFC hybrid system at different temperature, pressure, degree of pre-reforming, inlet fuel velocity and cell voltage is also presented. It is found that increasing the operating temperature, pressure, degree of pre-reforming as well as decreasing inlet fuel velocity, cell voltage can improve the efficiency of the SOFC system. Interestingly, it is shown that the efficiency of SOFC-O²⁻ is an important factor having an effect on the overall efficient of the SOFC hybrid system. Design of SOFC-O²⁻ for producing both electrical power and exhaust gas for SOFC-H⁺ should be significantly considered in the SOFC hybrid system.

Acknowledgements

Support from the Thailand Research Fund, the 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadphiseksomphot Endowment Fund) and Chulalongkorn University is gratefully acknowledged.

Nomenclature

C_i	Molar concentration of component i , mol m ⁻³
$D_{\text{eff},i}$	Effective diffusion coefficient, m ² s ⁻¹
E_a	Activation energy, kJ mol ⁻¹
E^{OCV}	Open-circuit voltage (OCV), V
E^0	OCV for standard temperature and pressure and pure reactants for the H ₂ oxidation reaction, V
F	Faraday's constant, C mol ⁻¹
F_{fuel}	Molar flow rate of the fuel, mol s ⁻¹
h_a	Air channel height, m
h_f	Fuel channel height, m
$i_{\text{ave}, i}$	Average and local current density, A m ⁻²
$i_{0,\text{electrode}}$	Exchange-current density, A m ⁻²
K_{eq}	Equilibrium constant for water gas-shift reaction
k_0	Pre-exponential constant for reforming reaction, mol s ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹
k_{WGSR}	Pre-exponential factor for water gas-shift reaction, mol s ⁻¹ m ⁻³ Pa ⁻²
L	Cell length, m
LHV	Lower heating value, kJ mol ⁻¹
n	Number of electrons participating in the electrochemical reaction
P	Pressure, atm
p_i	Partial pressure of component i , atm
p_i^1	Partial pressure of component i at electrode electrolyte interface, atm
P_{SOFC}	Power density of SOFC, W m ⁻²
P_{system}	Power density of SOFC hybrid system, W m ⁻²
R_{ohm}	Ohmic resistance, Ω m ²
R_j	Rate of reaction j , mol m ⁻² s ⁻¹
\mathcal{R}	Gas constant, kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperature, K
u_a	Air velocity, m s ⁻¹

u_f	Fuel velocity, (m s^{-1})
V	Cell voltage, V
W	Cell width, m
y_i	Mole fraction of component i

Greek symbols

α	Transfer coefficient
$\varepsilon_{\text{SOFC}}$	Efficiency of SOFC, %
$\varepsilon_{\text{System}}$	Efficiency of SOFC- O^{2-} -SOFC- H^+ system, %
η_{act}	Activation overpotential, V
η_{con}	Concentration overpotential, V
η_{ohm}	Ohmic loss, V
σ_{ele}	Conductivity of electrolyte, $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
τ_{an}	Anode thickness, m
τ_{ca}	Cathode thickness, m
τ_{ele}	Electrolyte thickness, m
ν_{ij}	Stoichiometric coefficient of component i in reaction j

Superscripts

I	Electrode electrolyte interface
in	Feed condition at inlet

Subscripts

a	air channel
act	activation
an	anode
ca	cathode
conc	concentration
f	fuel channel
i	component
j	reaction
ohm	ohmic
SOFC-H	SOFC based on a proton-conducting electrolyte
SOFC-O	SOFC based on an oxygen conducting electrolyte

REFERENCES

- Petruzzi L, Cocchi S, Fineschi F. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. *Journal of Power Sources* 2003;118:96–107.
- Singhal SC. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics* 2002;152–153:405–10.
- Patcharavorachot Y, Arpornwichanop A, Chuachuensuk A. Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: role of support structures. *Journal of Power Sources* 2008;177:254–61.
- Coors WG. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *Journal of Power Sources* 2003;118:150–6.
- Hussain MM, Li X, Dincer I. Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;161:1012–22.
- Taherparvar H, Kilner JA, Baker RT, Sahibzada M. Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs. *Solid State Ionics* 2003;162–163:297–303.
- Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, Tanaka M. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics* 2004;168:299–310.
- Potter AR, Baker RT. Impedance studies on Pt|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃|Pt under dried and humidified air, argon and hydrogen. *Solid State Ionics* 2006;177:1917–24.
- Demin A, Tsiakaras P. Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001;26:1103–8.
- Jamsak W, Assabumrungrat S, Douglas PL, Laosiripojana N, Suwanwarangkul R, Charojrochkul S, et al. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: proton and oxygen ion conductors. *Chemical Engineering Journal* 2007;133:187–94.
- Ni M, Leung DY, Leung MKH. Modeling of methane fed solid oxide fuel cells: comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. *Journal of Power Sources* 2008;183:133–42.
- Arpornwichanop A, Patcharavorachot Y, Assabumrungrat S. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. *Chemical Engineering Science* 2010;65:581–9.
- Lin Y, Ran R, Guo Y, Zhou W, Cai R, Wang J, Shao Z. Proton-conducting fuel cells operating on hydrogen, ammonia and hydrazine at intermediate temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, Available online 20 May 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.019.
- Vollmar HE, Maier CU, Nölscher C, Merklein T, Poppinger M. Innovative concepts for the coproduction of electricity and syngas with solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2000;86:90–7.
- Palsson J, Selimovic A, Sjunnesson L. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation. *Journal of Power Sources* 2000;86:442–8.
- Möller BF, Arriagada J, Assadi M, Potts I. Optimisation of an SOFC/GT system with CO₂-capture. *Journal of Power Sources* 2004;131:320–6.
- Calise F, Palombo A, Vanoli L. Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC–GT power plant. *Journal of Power Sources* 2006;158:225–44.
- Haseli Y, Dincer I, Naterer GF. Thermodynamic modeling of a gas turbine cycle combined with a solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:5811–22.
- Dicks AL, Fellows RG, Mescal CM, Seymour C. A study of SOFC–PEM hybrid systems. *Journal of Power Sources* 2000;86:501–6.
- Yokoo M, Take T. Simulation analysis of a system combining solid oxide and polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 2004;137:206–15.
- Araki T, Ohbaa T, Takezawa S, Ondaa K, Sakaki Y. Cycle analysis of planar SOFC power generation with serial connection of low and high temperature SOFCs. *Journal of Power Sources* 2006;158:52–9.
- Musa A, Paepe MD. Performance of combined internally reformed intermediate/high temperature SOFC cycle compared to internally reformed two-staged intermediate temperature SOFC cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:4665–72.
- Zamfirescu C, Dincer I. Thermodynamic performance analysis and optimization of a SOFC- H^+ system. *Thermochimica Acta* 2009;486:32–40.
- Meusinger J, Riensche E, Stimming U. Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems. *Journal of Power Sources* 1998;71:315–20.
- Achenbach E, Riensche E. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 1994;52:283–8.
- Haberman BA, Young JB. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2004;47:3617–29.
- Ni M, Leung MKH, Leung DY. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. *Energy Conversion and Management* 2007;48:1525–35.

- [28] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. *Journal Power Sources* 2004;138:120–36.
- [29] Chan SH, Khor KA, Xia ZT. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* 2001;93:130–40.
- [30] Arpornwichanop A, Chalermpanchai N, Patcharavorachot Y, Assabumrungrat S, Tade M. Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:7780–8.
- [31] Dincer I. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002;27:265–85.
- [32] Bavarsad PG. Energy and exergy analysis of internal reforming solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid system. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:4591–9.
- [33] Fryda L, Panopoulos KD, Karl J, Kakaras E. Exergetic analysis of solid oxide fuel cell and biomass gasification integration with heat pipes. *Energy* 2008;33:292–9.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Erratum

Erratum to “Performance evaluation of combined solid oxide fuel cells with different electrolytes” [International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9]

Yaneeporn Patcharavorachot^a, Woranee Paengjuntuek^b, Suttichai Assabumrungrat^a, Amornchai Arpornwichanop^{a,*}

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University, Patumthani 12120, Thailand

In the original article, Fig. 2 is incorrect. The correct one should be as follows:

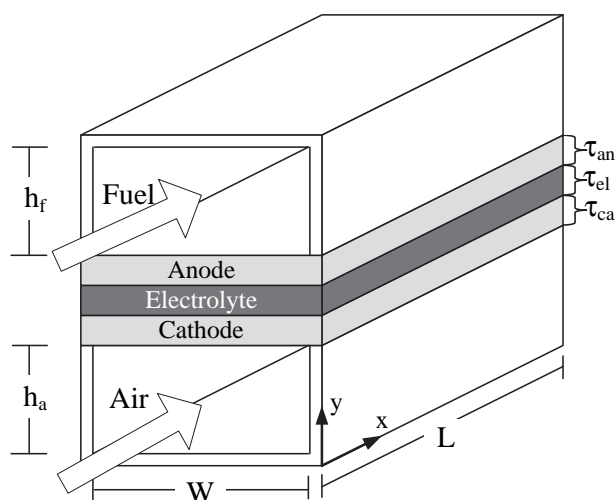


Fig. 2 – Configuration of a co-flow planar solid oxide fuel cell.

DOI of original article: [10.1016/j.ijhydene.2010.02.057](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.057).

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186878; fax: +66 2 2186877.

E-mail address: amornchai.a@chula.ac.th (A. Arpornwichanop).

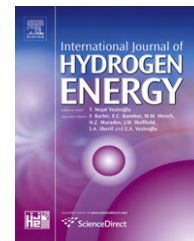
0360-3199/\$ – see front matter © 2010 Professor T.Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

[doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.135](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.135)

ภาคผนวก ง

Thermodynamic Study of Hydrogen Production from Crude Glycerol Autothermal Reforming for Fuel Cell Applications

International Journal of Hydrogen Energy, 35(13, July), 6617-6623. (IF-2009 = 3.945)

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications

Suthida Authayanun^a, Amornchai Arpornwichanop^{a,*}, Woranee Paengjuntuek^b, Suttichai Assabumrungrat^a

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University, Patumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 March 2010

Received in revised form

9 April 2010

Accepted 11 April 2010

Available online 15 May 2010

Keywords:

Crude glycerol

Autothermal reforming

Hydrogen

Thermodynamic analysis

ABSTRACT

This study presents a thermodynamic analysis of hydrogen production from an autothermal reforming of crude glycerol derived from a biodiesel production process. As a composition of crude glycerol depends on feedstock and processes used in biodiesel production, a mixture of glycerol and methanol, major components in crude glycerol, at different ratios was used to investigate its effect on the autothermal reforming process. Equilibrium compositions of reforming gas obtained were determined as a function of temperature, steam to crude glycerol ratio, and oxygen to crude glycerol ratio. The results showed that at isothermal condition, raising operating temperature increases hydrogen yield, whereas increasing steam to crude glycerol and oxygen to crude glycerol ratios causes a reduction of hydrogen concentration. However, high temperature operation also promotes CO formation which would hinder the performance of low-temperature fuel cells. The steam to crude glycerol ratio is a key factor to reduce the extent of CO but a dilution effect of steam should be considered if reforming gas is fed to fuel cells. An increase in the ratio of glycerol to methanol in crude glycerol can increase the amount of hydrogen produced. In addition, an optimal operating condition of glycerol autothermal reforming at a thermoneutral condition that no external heat to sustain the reformer operation is required, was investigated.

© 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Increasing energy demand and environmental awareness stimulate a number of researchers to explore alternative fuels which are environmentally friendly and readily available. Biodiesel is a promising alternative fuel because it can be produced from renewable resources such as vegetable oils or fats. While the production of biodiesel increases, glycerol as a major by-product is also highly generated. Generally, crude glycerol always contains impurities and its composition depends on type of feedstock and biodiesel production

process as well as separation process of biodiesel and glycerol. This makes crude glycerol from biodiesel production process be low price and the purification process of crude glycerol requires high operating cost and is uneconomic. Valliyappan et al. [1] reported that crude glycerol consists of mostly glycerol (60 wt.%) and methanol (31 wt.%) and slightly water and KOH. At present, a number of researches have been being explored to find useful applications for glycerol, especially in cosmetic, pharmaceutical, and food industries. Producing hydrogen from glycerol is also a promising alternative option [2–5].

