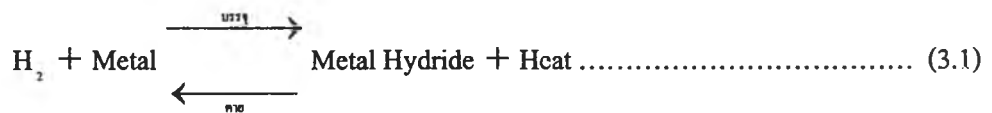


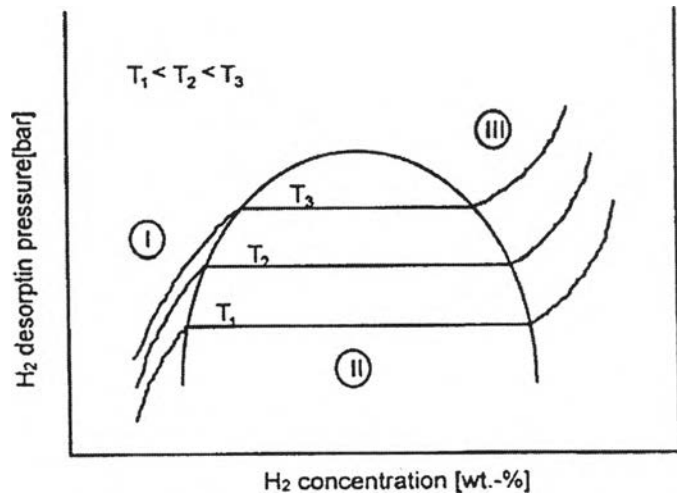
บทที่ 3

ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับเมทัลไฮไดรด์

สมการทางเคมีของเมทัลไฮไดรด์ คือ



พิจารณาสมการการเกิดเมทัลไฮไดรด์ตามสมการ (3.1) ขึ้นอยู่กับความดัน อุณหภูมิ และ ปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) มีอัลลอยบางชนิดที่สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ และถูกนำมา ใช้เก็บไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาการเกิดเป็นเมทัลไฮไดรด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ในทางตรงกันข้ามถ้าถ่ายเทความร้อนให้กับเมทัลไฮไดรด์ จะได้ไฮโดรเจนออกมา เป็นปฏิกิริยาดูด ความร้อน (endothermic) ซึ่งสามารถทราบข้อมูลทางเทคนิคของเมทัลไฮไดรด์ที่ใช้ได้โดยการ พิจารณาแผนภาพ PCI (Pressure-Composition-Isotherm diagram) ดังนี้



รูปที่ 3.1 แผนภาพ PCI (Pressure-Composition-Isotherm diagram) [7]

1. ปริมาณของไฮโดรเจนและพลังงานต่อหน่วยมวลของเมทัลไฮไดรด์ สามารถอ่าน ค่าปริมาณของไฮโดรเจนต่อหน่วยมวลของถังเก็บจากแผนภาพ PCI ได้ และสามารถคำนวณหาค่า พลังงานต่อหน่วยมวลของถังเก็บได้ โดยค่าความร้อนต่ำสุดของไฮโดรเจนคือ 120 MJ/kg ตัวอย่างเช่น

ถ้าดึงเก็บเมทัลไฮโดรด์บรรจุไฮโดรเจน 1 โมล (คิดเป็นไฮโดรเจน 2 กรัม ต่อโลหะผสม 100 กรัม) มีค่าความเข้มข้น 2% โดยน้ำหนัก จะมีพลังงานต่อหน่วยมวลของดึงเก็บเป็น $0.02 \times 120 = 2.4 \text{ MJ/kg}$

2. ระดับของอุณหภูมิที่เหมาะสมกับการใช้งาน เนื่องจากความดันในการใช้งานจริงจะต้องมีค่ามากกว่า 1 bar เพื่อให้สามารถจ่ายไฮโดรเจนได้โดยไม่ต้องใช้ปั๊ม ดังนั้น จึงจำเป็นต้องทราบระดับของอุณหภูมิที่เมทัลไฮโดรด์แตกตัวโดยให้ความดันสูงมากๆ เพื่อเป็นข้อพิจารณาในเรื่องความปลอดภัย โดยอาจจะใช้โลหะ 2 ชนิดที่มีอุณหภูมิในการเริ่มจับไฮโดรเจนต่างกัน โลหะชนิดแรกจะเริ่มคายไฮโดรเจนที่อุณหภูมิที่โลหะชนิดที่สองเริ่มจับไฮโดรเจน เนื่องจากการที่โลหะชนิดแรกคายไฮโดรเจนออกมาจะทำให้ความดันสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่ในขณะเดียวกัน เมื่อโลหะชนิดที่สองจับไฮโดรเจนก็จะทำให้ความดันลดลง ทำให้ความดันของระบบอยู่ในระดับที่ไม่เป็นอันตราย

3. พลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี (Reaction enthalpy, $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$) และความร้อนที่ต้องใช้หรือเอนทาลปีของการเกิดปฏิกิริยา (Enthalpy of formation) (ΔH_f° , $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$) ของเมทัลไฮโดรด์สามารถคำนวณได้จากสมการ (3.2) ซึ่งมีชื่อเรียกว่า “สมการของ van't Hoff” [5] ทำให้ทราบปริมาณความร้อนที่ต้องใช้เพื่อจ่ายไฮโดรเจนออกมาได้อย่างต่อเนื่อง

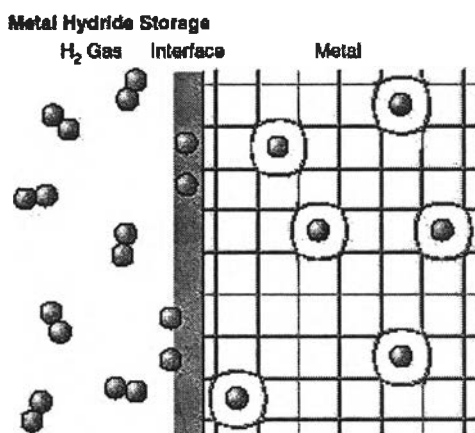
$$\ln p_{\text{H}_2} = -\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (3.2)$$

- โดยที่ p_{H_2} = ความดันแตกตัวของไฮโดรเจน
- ΔS = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีขณะที่เกิดเมทัลไฮโดรด์
- ΔH = เอนทาลปีของการเกิด
- R = ค่าคงที่ของก๊าซ
- T = อุณหภูมิ

นอกจากนี้แผนภาพ PCI ยังสามารถใช้ระบุความบริสุทธิ์ของโลหะผสมที่ใช้ได้ (ถ้ามีโลหะชนิดอื่นเจือปนอยู่เส้นกราฟของแผนภาพ PCI จะเปลี่ยนแปลงไป) นั่นคือ สามารถบอกถึงความถูกต้องแม่นยำของกระบวนการผลิตได้

3.1 ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับแผนภาพ PCI

ในการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของไฮโดรเจนกับโลหะผสมนั้น โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวเป็นอะตอมและเข้าแทรกตัวในเนื้อโลหะ ซึ่งสถานะทั้งทางฟิสิกส์และเคมีของพื้นผิวของโลหะจะเป็นเงื่อนไขสำคัญต่อความต่อเนื่องและความรวดเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น จากนั้น เมื่ออะตอมเข้าแทรกตัวในเนื้อโลหะแล้ว ก็จะเกิดเป็นสารละลายไฮโดรเจนในโลหะ ไฮโดรเจนที่เติมเข้าไปอยู่ในรูปอะตอม และจะแตกตัวที่ผนังของถังเก็บที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่ง เรียกความดันค่านี้ว่า “ความดันแตกตัว”



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการเข้าแทรกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนในเนื้อโลหะ [16]

จากสมการของ Sieverts [5] พบว่า ความสามารถในการแทรกตัวของไฮโดรเจนในเนื้อโลหะ (L_{H_2}) จะขึ้นอยู่กับความดันของไฮโดรเจน ดังสมการ

$$L_{H_2} \propto \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots\dots (3.3)$$

เมื่อ L_{H_2} แทนปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนในอัลลอย

และ P_{H_2} แทนความดันของก๊าซไฮโดรเจน

นั่นคือ ถ้าไฮโดรเจนมีความดันสูงขึ้น ก็จะสามารถแทรกตัวเข้าไปในเนื้อโลหะได้มากขึ้น (แต่จะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ) ซึ่งในขณะที่ไฮโดรเจนละลายเข้าไปในเนื้อของโลหะนั้น จะมีองค์ประกอบของสาร 2 ชนิดในระบบ คือ โลหะและไฮโดรเจน และจะอยู่ใน 2 เฟส คือ ก๊าซและของแข็ง ดังนั้น

ระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) ของระบบ จะเป็นไปตามกฎเฟสของกิบส์ (Gibbs phase rule) ดังสมการ

$$P + F = C + 2 \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

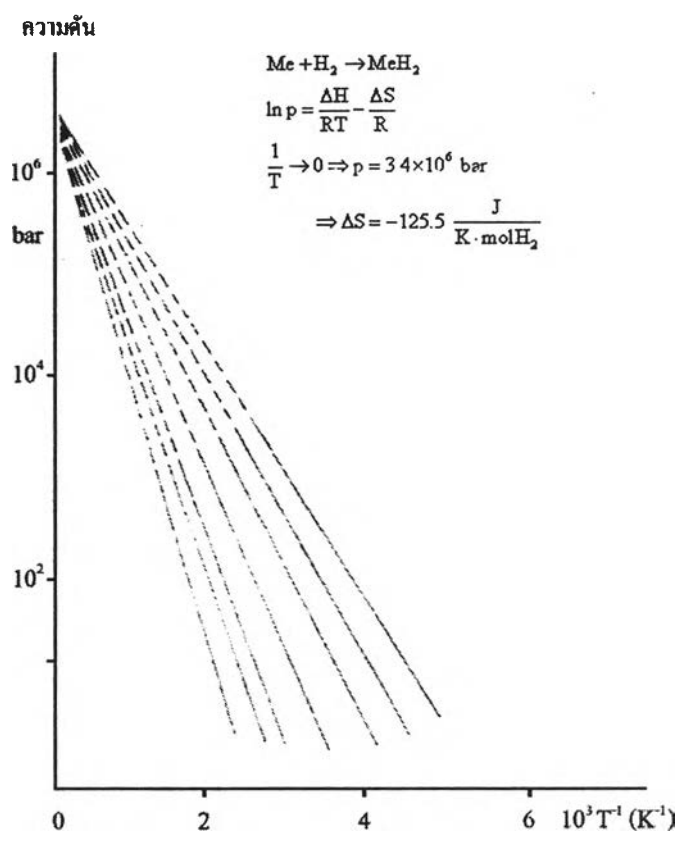
โดยที่ P = จำนวนเฟสที่อยู่ด้วยกันได้ในระบบปิด
 C = จำนวนองค์ประกอบ (component) ในระบบ
 F = ระดับขั้นความเสรี (degree of freedom)

ซึ่งจะเห็นได้ว่า ในขณะที่ไฮโดรเจนละลายเข้าไปในเนื้อของโลหะ จะมีจำนวนตัวแปรซึ่งเปลี่ยนแปลงอิสระโดยไม่เปลี่ยนจำนวนเฟสในสภาวะสมดุลในระบบปิดจำนวน 2 ตัวแปร ได้แก่ ความดันและอุณหภูมิ ถ้าหากกระบวนการนี้เป็นกระบวนการอุณหภูมิกคงที่ จะได้ว่า ปริมาณไฮโดรเจนที่แทรกตัวเข้าไปในโลหะได้จะขึ้นอยู่กับความดัน ดังแสดงในกราฟช่วง I ของรูปที่ 3.1

ต่อจากนั้น หลังจากไฮโดรเจนละลายในโลหะจนอิ่มตัวแล้ว ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับโลหะเกิดเป็นเมทัลไฮไดรด์ดังสมการ (3.1) ในช่วงนี้จะมีเฟสอยู่ 3 เฟสด้วยกันที่สภาวะสมดุล จากสมการ (3.4) จะได้ว่าระดับขั้นความเสรีเท่ากับ 1 ซึ่งในกรณีนี้กำหนดให้เป็นกระบวนการอุณหภูมิกคงที่ ดังนั้น ระดับขั้นความเสรีจะเป็น 0 นั่นคือ ความดันจะต้องคงที่ด้วย ในขณะที่ปริมาณไฮโดรเจนในโลหะเพิ่มขึ้น ดังแสดงในกราฟช่วง II ของรูปที่ 3.1

เมื่อไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับโลหะจนเกิดเป็นเมทัลไฮไดรด์อย่างสมบูรณ์แล้ว ก็จะเหลือเฟสของแข็งเพียงเฟสเดียว คือ เมทัลไฮไดรด์ เมื่อเติมไฮโดรเจนเข้าไป ไฮโดรเจนก็จะแทรกตัวอยู่ในเมทัลไฮไดรด์ ซึ่งจะทำให้ความดันของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามสมการ (3.3) ดังแสดงในกราฟช่วง III ของรูปที่ 3.1

