



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์และศึกษาวัสดุ
สำหรับเป็นคู่มือการทำงานในระบบเครื่องทำความเย็น
ด้วยเมทิลไฮโดรคาร์บ์”

โดย

ดร.ปรีชา เต็มสุขสวัสดิ์และคณะ

30 เมษายน 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์และศึกษาวัสดุสำหรับเป็นคู่สาร
ทำงานในระบบเครื่องทำความเย็น
ด้วยเมทัลไฮดรอลิค”

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ดร.ปรีชา เต็มสุขสวัสดิ์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
2. ผศ.ดร. จิรวรรณ เตียรธสุวรรณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG4708119

ชื่อโครงการ: การสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์และศึกษาวัสดุสำหรับเป็นฐานการทำงานในระบบ
เครื่องทำความเย็นด้วยเมทัลไฮดรอลิค

นักวิจัย: ปรีชา เต็มสุขสวัสดิ์

สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

อีเมล: preecha.ter@kmutt.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสมต่อค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบการทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮดรอลิค-ไฮโดรเจนเป็นสารกู่ทำงานรวมถึงผลของ Hysteresis ต่อค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบ และศึกษาอิทธิพลของแมงกานีสในโลหะผสมต่อสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสมชนิด AB_2 ในการศึกษาส่วนแรกได้เลือกคู่โลหะผสม $LaNi_5-Ti_{1.2}CrMn$ เป็นสารกู่ทำงานในระบบ การศึกษาการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนกระทำโดยใช้ระบบที่สร้างขึ้นตามหลักการของ Sievert จากการศึกษาพบว่าค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$ มีค่าเท่ากับ $29.6579 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ และ $0.1017 \text{ kJ/mol}_{H_2-K}$ ตามลำดับ ส่วนค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$ มีค่าเท่ากับ $21.12 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ และ $0.0970 \text{ kJ/mol}_{H_2-K}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติ Hysteresis ของการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมทั้งสองแปรผันตามอุณหภูมิทำงาน จากการคำนวณด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่พัฒนาขึ้นพบว่า Hysteresis ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะเพียง 1 เปอร์เซ็นต์ แต่ส่งผลให้อุณหภูมิในการทำงานของระบบเพิ่มถึงประมาณ 20 องศาเซลเซียส

สำหรับการศึกษาผลของแมงกานีสต่อสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$ นั้นได้เตรียมโลหะผสม $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$ จากโลหะผงด้วยวิธีหลอมด้วยไฟฟ้า โลหะผสมที่สังเคราะห์จะถูกวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction และทดสอบสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจน จากการศึกษาพบว่าปริมาณแมงกานีสส่งผลให้ปริมาตรของโครงสร้างผลึกของโลหะผสมลดลง แต่ส่งผลให้ค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้น ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและปริมาตรโครงสร้างผลึกพบว่าเป็นไปในทิศ

ทางตรงข้ามคือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเมื่อปริมาตร โครงสร้างผลึกสูงขึ้น นอกจากนี้ค่าเอนทัลปีของโลหะผสมมีความสัมพันธ์เป็นไปในทิศทางเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณแมงกานีสที่เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: เมทัลไฮดรไรด์, ไฮโดรเจน, ระบบทำความเย็น, เอนทัลปี, ฮีตเทอรีสตี, ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, ปริมาตรเซลล์

Abstract

Project Code: MRG4780119

Project Title: A development of mathematical model and the study to search for materials for metal hydride refrigerator

Investigator: Preecha Termsuksawad
Division of Materials Technology
School of Energy Environment and Materials
King Mongkut's University of Technology Thonburi

Email address: preecha.ter@kmutt.ac.th

Project Period: 2 years

This research studied the effect of hydrogen absorption on coefficient of performance, COP, of metal hydride-hydrogen absorption refrigerator. The effect of manganese on hydrogen absorption of AB_2 type alloys was also studied. To study the first part, $LaNi_5-Ti_{1.2}CrMn$ was selected. Hydrogen absorption study was conducted by built Sievert-based system. The results showed that enthalpy and entropy of hydrogen during desorption of $LaNi_5$ are 29.6579 kJ/mol_{H₂} and 0.1017 kJ/mol_{H₂}-K, respectively. For $Ti_{1.2}CrMn$, its enthalpy and entropy of hydrogen during desorption are 21.12 kJ/mol_{H₂} and 0.0970 kJ/mol_{H₂}-K, respectively. Hysteresis of hydrogen absorption and desorption of both alloys was found to be increased with temperature. From mathematical simulation, hysteresis affects the COP of the system only 1 percent. However, it increases operating temperature up to 20 °C.

The alloys for a study of the effect of manganese on hydrogen absorption of $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$, are synthesized by arc melting from metal powder. The synthetic alloys were tested for their Seebeck coefficients. The crystal structures of the alloys were analyzed by x-ray diffraction technique. Their hydrogen absorption properties were also studied. The results indicated that cell volume of the alloy decreases with manganese content. Manganese content, nevertheless, increases enthalpy of hydrogen desorption of the alloys. Additionally, trend of enthalpy of hydrogen desorption of the alloys is in the same direction with their Seebeck coefficients.

Keywords: metal hydride, hydrogen, refrigerator, enthalpy, hysteresis, coefficient of performance, Seebeck coefficient, cell volume

Executive Summary

โครงการสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์และศึกษาวัสดุสำหรับเป็นวัสดุทำงานในระบบเครื่องทำความเย็นด้วยเมทัลไฮไดรด์

(A development of mathematical model and the study to search for materials for metal hydride refrigerator)

ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในระบบทำความเย็นและระบบปรับอากาศที่ใช้งานอยู่โดยทั่วไปในปัจจุบันนั้น เกือบทั้งหมดจะทำงานโดยอาศัยหลักการของระบบอัดไอ (vapor compression หรือ reversed heat engine cycle) สารทำความเย็นที่ใช้งานสำหรับระบบทำความเย็นระบบอัดไอ โดยทั่วไปคือ กลุ่มสารจำพวก CFCs สารทำความเย็นเหล่านี้เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในช่วงหลายปีที่ผ่านมา การศึกษา และการพัฒนาการเลือกใช้สารทำงานใหม่ ๆ หรือระบบทำความเย็นชนิดอื่น ๆ ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมจึงเกิดขึ้นหลายแบบ หนึ่งในนั้นคือระบบทำความเย็นจากการเปลี่ยนรูปพลังงานโดยตรงโดยการรับความร้อนจากภายนอก ก็คือ ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน (Absorption Cooling System) ซึ่งเป็นระบบทำความเย็นที่ทำงานด้วยพลังงานความร้อน

ระบบการทำความเย็นแบบดูดกลืนมีข้อดีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากไม่ได้ใช้สารประเภทคลอโรฟลูออโรคาร์บอน ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนประเภทหนึ่งที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องคือระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นวัสดุทำงาน ซึ่งมีข้อได้เปรียบตรงที่มีขนาดกะทัดรัดกว่าระบบดูดกลืนแบบอื่น มีช่วงอุณหภูมิในการทำงานที่กว้าง และให้ค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะที่สูงกว่าระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้วัสดุทำงานชนิดอื่น งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นวัสดุทำงานจากสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนและการคายพลังงานของสารคู่ทำงานรวมไปถึงผลของ Hysteresis ต่อค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบ นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของแมงกานีสในโลหะผสมต่อสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสมชนิด AB_2 โดยศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก การดูดกลืนไฮโดรเจนและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ของโลหะผสม (ในกรณีนี้คือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค) เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ที่ทำให้เข้าใจศาสตร์ดังกล่าวสำหรับพัฒนาวัสดุดูดกลืนไฮโดรเจนต่อไป

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนผสมของโลหะผสม (Alloy) สำหรับใช้เป็นวัสดุทำงานในระบบทำน้ำแข็ง
2. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน

3. ศึกษาสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของสารคู่ทำงาน Metal Hydrides – Hydrogen ที่ส่วนผสมต่าง ๆ
4. ศึกษาความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่อสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของสารคู่ทำงาน

ระเบียบวิธีวิจัย

ระเบียบวิธีวิจัยในงานวิจัยนี้จะประกอบด้วยสองส่วนหลักดังนี้

1. การพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์และประเมินผลของ Hysteresis ต่อความสามารถของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน
ในการทดลองส่วนนี้นั้น ประกอบด้วยขั้นตอนต่างๆดังนี้
 - 1.1 สืบค้นข้อมูลคู่โลหะผสมจากงานวิจัยต่างๆ
 - 1.2 คัดเลือกคู่โลหะผสมจากการคำนวณเบื้องต้น โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีและช่วงอุณหภูมิทำงาน
 - 1.3 สังเคราะห์โลหะผสมที่ได้รับการคัดเลือกโดยเทคนิคหลอมด้วยไฟฟ้า
 - 1.4 ทดสอบสมบัติการดูดกลืนและการคายไฮโดรเจนของคู่โลหะผสมที่ได้รับการเลือก
 - 1.5 พัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จากผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนและคายไฮโดรเจน
 - 1.6 ประเมินค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของคู่สารทำงานจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์
2. การศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบทางเคมีต่อสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสมชนิด AB_2

ในที่นี้ได้ทำการเลือกที่จะศึกษาผลของแมงกานีสต่อโครงสร้างผลึก ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจน โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 2.1 สังเคราะห์โลหะผสมด้วยเทคนิคการหลอมด้วยไฟฟ้า
- 2.2 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction
- 2.3 ทดสอบหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะผสม
- 2.4 ทดสอบสมบัติการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม
- 2.5 วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติต่างๆ

ผลการศึกษา

ในการศึกษาส่วนแรกได้เลือกคู่โลหะผสม $LaNi_5-Ti_{1.2}CrMn$ จากคู่สารทำงานทั้งหมด 7 คู่ที่เคยมีศึกษามาก่อนหน้านี้นี้เป็นสารคู่ทำงานในระบบโดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ และช่วงอุณหภูมิทำงาน การศึกษาการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนกระทำโดยใช้ระบบที่สร้างขึ้นตาม