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186878; fax: +66 2 2186877.

E-mail address: Amornchai.A@chula.ac.th (A. Arpornwichanop).

0360-3199/\$ – see front matter © 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.050

Hydrogen is considered as a clean energy source that can be used to generate electricity via fuel cells. Typically, hydrogen is produced from natural gas which is an unrenewable energy source. The utilization of renewable and sustainable resources such as bioethanol and biomass, to produce hydrogen is widely studied [6–8]. Alternatively, the use of glycerol from biodiesel production process as raw material for hydrogen production is an attractive approach [9–12]. Several reports were presented on the production of hydrogen from glycerol using a low-temperature aqueous phase reforming [13–15]. However, the disadvantage of such a process is a drastic decrease of hydrogen content because methanation reaction favors at low temperatures. Thus, catalysts with high selectivity of hydrogen production should be further developed. A gas phase steam reforming of glycerol was also studied. Adhikari et al. [16] analyzed the effect of process variables for glycerol steam reforming by the direct minimization of Gibb free energy. They found that the best condition for producing hydrogen is at the temperature of higher than 900 K, atmospheric pressure, and the molar ratio of water to glycerol of 9. In addition to the steam reforming process, an autothermal reforming is regarded to a promising process in term of thermal management. It can start up quickly and has ability to prevent coke formation [17,18]. The experimental study on glycerol autothermal reforming was investigated by Swami and Abraham in Ref. [19]. They concluded that the addition of oxygen enhances the reaction rate at an initial period, leading to the breakdown of glycerol. Recently, Wang et al. [20] investigated the glycerol autothermal reforming to generate hydrogen. They suggested that the heat integration of autothermal reforming makes it more attractive and competitive. Under optimal conditions, methane production is minimized and carbon formation is thermodynamically inhibited. It is noted that most previous studies concentrated on the utilization of pure glycerol for hydrogen production; however, detailed analysis of the synthesis of hydrogen from crude glycerol is limited. Since crude glycerol contains unreacted methanol from biodiesel production process, an understanding of the characteristics of crude glycerol reforming process is necessary.

In this study, a thermodynamic analysis of autothermal reforming of crude glycerol is investigated as a basic tool of process development for hydrogen production from a renewable resource. The direct minimization of the Gibbs free energy is used to compute the equilibrium composition of synthesis gas. Effects of operating condition, i.e., temperature, steam to crude glycerol ratio, and oxygen to crude glycerol ratio, on the autothermal reforming of crude glycerol at various methanol to glycerol ratios are reported. In addition, optimal conditions for crude glycerol autothermal steam reforming that maximize hydrogen production at no external energy input are studied and the results are compared with the use of pure glycerol.

2. Thermodynamic analysis

2.1. Methodology

In general, crude glycerol obtained from the production of biodiesel constitutes various kinds of impurities such as methanol, soap, catalyst, and organic matter, depending on

raw materials and process technologies applied. However, the main compositions of crude glycerol are glycerol and methanol [1], which were considered in this study as a fuel for hydrogen production. The thermodynamic analysis of crude glycerol autothermal reforming process was performed by using commercial software HYSYS to study the effect of key operating parameters such as reformer temperature, steam to crude glycerol ratio and oxygen to crude glycerol ratio on hydrogen product. These parameters are defined as follows:

$$\text{Steam to crude glycerol ratio} = \frac{\text{molar flow rate of steam}}{\text{molar flow rate of crude glycerol}} \quad (1)$$

$$\text{Oxygen to crude glycerol ratio} = \frac{\text{molar flow rate of oxygen}}{\text{molar flow rate of crude glycerol}} \quad (2)$$

The equilibrium compositions of synthesis gas obtained from the reformer were determined by solving the minimization problem of the Gibbs free energy. The equation of state used in the calculation was based on the Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV) method [21]. In this study, the fraction of glycerol in crude glycerol was varied to investigate its effect on hydrogen production and the results were also compared with the use of pure glycerol.

2.2. Possible reactions in crude glycerol autothermal reforming

In an autothermal steam reforming, fuel is fed with steam and oxygen and thus, steam reforming and oxidation reactions are occurred simultaneously. The possible reactions for crude glycerol autothermal steam reforming include steam reforming (Eq. (3)) and oxidation (Eq. (4)) as major reactions, and water gas shift (Eq. (5)), methanation (Eq. (6)), dry reforming (Eq. (7)) as side reactions. From the set of the reactions, the components involved the autothermal reforming system are $C_3H_8O_3$, CH_3OH , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 .

Steam reforming:



Oxidation:



Water gas shift:



Methanation:



Methane dry reforming:



It is noted that in this study, the products of crude glycerol reforming are predicted based on a thermodynamic analysis without considering the effects of catalyst used. There are

Table 1 – Operating conditions for autothermal reforming of crude glycerol.

Parameters	Standard condition	Operational range
Reformer temperature (K)	1000	600–1200
Pressure (atm)	1	–
Steam to crude glycerol ratio	3	1–9
Oxygen to crude glycerol ratio	0.6	0.1–0.8
% glycerol in crude glycerol	–	40–100

a number of researches concerning about the synthesis and study of catalysts for glycerol steam reforming glycerol reforming [8–11,19,22,23].

3. Results and discussion

In this section, the performance of an autothermal reforming of crude glycerol consisted of mainly glycerol and methanol for hydrogen production is thermodynamically analyzed under atmospheric pressure. The major operating parameters, i.e., operating temperature, steam to crude glycerol ratio, and oxygen to crude glycerol ratio, are considered. Depending on types of feedstocks and technologies, the mole fraction of glycerol in crude glycerol is varied in range of 40–80% [24–26] to investigate its impact on hydrogen production. The standard conditions of the autothermal reforming and their operational ranges examined in this study are shown in Table 1. For all simulations, the inlet feed temperature was kept constant at 550 K. At the standard condition, the equilibrium product distribution including water is reported in Table 2. It is observed that the amount of CO, CO₂, CH₄ and H₂ increases with increasing the fraction of glycerol in crude glycerol whereas H₂O is more produced at a lower glycerol content in crude glycerol. Table 2 also presents the product compositions in dry basis.

3.1. Effect of operating temperature

Fig. 1(a) shows the mole fraction and molar flow profile of hydrogen as a function of temperatures at different crude glycerol compositions. Raising the operating temperatures increases both the molar fraction and the molar flow of hydrogen. A similar trend is also observed when other fuels such as methane, methanol, and ethanol are utilized for hydrogen production [27–29]. At equilibrium condition, crude

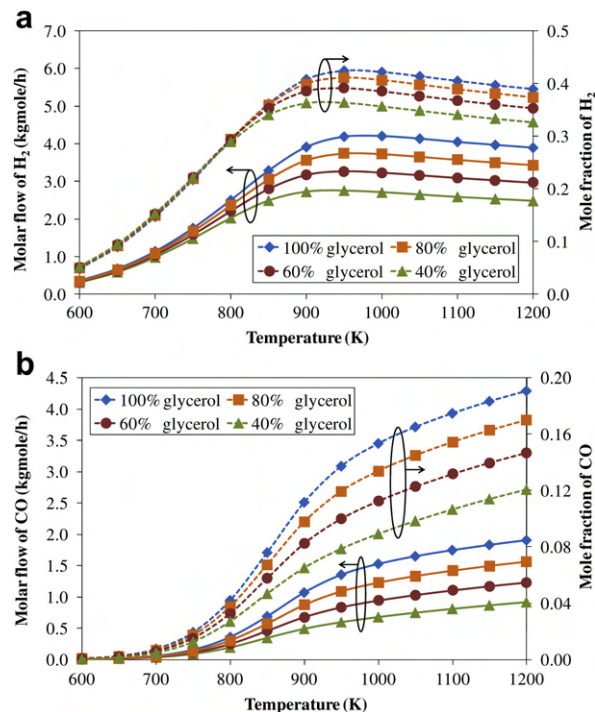


Fig. 1 – Effect of operating temperature on equilibrium compositions and molar flow rate of reforming gas: (a) H₂ and (b) CO (steam to crude glycerol ratio = 3 and oxygen to crude glycerol ratio = 0.6).

glycerol is completely consumed in all the temperature ranges considered. This implies that an increase in hydrogen is due to the increased reverse methanation reaction; the reduction of methane is also observed. The results also indicate that when comparing to case of using pure glycerol (100% glycerol), the concentration of hydrogen obtained from crude glycerol reforming is lower. This can be explained by the presence of methanol contained in crude glycerol; hydrogen produced from the steam reforming and oxidation of methanol is less than that obtained from glycerol (Eqs. (3) and (4)). Therefore, the amount of hydrogen decreases when methanol containing in crude glycerol increases. Fig. 1(b) illustrates an increased CO concentration at high temperature operation. This results from the reverse water gas shift which is the endothermic reaction and favored at high temperatures. Further, the methanation is also less pronounced due to its exothermicity. It is observed that at the specified operating temperature, the autothermal reforming of glycerol with less methanol

Table 2 – Product distribution at standard condition.

% glycerol	Molar flow rate (kgmole/h)					Mole fraction (dry basis)			
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
100	4.202	1.527	1.455	0.018	2.762	0.583	0.212	0.202	0.002
80	3.727	1.228	1.361	0.011	2.850	0.589	0.194	0.215	0.002
60	3.231	0.943	1.251	0.007	2.956	0.595	0.174	0.230	0.001
40	2.709	0.678	1.119	0.003	3.084	0.601	0.150	0.248	0.001

generates a higher CO concentration. It is noted here that an increase in reforming temperatures has an advantage to achieve high hydrogen concentration, which would enhance fuel cell performance; however, more CO formation will cause a CO poisoning problem in fuel cell operation, especially a low-temperature fuel cell like a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). For this case, additional purification processes such as water gas shift reaction, preferential oxidation or membrane separation process should be added in the fuel processing process to reduce CO content to acceptable level. In addition, the developments of CO tolerant catalyst, air bleeding technique, and high temperature proton exchange membrane would be alternative options to overcome the CO poisoning problem in PEMFC.

3.2. Effect of steam to crude glycerol ratio

A steam to crude glycerol ratio is a critical parameter to design the production and purification processes of hydrogen used for fuel cells. Typically, an excess steam is used to overcome the equilibrium limitation of steam reforming reaction, enhancing the extent of hydrogen produced [30]. From the simulation results (Fig. 2(a)), although the flow rate of hydrogen increases with increasing steam to crude glycerol ratio, the fraction of hydrogen in the reforming product stream shows an opposite trend because the unreacted steam dilutes hydrogen product. If the reforming gas with dilute hydrogen concentration is directly fed to fuel cells, its electrical performance would diminish and thus a hydrogen separation process is needed. Fig. 2(b) shows the effect of the steam to crude glycerol ratio on the fraction and molar flow of CO in the reforming gas. The

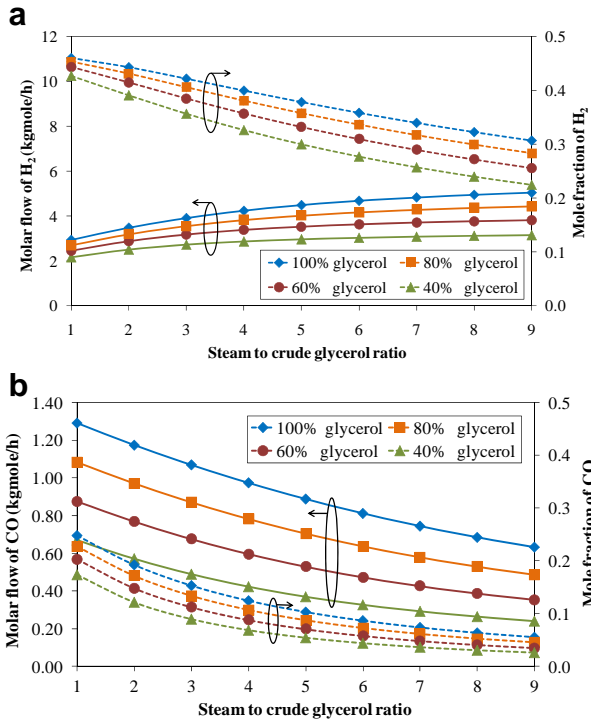


Fig. 2 – Effect of steam to crude glycerol ratio on equilibrium compositions and molar flow rate of reforming gas: (a) H₂ and (b) CO (oxygen to crude glycerol ratio = 0.6 and T = 1000 K).