เมื่ออุณหภูมิมุ่งขึ้น ความดันแตกตัวของไฮโดรเจนจะสูงขึ้น เส้นกราฟบริเวณที่ความดันคงที่ (ช่วง II ของรูปที่ 3.1) จะสั้นลง นั่นคือ จะมีอุณหภูมิกวิกฤตค่าหนึ่งที่เมทัลไฮไดรด์จะไม่เสถียรภาพและเมื่ออุณหภูมิมุ่งสูงกว่าอุณหภูมิกวิกฤตนี้ เมทัลไฮไดรด์จะแยกตัวเป็นไฮโดรเจนกับโลหะผสม ซึ่งสำหรับถังเก็บที่ปิดสนิท ความดันที่เพิ่มขึ้นอาจจะสูงจนทำให้ถังระเบิดได้ ดังนั้น การทราบค่าอุณหภูมิกวิกฤตจากแผนภาพ PCI จึงเป็นสิ่งสำคัญ เพื่อสามารถกำหนดระดับของอุณหภูมิกที่เหมาะสมกับการใช้งานได้ ข้อมูลที่ได้จากแผนภาพ PCI นำไปสู่สมการ (3.2)



รูปที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของ van't Hoff-Isochoren [5]

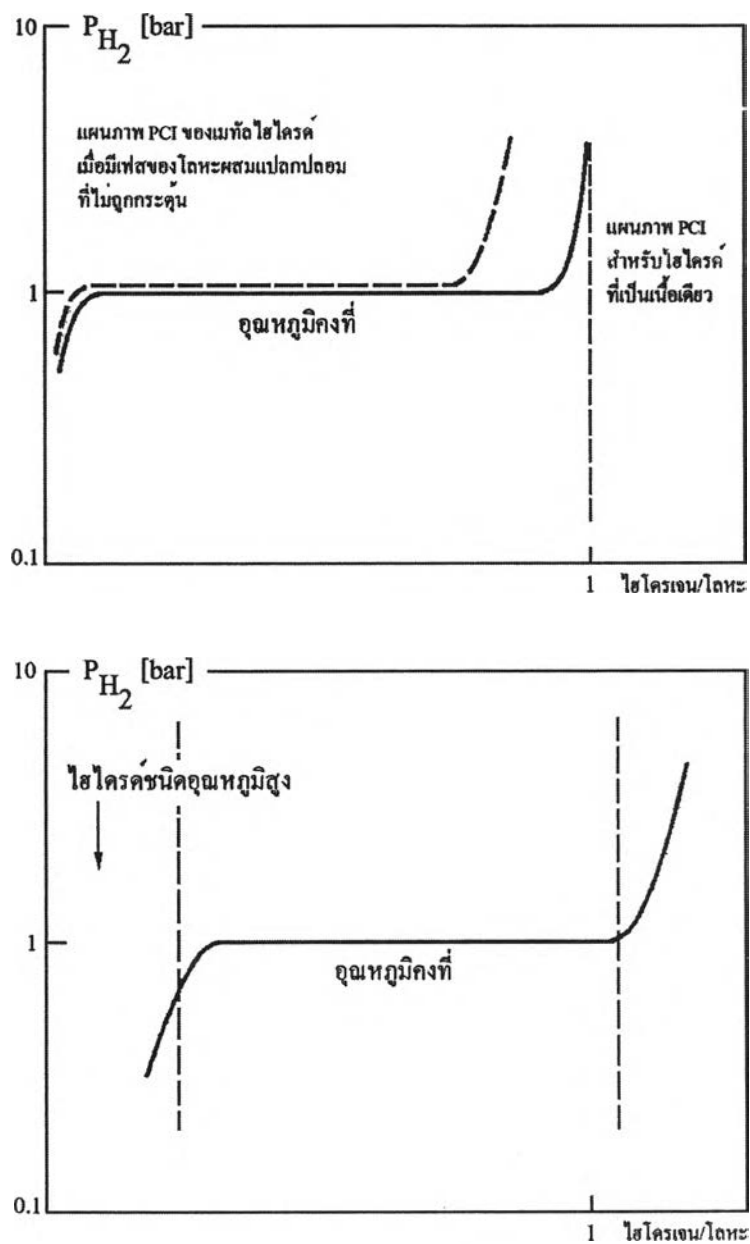
จากสมการของ van't Hoff โดยกำหนดให้อุณหภูมิ, ความดัน, และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีอยู่ในช่วงที่เราสนใจเชิงเทคนิคมีค่าคงที่ คือ 300 K, 1 bar, -125.5 J/mol_{H₂}, ตามลำดับแล้ว จะได้ค่า ΔH_f⁰ ที่เปลี่ยนแปลงจากสมการ (3.5)

$$\Delta H_f^0 = \frac{R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \dots\dots\dots (3.5)$$

ซึ่งค่าที่ได้ค่อนข้างแม่นยำ และสามารถนำไปใช้ในการออกแบบถังเก็บเมทัลไฮไดรด์ได้จากค่าความร้อนถ่ายเทที่ต้องการใช้ในการกระบวนการเติมหรือจ่ายไฮโดรเจน โดยที่ไม่ต้องทำการทดลอง

ในการทดลองเพื่อสร้างแผนภาพ PCI ของถังเก็บแบบเมทัลไฮไดรด์ ปริมาณความจุของเชื้อเพลิงไฮโดรเจน จะบอกเป็นความเข้มข้นของมวลไฮโดรเจนต่อมวลของโลหะผสมที่ใช้เก็บ

ไฮโดรเจน ดังนั้น แผนภาพ PCI จะเป็นตัวบ่งชี้ถึงปริมาณสารเจือปนและความเป็นเนื้อเดียวกันของโลหะผสมที่ใช้ได้เป็นอย่างดี



ลักษณะของแผนภาพ PCI ที่เปลี่ยนไป
เนื่องจากความเป็นเนื้อเดียวกันของไฮโดรคร์

รูปที่ 3.4 แผนภาพ PCI แสดงความเป็นเนื้อเดียวกัน (ความบริสุทธิ์) ของโลหะผสม [5]

หากโลหะที่เจือปนในโลหะผสมไม่มีความสามารถที่จะจับตัวกับไฮโดรเจนได้ ช่วงความดันคงที่ในแผนภาพ PCI จะสั้นลง และหากเปรียบเทียบกับแผนภาพ PCI ที่ได้จากโลหะผสม

บริสุทธิ์ จะทำให้ทราบปริมาณสารเจือปนได้ แต่ถ้าโลหะที่เจือปนมีความสามารถที่จะจับไฮโดรเจน และแปรสภาพไปเป็นเมทัลไฮไดรด์ได้ ช่วงความดันคงที่ของเมทัลไฮไดรด์เดิมจะลดลง และจะมี เส้นความดันคงที่ของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะเจือปนในช่วงอื่นเพิ่มขึ้นมาแทน

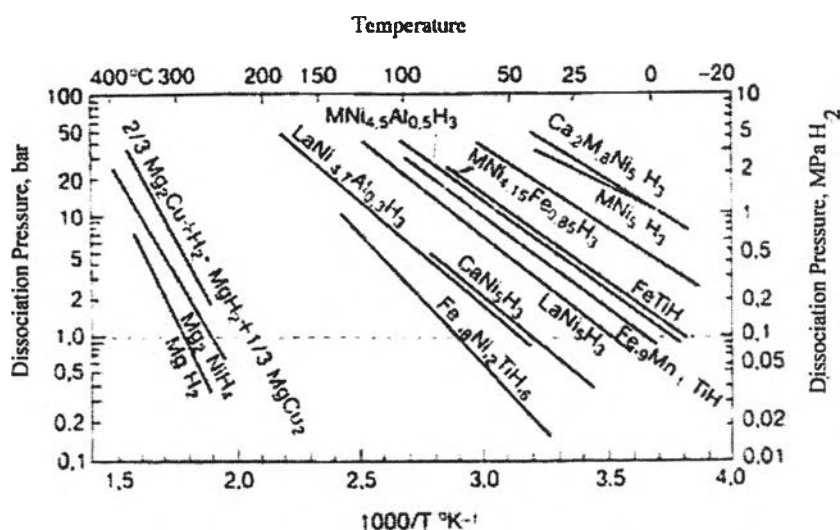
3.2 มุมมองทางเทคนิคเกี่ยวกับเมทัลไฮไดรด์

การที่ไฮโดรเจนแตกตัวเป็นอะตอมและเข้าไปจับเป็นพันธะเคมีในเฟสของโลหะ ทำให้ ความดันสมดุลของถังแบบเมทัลไฮไดรด์ต่ำกว่าความดันสมดุลของถังเก็บแบบความดันสูงถึง 3 เท่า ที่ปริมาณไฮโดรเจนเดียวกัน ทำให้มีความปลอดภัยสูงกว่า นอกจากนี้ความหนาแน่นของไฮโดรเจน ที่เก็บต่อมวลเมทัลไฮไดรด์ยังสูงกว่าการเก็บในรูปไฮโดรเจนเหลวอีกด้วย แต่เนื่องจากมวลของ โลหะผสมในถังมีค่าสูง ทำให้ความหนาแน่นพลังงานของการเก็บในรูปเมทัลไฮไดรด์ค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 2 - 8 MJ/kg เมื่อเทียบกับการเก็บโดยใช้ถังเชื้อเพลิงเบนซินที่มีค่าประมาณ 40 MJ/kg ดังนั้น การเก็บในรูปเมทัลไฮไดรด์จะทำให้หน่วยพลังงานที่ได้ มีน้ำหนักสูงกว่าเบนซินประมาณ 5 - 20 เท่า สำหรับการใช้งานแบบเคลื่อนที่ได้ เนื่องจากต้องมีอุปกรณ์เสริมช่วยในการจ่ายไฮโดรเจน ออกมาใช้งาน แต่หากเป็นการใช้งานแบบอยู่กับที่ ก็จะมีน้ำหนักสูงกว่าเบนซินประมาณ 5 เท่า เพราะคิดเฉพาะน้ำหนักของตัวเมทัลไฮไดรด์ได้ สำหรับการเก็บพลังงานไฟฟ้าในรูปแบตเตอรี่ เมื่อ เทียบกับเมทัลไฮไดรด์ ความหนาแน่นพลังงานของแบตเตอรี่จำพวก Fe-Ni, Cd-Ni และ Zn-Ni จะมี ค่าอยู่ที่ประมาณ 75 - 200 kJ/kg ซึ่งน้อยกว่าเบนซิน 200 - 500 เท่า และยังหนักกว่าเมทัลไฮไดรด์ถึง 10 เท่า

3.3 การแบ่งชนิดของเมทัลไฮไดรด์

ตัวแปรที่สำคัญที่สุดคือ อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจน ที่ความดัน 1 bar เนื่องจากถ้าความดันสูงกว่า 1 bar การนำไฮโดรเจนออกมาใช้งานจะไม่ต้องอาศัยปั๊มช่วย การแบ่ง เมทัลไฮไดรด์ตามอุณหภูมิใช้งานที่ความดันสูงกว่าหรือเท่ากับ 1 bar จะแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ (อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C)
2. เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานปานกลาง (100 - 200 °C)
3. เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง (อุณหภูมิสูงกว่า 200 °C)



รูปที่ 3.5 แสดงชนิดของเมทัลไฮไดรด์

เวลาที่ใช้ในการบรรจุไฮโดรเจนจะขึ้นอยู่กับความดัน อุณหภูมิ และชนิดของเมทัลไฮไดรด์ที่ใช้ นอกจากนี้เมทัลไฮไดรด์ทุกชนิดจะมีคุณสมบัติที่สำคัญร่วมกันคือมีการขยายตัวของปริมาตรเซลล์ทุกครั้งที่มีการเติมไฮโดรเจน ดังนั้นในการออกแบบถังเก็บต้องคำนึงถึงจุดนี้ด้วย เพื่อไม่ให้ถังเก็บเกิดการเสียรูปอย่างถาวรเมื่อโลหะผสมเปลี่ยนสภาพไปเป็นเมทัลไฮไดรด์หลังเติมไฮโดรเจนแล้ว

3.3.1 เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ

สำหรับเมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้ส่วนมากอุณหภูมิแตกตัวจะมีค่าอยู่ระหว่าง -30 ถึง 50 °C ที่ความดันมากกว่าหรือเท่ากับ 1 bar ดังนั้น เมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้จะไม่เสถียร คือสามารถแตกตัวเป็นไฮโดรเจนได้เองที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ต้องให้ความร้อน

การใช้งานทางเทคนิคมีคุณสมบัติที่ต้องพิจารณาดังต่อไปนี้

- เนื่องจากความไม่เสถียร เอนทาลปีของปฏิกิริยา (ΔH) จะมีค่าต่ำ โดยทั่วไปจะมีค่าน้อยกว่า 30 kJ/mol_{H₂} ซึ่งน้อยกว่า 15% ของค่าความร้อนต่ำสุดของเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ดังนั้น การดึงไฮโดรเจนออกมาใช้งานจะอาศัยปริมาณความร้อนค่อนข้างน้อย ที่อุณหภูมิต่ำ