หลักการของ Sievert จากการศึกษาพบว่าค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 มีค่าเท่ากับ $29.6579 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และ $0.1017 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}\text{-K}$ ตามลำดับ ส่วนค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ มีค่าเท่ากับ $21.12 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และ $0.0970 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}\text{-K}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติ Hysteresis ของการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมทั้งสองแปรผันตามอุณหภูมิทำงาน สมบัติเหล่านี้ได้ถูกนำมาใช้ในการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบ จากการคำนวณด้วยแบบจำลองที่พัฒนาขึ้นโดยกำหนดขอบเขตช่วงทำความเข้าใจของน้ำ 1 กิโลกรัมที่อุณหภูมิช่วง 300-310 เคลวิน (27-37 องศาเซลเซียส) จนอุณหภูมิลดลงถึง 268 เคลวิน (-5 องศาเซลเซียส) พบว่า Hysteresis ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบเพียง 1 เปอร์เซนต์ แต่ส่งผลให้อุณหภูมิในการทำงานของระบบเพิ่มถึงประมาณ 20 องศาเซลเซียส

สำหรับการศึกษาผลของแมงกานีสต่อสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ นั้นได้เตรียมโลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ จากโลหะผงด้วยวิธีหลอมด้วยไฟฟ้า โลหะผสมที่สังเคราะห์จะถูกวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction และทดสอบสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจน จากการศึกษาพบว่าปริมาณแมงกานีสส่งผลให้ปริมาณของโครงสร้างผลึกของโลหะผสมลดลง แต่ค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้น ทั้งนี้เมื่อเทียบระหว่างแมงกานีสและโครเมียม แมงกานีสจะมีจำนวนอิเล็กตรอนมากกว่าทำให้การดึงดูดระหว่างอะตอมมีมากกว่าส่งผลให้ปริมาณเซลล์ลดลงเมื่อปริมาณแมงกานีสเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พลังงานพันธะระหว่างแมงกานีสกับไฮโดรเจนก็สูงกว่าโครเมียมจึงทำให้ค่าเอนทัลปีสูงขึ้น ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและปริมาณโครงสร้างผลึกพบว่า เป็นไปในทิศทางตรงข้ามคือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเมื่อปริมาณเซลล์สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มขนาดของโครงสร้างผลึกของโลหะผสมทำให้ความกว้างของระดับพลังงานในโครงสร้างอิเล็กโทรอนิกส์เพิ่มขึ้น ค่าพลังงาน Fermi ลดลง ส่งผลให้ค่ามวลประสิทธิผลมีค่าลดลงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงด้วย นอกจากนี้ค่าเอนทัลปีของโลหะผสมมีความสัมพันธ์เป็นไปในทิศทางเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณแมงกานีสที่เพิ่มขึ้น

ผลการวิจัยข้างต้นนอกจากสามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุสำหรับใช้เป็นคู่สารทำงานในระบบการทำความร้อนแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจน ยังสามารถนำไปใช้ในการพัฒนาวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ด้านพลังงานทดแทนได้ ตัวอย่างเช่นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงหรือเซลล์แบตเตอรี่ชนิดนิเกิลเมทัลไฮไดรไรด์ได้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีที่อนุญาตให้ใช้เวลาและสถานที่สำหรับดำเนินการวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท Genius สำหรับการให้ความอนุเคราะห์ในการเชื่อมระบบทดสอบการดูดกลืนไฮโดรเจน นอกจากนี้ขอขอบคุณคุณสันติรัฐ นันตะอาจที่ช่วยในการสังเคราะห์โลหะผสมสำหรับงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ ผศ.ดร. จีรพรรณ เตียรธสุวรรณ สำหรับคำแนะนำในการดำเนินโครงการวิจัยอย่างสม่ำเสมอตลอดมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
Executive summary	ง
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญ	๗
รายการตาราง	ฉ
รายการรูปประกอบ	ฦ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 วิธีการดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ทฤษฎี	5
2.1.1 หลักการทำงานพื้นฐานของระบบ	5
2.1.2 ปรัชญาการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะ	7
2.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดเมทัลไฮไดรด์และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะผสม	11
2.1.4 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของโลหะ	12
2.1.5 การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน	14
2.1.5.1 ความร้อนทั้งหมดที่ใช้ในระบบ	14
2.1.5.2 ความเย็นทั้งหมดที่ระบบสามารถผลิตได้	14
2.1.5.3 จำนวนโมลของไฮโดรเจนที่ถ่ายเทได้ในระบบ	15
2.1.5.4 ความดันของก๊าซไฮโดรเจนที่สภาวะสมดุล	15

หน้า

2.1.6	ภาระการทำความเย็น	16
2.1.6.1	อัตราความร้อนที่ต้องถ่ายเทออกเพื่อให้ น้ำกลายเป็นน้ำแข็ง	16
2.1.6.2	อัตราความร้อนที่ถ่ายเทจากภายนอกผ่านผนังห้องเย็นเข้ามา	17
2.1.6.3	อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากอากาศที่อยู่ภายในห้องเย็น	17
2.1.6.4	อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากคอยล์	18
2.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18

3. วิธีดำเนินงานวิจัย 24

3.1	การเลือกคู่ของโลหะผสมเบื้องต้น	24
3.1.1	ค่าสัดส่วนของอะตอมไฮโดรเจนต่อโลหะผสม	24
3.1.2	ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์	24
3.1.3	ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบ	24
3.2	โปรแกรมการจำลองสถานการณ์	25
3.2.1	คำนวณหาค่าความดันสูงของระบบ (P_{max}) จากสมการ	25
3.2.2	คำนวณหาค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบ (T_h) จากสมการ	26
3.2.3	คำนวณหาค่าความดันต่ำของระบบ (P_{min}) จากสมการ	26
3.2.4	คำนวณหาค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบ (T_c) จากสมการ	26
3.3	การสังเคราะห์โลหะผสมที่ได้ทำการเลือกไว้	28
3.4	การทดสอบส่วนผสมของโลหะผสม	28
3.5	การทดสอบโครงสร้างผลึกของโลหะผสมกลุ่ม $Ti_{12}Cr_xMn_{2-x}$	28
3.6	การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	28
3.7	ระบบทดสอบการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน	29

4. ผลการศึกษา 35

4.1	ผลการเลือกคู่ของโลหะผสมเบื้องต้น	35
4.1.1	ค่าความจุไฮโดรเจน	35
4.1.2	ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์	36
4.1.3	ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบ (COP_{ideal}) ของโลหะผสม	38

	หน้า
4.2 ผลการพิจารณาเลือกคู่ของโลหะผสมโดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์	39
4.3 การสังเคราะห์โลหะผสม $Ti_{1.2}Cr_{1-x}Mn_{1+x}$	42
4.4 ผลการทดสอบการดัดกลืนและการคายไฮโดรเจนของโลหะผสม	44
4.4.1 ผลการทดสอบการดัดกลืนและการคายไฮโดรเจนของ $LaNi_5$	44
4.4.1.1 ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการดัดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$	45
4.4.1.2 ค่า Hysteresis ของการดัดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$	47
4.4.2 ผลการทดสอบการดัดกลืนและการคายไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$	48
4.4.2.1 ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการดัดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$	51
4.4.2.2 ค่า Hysteresis ของ $Ti_{1.2}CrMn$	52
4.5 ผลการคำนวณสภาวะต่างๆของระบบโดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์	53
4.6 ความสัมพันธ์ของโครงสร้างผลึกและสมบัติการคายก๊าซไฮโดรเจน	59
 5. สรุปและข้อเสนอแนะ	 63
5.1 สรุปผลการวิจัย	63
5.1.1 ผลการเลือกคู่ของโลหะผสม	63
5.1.2 ผลการทดสอบการดัดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม	63
5.1.3 ผลการคำนวณจากโปรแกรมการจำลองสถานการณ์	64
5.1.4 ผลการทดสอบสมบัติการดัดกลืนของ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$	64
 เอกสารอ้างอิง	 65
ภาคผนวก	69

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
4.1	ชนิดของโลหะผสมที่ใช้ในระบบทำความเย็นจากงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว	35
4.2	ค่า H/M และปริมาณไฮโดรเจนที่สามารถดูดกลืนได้ของโลหะผสมชนิดต่างๆ และปริมาณความจุไฮโดรเจน	36
4.3	ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของโลหะผสม	38
4.4	ชนิดของโลหะผสมที่ได้ทำการคัดเลือกจากสมบัติของโลหะผสมเบื้องต้น	40
4.5	ตารางแสดงค่าอุณหภูมิสูงสุด อุณหภูมิต่ำสุดและค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะจากโปรแกรมจำลองสถานการณ์ของโลหะผสมแต่ละคู่	42
4.6	ส่วนผสมและปริมาณธาตุของโลหะผสมสังเคราะห์ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$	43
4.7	ผลการคำนวณการหาค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$	47
4.8	ผลการหาค่า Hysteresis ของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$ ที่อุณหภูมิต่างๆ	48
4.9	ผลการคำนวณการหาค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$	52
4.10	ค่า Hysteresis ของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$ ที่อุณหภูมิต่างๆ	52
4.11	ค่าเอนทัลปีของการคายไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$	59

รายการประกอบ

รูป		หน้า
2.1	ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สาร	5
2.2	แสดงหลักการทำงานพื้นฐานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน	6
2.3	PCT diagram สำหรับการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมเมทัลไฮไดรด์	8
2.4	พลังงานที่ใช้ในการเกิดของเมทัลไฮไดรด์ของโลหะทรานสิชันในกรณีที่ไม่คิด (เส้นทึบ) และคิดรวม (เส้นประ) พลังงานกลอุณหภูมิจากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าจริงจากการทดลอง	12
2.5	ค่าความหนาแน่นพลังงานทั้งสองข้างของตัวนำในกรณี (a) ด้านทั้งสองข้างมีอุณหภูมิเท่ากัน (b) ด้านขวาถูกให้พลังงานจนมีความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นและเกิดการไหลของอิเล็กตรอน (c) อุณหภูมิที่ปลายด้านซ้ายเพิ่มสูงขึ้นทำให้เกิดการลดลงของศักย์เคมีของอิเล็กตรอนเนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอน (d) ความแตกต่างศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิเกิดขึ้น	13
2.6	ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของ (a) โลหะทรานสิชัน (b) เมื่อไฮโดรเจนปริมาณน้อยเข้าไปในโลหะทรานสิชัน และ (c) เมื่อเกิดไฮไดรด์ของโลหะทรานสิชัน	21
2.7	โครงสร้างอิเล็กโทรอนิกส์ของ a) โคบอลต์และแลนทานัม b) LaCo_5 c) LaH_3 และ d) LaCo_5H_3	22
3.1	แผนภูมิขั้นตอนการคำนวณของวัฏจักรการทำงานในอุดมคติของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน	27
3.2	แผนภาพแสดงการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	29
3.3	แผนภาพชุดทดสอบการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน	30
3.4	แผนภาพแสดงปริมาณส่วนต่างๆ ของระบบ	31
3.5	แผนภูมิรูปภาพการหาปริมาตรของระบบ	32
4.1	ความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของความเข้มข้นและค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะในอุดมคติของคู่โลหะผสม	39
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิทำความเย็น	41
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิสูง	41
4.4	X-ray diffraction pattern ของ $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$	43
4.5	การทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 ที่ 25 องศาเซลเซียส	44
4.6	ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 ที่ 35 องศาเซลเซียส	45
4.7	ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 ที่ 40 องศาเซลเซียส	45