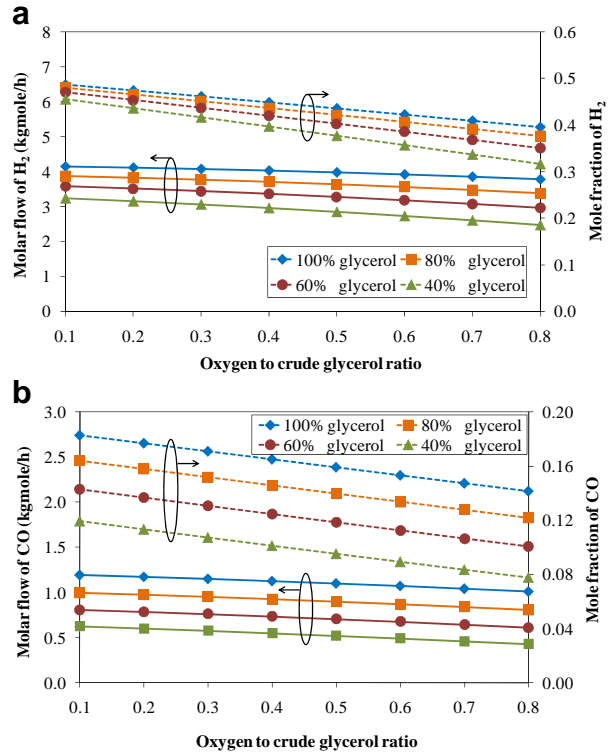


Fig. 3 – Effect of oxygen to crude glycerol ratio on equilibrium compositions and molar flow rate of reforming gas: (a) H₂ and (b) CO (steam to crude glycerol ratio = 3 and T = 1000 K).

change in CO concentration shows a decreased trend when feed steam is increased since more steam promotes the water gas shift reaction. Similar results are observed when using crude glycerol with different methanol contents. An increase of methanol fraction in crude glycerol makes the concentration of hydrogen and CO decrease.

3.3. Effect of oxygen to crude glycerol ratio

Fig. 3(a) and (b) shows that increasing oxygen to crude glycerol not only reduces the fraction of hydrogen but also decreases

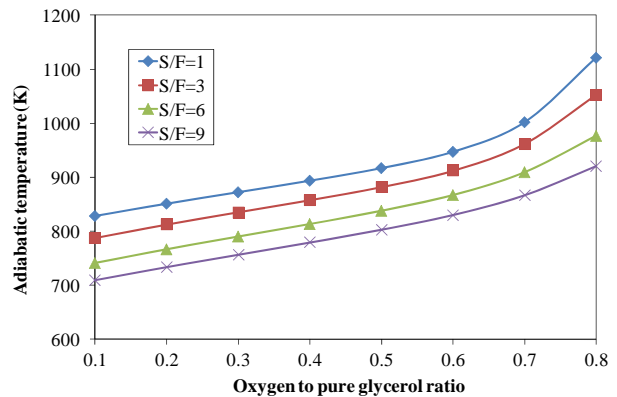


Fig. 4 – Relation of oxygen to pure glycerol ratio and adiabatic temperature at different steam to pure glycerol ratios.

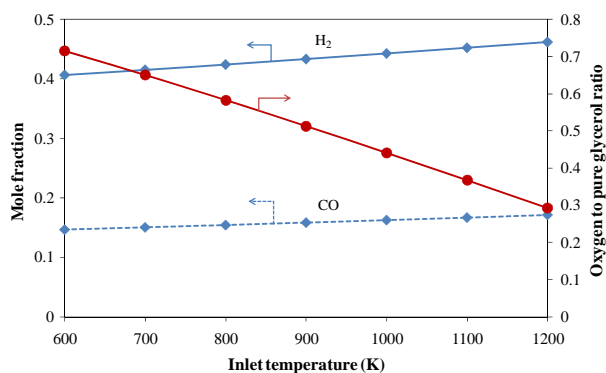


Fig. 5 – Effect of inlet feed temperature on product fraction and oxygen to pure glycerol ratio (steam to pure glycerol ratio = 3 and $T = 1000$ K).

CO in the reforming gas. The increased amount of oxygen favors the oxidation reaction and suppresses the steam reforming, resulting in the depleted fraction of hydrogen. The content of CO is reduced since the increased oxidation causes more unreacted feed steam and thus the water gas shift reaction is more pronounced. When the ratio of glycerol in crude glycerol increases, both the mole fractions of hydrogen and CO in the reforming gas also increase. From the simulation results, no oxygen exists in the reforming gas at all operating conditions. This indicates that oxygen reacts with glycerol via the oxidation reaction and then the remaining glycerol reacts with steam in the reforming reaction.

In general, the addition of oxygen to the reformer is an important factor having the direct impact on a heat requirement

to sustain the process. In an autothermal reforming, the system can be operated without requiring an external heat input by adjusting oxygen feed. To maximize hydrogen concentration at no external energy input, an optimal condition for operating the autothermal reformer should be determined.

3.4. Thermoneutral condition

In an autothermal steam reforming process, oxygen supplies the necessary heat via oxidation reaction for endothermic steam reforming; increasing oxygen to crude glycerol molar ratio decreases an external heat requirement. As a result, it is possible to operate the autothermal reformer without supplying external heat input by controlling oxygen feed ratio. This condition is referred as to a thermoneutral condition. The operating temperature at which the external heat flow equals to zero is also known as an adiabatic temperature. Fig. 4 shows the relation of adiabatic temperature and oxygen to pure glycerol ratio at different steam to pure glycerol (S/F) ratios when the inlet temperature is fixed at 550 K. The adiabatic temperature increases with increasing the extent of oxygen. In contrast, the adiabatic temperature decreases when the steam to pure glycerol ratio increases. Similar trend is observed when crude glycerol is used. These results imply that the net energy required from the reactions enlarges when the excess steam is fed to the autothermal process.

Apart from the operating temperatures, steam to glycerol ratio, and oxygen to glycerol ratio, an inlet feed temperature is one of the most key parameters for achieving the thermoneutral condition of the autothermal process. Fig. 5 shows the effect of feed inlet temperatures on the fraction of hydrogen and CO in the reforming product stream and on the oxygen to

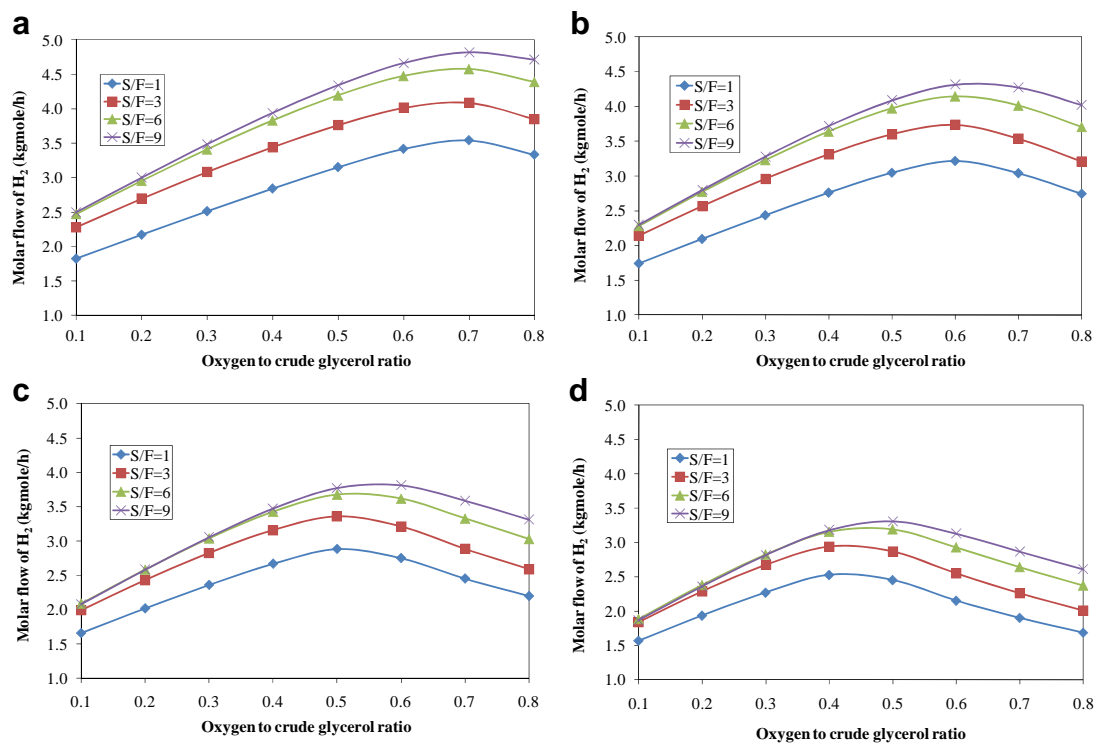


Fig. 6 – Molar flow of H₂ from pure and crude glycerol autothermal reforming process at thermoneutral condition: (a) pure glycerol, (b) 80% glycerol, (c) 60% glycerol, and (d) 40% glycerol.

Table 3 – Optimal operating condition of crude glycerol autothermal reforming at thermoneutral condition.

Glycerol content (%)	Steam to crude glycerol ratio	Oxygen to crude glycerol ratio	Adiabatic temperature (K)	Molar flow of H ₂ (kgmole/h)	Mole fraction of H ₂	
					wet basis	dry basis
100	1	0.7	1002	3.543	0.447	0.542
	3	0.7	962	4.089	0.412	0.577
	6	0.7	910	4.576	0.355	0.604
	9	0.7	867	4.820	0.304	0.616
80	1	0.6	987	3.219	0.453	0.553
	3	0.6	943	3.734	0.410	0.589
	6	0.6	888	4.147	0.344	0.615
	9	0.6	844	4.317	0.287	0.624
60	1	0.5	969	2.881	0.459	0.567
	3	0.5	922	3.355	0.406	0.604
	6	0.5	864	3.677	0.327	0.626
	9	0.55	842	3.834	0.268	0.635
40	1	0.4	950	2.527	0.464	0.584
	3	0.4	896	2.940	0.395	0.620
	6	0.45	863	3.227	0.307	0.642
	9	0.5	842	3.311	0.244	0.648

pure glycerol ratio required to achieve the thermoneutral condition when the autothermal reformer is operated at the temperature of 1000 K and the steam to pure glycerol ratio of 3. Increasing the inlet feed temperature causes a reduction of the amount of oxygen needed to maintain heat for the autothermal reformer at the desired reformer temperature. The reduced oxygen results in the increased hydrogen concentration in the product stream as the glycerol consumed by the oxidation reaction diminishes and thus more glycerol can react with steam via steam reforming that provides a higher hydrogen product. However, an increase in the inlet feed temperature also makes more CO produced.

Fig. 6 demonstrates the amount of hydrogen produced from the autothermal reforming of pure and crude glycerol as a function of the oxygen to glycerol and the steam to glycerol ratios under the thermoneutral condition. At the thermoneutral condition, the performance of the autothermal reformer in term of hydrogen production is enhanced when the oxygen to crude glycerol ratio increases. This result shows an opposite trend when the autothermal reformer is operated at an isothermal condition. For thermoneutral operation, oxygen affects not only the oxidation reaction but also the reformer temperature. When increasing the oxygen to glycerol ratio, the oxidation is more pronounced and at the same time, the temperature of the autothermal reformer is also elevated until its optimal condition where hydrogen content reaches the maximum value. Considering the condition at which hydrogen is maximum produced, the oxygen required for the autothermal reforming of pure glycerol is higher than that of crude glycerol. It can be concluded that pure glycerol reforming requires more heat to maintain the reformer than crude glycerol reforming. Fig. 6 also shows that at the thermoneutral condition, an increase in the steam to crude glycerol ratio improves the production of hydrogen and the hydrogen produced from pure glycerol is still more than that from crude glycerol.