- เนื่องจากเมทัลไฮโดรด์ชนิดอุณหภูมิต่ำจะให้ความดันแตกตัวไฮโดรเจนค่อนข้างสูง ดังนั้น จะมีข้อดีในทางเทคนิค คือ สามารถจ่ายไฮโดรเจนโดยใช้หัวฉีดในเครื่องยนต์สันดาปภายในทั่วไปได้
- ในการบรรจุไฮโดรเจนเข้าสู่ถังต้องใช้ความดันสูง (10 - 50 bar)
- ความร้อนที่ได้จากการบรรจุไฮโดรเจน ซึ่งมีค่าประมาณ 15% ของค่าความร้อนต่ำสุดของเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะมีอุณหภูมิต่ำ คือประมาณ 40 – 80 °C ซึ่งจัดเป็นความร้อนคุณภาพต่ำซึ่งนำไปใช้ประโยชน์ไม่ค่อยได้

สำหรับเมทัลไฮโดรด์ชนิดอุณหภูมิต่ำ จะใช้โลหะผสมที่มีน้ำหนักอะตอมอย่างน้อยเท่ากับ 48 และจะได้ความจุไม่เกิน 2.2% โดยน้ำหนัก ถึงชนิดนี้จึงมีน้ำหนักมากกว่าถึงน้ำมันเชื้อเพลิงเบนซินถึง 20 เท่า แต่ข้อดีก็คือสามารถใช้งานได้ทั้งกับแบบเคลื่อนที่ได้และแบบอยู่กับที่ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -30 °C ขึ้นไป แม้ว่าจะมีความจุค่อนข้างต่ำ แต่ก็สามารถจ่ายไฮโดรเจนได้อย่างต่อเนื่อง

3.3.2 เมทัลไฮโดรด์ชนิดอุณหภูมิต่ำปานกลาง

เมทัลไฮโดรด์ชนิดนี้จะมีความเสถียรมากขึ้น และมีอุณหภูมิตแตกตัวของไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 100 – 200 °C ที่ความดันมากกว่าหรือเท่ากับ 1 bar

การใช้งานทางเทคนิคมีคุณสมบัติที่ต้องพิจารณาดังต่อไปนี้

- เอนทาลปีจากปฏิกิริยา (ΔH) มีค่าอยู่ระหว่าง 36 - 60 kJ/mol_{H₂} หรือเท่ากับ 15 - 25% ของค่าความร้อนเชื้อเพลิงต่ำสุดของไฮโดรเจน ซึ่งความร้อนปริมาณนี้จะคายออกในขณะที่บรรจุไฮโดรเจนเข้าสู่ถัง โดยมีอุณหภูมิตสูงกว่า 100 °C จึงสามารถนำความร้อนนี้ไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นได้สะดวก
- เนื่องจากมีอุณหภูมิตแตกตัวของไฮโดรเจนค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงมีเสถียรภาพค่อนข้างสูง แม้ถึงบรรจุเมทัลไฮโดรด์ต้องอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่มีอุณหภูมิตสูง ก็จะไม่ก่อให้เกิดความดันภายในถังสูงมากจนถึงขีดอันตรายได้ จึงมีความปลอดภัยสูง

ในการบรรจุไฮโดรเจนสามารถทำได้ที่ความดันน้อยกว่า 5 bar และถึงเชื้อเพลิงชนิดนี้จะมี ความจุไม่เกิน 2.5% โดยน้ำหนัก ดังนั้นเมื่อมองในแง่ความปลอดภัย รวมทั้งระดับความดันที่ใช้บรรจุ และคุณภาพของพลังงานความร้อนที่คายออกขณะบรรจุไฮโดรเจน เมทัลไฮโดรด์ชนิดนี้ก็จะมีความเหมาะสมอย่างมาก

3.3.3 เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง

เนื่องจากอุณหภูมิแตกตัวของไฮโดรเจนมีค่าสูงมากกว่า 200 °C (บางชนิดสูงกว่า 700 °C) ทำให้เมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้มีเสถียรภาพสูงมาก

การใช้งานทางเทคนิคมีคุณสมบัติที่ต้องพิจารณาดังต่อไปนี้

- เอนทัลปีของปฏิกิริยา (ΔH) มีค่าสูงกว่า 80 kJ/mol_{H₂} และมีขนาดมากกว่า 30% ของค่าความร้อนเชื้อเพลิงต่ำสุดของไฮโดรเจน และพลังงานความร้อนที่คายขณะบรรจุไฮโดรเจนเป็นพลังงานความร้อนคุณภาพสูง (อุณหภูมิสูงมาก) จึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ง่าย
- เนื่องจากความมีเสถียรภาพที่สูงมาก ณ อุณหภูมิห้อง ดังนั้น เมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้จึงไม่จำเป็นต้องมีมาตรการความปลอดภัยและสามารถปล่อยทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติได้
- โลหะผสมที่ใช้ทำเมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้ จะเป็นโลหะเบาจำพวก แมกนีเซียม อะลูมิเนียม และส่วนผสมของโลหะอื่นๆ ที่มีน้ำหนักเบา ทำให้มีความจุสูงมาก เช่น MgH₂ มีความจุสูงถึง 8% โดยน้ำหนัก และได้ความหนาแน่นพลังงานเป็น 10 MJ/kg_{เมทัลไฮไดรด์} และมีน้ำหนักสูงกว่าถึงเชื้อเพลิงเบนซินเพียง 4 เท่า

ในการบรรจุไฮโดรเจนสำหรับโลหะผสมชนิดนี้ สามารถทำได้ที่ความดันน้อยกว่า 1 bar แต่เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขณะทำการบรรจุไฮโดรเจนลงในโลหะผสมชนิดนี้ มีอุณหภูมิสูงมาก ดังนั้นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูงมาก (99.99%) เพราะหากมีก๊าซเจือปนอื่น ก๊าซเหล่านี้จะมีผลทำให้ผิวของโลหะผสมเสื่อมสภาพไป (เฉื่อยต่อปฏิกิริยา) ทำให้ไฮโดรเจนไม่สามารถแพร่เข้าสู่โลหะผสมได้อีก เราสามารถพิจารณาเมทัลไฮไดรด์เป็นแหล่งสะสมพลังงานความร้อน และเป็นปั๊มความร้อน (Heat pump) ได้ เมื่อพิจารณาจากสมการปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจน ดังนี้



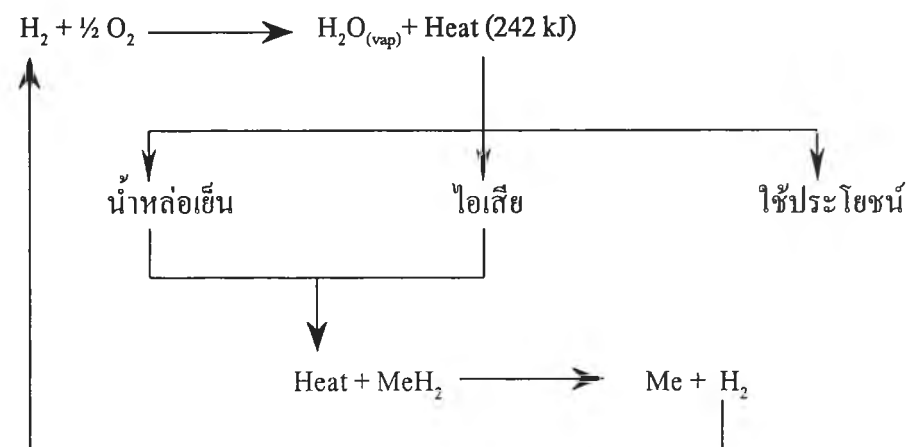
นั่นคือ พลังงานความร้อนถูกเก็บในเมทัลไฮไดรด์ ส่วนการดึงความร้อนออกจะทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังนี้



ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า เมทัลไฮไดรด์เป็นตัวเก็บสะสมทั้งเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและพลังงานความร้อน สำหรับเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิต่ำและปานกลาง ค่าความร้อนของปฏิกิริยาไม่เกิน $0.3 \text{ MJ/kg}_{\text{เมทัลไฮไดรด์}}$ (TiFeH_2 , CaNi_5H_6) หรือคิดเป็น $1.5 \times 10^3 \text{ MJ/m}^3$ ที่อุณหภูมิต่ำระหว่าง -20 ถึง $200 \text{ }^\circ\text{C}$ และความดันแตกตัวประมาณ 10 bar เนื่องจากขณะที่เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิต่ำจ่ายไฮโดรเจนออกจากถังจะสูญเสียพลังงานความร้อนคุณภาพต่ำ (อุณหภูมิต่ำ) เข้าสู่ตัวเอง เช่น ความร้อนจากอากาศ และถึงบรรจุดังนั้นมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิต่อ ดังนั้น เมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้จึงถือเป็นปั๊มความร้อนได้

เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิต่ำจะมีความจุความร้อนสูงถึง $3 \text{ MJ/kg}_{\text{เมทัลไฮไดรด์}}$ (MgH_2 , Mg_2NiH_4) หรือคิดเป็น $1.5 \times 10^4 \text{ MJ/m}^3$ ที่อุณหภูมิต่ำระหว่าง $200 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ และความดันแตกตัวมากกว่า 1 bar ดังนั้น เมทัลไฮไดรด์ชนิดนี้จึงเหมาะสำหรับเก็บพลังงานความร้อนคุณภาพสูง (อุณหภูมิต่ำ) การเก็บพลังงานความร้อนในเมทัลไฮไดรด์นั้นจะแตกต่างกับการเก็บพลังงานความร้อนด้วยวิธีอื่นๆ เนื่องจากการถ่ายเทความร้อนเข้าและออกจากเมทัลไฮไดรด์จะมีเฉพาะในขณะเกิดปฏิกิริยาการจ่ายหรือบรรจุดังนั้น ความร้อนสูญเสียที่เกิดขึ้นกับการเก็บความร้อนในรูปแบบอื่นจะไม่เกิดขึ้นกับการเก็บโดยวิธีนี้ และยังไม่จำเป็นต้องมีการบรรจุดังนี้ด้วย

ในกระบวนการสันดาปเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ ความร้อนบางส่วนจะถูกปล่อยทิ้งออกมาทางไอเสียและน้ำหล่อเย็น ส่วนเมทัลไฮไดรด์จะดูดความร้อนเข้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจน ดังนั้น ความร้อนสูญเสียหรือปล่อยทิ้งในส่วนนี้จะถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการไล่เชื้อเพลิงไฮโดรเจนออกจากถัง และเพื่อให้ถึงสามารถจ่ายไฮโดรเจนได้อย่างต่อเนื่องและมีปริมาณที่เพียงพอต่อการสันดาป ความร้อนส่วนนี้จะต้องมีค่ามากกว่าค่าความร้อนที่เมทัลไฮไดรด์ต้องการใช้จริงในปฏิกิริยา



รูปที่ 3.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเชื้อเพลิงไฮโดรเจนกับพลังงานความร้อน

3.4 ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของเมทัลไฮไดรด์

ข้อจำกัดที่สำคัญของการใช้งานถังเก็บเชื้อเพลิงแบบเมทัลไฮไดรด์ คือ ระยะเวลาทางเทคนิคของการบรรจุไฮโดรเจนใหม่อีกครั้ง เนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาการจ่ายไฮโดรเจนออกจากถังมาก พารามิเตอร์สำคัญที่มีผลต่อความเร็วปฏิกิริยา ประกอบด้วย

1. อุณหภูมิ
2. ความดันของไฮโดรเจนที่ใช้ในการบรรจุ
3. ค่าคงที่การแพร่กระจาย (Diffusion constant) ของไฮโดรเจนในโครงสร้างผลึกโลหะ

นอกจากนี้ ขนาดของเม็ดโลหะผสมที่ใช้ทำเมทัลไฮไดรด์ควรมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 10 – 1,000 ไมครอน และยังคงอาศัยเทคนิคในการออกแบบถังเก็บเพื่อให้ได้ค่าการนำความร้อนรวมของระบบสูง เพื่อให้สามารถผ่านพลังงานความร้อนของปฏิกิริยาเข้า-ออกจากถังได้อย่างรวดเร็ว สำหรับเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ จะพบว่าความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ -50°C ก็มีค่าสูงพอที่ความดัน 5 bar สำหรับความดันสูง (50 bar) จะใช้ในกรณีที่ต้องการเร่งเวลาในการเติมไฮโดรเจนให้เหลือน้อยที่สุด คือ ประมาณ 5 - 10 นาที ส่วนเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง ความเร็วของปฏิกิริยาจะเริ่มสังเกตได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C และความดันระหว่าง 1 - 10 bar เมื่อเป็นไปตามเกณฑ์นี้แล้ว ความเร็วของปฏิกิริยาการแพร่กระจายไฮโดรเจนในเนื้อโลหะผสมจะสูงพอสำหรับการใช้งาน สำหรับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ไป เมทัลไฮไดรด์จะมีระดับอุณหภูมิเป็นขีดจำกัดสำคัญ เช่น กรณีของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ อุณหภูมิที่เป็นขีดจำกัดจะน้อยกว่า -100°C ทำให้มีความเร็วของปฏิกิริยาเพียงพอสำหรับขีดจำกัดของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูงจะอยู่ที่ 150°C ดังนั้น ระดับอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรสำคัญสำหรับเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานปานกลางและสูง โดยปริมาณไฮโดรเจนที่จ่าย (g_{H_2} /นาที) จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและความจุของพลังงานในเมทัลไฮไดรด์แต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับระดับอุณหภูมิใช้งานด้วย