รูป(ต่อ)

หน้า

4.8	Van't Hoff ไดอะแกรมของระบบ $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$	46
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิของการทดสอบ LaNi_5	48
4.10	ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 10 องศาเซลเซียส	49
4.11	ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 15 องศาเซลเซียส	49
4.12	ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 20 องศาเซลเซียส	50
4.13	ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 26 องศาเซลเซียส	50
4.14	Van't Hoff ไดอะแกรมของระบบ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn-H}_2$	51
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิของการทดสอบ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	53
4.16	ขั้นตอนการคำนวณสถานะต่างๆของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจน	55
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิสูงสุดของระบบโดยคำนวณจากค่าจากการทดลอง	57
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิทำความเย็นของระบบโดยคำนวณจากค่าจากการทดลอง	57
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบโดยคำนวณจากค่าจากการทดลอง	58
4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาตรเซลล์และเอนทัลปีของการคายไฮโดรเจนของโลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$	60
4.21	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับปริมาตรเซลล์ฝักของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$	61
4.22	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับเอนทัลปีของการเกิดไฮไดรด์ของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$	61

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันระบบทำความเย็นที่ใช้กันอยู่โดยทั่วไปนั้นทำงานโดยอาศัยหลักการของระบบอัดไอ (vapor compression) ซึ่งสารทำความเย็นที่ใช้ในระบบทำความเย็นแบบอัดไอ ส่วนใหญ่ได้แก่สารประเภทคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (chlorofluorocarbons, CFCs) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์โลกร้อน (global warming) โดยสารเหล่านี้จะไปทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศทำให้รังสีอุลตราไวโอเลตสามารถผ่านเข้ามาในชั้นบรรยากาศได้มากขึ้น ดังนั้นในช่วงหลายปีที่ผ่านมาจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาการเลือกใช้สารทำงานใหม่ ๆ หรือระบบทำความเย็นชนิดอื่น ๆ ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อทดแทนสารประเภทดังกล่าว ซึ่งหนึ่งในนั้นได้แก่สาร R-134a ซึ่งเป็นพัฒนาการในการรักษาสังแวดล้อมที่ดีในระดับหนึ่ง ต่อมาได้มีการพัฒนาระบบทำความเย็นให้อาศัยการเปลี่ยนรูปพลังงานโดยตรงมากขึ้น โดยการรับความร้อนจากภายนอกมาใช้ในระบบทำความเย็น ซึ่งหนึ่งในนั้นได้แก่ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน (absorption cooling system)

ระบบทำความเย็นแบบอัดไอและระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนมีหลักการส่วนที่เหมือนกัน คือ การทำความเย็นเกิดขึ้นจากการเดือดของสารทำความเย็นภายในเครื่องระเหย (evaporator) โดยดูดความร้อนจากสิ่งแวดล้อมไปใช้เป็นความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่ความดันต่ำ ส่วนไอของสารทำความเย็นจะกลั่นตัวกลับเป็นของเหลวภายใต้ความดันสูงที่ห้องควบแน่น (condenser) โดยการระบายความร้อนออกสู่สิ่งแวดล้อม ส่วนหลักการที่แตกต่างกันของระบบทั้งสองก็คือ ระบบอัดไอทำงานโดยอาศัยพลังงานกลในการขับเคลื่อนผ่านทางเครื่องอัดน้ำยา (compressors) แต่ในระบบดูดกลืนนั้น พลังงานที่ต้องให้แก่ระบบเพื่อให้เกิดการทำงานจะอยู่ในรูปของพลังงานความร้อนเป็นส่วนใหญ่

ดังนั้นการทำงานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนจำเป็นต้องใช้แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูงเพื่อให้ความร้อนเพียงพอที่จะแยกสารทำความเย็นออกจากสารดูดกลืนได้ แต่ความร้อนส่วนนี้จะถูกระบายออกที่ห้องควบแน่นจึงเกิดการสูญเสียของพลังงานมาก ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนจึงมีค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ (coefficient of performance, COP) ต่ำกว่าระบบอัดไรมาก แต่เมื่อความตระหนักในเรื่องการพัฒนาระบบทำความเย็นโดยคำนึงถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเพิ่มมากขึ้น ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนจึงได้รับความสนใจในการพัฒนามากขึ้นตามลำดับเพื่อลดจุดด้อยของ

ระบบอัดไอดังกล่าว ซึ่งระบบดูดกลืนอาจจะมิข้อได้เปรียบเหนือกว่าในกรณีเฉพาะบางอย่าง ตัวอย่างเช่น ในกรณีที่มิแหล่งความร้อนเหลือใช้อยู่แล้ว ทั้งในรูปของไอน้ำ หรือ waste heat ระบบดูดกลืนจะมีค่าใช้จ่ายในการลงทุนและใช้พลังงานต่ำกว่า

ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนในการปรับอากาศยุคเริ่มต้นนั้นใช้น้ำบริสุทธิ์เป็นสารทำความเย็นและลิเทียมโบรไมด์เป็นสารดูดกลืน แต่ในระบบนี้มีข้อจำกัดที่ไม่สามารถลดอุณหภูมิลงต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียสได้เนื่องจากความดันของน้ำที่ใช้เป็นสารทำความเย็นจะต่ำมากเกินไปที่จะสามารถทำได้ ในทางปฏิบัติ ความดันที่ต่ำมากนี้ยังทำให้ต้องมีระบบไล่สารทำความเย็นที่ซับซ้อน นอกจากนี้ยังเกิดปัญหาการตกผลึกของลิเทียมโบรไมด์เมื่อมีความเข้มข้นสูงเกินไปอยู่เสมอ ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนอีกประเภทใช้แอมโมเนียเป็นสารทำความเย็นและน้ำเป็นสารดูดกลืนแทน เพื่อให้ทำอุณหภูมิลงได้ต่ำถึง -30 องศาเซลเซียส แต่แอมโมเนียอาจเป็นอันตรายต่อผู้อยู่อาศัยในอาคารได้หากมีการรั่วไหลออกมา นอกจากนี้ปัญหาที่สำคัญอย่างหนึ่งคือสารดูดกลืนอันได้แก่น้ำนั้นเป็นสารระเหยง่าย เช่นเดียวกัน จึงแยกออกจากกันได้ยากและจะต้องเพิ่มอุปกรณ์อื่นเพื่อช่วยในการทำงานอีก เช่น อะนาไลเซอร์ (analyzer) และเรกติไฟเออร์ (rectifier) แต่ถึงอย่างไรก็ตามก็ยังคงมีไอน้ำเหลือผ่านไปยังห้องควบแน่นได้เพียงเล็กน้อย และหากสะสมเป็นระยะเวลานานๆ จะทำให้ความสามารถในการทำ ความเย็นของระบบลดลงได้ ดังนั้นจึงเป็นข้อจำกัดในการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำสำหรับระบบดังกล่าว แต่เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนขึ้นมาอีกประเภทได้แก่ ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจน (Metal Hydrides – Hydrogen) เป็นคู่สารทำงาน

ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานนั้น มีข้อได้เปรียบตรงที่มีขนาดกะทัดรัดกว่าระบบดูดกลืนแบบอื่น มีช่วงอุณหภูมิในการทำงานที่กว้าง และให้ค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะที่สูงกว่าระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้คู่สารทำงานชนิดอื่น ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน โดยพิจารณาความสามารถของระบบสำหรับผลิตน้ำแข็ง 1 กิโลกรัม โดยแบบจำลองที่สร้างขึ้นเพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ และวิเคราะห์หาสมบัติของสารคู่ทำงานในเชิงของสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนและการคายพลังงาน สมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของเมทัลไฮไดรด์มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างอิเล็กโทรนิคส์ (Electronic structure) ของโลหะ ดังนั้นการตรวจสอบโครงสร้างอิเล็กโทรนิคส์ของโลหะ (ในงานวิจัยนี้จะเป็นการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)) จึงเป็นเทคนิคหนึ่งในการศึกษาสมบัติของโลหะที่ใช้เป็นเมทัล

ไฮดรอกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้สมบัติดังกล่าวเพื่อคัดเลือกวัสดุที่เหมาะสมสำหรับเป็นวัสดุสารทำงานในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจน

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนผสมของโลหะผสม (Alloy) สำหรับใช้เป็นวัสดุสารทำงานในระบบทำความเย็น
2. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน
3. ศึกษาสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของสารคู่ทำงานเมทัลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจน ที่ส่วนผสมต่าง ๆ
4. ศึกษาความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่อสมบัติการดูดซับของสารคู่ทำงาน
5. เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ที่เชื่อมโยงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และ โครงสร้างผลึกในด้านวัสดุศาสตร์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. พัฒนาแบบจำลองระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน สำหรับผลิตน้ำแข็ง 1 กิโลกรัม โดยใช้วัสดุสารดูดกลืนเมทัลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจน
2. พลังงานความร้อนที่ให้กับระบบทำความเย็นที่ใช้ในการทำแบบจำลองเป็นความร้อนที่มีอุณหภูมิคงที่
3. ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้ในการพิจารณาเป็นแบบขั้นตอนเดียว (single stage)
4. ประเภทของเมทัลไฮดรอกไซด์เป็นแบบ AB_5 และ AB_2