Table 3 shows the optimal operating conditions of crude glycerol autothermal reforming process at the thermoneutral condition and the amount of hydrogen produced. The suitable ratio of oxygen to crude glycerol to achieve an optimum

hydrogen yield is around 0.4–0.7 depending on the fraction of glycerol containing in crude glycerol. The corresponding adiabatic temperatures are in the range of 850–1000 K.

4. Conclusions

This study presented a thermodynamic analysis of crude glycerol autothermal reforming for hydrogen production. The effects of operating temperature, steam to crude glycerol ratio, and oxygen to crude glycerol ratio on the reformer performance were investigated at isothermal condition. An increase in operating temperature enhances the production of hydrogen; however, the impact of oxygen contents in feed stream shows an opposite trend. Although adding more steam in crude glycerol causes an increase in hydrogen product, the fraction of hydrogen depletes due to the dilution effect of steam. The results also show that CO formation, which causes a poisoning problem in low-temperature fuel cells, increases with increasing the reformer temperature but decreases with increasing the steam to glycerol ratio. Compared to pure glycerol, the use of crude glycerol to produce hydrogen gives a lower performance. Considering the crude glycerol autothermal reforming at a thermoneutral condition where no external heat input is required, the maximum hydrogen yield can be achieved at the condition having sufficient oxygen to sustain energy for system. It is found that the appropriate oxygen to crude glycerol ratio is around 0.4–0.7 depending on the purity of crude glycerol. The amount of oxygen needed to sustain the autothermal reformer operation is higher when excess steam is applied and crude glycerol containing less methanol is used for hydrogen production.

Acknowledgements

S. Authayanun would like to thank the Office of the Higher Education Commission, Thailand for supporting by grant fund under the program Strategic Scholarships for Frontier

Research Network for the Joint Ph.D. Program Thai Doctoral Degree for this research.

Support from the Thailand Research Fund and Chulalongkorn University is also gratefully acknowledged.

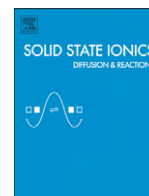
REFERENCES

- [1] Valliyappan T, Ferdous D, Bakhshi N, Dalai A, K. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. *Topics in Catalysis* 2008;49:59–67.
- [2] Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A. Hydrogen production from glycerol: an update. *Energy Conversion and Management* 2009;50:2600–4.
- [3] Byrd AJ, Pant KK, Gupta RB. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 2008;87:2956–60.
- [4] Chen H, Zhang T, Dou B, Dupont V, Williams P, Ghadiri M, et al. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:7208–22.
- [5] Dou B, Dupont V, Rickett G, Blakeman N, Williams PT, Chen H, et al. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Bioresource Technology* 2009;100:3540–7.
- [6] Cui Y, Galvita V, Rihko-Struckmann L, Lorenz H, Sundmacher K. Steam reforming of glycerol: the experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009;90:29–37.
- [7] Markova D, Bazbauers G, Valters K, Arias RA, Weuffen C, Rochlitz L. Optimization of bio-ethanol autothermal reforming and carbon monoxide removal processes. *Journal of Power Sources* 2009;193:9–16.
- [8] Zhang B, Tang X, Li Y, Xu Y, Shen W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:2367–73.
- [9] Dauenhauer PJ, Salge JR, Schmidt LD. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *Journal of Catalysis* 2006;244:238–47.
- [10] Hirai T, Ikenaga N, Miyake T, Suzuki T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. *Energy & Fuels* 2005;19:1761–2.
- [11] Slinn M, Kendall K, Mallon C, Andrews J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology* 2008;99:5851–8.
- [12] Valliyappan T, Bakhshi NN, Dalai AK. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syngas. *Bioresource Technology* 2008;99:4476–83.
- [13] Luo N, Cao F, Zhao X, Xiao T, Fang D. Thermodynamic analysis of aqueous-reforming of polyols for hydrogen generation. *Fuel* 2007;86:1727–36.
- [14] Luo N, Zhao X, Cao F, Xiao T, Fang D. Thermodynamic study on hydrogen generation from different glycerol reforming processes. *Energy & Fuels* 2007;21:3505–12.
- [15] Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:6657–66.
- [16] Adhikari S, Fernando S, Gwaltney SR, To SD, Bricka RM, Steele PH, et al. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:2875–80.
- [17] Ahmed S, Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001;26:291–301.
- [18] Rabenstein G, Hacker V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: a thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* 2008;185:1293–304.
- [19] Swami SM, Abraham MA. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. *Energy & Fuel* 2006;20:2616–22.
- [20] Wang H, Wang X, Li M, Wang M, Li S, Wang S, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:5683–90.
- [21] Hyprotech, a subsidiary of Aspen Technology, Inc. HYSYS Plant 3.1 documentation. Cambridge; 2002.
- [22] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina supported metal catalysts. *Catalysis Today* 2007;129:355–64.
- [23] Iriando A, Barrio VL, Cambra VL, Arias PL, Guemez MB, Navarro RM, et al. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. *Topics in Catalysis* 2008;49:46–58.
- [24] Onwudili JA, Williams PT. Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste: products distribution and characterization. *Fuel* 2010;89:501–9.
- [25] Dou B, Dupont V, Williams PT, Chen H, Ding Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. *Bioresource Technology* 2009;100:2613–20.
- [26] Hazimah AH, Ooi TL, Salmiah A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. *Journal of Oil Palm Research* 2003;15:1–5.
- [27] Seo Y, S, Shirley A, Kolaczowski S, T. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources* 2002;108:213–25.
- [28] Faungnawakij K, Kikuchi R, Eguchi K. Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production. *Journal of Power Sources* 2006;161:87–94.
- [29] Liu S, Zhang K, Fang L, Li Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol. *Energy & Fuel* 2008;22:1365–70.
- [30] Ashrafi M, Pröll T, Pfeifer C, Hofbauer H. Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 1. Thermodynamic optimization. *Energy & Fuel* 2008;22:4182–9.

ภาคผนวก จ

Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte

Solid State Ionics, 181(35-36, Nov.), 1568-1576. (IF-2009 = 2.162)



Analysis of planar solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte

Yaneeporn Patcharavorachot^a, N.P. Brandon^b, Woranee Paengjuntuek^c,
Suttichai Assabumrungrat^a, Amornchai Arpornwichanop^{a,*}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b Department of Earth Science and Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, United Kingdom

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University, Patumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2009

Received in revised form 22 July 2010

Accepted 3 September 2010

Keywords:

Planar solid oxide fuel cell

Proton-conducting electrolyte

Electrochemical model

Fick's Model

Performance analysis

ABSTRACT

A solid oxide fuel cell based on a proton-conducting electrolyte (SOFC-H⁺) is an attractive fuel cell technology because of its high theoretical efficiency. This study deals with the performance analysis of a planar SOFC-H⁺ using a detailed electrochemical model, which takes into account all cell voltage losses, i.e., ohmic, activation, and concentration losses. The Fick's Model was used to explain gas diffusion in porous electrodes. The reliability of the developed SOFC-H⁺ model was verified by comparison with experimental data reported in the literature. The effects of cell design (e.g., the use of anode, cathode, and electrolyte supports), geometry (e.g., thickness of cell components), and operating parameters (e.g., temperature, pressure, and gas composition) on the electrical characteristics of SOFC-H⁺ were examined. The results indicate that an anode-supported SOFC-H⁺ shows the best performance under the operating temperature of 1073 K and pressure of 1 atm. Ohmic loss is the major voltage loss in an anode-supported SOFC-H⁺ due to the relatively low proton conductivity of the electrolyte. Furthermore, the performance of a SOFC-H⁺ can be improved by decreasing the thickness of electrolyte and cathode, and the content of water in the oxidant, as well as by increasing the operating temperature and pressure.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells are regarded as a high-efficiency, low-environmental impact technology for electrical power generation. They can directly convert chemical energy into electricity through an electrochemical process. Among the different types of fuel cells, the solid oxide fuel cell (SOFC) has received much attention due to its high-temperature operation (1073–1273 K) which results in a high electrochemical reaction rate, the flexibility to use various fuel types (e.g., natural gas, propane, and bio-gas), and the possibility to develop heat and power cogeneration systems [1,2]. Another important feature of the SOFC is its all-solid-state construction using ceramics and metals; there is no liquid electrolyte with its attendant material corrosion and water management problems.

In general, there are two types of electrolyte (i.e., oxygen-ion and proton-conducting electrolytes) possible for use in a SOFC. To date, many studies have focused on SOFC technology using oxygen-ion conducting electrolytes (SOFC-O²⁻) because of the chemical stability and low electrical resistance of oxygen-ion conductors, e.g., stabilized zirconia and doped ceria [1–10]. However, as solid oxides with proton conduction have been discovered and developed [11–17], a number of

the studies related to the use of such proton-conducting SOFCs (SOFC-H⁺) have been reported [11,18–25]. When a proton-conducting electrolyte is used, water vapor is produced at the cathode side. Higher hydrogen partial pressure at the anode side can enable a higher fuel utilization of hydrogen [21], offering increased system efficiency. More complete hydrogen utilization in a SOFC-H⁺ further simplifies the overall system design by eliminating the need of the afterburner [22]. In addition, the SOFC-H⁺ exhibits proton conductivity down to temperatures as low as 300 °C which offers the prospect of a wide range for applications, for example in transport [21,22].

In recent years, many researchers have studied the synthesis and characterization of proton-conducting materials for the SOFC-H⁺ [11–21]. However, there are currently limited studies related to the modeling and analysis of SOFC-H⁺ stacks and systems [22–25]. Further, most studies investigate the theoretical performance of the SOFC-H⁺ without fully considering the irreversible losses found in actual fuel cell operations [22–24]. An electrochemical model is therefore required to predict the performance of SOFC-H⁺ to enable the improved analysis and design of fuel cell systems based on this technology [3,6,7]. Recently, Ni et al. [25] analyzed the theoretical performance of CH₄-fed SOFC-H⁺ by considering detailed voltage losses. However, in their work, the gas transport inside porous electrodes was developed based on the dusty gas model, which is more complicated and involves various physical and diffusion

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186878; fax: +66 2 2186877.
E-mail address: Amornchai.A@chula.ac.th (A. Arpornwichanop).

parameters. Apart from the dusty gas model, the Fick's Model in which the explicit analytical expression used to determine gaseous components at the electrode/electrolyte interface can be derived with acceptable accuracy, has been widely used to describe mass transport in porous SOFC electrodes [6,26]. This reduces the complexity of the model to describe mass transfer within the electrodes, leading to less computational time.

In this study, the performance of a planar SOFC-H⁺ fueled on H₂ was investigated using a detailed electrochemical model of a cell model which takes into account the voltage losses, i.e., ohmic, activation and concentration losses. The Butler–Volmer Equation was employed to calculate the activation loss instead of using the Achenbach's Correlation [6]. Fickian diffusion through the porous electrodes was considered to determine the concentration losses. The ohmic loss was calculated from the electrolyte ionic conductivity. The results from the model were compared with experimental data in the literature. Using the developed model, the electrochemical performance of SOFC-H⁺ was then analyzed with respect to different design, structural and operational parameters.

2. Theoretical model

A single planar SOFC-H⁺ consists of an anode and cathode separated by an electrolyte, as shown in Fig. 1. The most common materials used for the electrodes and electrolyte of the SOFC-H⁺ are Pt and SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} (SCY), respectively. In general, porous platinum can be used for both the cathode and anode because of its high catalytic activity and stability in oxidative and reductive atmosphere. Furthermore, it is a pure electronic conductor [27,28]. As a result, the use of platinum-cermet as a support structure with a proton-conducting electrolyte has been reported in the literature [28,29], though the cost of this approach is likely to preclude commercial application. The SCY electrolyte is established as a proton-conducting material with relatively high proton conductivity [15] and has been used in several studies [13,16,18–20]. It is noted that, although BaCeO₃-based ceramics, e.g., BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} exhibit the highest ionic conductivity, the transport number of protons is lower than that of the SrCeO₃-based ceramics under the same operating conditions [16], which reduces the SOFC theoretical efficiency [30].