สำหรับการใช้งานทางเทคนิคที่น่าสนใจจะมีเมทัลไฮไดรด์ 2 ชนิด คือ MgH_2 และ Ti_2Ni -hydride ซึ่งมีความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่ดี แต่จากการทดลองวัดของ Töpler พบว่า สำหรับ MgH_2 จะมีความเร็วของการแพร่กระจายโมเลกุลไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำ ที่ขนาดของเม็ดโลหะผสมใหญ่กว่า 30 ไมครอน Bogdanovic ได้คิดค้นวิธีที่จะทำให้ได้ผงแมกนีเซียมที่มีขนาดเล็กลง (ประมาณ 5 ไมครอน) ซึ่งเรียกว่า “High Active Magnesium” ซึ่งภายใต้เงื่อนไขนี้ ระยะทางในการแพร่ของ

โมเลกุลไฮโดรเจนจะลดลง ถึงแม้ความเร็วในการแพร่จะต่ำ ปฏิริยาการบรรจุและจ่ายไฮโดรเจนจะเร็วขึ้น

ข้อเสียของวิธี High Active Magnesium คือ ผงโลหะนี้จะทำปฏิริยาสันดาปกับอากาศอย่างฉับพลัน จึงจำเป็นต้องใช้วิธีอื่นแทน ซึ่งวิธีที่เหมาะสม คือ การใช้ผลของการแพร่ผ่านระหว่างหน้าตัด (Interface diffusion) ของโลหะผสมสองเฟส (A, B) ที่อยู่ติดกันในเฟสไดอะแกรม

โลหะผสมของโลหะเฟส A มีความสามารถในการเก็บไฮโดรเจนได้สูง แต่มีความเร็วของปฏิริยาต่ำ ส่วนโลหะผสมของโลหะเฟส B จะมีความเร็วในการเกิดปฏิริยาสูง แต่สามารถเก็บไฮโดรเจนได้น้อยกว่าโลหะผสมเฟส A เมื่อนำโลหะผสมทั้งสองเฟสมาผสมกัน จะเกิดโลหะผสมที่มีคุณสมบัติในการบรรจุเชื้อเพลิงไฮโดรเจนของโลหะผสมทั้งสองเฟส แต่ความเร็วของปฏิริยารวมจะเท่ากับความเร็วของปฏิริยาที่เกิดขึ้นในโลหะผสมเฟส B

3.5 ผลของก๊าซเจือปนในไฮโดรเจนต่อเมทัลไฮไดรด์

การทดลองและการพัฒนาที่เกี่ยวข้องกับเมทัลไฮไดรด์ทั้งหมดได้มาจากการทดลองโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง (99.995%) ซึ่งมีก๊าซหรือสิ่งเจือปนอื่นๆ อยู่เพียง 50 ppm ซึ่งน้อยมากจนไม่มีผลกระทบต่อเกิดเมทัลไฮไดรด์ นอกจากนี้ การทดลองและสรุปผลทั้งหมดมาจากการสมมติว่าเนื้อโลหะผสมทุกส่วนอยู่ในสภาพที่พร้อมจะเกิดปฏิริยาเป็นเมทัลไฮไดรด์ได้ทันที ซึ่งข้อสมมติดังกล่าวข้างต้น อาจไม่สามารถทำได้จริงในทางปฏิบัติ

สำหรับการผลิตโลหะผสมของเมทัลไฮไดรด์ ซึ่งต้องบดเนื้อโลหะผสมให้เป็นผงละเอียด ซึ่งขั้นตอนการจัดเตรียมวัตถุดิบและการบรรจุลงถังเก็บ จะกระทำในบรรยากาศปกติเพื่อประหยัดค่าใช้จ่าย ทำให้ผิวของโลหะผสมต้องสัมผัสกับอากาศและความชื้น ทำให้เกิดพื้นผิวที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิริยากับไฮโดรเจนได้ เนื่องจากมีฟิล์มของสารเจือปนจับอยู่ที่ผิวหน้า แต่โลหะผสมเหล่านี้เมื่อนำมาผ่านกระบวนการทางความร้อนและสุญญากาศ ก็จะสามารถกลับมาเป็นพื้นผิวที่ไวต่อปฏิริยา (Active) ได้ดังเดิม การทำให้โลหะผสมกลับมา Active อาจทำโดยตรงในถังเก็บหรือทำภายนอกก็ได้ เช่น โดยการเผาโลหะผสมให้ร้อนก่อนบรรจุลงถังเก็บ ซึ่งวิธีการและเทคนิคต่างๆ เหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคโนโลยีที่ใช้

ตัวอย่างกระบวนการในการทำให้โลหะผสมของ TiFe กลับมา Active อีกครั้ง มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

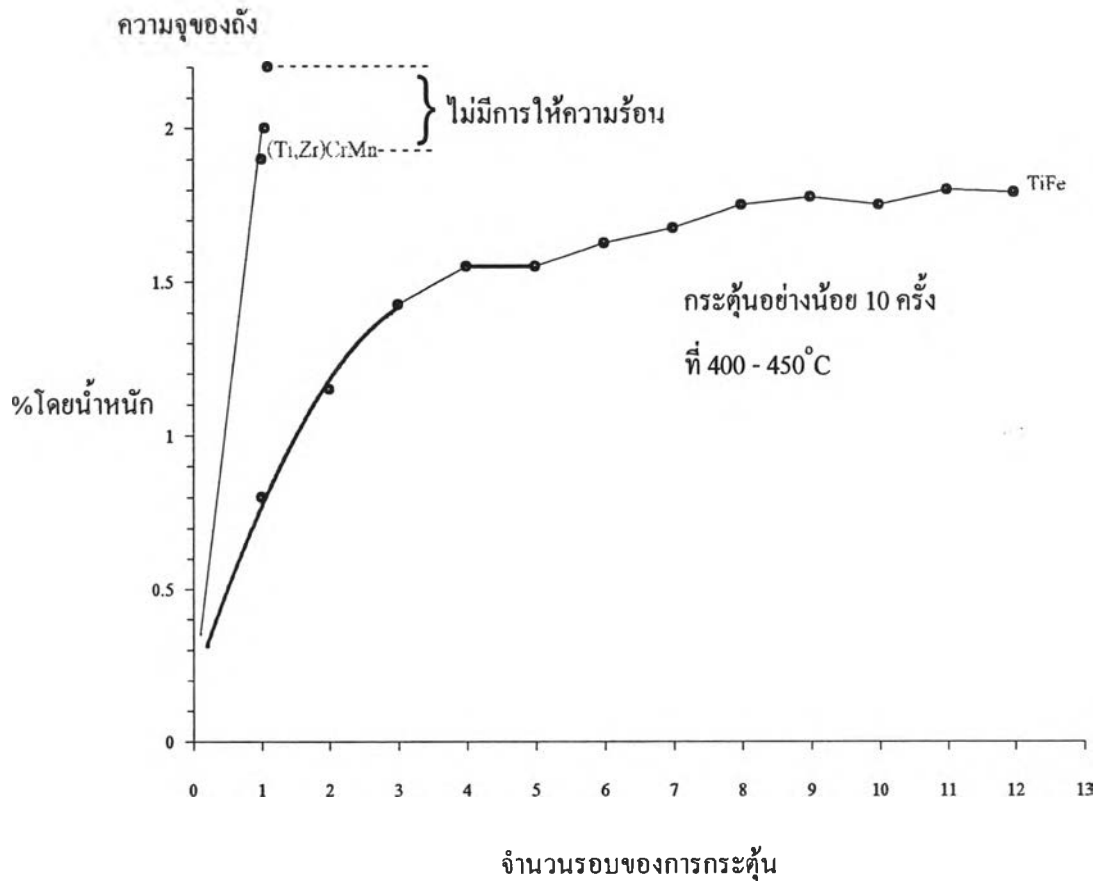
1. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 °C ในสุญญากาศ 10^{-2} bar
2. ล้างด้วยไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ความดันไม่เกิน 5 bar
3. ปลดปล่อยให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจน

กระบวนการทั้ง 3 ขั้นตอนนี้จะถูกทำซ้ำจนกว่าถึงเมทัลไฮไดรด์จะมีความจุถึงค่าสูงสุด ซึ่งโดยทั่วไป มักต้องทำซ้ำ 5 - 10 ครั้ง นอกจากนี้ สภาวะเริ่มต้นของโลหะผสมก็มีความสำคัญต่อการทำให้โลหะผสม Active เช่น ถ้าโลหะผสมของ TiFe มีขนาดเกรนประมาณ 1 mm การจะทำให้โลหะผสมนี้บริสุทธิ์อย่างสมบูรณ์จะทำได้ค่อนข้างยาก หากทิ้งไว้ในบรรยากาศนานเกิน 1 ปี แต่ถ้าเกรนมีขนาดประมาณ 50 ไมครอน ก็จะสามารถทำให้กลับมา Active ได้โดยการผ่านกระบวนการเพียงไม่กี่ครั้ง

จากการทดลองพบว่า หากโลหะผสมของ TiFe สัมผัสกับอากาศประมาณ 10 นาที เช่น ในขณะที่เติมลงถึงเก็บ พบว่า ในกรณีนี้ สามารถทำให้โลหะผสมกลับมา Active ได้โดยการลดความดันในถังให้เป็นสุญญากาศที่ 10^{-2} bar ประมาณ 10 นาที โดยกันไม่ให้อากาศภายนอกเข้าไปอีก เนื่องจากเวลาที่สัมผัสอากาศเพียงแค่ 10 นาที ก๊าซออกซิเจนในบรรยากาศยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโลหะผสม มีเพียงแต่โมเลกุลของออกซิเจนไปยึดเกาะกับผิวของโลหะผสมเท่านั้น (Adsorption)

ออกซิเดชันที่ผิวของโลหะผสมจะเกิดขึ้นได้จำเป็นต้องอาศัยระยะเวลาานพอสมควร การสัมผัสกับอากาศเพียงระยะสั้นจะก่อให้เกิดปฏิกิริยา Adsorption เท่านั้น ซึ่งพิสูจน์ได้เมื่อใช้เวลาในการบรรจุไฮโดรเจนมากพอที่จะได้เมทัลไฮไดรด์ที่มีความจุเท่าเดิม และลักษณะสมบัติต่างๆ ในแผนภาพ PCI ก็ยังคงเดิม ในทางตรงข้าม โลหะผสมบางชนิด เช่น $TiCrMn$ ที่เรียกกันว่า Lavesphasenhydride สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ทันที แม้สัมผัสกับอากาศมาเป็นเวลานานโดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการทางความร้อนใดๆ คุณสมบัติพิเศษของโลหะผสมนี้จะช่วยให้สามารถเลือกวัสดุอื่นๆ มาทำเป็นถังบรรจุได้ เช่น พลาสติก อะลูมิเนียม และไฟเบอร์กลาส โดยไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงความสามารถในการทนความร้อนสูงมาก สำหรับโลหะผสมชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง เช่น พวก Mg_2Ni การทำให้โลหะผสมชนิดนี้ Active จำเป็นต้องให้ผ่านกระบวนการทางความร้อนคล้ายกับ TiFe และเนื่องจากเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูงจะมีเสถียรภาพสูงมากที่

อุณหภูมิห้อง จึงควรบรรจุเมทัลไฮไดรด์สำเร็จรูปลงในถังแทนการบรรจุโลหะผสมอย่างเฉื่อย และหลังจากบรรจุแล้ว การจ่ายไฮโดรเจนในครั้งแรกจะเป็นการไล่ทำความสะอาดผิวออกไซด์และความชื้นไปในตัว สำหรับข้อพึงระวังในการใช้โลหะผสมชนิดนี้ คือ หากขนาดเกรนของโลหะผสมเล็กมาก มันจะสามารถทำปฏิกิริยากับอากาศและดุกไหม้ได้เอง



รูปที่ 3.7 ผลจากการกระตุ้น Lavesphasenhydride (ตัวอย่างเช่น TiZrCrMn) และ TiFe-Hydride

ผลของการปนเปื้อน

ในขณะที่โลหะผสมอยู่ในสภาพ Active หากก๊าซไฮโดรเจนที่นำมาใช้บรรจุไม่มีความบริสุทธิ์เพียงพอ จะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของผิวโลหะผสมได้ (เฉื่อยต่อปฏิกิริยา) ซึ่งปัญหานี้จะถูกจำกัดวงไว้โดย

- ไฮโดรเจนที่ใช้ในการบรรจุจะได้มาจากก๊าซผสมที่มีไฮโดรเจนอยู่ เช่น ก๊าซธรรมชาติ หรือ ก๊าซที่ได้จากกระบวนการแยกทางไฟฟ้า ซึ่งจะได้ความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปจะมีก๊าซปนเปื้อนอยู่ระหว่าง 50 - 100 ppm
- ในการบรรจุก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 °C จะเป็นการกระตุ้นให้ผิวของโลหะผสม Active ด้วย ซึ่งช่วยให้ผิวของโลหะผสมสะอาดอยู่เสมอ ดังนั้นกระบวนการขณะบรรจุไฮโดรเจนจะสำคัญมาก การสะสมของก๊าซเจือปนในทางปฏิบัติจะเกิดขึ้นกับเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง เนื่องจากขณะเติมไฮโดรเจนจะทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C ซึ่งอุณหภูมิที่สูงมากขนาดนี้เพียงพอที่จะทำให้เกิดออกไซด์, ไนไตรด์ หรือ คาร์ไบด์ได้