1.4 วิธีการดำเนินงาน

1. ศึกษาข้อมูลเพิ่มเติมของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนด้วยสารคู่ทำงานแบบเมทัลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจน สมบัติของเมทัลไฮดรอกไซด์ที่เกี่ยวข้องกับงานด้านระบบทำความเย็น
2. ศึกษาและวิเคราะห์เลือกคู่สารทำงานที่เหมาะสมจากงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว โดยพิจารณาจากการคำนวณภาระการทำความเย็นของระบบทำความเย็นสำหรับผลิตน้ำแข็ง 1 กิโลกรัม
3. สังเคราะห์โลหะผสมเมทัลไฮดรอกไซด์โดยวิธี arc melting

4. ตรวจสอบส่วนผสมของโลหะสังเคราะห์โดยเทคนิค Energy Dispersive Spectroscopy, EDS
5. ทดสอบหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะผสมที่สังเคราะห์แล้ว
6. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของโลหะที่สังเคราะห์โดยเทคนิค x-ray diffraction
7. สร้างระบบทดสอบสมบัติการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม
8. ทดสอบการดูดกลืนของโลหะผสมที่สังเคราะห์ขึ้น
9. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน
10. เปรียบเทียบสมรรถนะของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่อัตราส่วนผสมของโลหะผสมต่างๆ
11. สรุปผลและทำรายงาน รวมทั้งทำบทความตีพิมพ์ลงเอกสารทางวิชาการ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

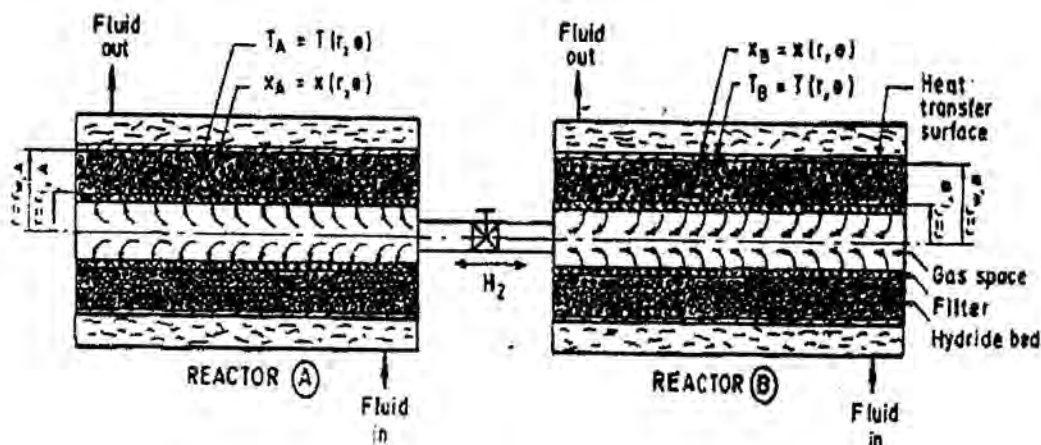
1. เป็นแนวทางของการพัฒนาเทคโนโลยีของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนเพื่อใช้ในการผลิตน้ำแข็ง 1 กิโลกรัม
2. เป็นพื้นฐานให้สามารถเข้าใจกลไกการทำงานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน เพื่อให้สามารถปรับปรุงระบบหรือออกแบบในขั้นตอนต่อไป
3. เป็นการเริ่มต้นพัฒนางานวิจัยในด้านเมทัลไฮไดรด์สำหรับประเทศไทย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 หลักการทำงานพื้นฐานของระบบ

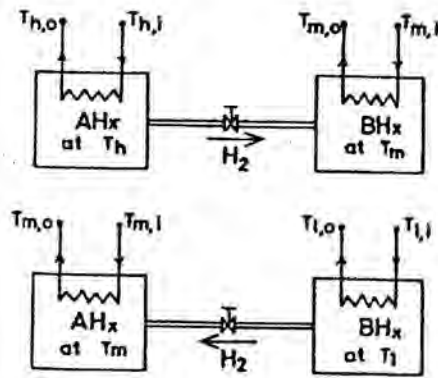
หลักการทำงานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานจะประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ชุดแลกเปลี่ยนความร้อนอุณหภูมิสูงซึ่งภายในจะบรรจุโลหะผสมไฮไดรด์ที่ดูดกลืนไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงไว้ซึ่งในที่นี้เรียกแทนด้วย Reactor A และชุดแลกเปลี่ยนความร้อนอุณหภูมิต่ำซึ่งภายในจะบรรจุโลหะผสมไฮไดรด์ที่ดูดกลืนไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำไว้ ในที่นี้ขอเรียกชุดแลกเปลี่ยนความร้อนอุณหภูมิต่ำว่า Reactor B ดังแสดงในรูปที่ 2.1



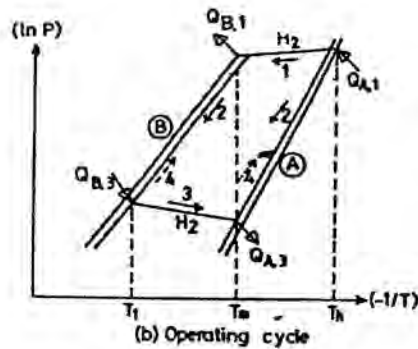
รูปที่ 2.1 ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สาร [Gopal and Murthy, 1995]

ในการทำงานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานนั้น จะประกอบไปด้วยช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงาน 3 ช่วง คือ

- ช่วงอุณหภูมิสูง (T_h) จะเป็นอุณหภูมิที่ระบบทำความเย็นได้รับที่แหล่งจ่ายความร้อน
- ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (T_m) เป็นอุณหภูมิที่ระบบทำความเย็นจะถ่ายเทความร้อนให้กับแหล่งรับความร้อนหรือสิ่งแวดล้อม
- ช่วงอุณหภูมิต่ำ (T_c) เป็นอุณหภูมิที่ระบบทำความเย็นใช้ในการทำความเย็น



(a) Schematic diagram



(b) Operating cycle

รูปที่ 2.2 แสดงหลักการทำงานพื้นฐานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้
เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน [Sastri, 1998]

หลักการทำงานพื้นฐานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจน
เป็นคู่สารทำงานนั้นสามารถอธิบายได้ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยในการทำงานจะแบ่งออกเป็น 4
ขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 เริ่มจาก Reactor A และ Reactor B มีอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิสิ่งแวดล้อม
หรืออุณหภูมิปานกลาง (T_m) และวาล์วระหว่าง Reactor ทั้ง 2 ยังปิดอยู่ ในขั้นตอนนี้โลหะผสมใน
Reactor A จะดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนเอาไว้ จากนั้นทำการให้ความร้อนจากแหล่งจ่ายความร้อนที่มี
อุณหภูมิสูง (T_h) เข้าสู่ Reactor A ทำให้ความดันและอุณหภูมิใน Reactor A เพิ่มขึ้น เมื่อความดัน
ใน Reactor A มีค่ามากกว่าความดันใน Reactor B วาล์วระหว่าง Reactor ทั้ง 2 ก็จะเปิด โลหะผสม
ที่อยู่ใน Reactor A ก็จะคายก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen desorption) และก๊าซไฮโดรเจนดังกล่าวก็
จะถ่ายเทเข้าสู่ Reactor B ซึ่งโลหะผสมที่ Reactor B ก็จะทำการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน
(hydrogen absorption) ไว้อย่างต่อเนื่อง โดยปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นจึง

เกิดความร้อนเพิ่มขึ้นใน Reactor B ซึ่งจะต้องมีการระบายความร้อนออกจาก Reactor B ให้มีอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิปานกลาง (T_m)

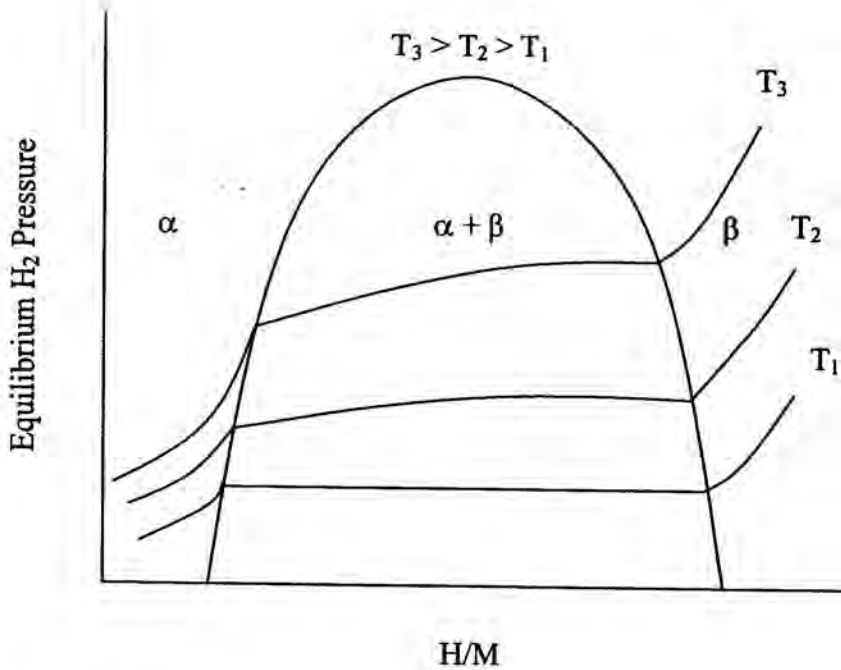
ขั้นตอนที่ 2 เมื่อก๊าซไฮโดรเจนที่คายตัวออกจาก Reactor A ถูกดูดกลืนโดย Reactor B จนหมดแล้ว วาล์วที่อยู่ระหว่าง Reactor ทั้ง 2 ก็จะถูกปิด จากนั้นจึงทำการระบายความร้อนออกจาก Reactor A ทำให้อุณหภูมิและความดันภายใน Reactor A ลดลงจนเข้าสู่อุณหภูมิปานกลาง (T_m) หรืออุณหภูมิสิ่งแวดล้อม ความดันภายใน Reactor A ก็จะลดลงมาต่ำกว่าความดันภายใน Reactor B ในขณะที่เดียวกันอุณหภูมิที่ Reactor B ก็จะลดลงมาอยู่ที่อุณหภูมิปานกลางเช่นกัน