In H₂-fueled SOFC-H⁺ operation, hydrogen molecules in the fuel are oxidized to form protons, releasing electrons at the anode side. The electrons flow in the external circuit from the anode to the

cathode, while protons are transported through the electrolyte to the cathode/electrolyte interface where they react with oxygen at the cathode to produce water. The electrochemical reactions in the SOFC-H⁺ are shown as [13,23]:



The open-circuit voltage (E^{OCV}) generated by a fuel cell can be described by the Nernst equation as:

$$E^{\text{OCV}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{c})}}{p_{\text{H}_2(\text{a})} p_{\text{O}_2(\text{c})}^{0.5}} \right) \quad (4)$$

where “a” and “c” stand for anode and cathode, respectively, E^0 is the open-circuit voltage for a pure ionic conductor at standard pressure and can be determined as [7]:

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (5)$$

Due to the internal cell resistances and overpotential losses, the operation voltage (V) is always less than the open-circuit voltage and can be expressed as:

$$V = E^{\text{OCV}} - iR_{\text{ohm}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{conc}} \quad (6)$$

where iR_{ohm} is the internal cell resistance referred to the ohmic loss and η_{act} and η_{conc} represent the activation and concentration overpotentials, respectively.

Activation overpotential is the loss caused by electrochemical reactions at the electrode surfaces. In this study, the Butler–Volmer Equation (Eq. (7)) was used to determine the activation overpotential:

$$i = i_{0,\text{electrode}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{act,electrode}} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{\text{act,electrode}} \right) \right] \quad (7)$$

where α is the transfer coefficient ($=0.5$), n is the number of electrons transferred in a rate-limiting reaction step, and $i_{0,\text{electrode}}$ is the electrode exchange current density.

Ohmic loss occurs due to the area specific resistance (R_{ohm}) to the flow of ions in the electrolyte, which depends on the thickness and ionic conductivity of electrolyte. By applying Ohm's law, the relation of the ohmic area specific resistance and electrolyte property can be expressed as:

$$R_{\text{ohm}} = \frac{\tau_{\text{electrolyte}}}{\sigma_{\text{electrolyte}}} \quad (8)$$

where τ and σ are the thickness and ionic conductivity of electrolyte, respectively. It is noted that as the electronic conductivity of the electrodes is high, the ohmic loss due to current collection at the electrodes was taken to be negligible.

Concentration overpotential is caused by a large reduction in the concentration of fuel and/or oxidant at the electrode/electrolyte interfaces. This loss is most pronounced when fuel or oxidant gases is fed to a fuel cell stack at lower partial pressure. η_{conc} is determined from the difference in the open-circuit voltage calculated based on the reactant and product concentrations at the electrode/electrolyte

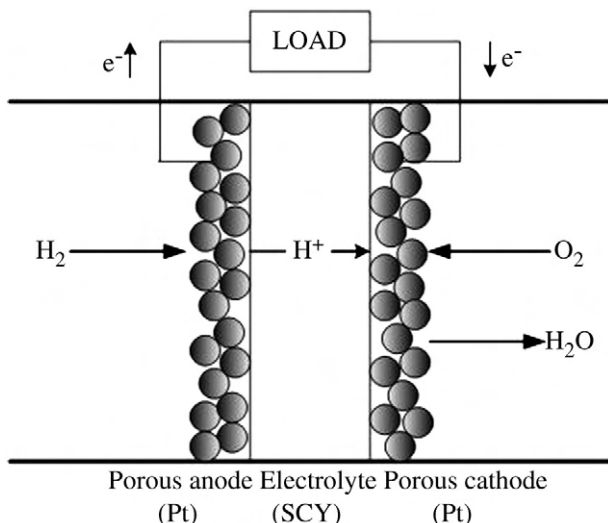


Fig. 1. The schematic of a solid oxide fuel cell based on a proton-conducting electrolyte.

interfaces (I) and that based on the bulk concentrations. According to its definition, the concentration overpotentials of the SOFC-H⁺ can be derived as:

$$\eta_{\text{conc,anode}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2(\text{a})}}{p_{\text{H}_2(\text{a})}^1} \right) \quad (9)$$

$$\eta_{\text{conc,cathode}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(\frac{p_{\text{O}_2(\text{c})}}{p_{\text{O}_2(\text{c})}^1} \right)^{0.5} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^1}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{c})}} \right) \quad (10)$$

where $p_{\text{H}_2}^1$, $p_{\text{O}_2}^1$ and $p_{\text{H}_2\text{O}}^1$ represent the partial pressure of hydrogen at the anode/electrolyte interfaces and the partial pressures of oxygen and water vapor at the cathode/electrolyte interfaces, respectively.

To calculate the concentration overpotential, the partial pressures of H₂, H₂O and O₂ at the electrode/electrolyte interfaces need to be known. The partial pressures of H₂ at the anode/electrolyte interfaces (Eq. (11)) can be determined from self-diffusion mechanisms since H₂ is transported from the anode surface to the interface, and no product is generated in the anode side [3]. For the cathode side, the partial pressures of O₂ and H₂O at the cathode/electrolyte interfaces (Eqs. (12)–(13)) can be derived from the mass transport through the porous electrodes based on Fickian diffusion, assuming that the electrochemical reaction occurs at the electrode/electrolyte interface and that the diffusion rate of reactants to the interface is equal to the rate of electrochemical reaction [3,6,8,26,31].

$$p_{\text{H}_2}^1 = P - (P - p_{\text{H}_2(\text{a})}) \exp \left(\frac{iRT\tau_{\text{anode}}}{2FD_{\text{a,eff}}P} \right) \quad (11)$$

$$p_{\text{O}_2}^1 = p_{\text{O}_2(\text{c})} - \frac{iRT\tau_{\text{cathode}}}{2FD_{\text{c,eff}}} \quad (12)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^1 = p_{\text{H}_2\text{O}(\text{c})} + \frac{iRT\tau_{\text{cathode}}}{4FD_{\text{c,eff}}} \quad (13)$$

where τ_{anode} and τ_{cathode} are the thickness of anode and cathode, respectively. $D_{\text{a,eff}}$ and $D_{\text{c,eff}}$ represent the effective diffusion coefficients of the gas mixtures at the anode and cathode sides that can be explained by ordinary and Knudsen diffusions [3,31]. The calculation of the effective diffusion coefficients depend on the microstructure of the porous electrodes (porosity, pore size and tortuosity), the composition of the gas mixture, and the operating conditions (temperature and pressure), and is reported in Appendix A. It is noted that $D_{\text{a,eff}}$ is calculated from the effective diffusion coefficient of H₂ (Eq. (14)), whereas $D_{\text{c,eff}}$ is calculated from the effective ternary diffusion coefficient of O₂, N₂, and H₂O (Eq. (15)). Mass transfer on the cathode side is more complex as three components, i.e., O₂, H₂O and N₂ are considered within the porous cathode, and thus, the overall effective diffusion coefficient for the ternary component system is derived from the Stefan–Maxwell relation [26], as shown in Eqs. (16)–(17). Table 1 presents the value of $D_{\text{a,eff}}$ and $D_{\text{c,eff}}$ at initial condition ($T = 1073$ K, $P = 1$ atm, $\varepsilon = 0.4$, $r = 0.5$ μm and $\tau = 5$).

$$\frac{1}{D_{\text{a,eff}}} = \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O,eff}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O,eff}}} \quad (14)$$

$$D_{\text{c,eff}} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right) D_{\text{O}_2,\text{eff}} + \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{P} \right) D_{\text{H}_2\text{O,eff}} \quad (15)$$

where

$$\frac{1}{D_{\text{O}_2,\text{eff}}} = \frac{1}{D_{\text{O}_2\text{O}_2,\text{eff}}} + \frac{1}{D_{\text{O}_2-\text{N}_2,\text{eff}}} + \left(\frac{1}{D_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O,eff}}} - \frac{1}{D_{\text{O}_2-\text{N}_2,\text{eff}}} \right) (1 - y_{\text{N}_2}) \quad (16)$$

Table 1

Values of input parameters used in the present study.

Parameter	Value
Operating temperature, T (K)	1073
Operating pressure, P (atm)	1.0
Molar flow rate of fuel, F_{fuel} (mol s ⁻¹)	2.27×10^{-5}
Molar flow rate of air, F_{air} (mol s ⁻¹)	2.27×10^{-5}
Cell length, L (m)	0.04
Cell width, W (m)	0.01
Electrode porosity, ε	0.4
Electrode pore radius, r (μm)	0.5
Electrode tortuosity, ξ	5.0
Electrolyte conductivity, $\sigma_{\text{electrolyte}}$ ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) [20]	$225.92 \exp(-6.3 \times 10^3/T)$
Effective diffusion coefficient at the anode side, $D_{\text{a,eff}}$ (m ² s ⁻¹)	8.98×10^{-5}
Effective diffusion coefficient at the cathode side, $D_{\text{c,eff}}$ (m ² s ⁻¹)	6.31×10^{-6}
Electrolyte-supported: ES-SOFC-H ⁺	
Thickness of anode, τ_{anode} (μm)	50
Thickness of electrolyte, $\tau_{\text{electrolyte}}$ (μm)	500
Thickness of cathode, τ_{cathode} (μm)	50
Anode-supported: AS-SOFC-H ⁺	
Thickness of anode, τ_{anode} (μm)	500
Thickness of electrolyte, $\tau_{\text{electrolyte}}$ (μm)	50
Thickness of cathode, τ_{cathode} (μm)	50
Cathode-supported: CS-SOFC-H ⁺	
Thickness of anode, τ_{anode} (μm)	50
Thickness of electrolyte, $\tau_{\text{electrolyte}}$ (μm)	50
Thickness of cathode, τ_{cathode} (μm)	500

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O,eff}}} = \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{eff}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2,\text{eff}}} + \left(\frac{1}{D_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O,eff}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2,\text{eff}}} \right) (1 - y_{\text{N}_2}) \quad (17)$$

and where, in turn, $D_{\text{O}_2,\text{eff}}$ and $D_{\text{H}_2\text{O,eff}}$ are the effective binary diffusion coefficients of O₂ and H₂O in nitrogen, respectively, and y_{N_2} represents the mole fraction of nitrogen present in the gaseous mixtures.

2.1. Model validation

The electrochemical model was numerically solved in Matlab to predict the characteristic performance of SOFC-H⁺. The developed model was validated with the experimental data of Iwahara [18]. In this experiment, the materials used for anode, electrolyte and cathode were Pt|SCY|Pt, with a thickness of 50 μm , 500 μm , and 50 μm , respectively. The inlet fuel and oxidant consisted of 10% H₂ (~3% H₂O) and dry air (<0.1% H₂O), respectively. In the simulation, the exchange current densities of electrodes (i_0) were estimated and the proton conductivity of the electrolyte was obtained from Potter and Baker [20] (Table 1). Fig. 2 shows a model prediction of the I - V characteristics of the SOFC-H⁺ cell operated at three temperatures (1073 K, 1173 K, and 1273 K) and a pressure of 1 atm in comparison with experimental data. It was found that the proposed model based on the exchange current densities of 800 A m⁻² gave a good prediction of the experimental data.

3. Results and discussion

In this section, a performance analysis of the planar SOFC-H⁺ with respect to key operating parameters under isothermal conditions is presented. Since planar SOFCs can generally be designed with different configurations, i.e., both electrolyte and electrode-supported structures, the impact of the design parameters is taken into account to find an optimal structure of the SOFC-H⁺. Table 1 shows the standard values of the operating conditions and cell geometry and material properties of the SOFC-H⁺ used in the present study. Humidified hydrogen (~3% H₂O) and dry air (<0.1% H₂O) are used

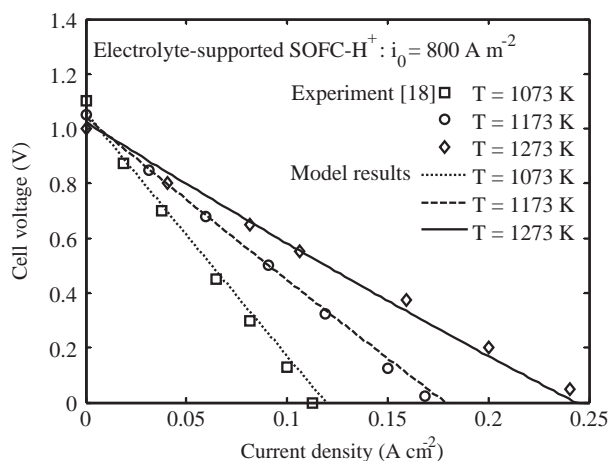


Fig. 2. Comparison between theoretical modeling results and experimental data by Iwahara [18].

as fuel and oxidant for fuel cell. The proton conductivity of the electrolyte was estimated from Potter and Baker [20]. To date, several methods have been proposed for manufacturing dense electrolyte with thin films on porous substrates. These include the preparation of proton-conducting electrolyte thin films using spin coating [32,33], pulsed laser deposition [34,35] and co-pressing and sintering processes [36,37]. Although differences in electrode porosity may occur during SOFC-H⁺ fabrication, it was assumed in this study that the porosity of electrodes remain independent of processing route.