ผลของการเกาะตัวทางฟิสิกส์ (Adsorption)

ในกรณีนี้โมเลกุลของก๊าซจะเกาะติดผิวของโลหะผสมอย่างไม่มั่นคง พลังงานที่เกิดก็มีค่าต่ำ และหลังจากที่โมเลกุลก๊าซเกาะกับผิวโลหะผสมจนทั่วแล้ว ก๊าซอื่นๆ ก็จะไม่สามารถเข้าไปยึดเกาะที่ผิวโลหะผสมได้อีก ผลของการเกาะตัวนี้ทำให้ความเร็วของปฏิกิริยาช้าลง เนื่องจากพื้นผิวโลหะผสมส่วนที่ไฮโดรเจนผ่านเข้าออกได้ลดลง ส่วนความจุของเมทัลไฮไดรด์, ลักษณะสมบัติบนแผนภาพ PCI และเอนทัลปีของปฏิกิริยายังคงเดิม

ผลของการเกาะตัวทางเคมี (Chemisorption)

ในกรณีของการเกาะตัวทางเคมี โมเลกุลของก๊าซปนเปื้อนจะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมที่ผิวของโลหะผสมเกิดเป็นพันธะยึดเหนี่ยวทางเคมี เช่น ออกไซด์, คาร์ไบด์ และไนไตรด์ ซึ่งมีพลังงานปฏิกิริยาสูงประมาณ 100 kJ/mol ซึ่งสูงกว่าพลังงานของปฏิกิริยาการเกาะตัวทางฟิสิกส์มาก ดังนั้นการกำจัดก๊าซปนเปื้อนเหล่านี้ออกจากผิว จึงไม่สามารถทำได้โดยอาศัยการเพิ่มอุณหภูมิและทำสุญญากาศ

หากปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้เดิมมีปริมาณสารเจือปนสูงเพียงพอ ผิวของโลหะผสมจะถูกเคลือบด้วยการเกาะตัวทางเคมีอย่างสมบูรณ์ในเวลาอันสั้น และก๊าซไฮโดรเจนจะไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้เลย แต่หากปริมาณก๊าซเจือปนมีไม่สูงมากพอที่จะทำให้เกิดการเกาะตัวทางเคมีบนผิวโลหะผสมได้ทั้งหมด ไฮโดรเจนก็จะสามารถแพร่ผ่านเข้าไปในเนื้อโลหะผสมในบริเวณพื้นผิวที่ไม่ถูกเคลือบได้ แต่ระยะทางในการแพร่ของไฮโดรเจนจะสูงขึ้น ทำให้การบรรจุและจ่ายไฮโดรเจนต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้น แต่การเกิดการเกาะตัวทางเคมีนี้จะเกิดขึ้นเฉพาะกับโลหะผสมชนิดอุณหภูมิใช้

งานสูงและมีพื้นที่ผิวที่ไม่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาทางเคมี ดังนั้นในการเติมไฮโดรเจนจะต้องใช้ไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.995%

Keily ได้ทำการทดลองกับเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ และได้พบว่ามีไฮไดรด์บางชนิดที่สามารถใช้งานได้กับเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีแก๊สปนเปื้อน โดยอาศัยคุณสมบัติ Selective absorption หรือเลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะกับโมเลกุลของไฮโดรเจนเท่านั้น โดยที่คุณสมบัติด้านอื่น ๆ ไม่เสียไป แต่ผลการทดลองนี้ไม่ได้แสดงถึงความสามารถในแง่ของความเร็วปฏิกิริยา และคุณสมบัติทางด้านอุณหภูมิใช้งาน

Daimler – Benz ได้ทำการทดลองกับโลหะผสม 3 ชนิด คือ $TiFe$, $Ti(Fe_{1-x}Ni_x)$ และ Mg_2Ni โดยจัดให้มีอากาศปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจนขณะทำการบรรจุ ผลการทดลองพบว่า สำหรับการสัมผัสอากาศในระยะสั้น (มีหน่วยเวลาเป็นนาทีก่อนและหลังบรรจุ $TiFe$ จะไม่ไวต่อปฏิกิริยากับอากาศ แต่ถ้าให้สัมผัสกับอากาศในขณะที่กำลังทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนอยู่ อากาศจะเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้โลหะผสมเสื่อมสภาพได้ และหากมีอากาศปนอยู่ประมาณ 4% โดยปริมาตร อาจทำให้โลหะผสมชนิดนี้เสื่อมสภาพได้ ต้องนำมาผ่านกระบวนการทางความร้อนและสุญญากาศ พร้อมกับเติมไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ๆ เข้าไปจึงจะใช้ได้ใหม่ สำหรับอากาศปนเปื้อนที่มีปริมาณน้อยกว่า 10^{-3} % จะไม่มีผลต่อโลหะผสม

สำหรับโลหะผสมชนิด $Ti(Fe_{1-x}Ni_x)$ ซึ่งทำการทดลองโดย Gidaspow พบว่า โลหะผสมชนิดนี้มีคุณสมบัติพิเศษในการเลือกทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน โดยการผสม Ni ลงในโลหะผสมเพื่อแทน Fe บางส่วนจะทำให้โลหะผสมเฉื่อยต่อปฏิกิริยากับอากาศ และ Daimler – Benz ยังพบอีกว่าการเติม Ni จะมีผลดีกว่าการเติม Ti เพราะ Ni มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยากับอากาศสูงกว่า และแม้ว่าแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้จะมีอากาศปนเปื้อนสูงถึง 10 % ก็มีผลทำให้ความเร็วของปฏิกิริยาลดลงเท่านั้น แต่ไม่ทำให้โลหะผสมเสื่อมสภาพส่วนคุณสมบัติในด้านการจ่ายไฮโดรเจน $Ti(Fe_{1-x}Ni_x)$ มีการทำงานที่ดี เนื่องจากส่วนที่มีปฏิกิริยากับอากาศจะถูกล้างออกได้ง่าย โดย Ni จะเคลือบอยู่ที่ผิวส่วนใหญ่ของโลหะผสม และป้องกันไม่ให้ผิวส่วนนั้นทำปฏิกิริยากับอากาศ ซึ่งจากการทดลองของ Daimler-Benz พบว่า โลหะผสมนี้จะเฉื่อยต่อปฏิกิริยากับอากาศเป็นอย่างมากเมื่อเทียบกับ $TiFe$ สามารถที่จะใช้โลหะผสมชนิดนี้เป็นตัวพอกไฮโดรเจนจากสิ่งแปลกปลอมที่มีกับไฮโดรเจนได้ ส่วนบริเวณที่ไม่มี Ni เคลือบอยู่ก็จะมีสิ่งแปลกปลอมไปเกาะได้ แต่เมื่อจ่ายไฮโดรเจนออก สิ่งแปลกปลอมที่เคลือบอยู่ก็จะถูกล้างออกไปด้วย

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของโลหะผสมบางชนิด

โลหะผสม	ก๊าซผสม	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (bar)	ผลปฏิกิริยา
LaNi ₅	74 H ₂ 26 CO ₂	25	27	LaNi ₅ H _{6.1}
LaNi ₅	99 H ₂ 1 CO ₂	25	27 – 17	ไม่เกิดปฏิกิริยา
LaNi ₅	99.95 H ₂ 0.05 CO ₂	25	33 – 14	LaNi ₅ H _{5.7}
LaNi ₅	97.0 H ₂ 3.0 Air	25	32 – 26	LaNi ₅ H _{5.1}
LaNi ₅	72 H ₂ 38 CO ₂ ความชื้นอิ่มตัว	25	19 – 13	LaNi ₅ H _{4.1}
LaNi ₅	79.3 H ₂ 20.3 CO ₂ 0.3 CH ₄ 700 ppm N ₂ 20 ppm CO ความชื้นอิ่มตัว	25	12	LaNi ₅ H _{6.4}
LaCu ₄ Ni	100 H ₂	22	39	LaCu ₄ NiH _{4.94}
LaCu ₄ Ni	72 H ₂ 24 CO ₂ 4 CO ความชื้นอิ่มตัว	124	29 - 31	LaCu ₄ NiH _{2.7}

สำหรับโลหะผสม Mg₂Ni Daimler – Benz ได้ทำการทดลองโดยให้เป็นตัวแทนของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง ผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิสูง (350 – 450 °C) เมื่อโลหะผสมชนิดนี้สัมผัสกับอากาศจะเสื่อมสภาพโดยสิ้นเชิงทันที เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ผิวของโลหะผสมจะถูกออกซิไดซ์ในเวลาอันรวดเร็ว และกันไม่ให้ไฮโดรเจนแพร่ผ่านเข้าออกได้อีกที่อุณหภูมิต่ำ หรืออุณหภูมิต่ำกว่าไฮโดรเจนที่ประมาณ 200 °C นอกจากนี้ หากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีอากาศปนเปื้อน

อยู่ประมาณ 5% โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาที่จะช้าลงอย่างเห็นได้ชัด และความจุไฮโดรเจนในถังเมทัลไฮโดรด์จะสามารถวัดได้เมื่อผ่านการบรรจุที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานกว่า 14 วัน สำหรับข้อควรระวังของเมทัลไฮโดรด์จำพวก Mg และ Mg_2Ni คือ โลหะผสมเหล่านี้จะทำปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับอากาศ ดังนั้นการใช้งานจะต้องระวังเรื่องความปลอดภัยของเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นอย่างมาก และก่อนการเติมต้องไล่อากาศด้านในท่อและข้อต่อต่างๆ ด้วยไฮโดรเจนก่อนเสมอ

3.6 การพัฒนากระบวนการ Selective absorption

จากการทดลองที่ผ่านมา พบว่า เมทัลไฮโดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ไม่จำเป็นต้องมีความบริสุทธิ์มากได้ เนื่องจากผลของก๊าซปนเปื้อนจะมีต่อความเร็วของปฏิกิริยาเท่านั้น แต่เพื่อที่จะปรับปรุงโลหะผสมให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น ผิวของโลหะผสมจะต้องได้รับการปรับปรุงทางเทคนิค หรือ กระบวนการต่างๆ เช่น เคลือบผิวด้วยชั้นของโลหะบางๆ ที่มีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. ยอมให้ไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้สะดวก
2. มีคุณสมบัติทางเคมีที่ทำให้ผิวของโลหะผสมไม่ทำปฏิกิริยากับก๊าซปนเปื้อน

จากเงื่อนไขดังกล่าวทั้งสองข้อ จะมีโลหะบางชนิดที่มีคุณสมบัติเหมาะสม เช่น Cu และ Ni วิธีเคลือบผิวที่นิยมใช้ ได้แก่

1. การเคลือบโดยอาศัยอิเล็กโทรไลต์
2. การเคลือบโดยทำให้กลายเป็นไอในสุญญากาศ
3. การเคลือบโดยอาศัยกระบวนการหลอมละลาย
4. การเคลือบโดยอาศัยกระบวนการทางกล

3.7 การนำความร้อนของเมทัลไฮโดรด์

ปฏิกิริยาการจ่ายและเติมไฮโดรเจนในโลหะผสมจะเกิดขึ้นด้วยความเร็วสูง ทำให้ตัวเมทัลไฮโดรด์ต้องได้รับการถ่ายเทความร้อนเข้าและออกอย่างรวดเร็วด้วยเช่นกัน เพราะหากถ่ายเทพลังงานความร้อนไม่ทันกับที่ปฏิกิริยาต้องการ การจ่ายหรือเติมไฮโดรเจนจะหยุดลง ดังนั้นถังเก็บจะต้องมีคุณสมบัติในการนำความร้อนที่ดี ในแง่ของการออกแบบ ถังเมทัลไฮโดรด์ก็คือถังความดัน

ชนิดหนึ่ง และอาจมองเป็นตัวแลกเปลี่ยนความร้อนได้ด้วย โดยทำหน้าที่ส่งผ่านความร้อนจากผนังของถังเก็บไปยังตัวเมทัลไฮไดรด์

จาก ΔH_f° และปริมาณไฮโดรเจนที่รับหรือจ่ายตามที่คำนวณออกแบบไว้ รวมทั้งการพิจารณาจากตัวกลางแลกเปลี่ยนความร้อน เช่น น้ำ หรือ อากาศ จะสามารถใช้ในการออกแบบถังเก็บได้ แต่ปัญหาหลักที่แท้จริงอยู่ที่ตัวเมทัลไฮไดรด์ เนื่องจากในสภาวะที่เป็นโลหะผสมหรือยังไม่ทำการบรรจุไฮโดรเจน ค่าการนำความร้อนของโลหะผสมจะสูง แต่เมื่อผ่านการเติมไฮโดรเจนไปบางส่วนแล้ว ผลจากการแทรกตัวของโมเลกุลของไฮโดรเจนในโลหะผสมจะทำให้ค่าการนำความร้อนลดลง (ค่าการนำความร้อนของไฮโดรเจน $\lambda = 0.19 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) ค่าการส่งผ่านความร้อนระหว่างเม็ดโลหะจะดีขึ้นเมื่อทำการอัดให้แน่นก่อนจนเม็ดโลหะผสมมีการเสีรูรูปไป ดังนั้นค่าความแข็งและคุณสมบัติในการเสีรูรูปของเม็ดโลหะผสมจะเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อความสามารถในการนำความร้อนด้วย