ขั้นตอนที่ 3 เมื่ออุณหภูมิภายใน Reactor A และ Reactor B อยู่ที่อุณหภูมิปานกลาง (T_m) หรืออุณหภูมิสิ่งแวดล้อม วาล์วที่อยู่ระหว่าง Reactor ทั้ง 2 ก็จะถูกเปิดออก ความดันภายใน Reactor B ที่สภาวะนี้จะมีค่าสูงกว่าความดันภายใน Reactor A จึงทำให้ก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกดูดกลืนอยู่ในโลหะผสมใน Reactor B เกิดการคายตัวโดยปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นจึงเกิดการดูดความร้อนออกจากของไหลทำงานมาใช้ในการคายก๊าซไฮโดรเจนออกจากโลหะผสมใน Reactor B ซึ่งจะทำให้ของไหลทำงานมีอุณหภูมิลดลงและถูกนำไปใช้ทำความเย็นต่อไป ก๊าซไฮโดรเจนที่คายตัวออกจาก Reactor B ก็จะถ่ายเทไปที่ Reactor A ซึ่งจะเกิดความร้อนขึ้นในระหว่างการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมใน Reactor A และจำเป็นต้องมีการระบายความร้อนออกเช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นใน Reactor B ในขั้นตอนที่ 1 ในขั้นตอนที่ 3 นี้ อุณหภูมิที่ Reactor B จะลดลงจนถึงที่อุณหภูมิต่ำ (T_c) หรืออุณหภูมิต่ำกว่าความเย็น

ขั้นตอนที่ 4 เมื่อไฮโดรเจนที่ถูกคายออกจากโลหะผสมใน Reactor B ถูกดูดกลืนโดยโลหะผสมใน Reactor A จนหมดแล้ว ความดันระหว่าง Reactor A และ Reactor B จะมีค่าที่ใกล้เคียงกันหรือเท่ากัน วาล์วที่อยู่ระหว่าง Reactor ทั้ง 2 ก็จะถูกปิด Reactor ทั้งสองจะถูกเปิดออกสู่สิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิปานกลาง (T_m) จากนั้นก็จะทำการให้ความร้อนกับ Reactor A อีกครั้งและการทำงานก็จะวนกลับไปเริ่มต้นที่ขั้นตอนที่ 1 อีกครั้ง การทำงานของระบบทำความเย็นแบบใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานก็จะเป็นวัฏจักรแบบนี้ไปตลอด

2.1.2 ปฏิกิริยาการเกิดเมทัลไฮไดรไรด์ของโลหะ

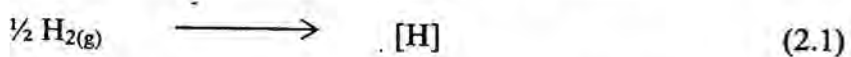
การดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมสามารถอธิบายได้จากแผนภาพความดัน-ส่วนผสม-อุณหภูมิ (pressure-composition-temperature (PCT) diagram) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3: PCT diagram สำหรับการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมเมทัลไฮไดรไรด์

จากรูปดังกล่าวจะเห็นว่าการดูดกลืนไฮโดรเจนโดยโลหะผสมนั้นสามารถแบ่งออกได้ 3 ช่วง คือช่วงที่ 1 เป็นช่วงที่โลหะผสมเริ่มทำการดูดกลืนไฮโดรเจน ไฮโดรเจนที่เข้าไปในโลหะผสมในช่วงนี้จะอยู่ในสภาพเป็นอะตอมแฝงอยู่ในโครงสร้างโดยไม่ได้ทำพันธะทางเคมี เฟสของไฮโดรเจนในช่วงนี้เราเรียกว่าเฟสอัลฟา (α) ในช่วงนี้ความดันของก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อไฮโดรเจนที่ถูกดูดกลืนเข้าไปมีความเข้มข้นมากพอ ไฮโดรเจนบางส่วนจะเริ่มสร้างพันธะกับอะตอมในโลหะผสมเกิดเป็นเฟสไฮไดรไรด์ที่เรียกว่าเฟสเบต้า (β) ในช่วงนี้ความดันของก๊าซไฮโดรเจนและส่วนผสมของไฮโดรเจนในเฟสเบต้าในทางทฤษฎีจะไม่เปลี่ยนแปลงส่วนที่เปลี่ยนแปลงคือสัดส่วนระหว่างเฟสอัลฟาและเฟสเบต้าในโลหะ (Douglas และคณะ, 1983). เนื่องจากในช่วงนี้ความดันของก๊าซไฮโดรเจนไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเราจึงเรียกช่วงนี้ว่าเป็นช่วง plateau region ดังแสดงเป็นช่วงที่ 2 ในรูป 2.3 ซึ่งช่วงนี้จะสิ้นสุดเมื่อเฟสอัลฟากลายเป็นเฟสเบต้าทั้งหมด และความดันของก๊าซไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ช่วงที่ 3) ความกว้างของช่วงที่ 2 นี้ขึ้นกับอุณหภูมิโดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นความกว้างของ plateau region ก็จะลดลงและหายไปเมื่ออุณหภูมิมากพอ

ปฏิกิริยาที่เกิดในช่วงที่ 1 นั้นสามารถเขียนอธิบายโดย (Flanagan 1981):



[H] หมายถึง ไฮโดรเจนที่ละลายในโลหะผสม และสภาวะสมดุลของสมการอธิบายได้จาก:

$$\mu_{H(g)} = \frac{1}{2} \mu_{H_2(g)} = \mu_H \quad (2.2)$$

เมื่อ μ_H คือค่าศักย์เคมี (chemical potential) ของไฮโดรเจนอะตอมที่ละลายในโลหะผสมและ $\mu_{H(2)}$ คือค่าศักย์เคมีของก๊าซไฮโดรเจน โดย μ_H หาได้จาก

$$\mu_H = H_H - TS_H \quad (2.3)$$

โดย H_H and S_H คือเอนทัลปีและเอนโทรปีของไฮโดรเจนอะตอมที่ละลายอยู่ในโลหะผสมตามลำดับ ส่วนค่า $\mu_{H(2)}$ นั้นมีความสัมพันธ์กับความดันก๊าซไฮโดรเจนดังสมการ

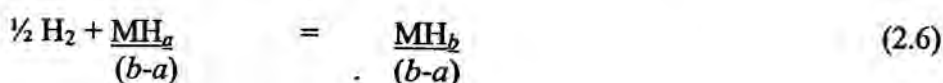
$$\frac{1}{2} \mu_{H_2(g)} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 + RT \ln P_{H_2}^{1/2} \quad (2.4)$$

ซึ่งการเปลี่ยนแปลงศักย์เคมีของไฮโดรเจนที่สถานะใดๆนั้นก็คือการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าจากสถานะก๊าซไปเป็นสถานะสารละลายของแข็งดังสมการต่อไปนี้

$$RT \ln P_{H_2}^{1/2} = \Delta\mu_H = \mu_H - \frac{1}{2} \mu_{H_2(g)} = \Delta H_H - T\Delta S_H \quad (2.5)$$

โดย ΔH_H และ ΔS_H คือการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีและเอนโทรปีของไฮโดรเจนในสารละลายตามลำดับ

ในช่วง plateau region ที่ประกอบด้วย 2 เฟส ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นสามารถเขียนได้ดังนี้ (Flanagan 1981);



เมื่อ a และ b คืออัตราส่วนของอะตอมไฮโดรเจนต่ออะตอมของโลหะในสารละลายของแข็งและในไฮดรอกไซด์ตามลำดับ จากเงื่อนไขสถานะสมดุล ($\sum n_i \mu_i = 0$) ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของศักย์เคมีของไฮโดรเจนได้จาก

$$\frac{1}{(b-a)} (\mu_{MHb} - \mu_{MHa}) - \frac{1}{2} \mu_{H_2} = 0 \quad (2.7)$$

ภายใต้เงื่อนไข standard condition สมการที่ 2.7 สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{(b-a)} (\mu_{MHb}^0 - \mu_{MHa}^0) - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 = \Delta G_{(a \rightarrow b)}^0 \quad (2.8)$$

ซึ่งทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนและเอนทัลปีของการเกิดไฮดรอกไซด์ดังนี้ (Flanagan 1978)

$$\frac{1}{2} \frac{d(\ln P_{\alpha/\beta})}{d(1/T)} = \Delta H_{\alpha/\beta} / R \quad (2.9)$$

นอกจากอุณหภูมิแล้วงานวิจัยของ Nakamura และคณะ [Nakamura et al., 1997] พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อค่า Plateau Slope ยังขึ้นกับสถานะการเตรียมโลหะผสมที่อุณหภูมิสูง รวมไปถึงสัดส่วนของโลหะผสม การหาค่า Plateau Slope สามารถหาได้จากสมการ

$$Slope = \frac{d \ln Pd}{d(H/M)} \quad (2.10)$$

Hysteresis

Hysteresis เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งพบว่าในทุกโลหะผสมความดันย่อยในสถานะสมดุลระหว่างการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนจะสูงกว่าความดันย่อยสมดุลระหว่างคายก๊าซไฮโดรเจนที่สัดส่วนของอะตอมไฮโดรเจนต่อโลหะคงที่เสมอ ซึ่งจากงานวิจัยของ Kuhupa [Kuhupa, 1996] พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองแล้ว ค่า Hysteresis ก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และยังพบอีกว่าค่า Hysteresis เป็นผลกระทบเนื่องมาจากขนาดของผลึกในเฟส α และเฟส β ที่แตกต่างกันของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจน นอกจากนี้ค่า Hysteresis ยังเป็นผลจากค่าความเครียดและความไม่เป็นระเบียบของผลึก ในการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนจะเกิดการขยายตัวทำให้เกิดความเครียดและความไม่เป็นระเบียบของผลึกเป็นเหตุให้ค่าความดันในการดูดกลืนเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามขณะคายก๊าซไฮโดรเจน อะตอมของโลหะผสมจะเกิดการผ่อนคลายทำให้ความดันลดลงทำให้เกิดค่า Hysteresis ขึ้น ซึ่งค่า Hysteresis สามารถหาได้จากสมการ

$$Hysteresis = \ln \frac{Pa}{Pd} \quad (2.11)$$

เมื่อ Pa = ความดันของการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน (atm)
 Pd = ความดันของการคายก๊าซไฮโดรเจน (atm)