3.1. Role of support structures

The electrical characteristics of an anode-supported SOFC-H⁺ are shown in Fig. 3. The cell voltage decreases with increasing current density due to the irreversible voltage losses. As seen in Fig. 3a, the power density reaches its maximum value of 0.26 W cm⁻² at a current density of 0.48 A cm⁻². When the fuel cell is operated at a current density of 1.00 A cm⁻², the voltage and power density drop to zero and the fuel cell efficiency at this condition is 51%. From the simulation results, the ohmic loss represents the major loss in the fuel cell, followed by the cathode and anode activation overpotentials (Fig. 3b) and thus the development of electrolytes with higher ionic conductivity would improve performance. It is noted that at the current density of 1.00 A cm⁻² the cell performance is not controlled by the concentration loss as a rapid voltage drop is not observed. The results show that although the anode-supported SOFC is considered, the concentration overpotential at the anode is negligible because H₂ can be transported quickly through the anode. Unlike the cathode side, higher molecular weights of O₂ and H₂O result in lower effective diffusion coefficients that result in higher concentration overpotentials at the cathode side.

Fig. 4a presents the performance of a SOFC-H⁺ cell with different support structures (i.e., anode, cathode and electrolyte supports). It clearly indicates that the electrode-supported SOFC-H⁺ provides as higher performance compared with the electrolyte-supported SOFC-H⁺, not surprising given the impact of electrolyte resistance on cell behavior. Individual ohmic and concentration overpotentials of the SOFC-H⁺ are given in Fig. 4b and c, respectively. A plot of the activation overpotential is not given as it is assumed to be independent of electrode thickness. As shown in Fig. 4b, ohmic loss dominates the electrolyte-supported SOFC-H⁺ performance due to its higher electrolyte thickness, coupled with the relatively low ionic conductivity of the proton-conducting electrolyte. To reduce ohmic loss in the electrolyte-supported SOFC-H⁺, higher operating temperatures and/or alternative electrolyte materials are required. Fig. 4c shows the difference of cathode concentration overpotential in the anode- and cathode-supported SOFC-H⁺. Since

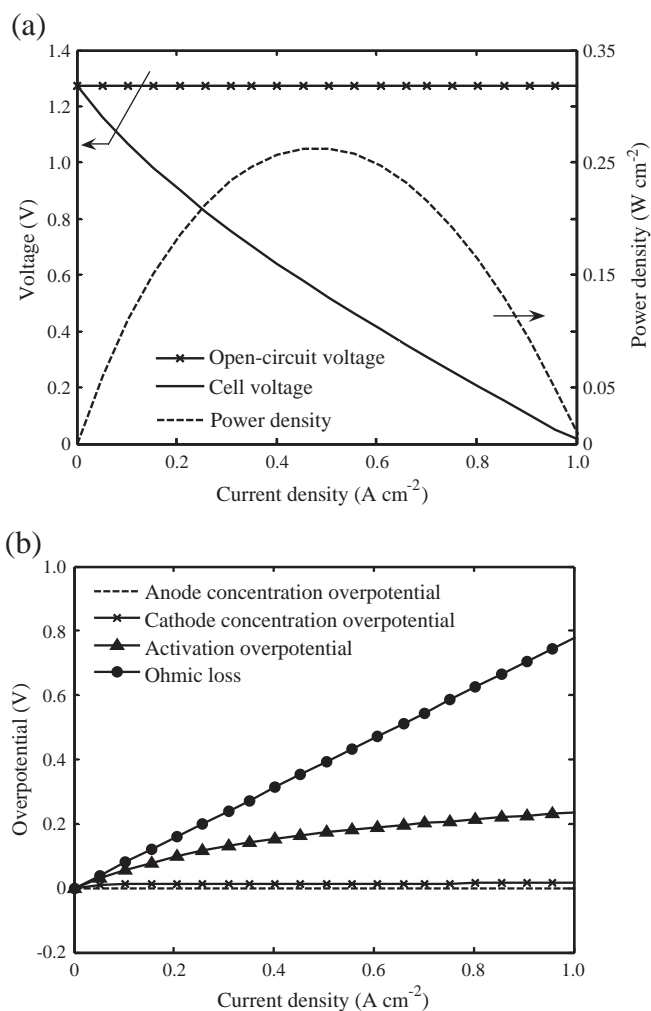


Fig. 3. The electrical characteristics of an anode-supported SOFC-H⁺ cell at different current densities under isothermal conditions ($T = 1073$ K) and constant gas composition across the cell: (a) open-circuit voltage, cell voltage and power density and (b) overpotentials within the cell.

the transport of H₂ as a single component in the porous anode is quick, the anode concentration overpotential in both the anode- and cathode-supported SOFC-H⁺ is relatively small. From Fig. 4c, it can be seen that the cathode concentration overpotential in the cathode-supported SOFC-H⁺ is higher than that in the anode-supported SOFC-H⁺. The use of a thicker cathode can hinder the transport of O₂ and H₂O, resulting in higher concentration overpotentials at the cathode side. Due to the difference in concentration overpotentials, the anode-supported SOFC-H⁺ shows better performance than the cathode-supported SOFC-H⁺; the anode-supported SOFC-H⁺ can be operated at higher current densities and power densities. Therefore, the anode-supported SOFC-H⁺ was selected as the basis to investigate the effects of structural and operational parameters on SOFC-H⁺ performance in the next section.

3.2. Effect of electrolyte thickness

In order to further explore the performance of anode-supported SOFC-H⁺s, the effect of operating current densities on cell power density at different electrolyte thicknesses was analyzed, as shown in Fig. 5a. Considering the present technology of fabricating a thinner electrolyte in a SOFC, it shows that in order to avoid an increase risk of breakage causing a gas leak, the minimum of the electrolyte thickness is about 10 μm [15,32–37]. Therefore, the effect of the electrolyte

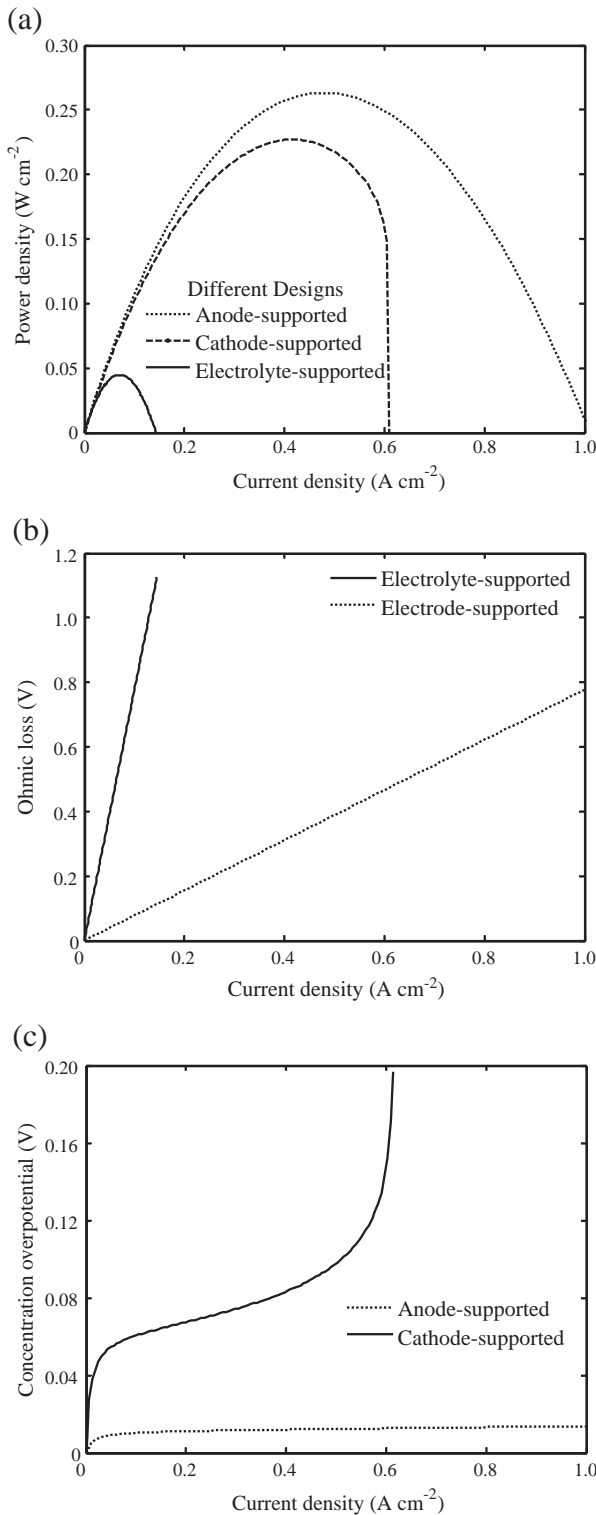


Fig. 4. Comparison of SOFC-H⁺ with different support structures: (a) power density, (b) ohmic loss and (c) concentration overpotential.

thickness varying in the range 10–40 μm on the SOFC-H⁺ performance was studied. It is noted that the anode and cathode thickness was fixed at 500 and 50 μm , respectively. At each value of electrolyte thickness, there is an optimum current density to achieve the maximum power density. As expected, the cell performance increases dramatically when the electrolyte thickness decreases, because of the decreases in electrolyte ohmic loss, as shown in Fig. 5b.

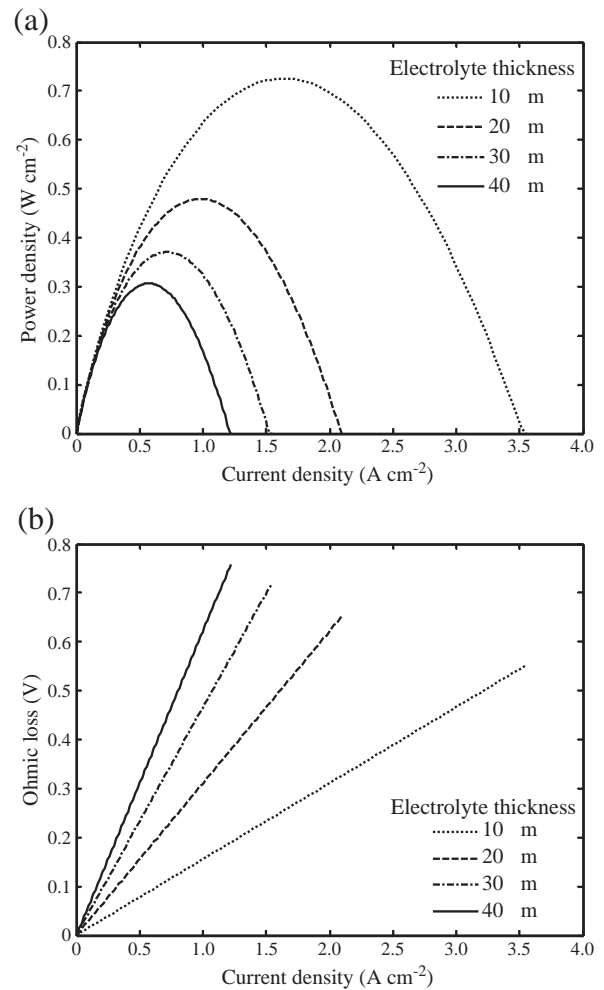


Fig. 5. Effect of electrolyte thickness at different current densities on (a) power density, and (b) ohmic loss.