สำหรับโลหะผสมหลายชนิดที่อยู่ในรูปผลึกที่แข็งและเปราะมาก เมื่อถูกอัดด้วยความดันสูง 100 kN/cm^2 จะมีการเสีรูรูปที่ผิวสัมผัสน้อยมาก และค่าการนำความร้อนก็เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่จะได้ค่าความหนาแน่นพลังงานต่อหน่วยปริมาตรเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3.2 ความสามารถในการนำความร้อนของ TiFe, Mg₂Ni และไฮโดรเจน

สาร	ความดันของไฮโดรเจน (bar)	λ (W/m·K)
TiFe (ที่ยังไม่ถูก กระตุ่น)	1	1.28
	5.1	1.35
	20.4	1.61
	34	1.77
Mg ₂ NiH ₄	1	0.56
	5	0.61
	35	0.65
H ₂ ในรูปก๊าซ	1	0.19

Daimler – Benz ได้พัฒนาวิธีการเพิ่มค่าการนำความร้อนโดยการเติมสารบางอย่างลงไปเนื้อโลหะผสม เช่น ผงโลหะจำพวกอะลูมิเนียม ซึ่งนิยมใช้เติมลงในเมทัลไฮไดรด์ที่เป็นแบบเคลื่อน

ที่ได้ ส่วนเมทัลไฮไดรด์แบบใช้งานอยู่กับที่ ซึ่งไม่ต้องคำนึงถึงน้ำหนักมากนัก สามารถเลือกใช้ทองแดงเป็นสารเติมได้

ตารางที่ 3.3 ความสามารถในการนำความร้อนสำหรับโลหะชนิดต่างๆ

โลหะ	λ (W/m.K)
Al	237
Cu	398
Au	315
Fe	80
Mg	159
Ni	90
Ag	427

ตารางที่ 3.4 ความสามารถในการนำความร้อนของ TiFe กับโลหะที่เติมเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำความร้อน ซึ่งถูกอัดด้วยความดัน 2.8 kbar

สาร	λ (W/m.K)	
TiFe	1.45	
TiFe + 5% Al	6.14	T = 298 K
TiFe + Mg-Matrix	10.84	

การใช้อะลูมิเนียมเป็นสารเติมจะมีข้อได้เปรียบดังต่อไปนี้

1. ความสามารถในการนำความร้อนสูง
2. มีคุณสมบัติพลาสติกสูง จึงสามารถขึ้นรูปได้ดี
3. มีน้ำหนักจำเพาะต่ำ
4. มีค่าความร้อนจำเพาะต่ำ
5. มีราคาถูก

ในการเลือกใช้โลหะเติมจะต้องทำการศึกษาผลข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นด้วย เช่น การใช้อะลูมิเนียมอาจเกิดปัญหาการแพร่ของอะลูมิเนียมเข้าไปในเนื้อโลหะผสมได้ และทำให้โลหะผสม

เสถียรคุณสมบัติไป เนื่องจากจุดหลอมเหลวที่ต่ำของอะลูมิเนียม จะทำให้อะลูมิเนียมหลอมละลายในขณะทำการ Activate เมทัล ไฮโดรด์

การเติมอะลูมิเนียมลงในโลหะผสมจะมีผลดีในระยะยาวต่อถังเก็บ คือ ช่วยให้ผิวของโลหะผสมไม่ถูกออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยาจนทำให้เฉื่อยได้โดยง่าย เนื่องจากอะลูมิเนียมมีคุณสมบัติเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีมาก (Affinitate) สำหรับการเลือกวัสดุเพื่อเป็นสื่อการนำความร้อน วัสดุที่เลือกใช้ควรอยู่ในรูปผงหรือเกล็ดเล็กๆ แต่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดเม็ดโลหะผสมเล็กน้อย ซึ่งเมื่อนำไปอัดทำให้เกิดการเสีรูปร่าง จะได้พื้นผิวของสารเติมขนาดใหญ่ ซึ่งครอบคลุมถึงโลหะผสมเม็ดอื่นๆ จะทำให้ได้ค่าการนำความร้อนที่ดีขึ้น เพราะแม้ว่าเส้นทางการนำความร้อนระหว่างเม็ดโลหะผสมจะยาวขึ้น แต่ค่าการนำความร้อนก็จะไม่ขึ้นอยู่กับค่าการนำความร้อนของโลหะผสม ซึ่งจากการทดลองพบว่าค่าการนำความร้อนโลหะผสมที่เติมอะลูมิเนียมจะสูงขึ้นจากเดิม 6 เท่า

สำหรับวิธีการผลิตถังเมทัล ไฮโดรด์ที่มีค่าการนำความร้อนที่ดี มีความเป็นไปได้ 2 วิธี คือ

1. บรรจุผงโลหะผสมลงในท่อบรรจุแล้วอัดโดยตรง
2. กดอัดผงโลหะผสมจนเป็นแผ่นแล้วบรรจุลงท่อ

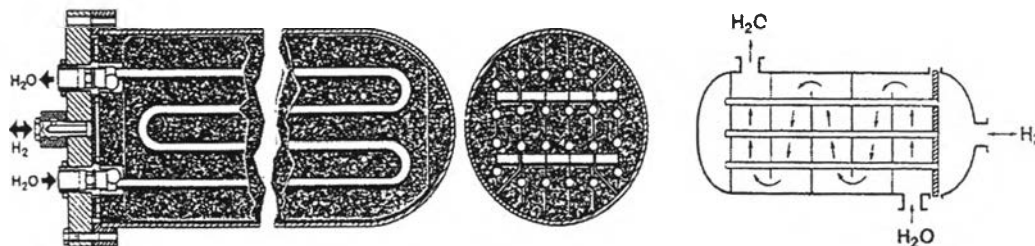
ในขณะที่โลหะผสมรับไฮโดรเจนเข้าไปเก็บไว้ ตัวโลหะผสมจะมีปริมาตรเพิ่มขึ้น ทำให้ด้านนอกของผิวโลหะผสมขยายตัวออกไปชนกับผนังของถังเก็บ ส่วนด้านในก็จะขยายตัวจนอัดกับผนังท่อที่ก๊าซไฮโดรเจนไหลผ่าน ทำให้ได้ค่าการนำความร้อนที่สูงขึ้น และโดยการเติมโลหะอื่นที่ช่วยด้านการนำความร้อน เช่น อะลูมิเนียม หรือ ทองแดง ซึ่งเป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบา จะทำให้มวลของถังลดลง แม้ว่าค่าความจุพลังงานของถังจะลดลงบ้าง อะลูมิเนียมที่เติมจะไม่มีผลข้างเคียงต่อ TiFe แต่ Mg_2Ni ชนิดอุณหภูมิจำงานสูงจะเกิดปฏิกิริยากับอะลูมิเนียม ดังนั้น สำหรับ Mg_2Ni และ MgH_2 โลหะที่เติมจะต้องเป็นทองแดงเท่านั้น เนื่องจากจะไม่เกิดปฏิกิริยากับ Mg_2Ni และ MgH_2 ที่อุณหภูมิสูง

การเกิดโครงข่ายของโลหะเจือปนพวกอะลูมิเนียม และทองแดง จะทำให้ได้ค่าการนำความร้อนภายในตัวเมทัล ไฮโดรด์ที่ค่อนข้างคงที่ตลอดทุกช่วงความจุของไฮโดรเจนในเมทัล ไฮโดรด์ คือ ค่าการนำความร้อนไม่ขึ้นกับปริมาณไฮโดรเจนที่แทรกอยู่ในเนื้อโลหะผสม ค่าการนำความร้อนที่ค่อนข้างคงที่นี้จะทำให้สามารถคำนวณออกแบบถังเก็บได้ง่ายขึ้น



รูปที่ 3.8 ภาพที่ได้จากการขัดผิว สีเข้มเป็นไฮไดรด์ที่ถูกอัดแน่น ส่วนสีอ่อนเป็นอะลูมิเนียม 5% โดยน้ำหนัก ซึ่งแขนงของอะลูมิเนียมจะบอกถึงความสามารถในการนำความร้อนได้ดี

จากรูปที่ 3.8 แสดงเกรนของโลหะผสม TiFe + 5% Al ซึ่งการมีอะลูมิเนียมเป็นสารเจือปน ในขณะที่มันดูดซับไฮโดรเจนไว้ จะทำให้เกิดโครงข่าย (Matrix) ที่มีเสถียรภาพห่อตัวโลหะผสมไว้ และจะเห็นรอยแยกเล็กๆ (Micro crack) ซึ่งเกิดจากการขยายและหดตัวของเมทัลไฮไดรด์ที่มีความเปราะสูงในขณะเติมและจ่ายไฮโดรเจน ตามลำดับ โดยรอบของเกรนเมทัลไฮไดรด์จะสังเกตเห็นโครงข่ายของอะลูมิเนียมที่มีลักษณะเป็นตาข่ายสีขาวอยู่ทั่วไป



(ก)

(จ)

รูปที่ 3.9 ภาพของถังเมทัลไฮไดรด์ 2 แบบ

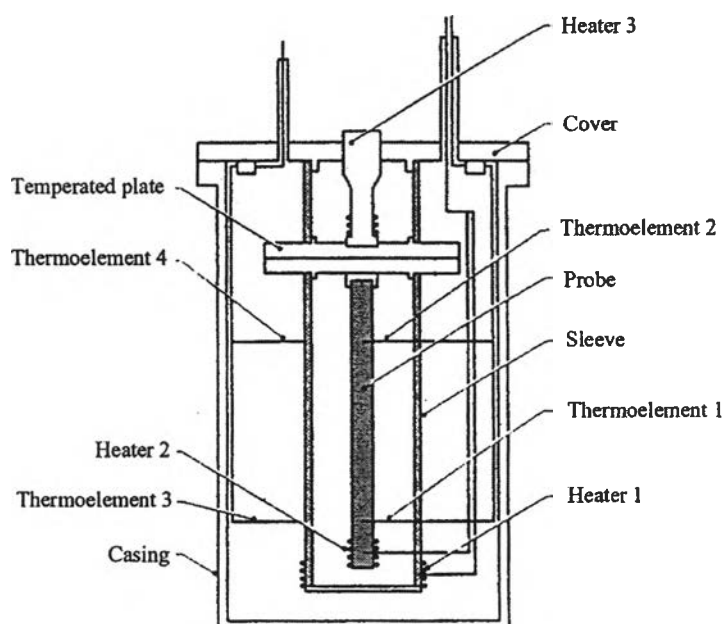
(ก) มีระบบถ่ายเทความร้อนแบบภายใน

(จ) มีระบบถ่ายเทความร้อนแบบภายนอก

การใส่โลหะเติมลงในโลหะผสมจะให้ผลดี ดังต่อไปนี้

1. ค่าการนำความร้อนของเมทัลไฮไดรด์สูงขึ้น และค่อนข้างคงที่
2. ความเร็วของปฏิกิริยาบรรจุ และจ่ายไฮโดรเจนดีขึ้น
3. สามารถออกแบบถังเก็บให้มีพื้นที่ส่งผ่านความร้อนน้อยลงได้ หรือ ใช้ครีบน้ำร้อนน้อยลง
4. การบรรจุ และจ่ายไฮโดรเจนรวดเร็วขึ้น

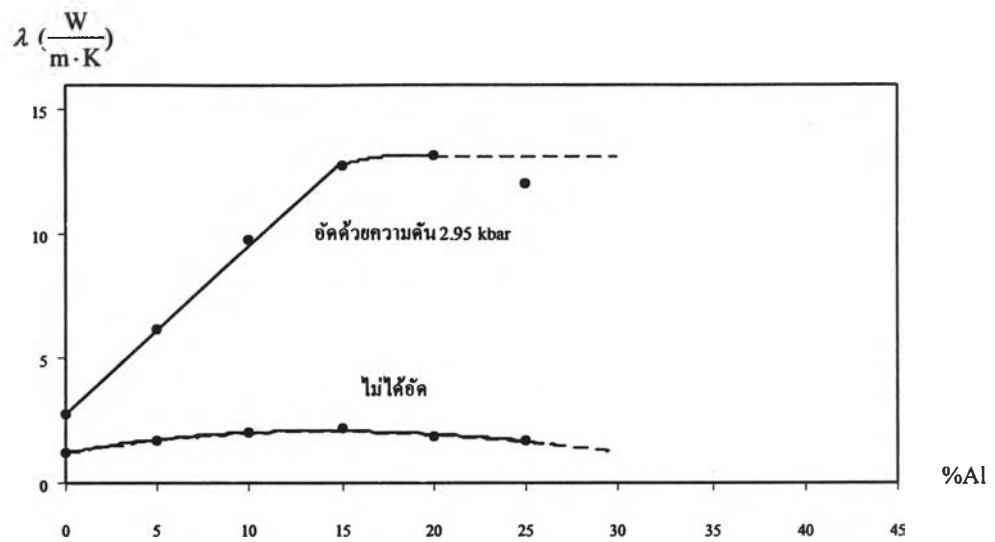
จากมุมมองนี้ จะพบว่าความเร็วในการบรรจุไฮโดรเจนลงถังเก็บจะมีความสำคัญมากสำหรับการใช้แบบเคลื่อนที่ได้ในรถยนต์ ซึ่งเงื่อนไขที่สำคัญสำหรับการพัฒนา คือ การเพิ่มค่าการนำความร้อนโดยโลหะเติม, การอัดผงเมทัลไฮไดรด์ลงถังเก็บด้วยความดันสูง และการพัฒนาขนาดและรูปร่างของเกรนโลหะผสม