ค่า Hysteresis เป็นสมบัติที่เกิดขึ้นสำหรับการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมทุกชนิด ซึ่งในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมแทลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานนั้น ค่า Hysteresis จะเป็นภาระ (load) ที่ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบลดลง

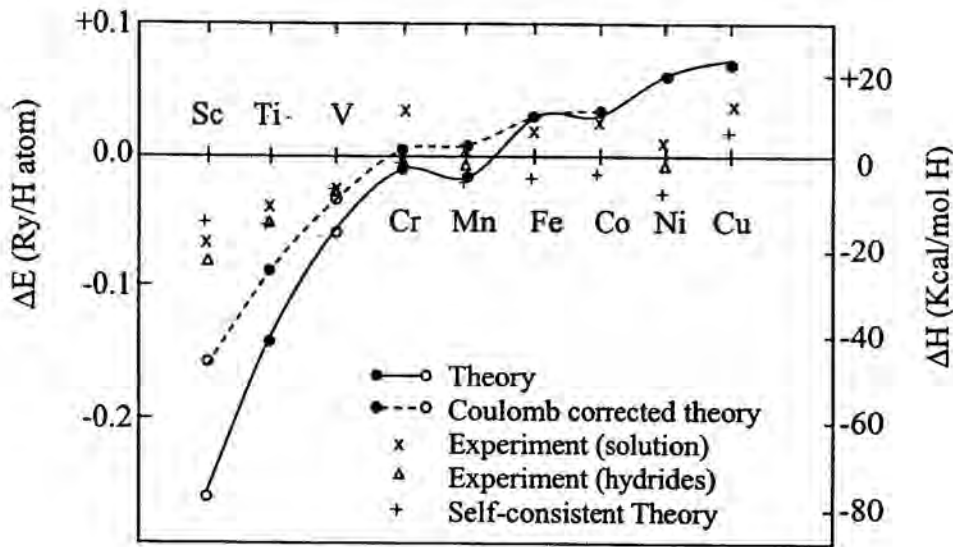
2.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดเมทัลไฮไดรด์และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะผสม

ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และการเกิดเมทัลไฮไดรด์ถูกศึกษาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1978 โดย Gelatt และคณะ [Gelatt และคณะ 1978] โดยทำการศึกษาการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของแพลลาเดียม PdH_x การศึกษานี้พบว่ามีเกิดแถบพลังงาน (band energy) ใหม่ขึ้นที่ระดับพลังงานต่ำกว่าชั้น d-conduction ในขณะที่เกิดเมทัลไฮไดรด์ของแพลลาเดียม และเมื่อไฮโดรเจนถูกดูดกลืนมากขึ้นแถบดังกล่าวก็ขยายตัวมากขึ้นซึ่งบ่งชี้ว่าพลังงานในชั้น d-band ถูกนำไปใช้ในการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของแพลลาเดียม ค่าพลังงานของการเกิดเมทัลไฮไดรด์กรณีที่มีอิเล็กตรอนเพียงหนึ่งตัวเข้ามาสร้างพันธะสามารถอธิบายได้จาก

$$\Delta E = E(\text{MH}_x) - E(\text{M}) - \frac{1}{2} x E(\text{H}_2) \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \text{และ} \quad \Delta E_1 &= E(\text{MH}_x) - E(\text{M}) \\ &= 2(\langle \epsilon_{\text{LB}}^{\text{MH}} \rangle - \langle \epsilon_{\text{LB}}^{\text{M}} \rangle) + n_d^{\text{MH}}(\langle \epsilon_d^{\text{MH}} \rangle - \langle \epsilon_d^{\text{M}} \rangle) + \epsilon_F^{\text{M}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

โดย $E(\text{MH}_x)$ และ $E(\text{M})$ คือพลังงานรวมต่อหน่วยเซลล์ของไฮไดรด์ที่ความเข้มข้น x และของโลหะก่อนเกิดการดูดกลืนไฮโดรเจน ส่วน $E(\text{H}_2)$ คือพลังงานที่จำเป็นต้องใช้สำหรับการสลายพันธะของไฮโดรเจนอะตอมในโมเลกุลก๊าซไฮโดรเจนเพื่อให้ได้อิเล็กตรอนและโปรตอน ค่าความแตกต่างระหว่างพลังงานรวมต่อหน่วยเซลล์ของไฮไดรด์และของโลหะก่อนเกิดการดูดกลืนไฮโดรเจนขึ้นกับค่าพลังงานอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างเกิดเมทัลไฮไดรด์ ซึ่งค่าพลังงานการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะกลุ่มทรานสิชันศึกษาโดย Gelatt และคณะแสดงไว้ในรูปที่ 2.4 ทั้งนี้ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะทรานสิชันมีค่าเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาซึ่งแสดงว่าความสามารถในการดูดกลืนไฮโดรเจนลดลง อย่างไรก็ตามหากพิจารณาเปรียบเทียบเฉพาะแมงกานีสและโครเมียมพบว่าค่าเอนทัลปีกลับมีค่าลดลง ทั้งนี้ Gelatt และคณะ [Gelatt และคณะ 1978] อธิบายว่าค่าเอนทัลปีของแมงกานีสที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของรัศมี Wigner Seitz (Wigner Seitz radius) จากการที่อิเล็กตรอนบางส่วนเริ่มเข้าไปเติมใน antibonding d-orbitals ส่งผลให้ค่าความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่าง antibonding d-orbitals และ bonding d-orbitals มีค่าต่ำลง ทำให้ค่าเอนทัลปีการเกิดไฮไดรด์ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะของอิเล็กตรอนจากไฮโดรเจนและโลหะผสมมีค่าลดลง



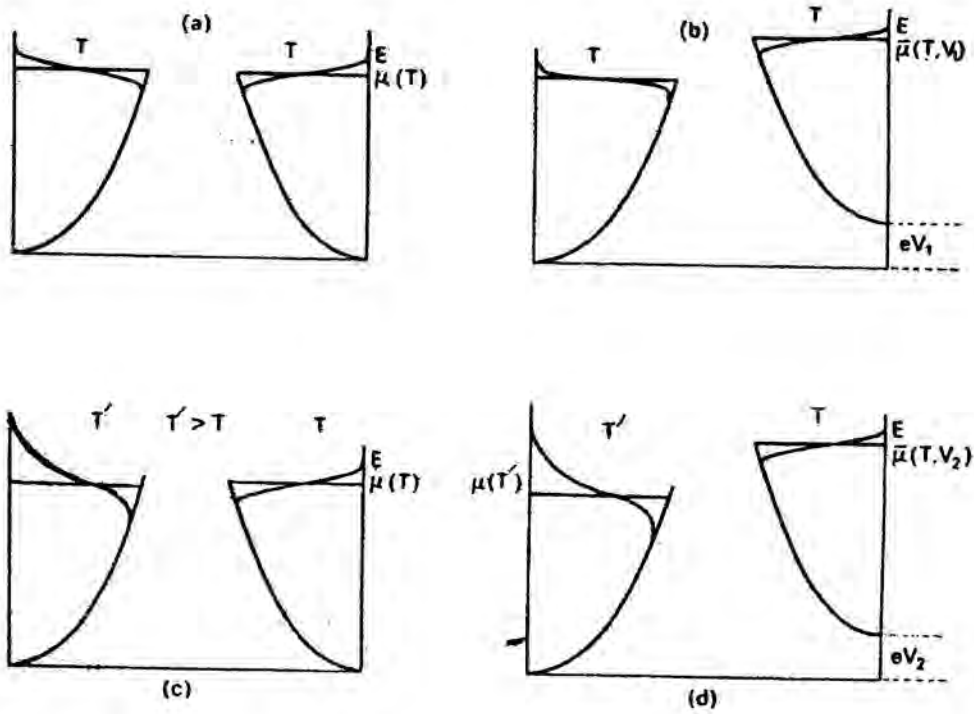
รูปที่ 2.4 พลังงานที่ใช้ในการเกิดของเมทัลไฮไดรด์ของโลหะทรานสิชันในกรณีที่โมดูล (เส้นทึบ) และคิรรวม (เส้นประ) พลังงานคูลอมบ์จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าจริงจากการทดลอง [Gelatt และคณะ 1978]

2.1.4 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของโลหะ (Thermoelectricity of Metals)

สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย Seebeck ในปี ค.ศ. 1826 ซึ่งพบว่าเมื่อกระแสอิเล็กตรอนเกิดขึ้นในโลหะเมื่อปลายของโลหะทั้งสองข้างมีอุณหภูมิต่างกัน ค่าเทอร์โมอิเล็กทริก (S_{AB}) จึงถูกนิยามว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น (ΔV) ต่อความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ดังสมการ

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta V / \Delta T) \quad (2.14)$$

ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเกิดเนื่องจากอิเล็กตรอนด้านที่ได้รับความร้อนทำให้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนในปลายนั้นไหลไปรวมกันในปลายที่มีค่าอุณหภูมิต่ำกว่าทำให้เกิดความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าขึ้นซึ่งปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นไปตลอดจนกว่าจะเข้าสู่ภาวะสมดุลไดนามิกส์ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ที่เปรียบเทียบผลของการเพิ่มอุณหภูมิ (รูป 2.5 c) และความต่างศักย์ไฟฟ้า (รูป 2.5 b)



รูปที่ 2.5 ค่าความหนาแน่นพลังงานทั้งสองข้างของตัวนำในกรณี (a) ด้านทั้งสองข้างมีอุณหภูมิเท่ากัน (b) ด้านขวาถูกให้พลังงานจนมีความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นและเกิดการไหลของอิเล็กตรอน (c) อุณหภูมิที่ปลายด้านซ้ายเพิ่มสูงขึ้นทำให้เกิดการลดลงของศักย์เคมีของอิเล็กตรอนเนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอน (d) ความแตกต่างศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิเกิดขึ้น [Barnard 1972].