3.3. Effect of cathode thickness

Fig. 6a presents the characteristic curve of the anode-supported SOFC-H⁺ at different cathode thicknesses (25, 50, 100 and 150 μm), with the electrolyte and anode thickness fixed at 10 and 500 μm , respectively. The simulation results show that the cell performance slightly decreased when the cathode thickness increased. As expected, the increased cathode thickness hinders the transport of O₂ from the surface to the cathode/electrolyte interface, and the transport of H₂O from the porous cathode to the air channel. These results lead to an increase in the concentration overpotential, as demonstrated in Fig. 6b. Considering the durability of an anode-supported SOFC-H⁺, it has been reported that it should be fabricated with a cathode thickness of at least 50 μm [3,4,7,18,25]. It is noted that the anode, electrolyte and cathode thickness of 500, 10 and 50 μm are set as the standard cell geometry for a performance analysis of the SOFC-H⁺ in subsequent sections.

3.4. Effect of operating temperature

Fig. 7a shows the cell power density as a function of operating current densities for the anode-supported SOFC-H⁺ at different operating temperatures (873, 1073 and 1273 K). The individual overpotentials are shown in Fig. 7b–d. As shown in Fig. 7a, the cell performance increases significantly with increasing operating

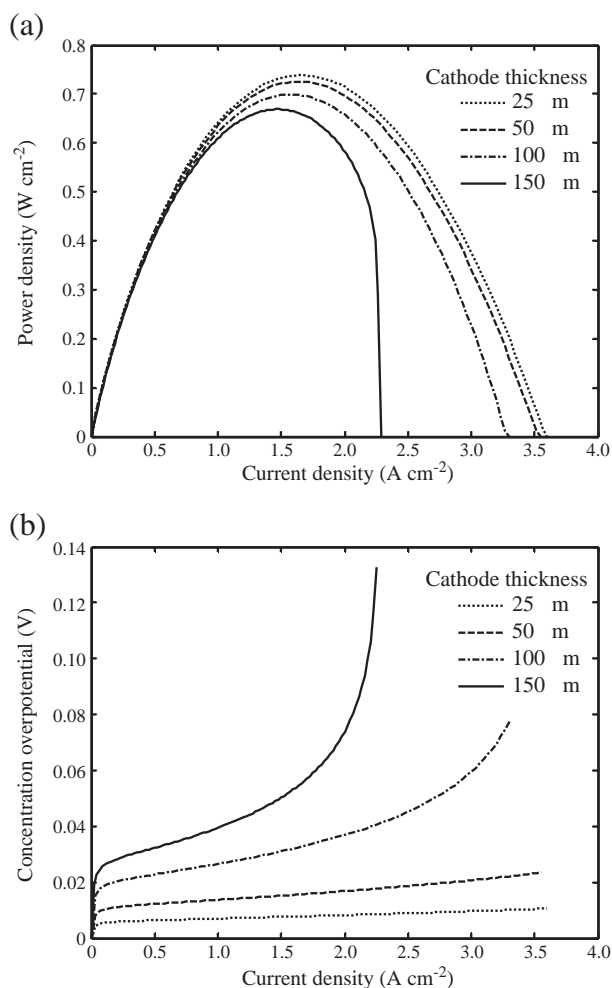


Fig. 6. Effect of cathode thickness at different current densities on (a) power density, and (b) concentration overpotential.

temperature. This is due to the fact that the ohmic loss is highly sensitive to operating temperatures; it greatly decreases with an increased temperature as illustrated in Fig. 7b. Conversely, the activation overpotential (Fig. 7c) and concentration overpotential (Fig. 7d) increase with an increase in operating temperature. It is noted that the effect of operating temperatures on the performance of SOFC was analyzed without the consideration of the degradation effect of electrodes. The result indicates that although the activation and concentration overpotentials increase with increasing temperatures, the SOFC-H⁺ performance is improved. This is because of a remarkably decreased ohmic loss at high-temperature operation. It is noted that in general, the proton transport number decreases while oxide-ion transport number increases with increasing operating temperature. However, the proton transport number of pure SCY (larger than 0.9) decreases only slightly as the temperature increases over a wide temperature range [38,39].

3.5. Effect of operating pressure

The effect of operating pressure on the characteristic curve of the anode-supported SOFC-H⁺ cell is shown in Fig. 8a. It can be seen that cell performance can be slightly improved when the operating pressure is changed from 1 atm to 10 atm. This is because O₂ can easily diffuse to the electrode/electrolyte interface when the SOFC-H⁺ is operated under high pressure operation; the concentration overpotential is reduced as can be seen in Fig. 8b. It is noted that although

the performance of SOFC-H⁺ is improved due to the high pressure operation, it may result in the brittleness of the SOFC materials [5]. Therefore, a choice of operating pressure should be carefully selected.

3.6. Effect of water content

Unlike conventional oxide based SOFC, here it is necessary to explore the impact of water content on the cathode side of the fuel cell. Fig. 9a and b show that increasing water content in the oxidant from 0.1 to 12.0% decreases the cell performance. Even though, increasing water content results in a reduction of the concentration overpotential (Fig. 9c), higher water content in oxidant also decreases the concentration of O₂ required for the electrochemical reaction that causes a reduced open-circuit voltage. This leads to the deterioration of the cell performance. It is noted that the overall effective diffusion coefficients on the cathode side are based on three components (O₂, H₂O and N₂). Although the effective binary diffusion coefficients of O₂ and H₂O in N₂ are almost constant when water content increases, the difference in the mole fraction of O₂ and H₂O results in an increase in the effective diffusion coefficients and thus, the concentration overpotential is decreased.

4. Conclusions

A detailed electrochemical model of a SOFC-H⁺ was presented in this study. The analysis of gas diffusion through the porous electrodes was developed based on Fickian diffusion to determine the concentration overpotential. The developed SOFC-H⁺ model shows a good agreement with experimental data reported in the literature. Based on the developed model, the electrochemical performance of a planar SOFC-H⁺ was analyzed with respect to different design, structural and operational parameters. Under the standard operating conditions ($T=1073$ K and $P=1$ atm), it was found that an anode-supported SOFC-H⁺ provides the best performance in terms of an achievable power density across a wider range of operating current density. This is because an ohmic loss in the anode-supported SOFC-H⁺ is lower than the electrolyte-supported SOFC-H⁺. Concentration overpotentials become more significant for a cathode-supported cell. Considering the anode-supported SOFC-H⁺, the ohmic loss is still a major loss due to the relatively low proton conductivity of electrolyte. The performance analysis of the anode-supported SOFC-H⁺ shows that a decrease in electrolyte thickness and an increase in operating temperature can significantly reduce the ohmic loss. Further, it is found that the anode-supported SOFC-H⁺ performance can be improved by decreasing cathode thickness and water content and by increasing operating pressure.

Nomenclature

$D_{a,eff}$	effective diffusion coefficient in the anode side ($m^2 s^{-1}$)
$D_{c,eff}$	effective diffusion coefficient in the cathode side ($m^2 s^{-1}$)
E^{OCV}	open-circuit voltage (OCV) (V)
E^0	OCV for standard temperature and pressure and pure reactants for the H ₂ oxidation reaction (V)
F	Faraday's constant ($C mol^{-1}$)
F_{air}	molar flow rate of air ($mol s^{-1}$)
F_{fuel}	molar flow rate of the fuel ($mol s^{-1}$)
i	current density ($A m^{-2}$)
$i_{0,electrode}$	electrode exchange current density ($A m^{-2}$)
L	cell length (m)
n	number of electrons participating in the electrochemical reaction
P	pressure (atm)
p_i	partial pressure of component i (atm)
R_{ohm}	ohmic area specific resistance (Ωm^2)
R	gas constant ($kJ mol^{-1} K^{-1}$)
r	electrode pore radius (μm)

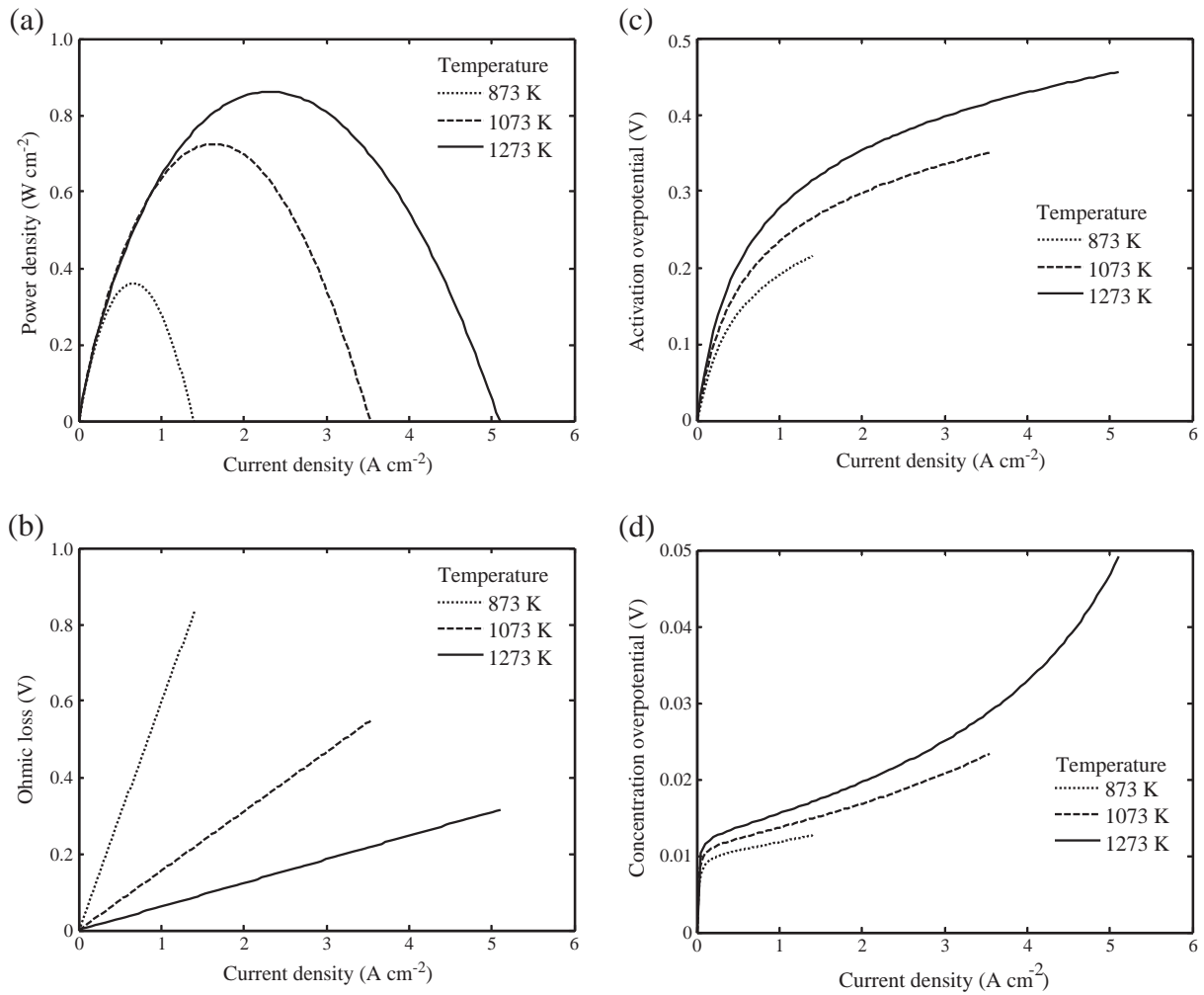


Fig. 7. Effect of operating temperature at different current densities on (a) power density, (b) ohmic loss, (c) activation loss, and (d) concentration overpotential.

T	temperature (K)
V	operation voltage (V)
W	cell width (m)

Greek symbols

α	transfer coefficient
ε	electrode porosity
η_{act}	activation overpotential (V)
η_{con}	concentration overpotential (V)
$\sigma_{\text{electrolyte}}$	ionic conductivity of electrolyte ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)
τ_{anode}	anode thickness (m)
τ_{cathode}	cathode thickness (m)
$\tau_{\text{electrolyte}}$	electrolyte thickness (m)
ξ	electrode tortuosity

Superscripts

I	electrode/electrolyte interface
-----	---------------------------------

Acknowledgements

Y. Patcharavorachot thanks the Thailand's Commission on Higher Education for granting an exchange-program fellowship under the program "Strategic Scholarships for Frontier Research Network."