รูปที่ 3.10 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการกำหนดความสามารถในการนำความร้อน [5]

ผลการทดลองวัดค่าการนำความร้อนของ TiFe โดยเติมอะลูมิเนียมที่อัตราส่วนต่างๆ และมีการกดอัดผงโลหะผสมลงถังเก็บที่ความดันต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.11

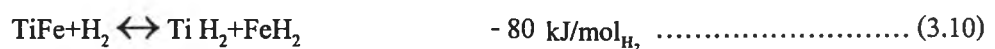
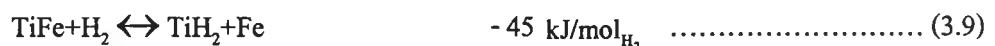
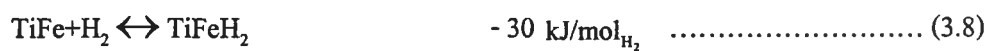
ผิวสัมผัสของโลหะผสมจะเป็นตัวกำหนดจำนวนรอบในการใช้งาน สำหรับกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนไม่บริสุทธิ์มาก เมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลานาน ปริมาณไฮโดรเจนที่เก็บได้จะลดลงเนื่องจากโลหะผสมจะมีการแตกตัวเป็นองค์ประกอบย่อยๆ เช่น TiFe จะแยกออกเป็น Ti กับ Fe ซึ่ง Fe เพียงตัวเดียวไม่สามารถรวมตัวกับไฮโดรเจนได้



รูปที่ 3.11 ค่าการนำความร้อนของ TiFe โดยมีส่วนผสมของอะลูมิเนียมที่ความดันอัดแน่นอน

นอกจากนี้ จำนวนรอบการใช้งานของเมทัลไฮไดรด์ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ใช้ด้วย ซึ่งสภาพผิวของโลหะผสมจะเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อจำนวนครั้งของการบรรจุใช้งาน แต่การใช้งานเมทัลไฮไดรด์ภายใต้ไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ก็สามารถมีจำนวนครั้งที่จำกัดได้เช่นกัน เนื่องจากโลหะผสมจะเกิดการแตกตัวเป็นองค์ประกอบย่อยที่ไม่สามารถรวมตัวกับไฮโดรเจนได้

ตัวอย่างของโลหะผสม TiFe สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 แบบ ดังนี้



Reilly ได้ทำการทดลองกับโลหะผสมของ TiFe พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C และความดันต่ำกว่า 50 bar โลหะผสมชนิดนี้จะไม่เกิดการแตกตัวเป็นองค์ประกอบย่อย โดยเฉพาะโมโนไฮไดรด์ TiFeH พบว่า หลัง 30,000 รอบใช้งาน ความจุของไฮโดรเจนจะไม่เปลี่ยนแปลง แต่เมื่อความดันของไฮโดรเจนเกินกว่า 100 bar และอุณหภูมิสูงกว่า 150 °C โลหะผสมชนิดนี้จะเริ่มมีการแตกตัวเป็นองค์ประกอบย่อย ซึ่งการแตกตัวของโลหะผสมนี้จะเกิดขึ้นเนื่องจากโดยทั่วไป เมทัลไฮไดรด์ส่วนมากมีแนวโน้มเกิดการแตกตัวเป็นองค์ประกอบย่อยที่ความดันและอุณหภูมิสูง มีโลหะผสมน้อยชนิดเท่านั้นที่จะเกิดการแตกตัวเป็นองค์ประกอบย่อยที่อุณหภูมิและความดันใช้งานทั่วไป

3.8 มุมมองด้านความปลอดภัยของถังเก็บเมทัลไฮไดรด์

เนื่องจากการเก็บไฮโดรเจนในเมทัลไฮไดรด์ เป็นการเก็บในรูปปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นจึงมีความปลอดภัยสูงกว่าถังเก็บแบบความดันสูง หรือถังเก็บแบบไฮโดรเจนเหลว ถังเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง และอุณหภูมิใช้งานต่ำมีความแตกต่างในแง่ความปลอดภัยดังนี้

- เนื่องจากพันธะทางเคมีของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูงจะมีเสถียรภาพสูง ดังนั้นจึงมีความปลอดภัยสูงกว่าเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำมาก
- อุณหภูมิเกิดปฏิกิริยาของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง (สูงกว่า 300 °C) มีค่าสูงกว่าอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ (20 – 30 °C) ดังนั้นเมื่อมีการรั่วของถังและได้รับการสัมผัสกับอากาศ เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำจะเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงกว่ามาก

ความปลอดภัยของถังเมทัลไฮไดรด์

สำหรับถังขนาด 100 ลิตรที่บรรจุเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานต่ำ ซึ่งอยู่ในรูปอัดแน่นเป็นแผ่นมีความหนาแน่นประมาณ 4.5 kg/l และมีรูพรุนประมาณ 20% น้ำหนักรวมประมาณ 450 kg สามารถบรรจุไฮโดรเจนได้ 9 kg (2% โดยน้ำหนัก) คิดเป็น 100 m³ ในขณะที่เกิดการรั่วจะมีไฮโดรเจนในถัง 1 m³ ที่สามารถติดไฟได้ทันที คิดเป็นค่าความร้อนเทียบเท่าเบนซิน 0.25 ลิตร ซึ่งน้อยมาก ส่วนไฮโดรเจนที่เหลือประมาณ 99 m³ จะอยู่ในรูปเมทัลไฮไดรด์ และจะจ่ายออกมาได้เมื่อได้รับความร้อนจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปเพียงพอ แต่เนื่องจากขณะถังบรรจุอัด ชุดอุปกรณ์ส่งถ่ายความร้อนอาจเสียหายไปด้วยทำให้ไฮโดรเจนไม่สามารถจ่ายออกมาได้อีก นอกจากนั้น หากมีอากาศจากภายนอกรั่วเข้าไปสัมผัสผิวของเมทัลไฮไดรด์ ก็จะทำให้ผิวของโลหะผสมเสื่อมสภาพและไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อีก ดังนั้นไฮโดรเจนที่เหลือก็จะค้างอยู่ในโลหะผสมไม่สามารถจ่ายออกจากถังได้อีก จึงไม่เกิดการระเบิดเช่นกรณีถังเก็บแบบความดันสูงหรือไฮโดรเจนเหลว

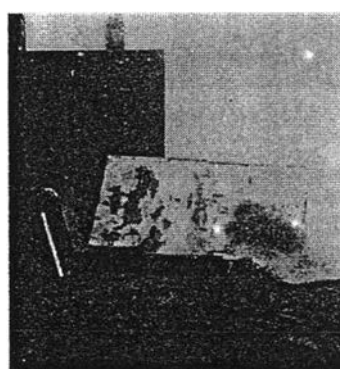
ความดันใช้งานของถังเมทัลไฮไดรด์โดยทั่วไปจะอยู่ที่ 5 - 10 bar ขณะที่ทำการจ่ายไฮโดรเจนออกจากถัง จะมีไฮโดรเจนอยู่ในสถานะก๊าซที่พร้อมจะติดไฟเพียงแค่ 0.1 - 0.2% เท่านั้น ซึ่งปริมาณก๊าซจำนวนนี้จะมีค่าพลังงานความร้อนเพียง 1,000 - 2,000 kJ ซึ่งคิดเป็นปริมาณความร้อนที่ได้จากเบนซินเพียง 20 - 50 cc เท่านั้น

เมทัล ไฮไดรด์ไม่เพียงแต่จะมีความปลอดภัยกว่าถังเก็บแบบความดันสูงหรือไฮโดรเจนเหลวเท่านั้น เนื่องจากมันยังมีพฤติกรรมทางด้านความปลอดภัยที่ดีกว่าถังเชื้อเพลิงแบบอื่นๆ ในปัจจุบันอีกด้วย ซึ่งจากการทดลองยิงถังเมทัล ไฮไดรด์ด้วยกระสุนปืนของ Dei am Denver Reserch Institute และ Daimler -- Benz เพื่อดูพฤติกรรม ได้ผลการทดสอบดังนี้

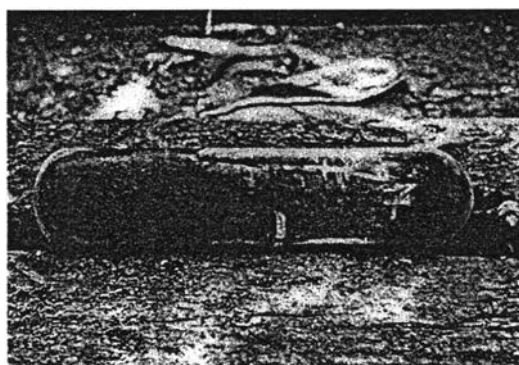
- ที่บริเวณรอยกระสุนเข้าและออกจะมีเปลวไฟเกิดขึ้น
- เปลวไฟที่เกิดขึ้นจะลดลงอย่างรวดเร็ว และสามารถดับให้ดับได้ด้วยมือ
- การจ่ายไฮโดรเจนไปยังบริเวณเปลวไฟจะทำให้ส่วนอื่นๆ ของเมทัลไฮไดรด์ดูดความร้อนเข้า จนทำให้ผิวโคครอบมีอุณหภูมิต่ำลงจนเกิดน้ำแข็งเกาะรอบๆ ถังบริเวณเปลวไฟ ทำให้สามารถจับต้อง และเคลื่อนย้ายออกได้
- หากท่อส่งไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบเครื่องยนต์ไม่ชำรุด ไฮโดรเจนก็ยังคงสามารถจ่ายออกมาได้ ทำให้สามารถขับรถออกมายังบริเวณที่ปลอดภัยได้
- เนื่องจากไฮโดรเจนมีความเร็วในการฟุ้งกระจายสูง และเป็นก๊าซที่เบาที่สุด จึงลอยสูงขึ้น และทำให้ส่วนผสมของไฮโดรเจนกับอากาศในบริเวณนั้นเจือจางอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถเกิดการระเบิดขึ้นได้



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 3.12 ผลการยิงทดสอบถัง TiFe-Hydride (ก) ทันทีหลังการยิง (ข) 30 วินาทีหลังการยิง (ค) 10 นาทีหลังการยิง



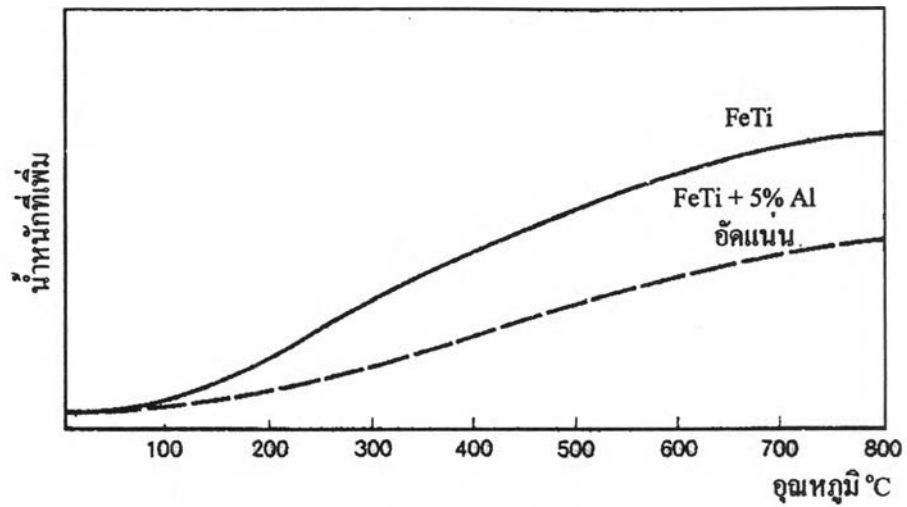
(ก)

(ข)

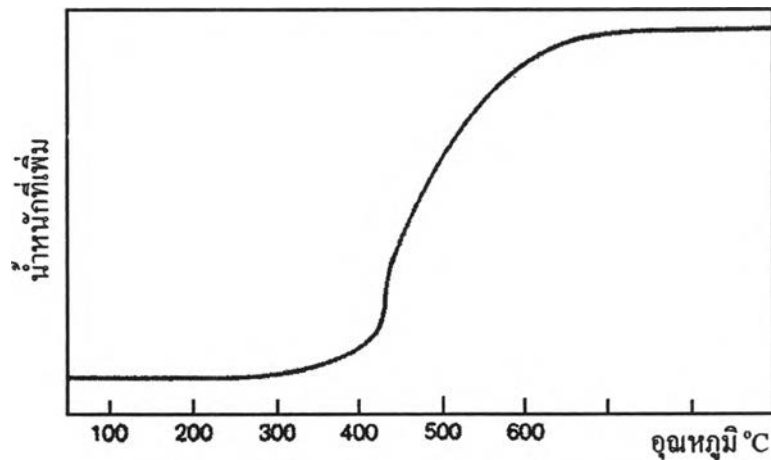
รูปที่ 3.13 ผลการยิงทดสอบถึงเบนซิน (ก) ทันทีหลังการยิง (มีควันและเปลวไฟเกิดขึ้นอย่างรุนแรง)
(ข) 5 – 10 นาทีหลังจากการยิง (ควันและเปลวไฟลดลง)