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในกรณีของโลหะที่มีความเข้มข้นของอิเล็กตรอนสูง $((E_F - E_0)/k_B T \geq 5)$ จะขึ้นกับความเข้มข้นของอิเล็กตรอน (n) การกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron scatter) และมวลประสิทธิผล (effective mass) ดังแสดงในสมการที่ 2.14 [Kaydanov 2002]

$$S = \pm \frac{k_B^2 T}{n^{2/3} |e|} (27.1) \cdot (r + 3/2) \cdot (m^* / h^2) \quad (2.15)$$

สำหรับกรณีที่ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนต่ำ $((E_F - E_0)/k_B T \geq 3)$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะพิจารณาจาก

$$S = \pm \frac{k_B}{|e|} \left[A + r + 5/2 - \ln(n) + 3/2 \ln(m^*) + 3/2 \ln T \right] \quad (2.16)$$

ทั้งนี้ค่า r หมายถึงพารามิเตอร์การกระเจิง (scattering parameter) m^* คือมวลประสิทธิผล T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ และ A เป็นค่าคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\ln[2(2\pi k_B)^{3/2} h^3]$ โดย k_B และ h คือ Boltzman constant และ Plank constant ตามลำดับ มวลประสิทธิผลนั้นสัมพันธ์กับความโค้งของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ณ. ตำแหน่งที่ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนสูงสุดหรือที่ Fermi energy หาก ณ.ระดับนั้นตรงกับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่มีค่าความโค้งติดลบ ค่ามวลประสิทธิผลก็จะมีค่าติดลบด้วยส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคติดลบ ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรตามปัจจัยทั้งสามที่กล่าวมาข้างต้น

2.1.5 การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืน

2.1.5.1 ความร้อนทั้งหมดที่ใช้ในระบบ

ความร้อนทั้งหมดที่ใช้ในระบบสามารถคำนวณได้จาก

$$Q_h = n\Delta H_A + m_A C_b (T_h - T_m) \quad (2.17)$$

โดยที่	Q_h	=	ความร้อนทั้งหมดที่ใช้ในระบบ, kJ
	n	=	mole of hydrogen
	ΔH_A	=	enthalpy of hydride formation ของโลหะผสมใน Reactor A, kJ/mol
	m_A	=	มวลของโลหะที่ให้ทำ Reactor A, kg
	C_b	=	ความร้อนจำเพาะของโลหะที่ใช้เป็น Reactor A
	T_h	=	อุณหภูมิของแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูงที่จ่ายให้กับระบบ, K
	T_m	=	อุณหภูมิปานกลางของระบบ, K

2.1.5.2 ความเย็นทั้งหมดที่ระบบสามารถผลิตได้

ความเย็นทั้งหมดที่ได้จากระบบสามารถคำนวณได้จาก

$$Q_c = n\Delta H_B + m_B C_b (T_m - T_c) \quad (2.18)$$

โดยที่	Q_c	=	ความเย็นทั้งหมดที่ระบบผลิตได้, kJ
--------	-------	---	-----------------------------------

n	=	mole of hydrogen
ΔH_B	=	enthalpy of hydride formation ของโลหะผสมใน Reactor B, kJ/mol
m_B	=	มวลของโลหะที่ใช้ทำ Reactor B, kg
C_b	=	ความร้อนจำเพาะของโลหะที่ใช้เป็น Reactor B (ซึ่งโดยปกติจะเป็นโลหะประเภทเดียวกับที่ใช้เป็น Reactor A)
T_m	=	อุณหภูมิปานกลางของระบบ, K
T_c	=	อุณหภูมิที่นำไปใช้ในการทำความเย็น, K

2.1.5.3 จำนวนโมลของไฮโดรเจนที่ถ่ายเทได้ในระบบ (n)

ปริมาณโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ถ่ายเทในระบบสามารถคำนวณได้จาก

$$n = 1000WN \frac{\Delta X}{2M} \quad (2.19)$$

โดยที่	n	=	จำนวน โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน
	W	=	มวลของโลหะผสม, kg
	N	=	อัตราส่วนอะตอมของโลหะผสมต่อน้ำหนักโมเลกุลของโลหะผสม
	ΔX	=	Plateau range
	M	=	น้ำหนักต่อโมลของโลหะผสม, kg/kmol

2.1.5.4 ความดันของก๊าซไฮโดรเจนที่สภาวะสมดุล (Pressure equilibrium)

ในสภาวะสมดุลค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยขึ้นกับปริมาณของไฮโดรเจนที่ถูกดูดกลืนในโลหะผสม ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการเกิดไฮดรไรด์ดังสมการ

$$\ln P = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + (f_{s,298} - 298k)(X - X_{mid}) + kT(X - X_{mid}) \quad (2.20)$$

โดยที่	ΔH	=	เอนทัลปีของการเกิดไฮดรไรด์, kJ/mol
	R	=	ค่าคงที่มาตรฐานของก๊าซ, kJ/kg.K
	T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์, K
	ΔS	=	เอนโทรปีของการเกิดไฮดรไรด์ kJ/mol.K.
	$f_{s,298}$	=	ค่าความชันของกราฟที่ 298 K

k	=	อัตราการเปลี่ยนแปลงค่า f_r เนื่องจากอุณหภูมิ
X	=	อัตราส่วนของไฮโดรเจนอะตอมต่ออะตอมของโลหะผสม
X_{mid}	=	ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ ตรงกลางของ plateau region

2.1.6 ภาระการทำความเย็น (Load of Refrigerator)

ภาระการทำความเย็นเกิดจากการที่ต้องถ่ายเทพลังงานความร้อนทั้งหมดออกไปจากห้องเย็น ดังนั้น ภาระการทำความเย็นจะมาจากแหล่งความร้อนต่าง ๆ เช่น

- ความร้อนจากภายนอกที่ผ่านเข้ามาในบริเวณการทำความเย็น โดยการนำความร้อนผ่านผนัง ฉนวนเข้ามา
- ความร้อนที่เข้าสู่บริเวณการทำความเย็น โดยตรง โดยการแผ่รังสีผ่านกระจก หรือวัสดุอื่นที่โปร่งแสง
- ความร้อนที่เกิดจากอากาศภายในที่เข้ามา ในขณะที่ เปิด-ปิด ประตู หรือ ผ่านตามรอยแยกของ ขอบหน้าต่าง หรือประตู
- ความร้อนจากอุปกรณ์ วัสดุหรือสินค้า ต่าง ๆ ที่ต้องการทำความเย็น
- ความร้อนจากอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่เป็นแหล่งกำเนิดความร้อน ที่อยู่ภายในบริเวณการทำความเย็น เช่น หลอดไฟ เป็นต้น

ในการคำนวณนั้นค่าความร้อนบางแหล่งก็ไม่มีหรือว่ามีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความร้อนจากโหลดอื่นๆ ดังนั้นจึงสามารถละทิ้งได้ ในการศึกษาครั้งนี้จะคิดภาระการทำความเย็นที่ต้องนำออกจากห้องเย็นที่มีปริมาตร V_c เพื่อต้องการทำน้ำแข็ง 1 กิโลกรัมอันประกอบด้วย

2.1.6.1 อัตราความร้อนที่ต้องถ่ายเทออกเพื่อให้น้ำกลายเป็นน้ำแข็ง

อัตราความร้อนที่ต้องถ่ายเทออกเพื่อให้น้ำกลายเป็นน้ำแข็งหาได้จากสมการพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ดังนี้

$$Q_w = \left(\frac{M_w}{t} \right) (C_w \Delta T + L_w) \quad (2.21)$$

โดยที่ Q_w = อัตราความร้อนที่ต้องถ่ายเทออกเพื่อให้น้ำกลายเป็นน้ำแข็ง
 M_w = มวลของน้ำ; kg

T	=	เวลาที่ใช้ในการทำน้ำให้กลายเป็นน้ำแข็ง
C_w	=	ค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ (4.19 kJ/kg-K)
ΔT	=	ค่าผลต่างระหว่างอุณหภูมิที่เริ่มต้นและสิ้นสุดของน้ำ
L_w	=	ค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นน้ำแข็งของน้ำ (335 kJ/kg)

2.1.6.2 อัตราความร้อนที่ถ่ายเทจากภายนอกผ่านผนังห้องเย็นเข้ามา

ส่วนอัตราความร้อนที่ถ่ายเทผ่านผนังหาได้จาก

$$Q_i = \left(\frac{K_e A_e}{L_e} \right) \Delta T \quad (2.22)$$

โดยที่	Q_i	=	อัตราความร้อนที่ถ่ายเทออกจากภายนอกผ่านผนังห้องเย็นเข้ามา
	K_e	=	ค่าการนำความร้อนของฉนวน
	A_e	=	พื้นที่ผิวภายนอกของห้องเย็น; m ²
	L_e	=	ความหนาของฉนวน; m
	ΔT	=	ค่าผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายนอกกับภายในห้องเย็น; K

2.1.6.3 อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากอากาศที่อยู่ภายในห้องเย็น

อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากอากาศที่อยู่ภายในห้องเย็นหาได้จาก

$$Q_a = \frac{V_c C_v \Delta T}{vt} \quad (2.23)$$

โดยที่	Q_a	=	อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากอากาศที่อยู่ภายในห้องเย็น
	V_c	=	ปริมาตรภายในห้องเย็น; m ³
	C_v	=	ความจุความร้อนจำเพาะของอากาศ; (0.718 kJ/kg.K)
	V	=	ปริมาตรจำเพาะของอากาศ ที่อุณหภูมิเฉลี่ยภายในกับภายนอก; m ³ /kg
	t	=	เวลาที่ใช้ในการทำเย็น
	ΔT	=	ค่าผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายนอกกับภายในห้องเย็น; K

2.1.6.4 อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากคอยล์

อัตราความร้อนที่ต้องดึงจากคอยล์ขึ้นกับน้ำหนักและวัสดุที่ใช้ทำคอยล์ดังสมการ

$$Q_{coil} = \left(\frac{M_{coil}}{t} \right) C_{coil} \Delta T \quad (2.24)$$

โดยที่ Q_{coil}	=	อัตราความร้อนที่ต้องดึงออกจากคอยล์
M_{coil}	=	มวลวัสดุที่ใช้ทำคอยล์; kg
C_{coil}	=	ความจุความร้อนจำเพาะของวัสดุที่ใช้ทำคอยล์
t	=	เวลาที่ใช้ในการทำความร้อน
ΔT	=	ค่าผลต่างระหว่างอุณหภูมิเริ่มต้นและสิ้นสุดของวัสดุที่ใช้ทำคอยล์; K