Support from the Thailand Research Fund, Commission on Higher Education, and Chulalongkorn University is gratefully acknowledged.

Appendix A. Effective diffusivity coefficient

Gas diffusion in a porous material is mainly described by two mechanisms; namely, ordinary diffusion and Knudsen diffusion. Ordinary diffusion occurs when the pore diameter of material is larger in comparison to the mean free path of the gas molecules. On the other hand, when the pore diameter is much smaller than the mean free path of the gas molecules, Knudsen diffusion becomes an important mechanism. The Knudsen diffusion coefficient can be predicted using the kinetic theory by relating the diameter of the pore and the mean free path of the gas [3,6,7].

For straight and round pores [3], the diffusion coefficient of the gaseous component A becomes:

$$D_{\text{Ak}} = 97\bar{r} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (\text{A.1})$$

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon}{S_A \rho_B} \quad (\text{A.2})$$

where S_A is the surface area of the porous solid ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$), ρ_B is the bulk density of the solid particle (kg m^{-3}), ε is the porosity material, and M is the molecular mass (kg kmol^{-1}).

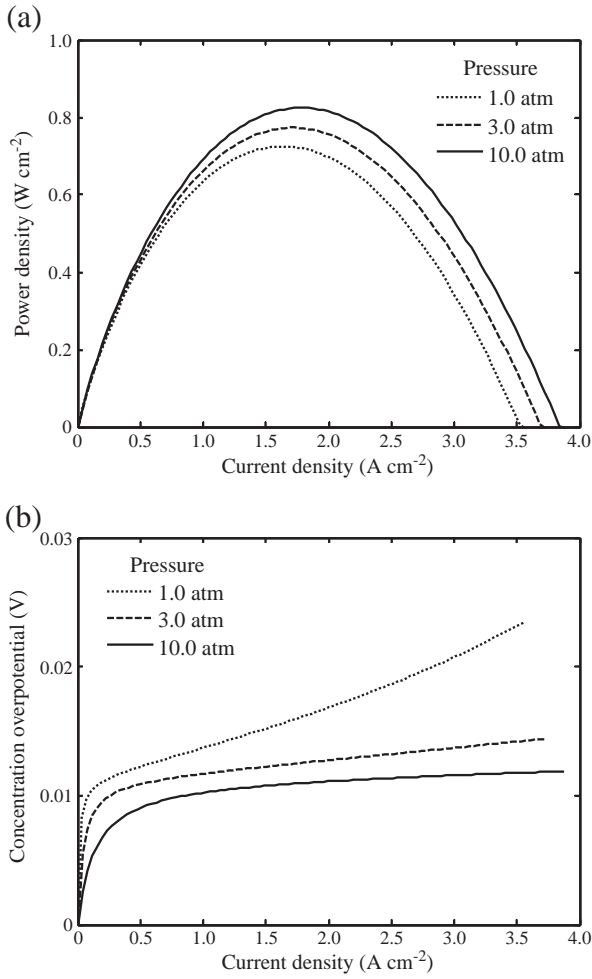


Fig. 8. Effect of operating pressure at different current densities on (a) power density, and (b) concentration overpotential.

To account for the tortuosity of the material, the Knudsen coefficient has to be modified in terms of an effective coefficient [3,6]:

$$D_{Ak,eff} = D_{Ak} \left(\frac{\varepsilon}{\xi} \right) \quad (A.3)$$

where ε and ξ represent the porosity and the tortuosity, respectively.

The binary ordinary diffusion coefficient in the gas phase can be determined by using the Chapman–Enskog theory [31] as follows:

$$D_{AB} = 0.0018583 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (A.4)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (A.5)$$

$$\Omega_{DAB} = \frac{A}{\tau^B} + \frac{C}{\exp(D\tau)} + \frac{E}{\exp(F\tau)} + \frac{G}{H\tau} \quad (A.6)$$

$$\tau = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \quad (A.7)$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad (A.8)$$

where p is the total pressure (atm), k is the Boltzmann's constant, σ_{AB} (\AA) is the characteristic length, and Ω_{DAB} is the collision integral based on the Lennard–Jones potential which can be obtained from ε_{AB} .

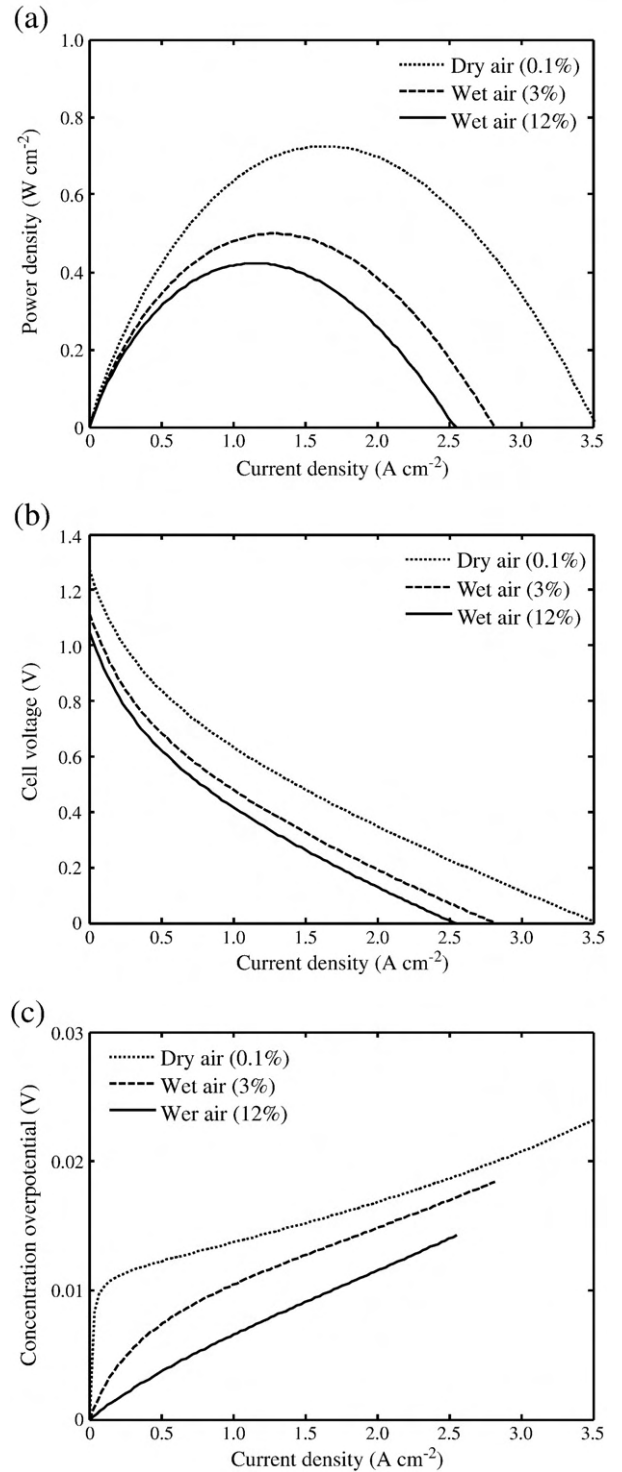


Fig. 9. Effect of water content at different current densities on (a) power density, (b) cell voltage, and (c) concentration overpotential.

ε_{AB} (K) is the characteristic Lennard–Jones length. The values for the characteristic lengths and the constants appearing in the collision integral are reported in Tables A.1 and A.2.

Similar to the Knudsen diffusion, the effective diffusion coefficient for the binary diffusion has to be modified in order to account for the tortuosity of the material:

$$D_{AB,eff} = D_{AB} \left(\frac{\varepsilon}{\xi} \right) \quad (A.9)$$

Table A.1

Lennard–Jones potential.

	N ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂
σ_i	3.798	3.467	2.641	2.827
ε_i/k	71.400	106.700	809.100	597.700

Table A.2

Collision integral constants.

A	B	C	D	E	F	G	H
1.06036	0.15610	0.19300	0.47635	1.03587	1.52996	1.76474	3.89411

Both ordinary diffusion and Knudsen diffusion may occur simultaneously. For self-diffusion transfer, the effective diffusion coefficient can be written as

$$\frac{1}{D_{A,\text{eff}}} = \frac{1}{D_{AB,\text{eff}}} + \frac{1}{D_{Ak,\text{eff}}} \quad (\text{A.10})$$

References

- [1] L. Petrucci, S. Cocchi, F. Fineschi, *J. Power Sources* 118 (2003) 96.
- [2] X. Xue, J. Tang, N. Sammes, Y. Du, *J. Power Sources* 142 (2005) 211.
- [3] S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia, *J. Power Sources* 93 (2001) 130.
- [4] H. Zhu, R.J. Kee, *J. Power Sources* 117 (2003) 61.
- [5] P. Costamagna, A. Selimovic, M.D. Borghi, G. Agnew, *Chem. Eng. J.* 102 (2004) 61.
- [6] E. Hernandez-Pacheco, D. Singh, P.N. Hutton, N. Patel, M.D. Mann, *J. Power Sources* 138 (1–2) (2004) 174.
- [7] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 1525.
- [8] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, *J. Power Sources* 138 (2004) 120.
- [9] Y. Patcharavorachot, A. Arpornwichanop, A. Chuachuensuk, *J. Power Sources* 177 (2008) 254.
- [10] A. Arpornwichanop, N. Chalermpanchai, Y. Patcharavorachot, S. Assabumrungrat, M. Tade, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 7780.
- [11] P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang, *Solid State Ionics* 177 (2006) 389.
- [12] W.G. Coors, *J. Power Sources* 118 (2003) 150.
- [13] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, *J. Power Sources* 7 (1982) 293.
- [14] B. Zhu, B.E. Mellander, *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 285.
- [15] H. Iwahara, *Solid State Ionics* 86–88 (1996) 9.
- [16] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Solid State Ionics* 168 (2004) 299.
- [17] G.Y. Meng, G.L. Ma, Q.L. Ma, R.R. Peng, X.Q. Liu, *Solid State Ionics* 178 (2007) 697.
- [18] H. Iwahara, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 573.
- [19] H. Taherparvar, J.A. Kilner, R.T. Baker, M. Sahibzada, *Solid State Ionics* 162–163 (2003) 297.
- [20] A.R. Potter, R.T. Baker, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1917.
- [21] A. Epifanio, E. Fabbri, E. DiBartolomeo, S. Licocchia, E. Traversa, *Fuel Cells* 1 (2008) 69.
- [22] C. Zamfirescu, I. Dincer, *Thermochim. Acta* 486 (2009) 32.
- [23] A. Demin, P. Tsiakaras, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 1103.
- [24] W. Jamsak, S. Assabumrungrat, P.L. Douglas, N. Laosiripojana, S. Charojrochkul, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 11.
- [25] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *J. Power Sources* 183 (2008) 133.
- [26] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M.W. Fowler, P.L. Douglas, E. Entchev, M.A. Douglas, *J. Power Sources* 122 (2003) 9.
- [27] Y. Feng, J. Luo, K.T. Chuang, *Fuel* 86 (2007) 123.
- [28] K. Sasaki, J. Tamura, M. Dokiya, *Solid State Ionics* 144 (2001) 223.
- [29] A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2183.
- [30] A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova, S. Hramova, *J. Power Sources* 131 (2004) 231.
- [31] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd Ed/Wiley, 2006.
- [32] I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics* 97 (1997) 429.
- [33] S. Hamakawa, L. Li, A. Li, E. Iglesia, *Solid State Ionics* 48 (2002) 71.
- [34] N. Ito, M. Iijima, K. Kimura, S. Iguchi, *J. Power Sources* 152 (2005) 200.
- [35] H. Matsumoto, I. Nomura, S. Okada, T. Ishihara, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1486.
- [36] A. Essoumhi, G. Taillades, M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière, *Solid State Ionics* 179 (2008) 2155.
- [37] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, *Solid State Ionics* 162–163 (2003) 115.
- [38] M. Zheng, X. Chen, *Solid State Ionics* 70 (71) (1994) 595.
- [39] M. Zheng, Bo. Zhu, *Solid State Ionics* 80 (1995) 59.