แม้ว่าพันธะยึดเหนี่ยวทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนกับโลหะผสมจะให้ความปลอดภัยค่อนข้างสูง แต่ตัวโลหะผสมเองก็ยังมีปัญหาทางเทคนิคเกี่ยวกับความปลอดภัย เนื่องจากผงโลหะที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสค่อนข้างสูงจะทำปฏิกิริยากับอากาศได้ดี แต่ในทางตรงข้ามก็เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ดีเช่นกัน ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของผงโลหะผสมในอากาศไม่เพียงแต่เกิดขึ้นอย่างฉับพลัน แต่ยังก่อให้เกิดความร้อนสูง ทำให้อันตรายจากถังเมทัลไฮไดรด์ที่แท้จริงไม่ได้เกิดจากไฮโดรเจน แต่เกิดจากตัวโลหะผสมเอง ทำให้เมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูงมีอันตรายน้อยกว่า เนื่องจากมีเกรนที่มีขนาดเล็กกว่า จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้ดี ซึ่งปัญหานี้อาจแก้ไขได้โดยใช้เกรนของอะลูมิเนียมที่ผสมคลุมจับเกรนหรือผงของโลหะผสมไว้เป็นก้อนไม่ให้สัมผัสกับอากาศมากนัก

รูปที่ 3.14 และ รูปที่ 3.15 แสดงพฤติกรรมของ TiFe และ TiZrCrMn ที่อยู่ในรูปผงและรูปที่อัดแน่นที่มีต่ออากาศซึ่งวิเคราะห์จากเครื่อง DTA (Differential Thermo Analyze) โดยอาศัยน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของตัวอย่างเพื่อหาการเริ่มต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชัน, ระยะเวลาที่เกิดปฏิกิริยา และความเร็วของปฏิกิริยา



รูปที่ 3.14 อุณหภูมิติดไฟด้วยตัวเองของ TiFe-Hydride ที่อัดแน่น (+ 5% Al) และไม่ได้อัดแน่น



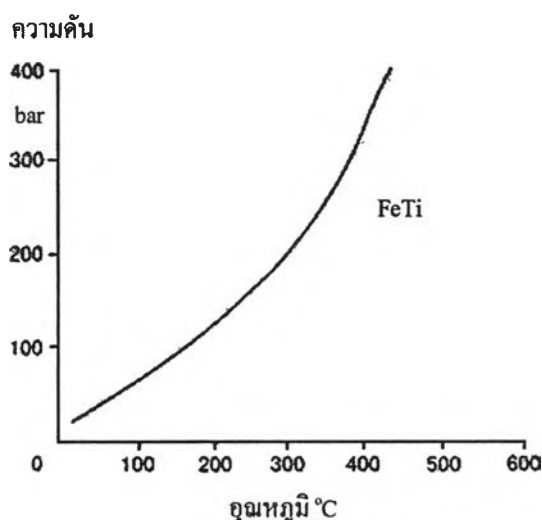
รูปที่ 3.15 อุณหภูมิติดไฟด้วยตัวเองของ TiZrCrMn-Hydride (+ 5% Al) ในสภาวะอัดแน่น

จากรูปที่ 3.14 ผง TiFe ที่มีขนาดเล็กกว่า 30 ไมโครเมตร มีอุณหภูมิตั้งแต่ 150 °C จะมีแนวโน้มติดไฟได้เอง และ TiZrCrMn ที่มีขนาดเล็กกว่า 30 ไมโครเมตร และมีอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องขึ้นไปจะมีแนวโน้มติดไฟได้เอง

จากรูปที่ 3.15 เมื่อนำโลหะผสมที่อยู่ในรูปผงมาเพิ่มอะลูมิเนียม 5% โดยน้ำหนักและนำไปอัดแน่นให้มีรูปร่างที่แน่นอน (เช่น เป็นแผ่น) จะมีผลคือ โลหะผสมจะมีอุณหภูมิติดไฟเองได้สูงขึ้น เช่น TiFe จะติดไฟได้เองที่อุณหภูมิมากกว่า 450 °C และ TiZrCrMn จะติดไฟได้เองที่อุณหภูมิมากกว่า 400 °C นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะช้าลง และไม่เกิดการร้อนแดงของโลหะอย่างรวดเร็ว แม้ว่าส่วนที่ร้อนแดงจะมีการลุกไหม้แต่ก็สามารถใช้น้ำหรือวัสดุดับเพลิงอื่นดับไฟได้

อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนของเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูงจะใช้ตัวกลาง ความร้อนเป็นก๊าซร้อน เนื่องจากต้องการนำความร้อนเข้าที่อุณหภูมิใช้งานสูง (อุณหภูมิประมาณ 300 °C) แต่ก๊าซร้อนต้องไม่สัมผัสกับ MgH_2 ที่กำลังร้อนแดง ส่วนเมทัลไฮไดรด์ชนิดอุณหภูมิใช้งานสูง ชนิดใช้งานอยู่กับที่ ควรใช้น้ำมันเป็นตัวกลางแทนก๊าซร้อนเพราะเมื่อถึงเมทัลไฮไดรด์ น้ำมัน จะสัมผัสกับเมทัลไฮไดรด์ทำให้เมทัลไฮไดรด์เฉื่อย และโลหะผสมจะถูกเคลือบด้วยน้ำมันทำให้ไม่สัมผัสกับอากาศจึงไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเกิดการลุกไหม้ขึ้นเอง

ปัญหาด้านเทคนิคสำหรับถังเมทัลไฮไดรด์ที่ใช้ในรถยนต์จะเป็นกรณีพิเศษ คือมีปัญหาเกี่ยวกับพฤติกรรมของถังเมทัลไฮไดรด์ที่ปิดและไม่มีการจ่ายไฮโดรเจนแต่มีการนำความร้อนเข้าที่ อุณหภูมิสูง เช่น ขณะเกิดอุบัติเหตุและมีเพลิงลุกไหม้ลามจากรถคันอื่นไปที่ถังเมทัลไฮไดรด์ ในกรณีนี้ Diamler-Benz ได้ทำการทดสอบกับถัง 2 ใบ โดยใบแรกเป็นถังบรรจุโลหะผสมของ TiFe ใบที่สองบรรจุโลหะผสมของ TiCrMn และมีสารผสมอื่นๆ ปน ทั้งหมดเป็นเมทัลไฮไดรด์สมบูรณ์ และมีความดัน 50 bar ของไฮโดรเจนที่เติมอยู่ภายใต้เปลวไฟของเบนซิน อุณหภูมิถังเมทัลไฮไดรด์ และความดันของไฮโดรเจนภายในถังได้ถูกวัดและแสดงในรูปที่ 3.16

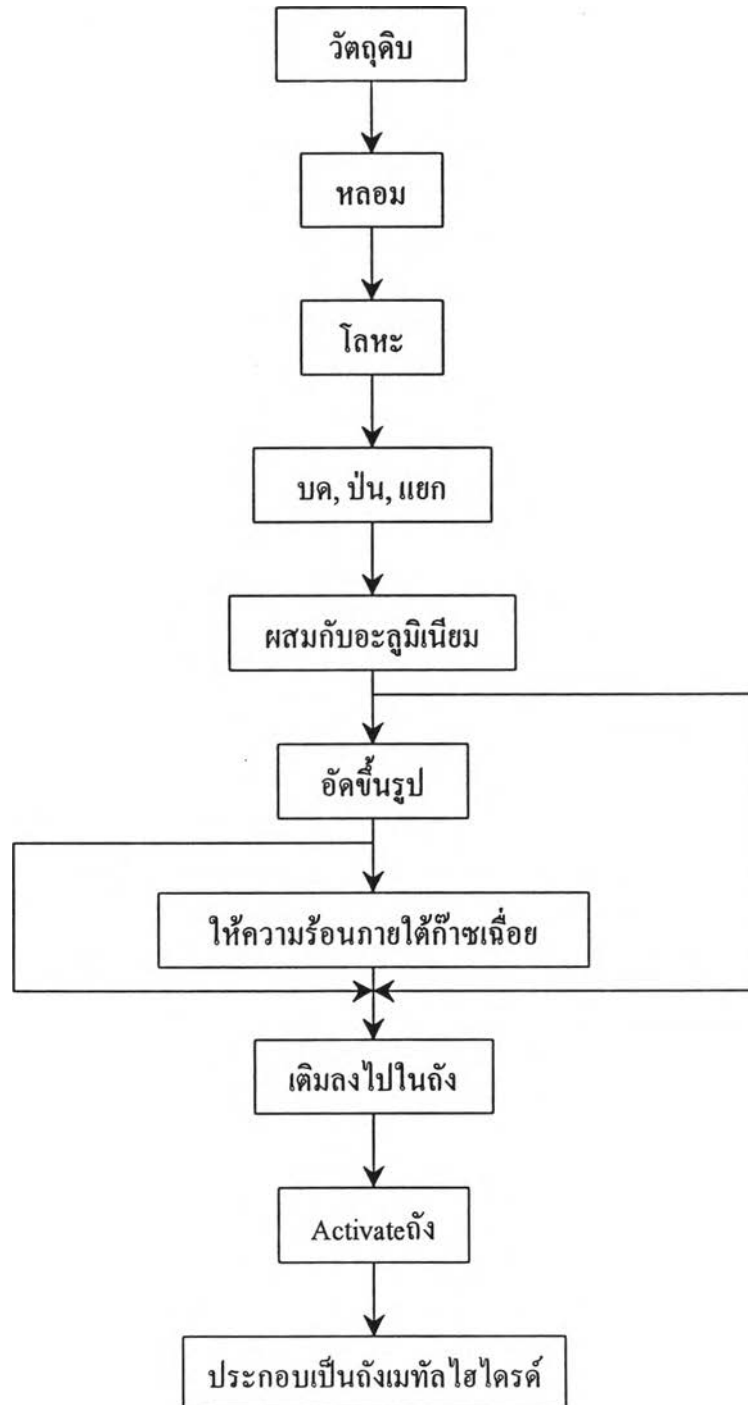


รูป 3.16 กราฟแสดงความดันภายในถัง TiFe-Hydride ที่ได้รับพลังงานความร้อนจากภายนอก (การลุกไหม้ของเบนซิน)

3.9 การผลิตเมทัลไฮไดรด์และถังเมทัลไฮไดรด์

เทคนิคการผลิตถังเมทัลไฮไดรด์จำนวนมากได้เริ่มในปี ค.ศ. 1975 ที่ประเทศอังกฤษ โดยบริษัท INCO New York และบริษัท Die Billing Corporation ซึ่งโลหะผสมที่ผลิตในขณะนั้น ได้แก่

TiFe, Mg₂Ni, LaNi₅ และอื่น ๆ ต่อมาในปี ค.ศ. 1980 ได้มีการผลิตกังเมทัลไฮไดรด์ที่เยอรมนีที่ Nümburg



รูปที่ 3.17 แผนผังการผลิตกังเมทัลไฮไดรด์



รูปที่ 3.18 การเติม โลหะผสมในถังรูปกระบอก [17]

ขั้นตอนการผลิต

1. โลหะที่เป็นวัตถุดิบจะถูกผสมและหลอมรวมเพื่อให้ได้โลหะผสมตามที่ต้องการ
2. นำโลหะผสมที่ได้มาบดละเอียดภายใต้ก๊าซเฉื่อยและแยกขนาด (ขนาดต้องเล็กกว่า 500 ไมครอน)
3. เติมผงอะลูมิเนียม (หรือผงโลหะอื่นที่เป็นตัวนำความร้อนที่ดี) และอัดด้วยความดันสูงให้แน่น
4. เพื่อให้มีการนำความร้อนที่ดีขึ้นและมีผิวสัมผัสที่แนบสนิทกับผนังท่อ จึงใส่อะลูมิเนียมที่ผ่านการอัดแน่นแล้วลงในท่อโดยพ่นชั้นของอะลูมิเนียมหรือใส่อะลูมิเนียมฟอยล์ลงไปด้วย
5. สำหรับโลหะผสมที่ขึ้นรูปแล้วก่อนใส่ลงในท่อ (ถัง) จะทำการเผาไหม้ในเตาอบภายใต้ก๊าซเฉื่อยหรือในบรรยากาศของไฮโดรเจน จากนั้นจึงใส่โลหะผสมที่ขึ้นรูป และได้ผ่านการทำความสะอาดผิวชั้นแรกแล้วลงในท่อ จากนั้นจึงทำการเชื่อมปิด
6. ในกรณีของโลหะผสมที่ได้ขึ้นรูปแล้วแต่ไม่ได้ผ่านการเผาในเตาอบ เพื่อทำความสะอาดผิวชั้นต้น หลังจากที่ยังบรรจุลงในถังแล้วต้องนำถังไปผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อทำลายชั้นผิวที่สกปรกของโลหะผสมแต่ต้องระวังมิให้ถังบรรจุเสียรูปมากจนเกิดความเสียหายได้