ดังนั้นภาระการทำความเย็นทั้งหมด ($Q_{cooling}$; kW) มีค่าเท่ากับ

$$Q_{cooling} = Q_w + Q_i + Q_a + Q_{coil} \quad (2.25)$$

เมื่อรวมภาระการทำความเย็นต่าง ๆ ที่กล่าวมาเข้าด้วยกันแล้วก็จะได้ Total Cooling Load ซึ่งโดยปกติมักจะเพิ่มค่าอีก 5-10% เป็นค่า Safety factor อยู่กับความน่าเชื่อถือของข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณ แต่โดยทั่ว ๆ ไปจะใช้ Safety factor ประมาณ 10 % ดังนั้นจึงได้สมการคำนวณหาภาระการทำความเย็นทั้งหมดดังนี้

$$Q_{cooling, total} = 1.1 Q_{cooling} \quad (2.26)$$

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนโดยใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนเป็นสารคู่ทำงานถูกศึกษาโดยนักวิจัยหลายกลุ่มดังนี้ Chernikov และคณะ [Chernikov และคณะ 2002] ศึกษาและทำการทดลองใช้ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานในการผลิตน้ำเย็น ซึ่งการศึกษานี้ใช้ฮีตเตอร์เป็นอุปกรณ์ให้ความร้อนกับระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้ Reactor จำนวน 4 ดังคือ Reactor อุณหภูมิสูงจำนวน 2 ดังและ Reactor อุณหภูมิต่ำจำนวน 2 ดัง Reactor อุณหภูมิสูงจะบรรจุด้วยโลหะผสมชนิดผงของ $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ และ Reactor อุณหภูมิต่ำจะบรรจุด้วยโลหะผสมชนิดผง $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ ใน Reactor แต่ละดังจะบรรจุโลหะผสมชนิดผงดังละ

1.5 กิโลกรัม เวลาที่ใช้ทำงานในแต่ละรอบการทำงานเท่ากับ 160 นาที จากการทดลองพบว่าระบบดังกล่าวสามารถผลิตน้ำเย็นที่อุณหภูมิ 1.5 องศาเซลเซียส และค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะเท่ากับ 0.33

อีกการศึกษาหนึ่งโดย Ron [Ron 1984] ซึ่งศึกษาและทดลองใช้ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทิลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานในการปรับอากาศในรถโดยสารประจำทางที่มีภาระในการทำความเย็นเท่ากับ 6.5 ตัน โดยระบบทำความเย็นดังกล่าวใช้ Reactor จำนวน 4 ถึง ประกอบด้วย Reactor อุณหภูมิสูงจำนวน 2 ถึงซึ่งบรรจุโลหะผสมชนิดผสม $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_x$ และ Reactor อุณหภูมิต่ำจำนวน 2 ถึง ที่บรรจุโลหะผสมชนิดผสม $\text{LaNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}\text{H}_x$ ซึ่งทำการทดลองในลักษณะแบบจำลองในห้องทดลอง ซึ่งแหล่งความร้อนจริงที่จ่ายให้กับระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนจะได้มาจากไอเสียของรถโดยสารประจำทางซึ่งมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 370–400 องศาเซลเซียส แต่ในการทดลองจะใช้ความร้อนจากเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 380–400 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส ซึ่งระบบดังกล่าวสามารถลดอุณหภูมิของอากาศที่ใช้ในการปรับอากาศให้อยู่ในช่วง -2 องศาเซลเซียส ถึง 7 องศาเซลเซียส

Kang และคณะ [Kang และคณะ 1996] ได้ทำการทดลองใช้ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนดูดกลืนที่ใช้เมทิลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานในการทำความเย็น ซึ่งระบบที่ใช้ประกอบไปด้วย Reactor 2 ตัว โดย Reactor อุณหภูมิสูงบรรจุโลหะผสม $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ และ Reactor อุณหภูมิต่ำบรรจุโลหะผสม $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูงที่จ่ายให้กับระบบมีอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นที่ใช้ในการระบายความร้อนออกจาก Reactor หรืออุณหภูมิปานกลางเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส พบว่าระบบดังกล่าวสามารถผลิตน้ำเย็นที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และค่า COP ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนเท่ากับ 0.2

นอกจากสารประกอบประเภท AB_5 แล้วยังมีการประยุกต์ใช้สารประกอบประเภทอื่นเช่น ZrMmFe ซึ่งถูกใช้เป็นโลหะผสมใน Reactor อุณหภูมิสูง และโลหะผสมที่ใช้ใน Reactor อุณหภูมิต่ำคือ LaNi_5 [Abraham และคณะ 2003] โดยใช้ความร้อนจากแหล่งจ่ายความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 95 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับอากาศเท่ากับ 5 องศาเซลเซียส พบว่าค่า COP ที่ได้เท่ากับ 0.71 ซึ่งมากกว่างานของ Chernikov และคณะ [Chernikov และคณะ 2002]

การศึกษาเปรียบเทียบโลหะผสมในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทิลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจนเป็นสารคู่ทำงานได้ถูกศึกษาโดย Gopal และ Murthy [Gopal และ Murthy, 1995] และ Fujitani และคณะ [Fujitani และคณะ 1993] ในกรณีของ Gopal และ Srinrvasa ได้ศึกษาและสร้างแบบจำลองระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนโดยพิจารณาโลหะผสมชนิดต่าง ๆ ทั้งหมด 4 คู่ ได้แก่ $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}/\text{Mm}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}/\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mm}_{1.2}$,

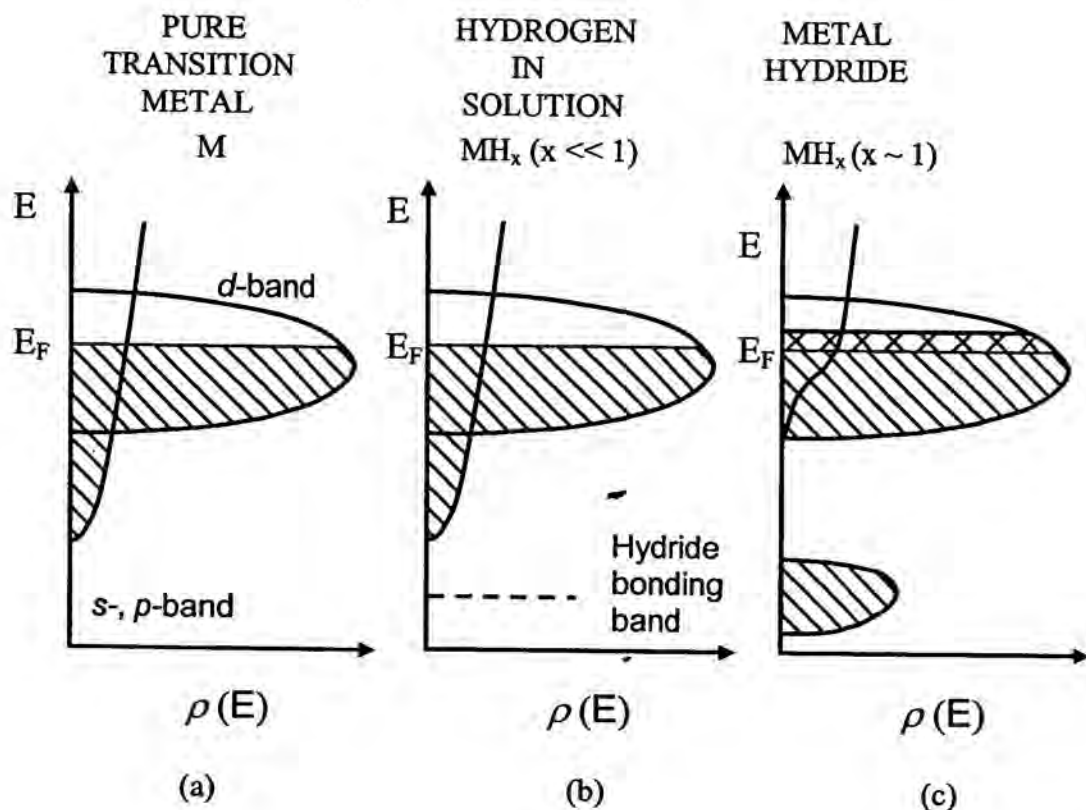
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}/\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mm}_{1.2}$, $\text{ZrMmFe}/\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ จากผลการทดลองพบว่าค่า COP ของโลหะผสมอยู่ในช่วง 0.46-0.53 โดยคู่โลหะผสมที่ให้ค่า COP สูงสุดคือ $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}/\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mm}_{1.2}$ และคู่โลหะผสมที่ให้ค่า COP ต่ำสุดคือ $\text{ZrMmFe}/\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ อย่างไรก็ตามการประเมินค่า COP ของโลหะผสมดังกล่าวมีค่าใช้จ่ายในการผลิตโลหะผสมต่ำที่สุด

ในส่วนงานของ Fujitani และคณะ [Fujitani และคณะ 1993] ซึ่งศึกษาและทดสอบสมบัติการดูดกลืนเพื่อหาส่วนผสมที่เหมาะสมของโลหะผสม $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_{5-y}\text{Mn}_y$ เพื่อใช้ใน Reactor อุณหภูมิต่ำในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน โดยให้มีอุณหภูมิในการทำความเย็นประมาณ -20 องศาเซลเซียส ในการทดลองจะทำการกำหนดให้ค่าของตัวแปร x และ y อยู่ในช่วง $x = 0 - 0.4$ และ $y = 0 - 0.2$ โดย Reactor อุณหภูมิสูงจะบรรจุด้วยโลหะผสม $\text{Ni}_{4.55}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.2}$ แหล่งความร้อนที่จ่ายให้กับระบบมีอุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าโลหะผสมที่เหมาะสมที่สุดที่ควรบรรจุใน Reactor อุณหภูมิต่ำในระบบทำความเย็นโดยพิจารณาจากค่า COP ได้แก่ $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$

ไม่เพียงแต่มีการศึกษาการประยุกต์ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนในระบบทำความเย็นเท่านั้น ในระบบทำความร้อนก็มีการนำไปประยุกต์ใช้เช่นกัน ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Libowitz และคณะ [Libowitz และคณะ 1997] ซึ่งศึกษาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาความร้อนแบบดูดกลืนรูปแบบใหม่ที่ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน จากการศึกษาพบว่าข้อดีของระบบปฏิกิริยาความร้อนแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานคือค่า COP ที่สูงกว่าระบบปฏิกิริยาความร้อนแบบดูดกลืนที่ใช้คู่สารทำงานชนิดอื่น

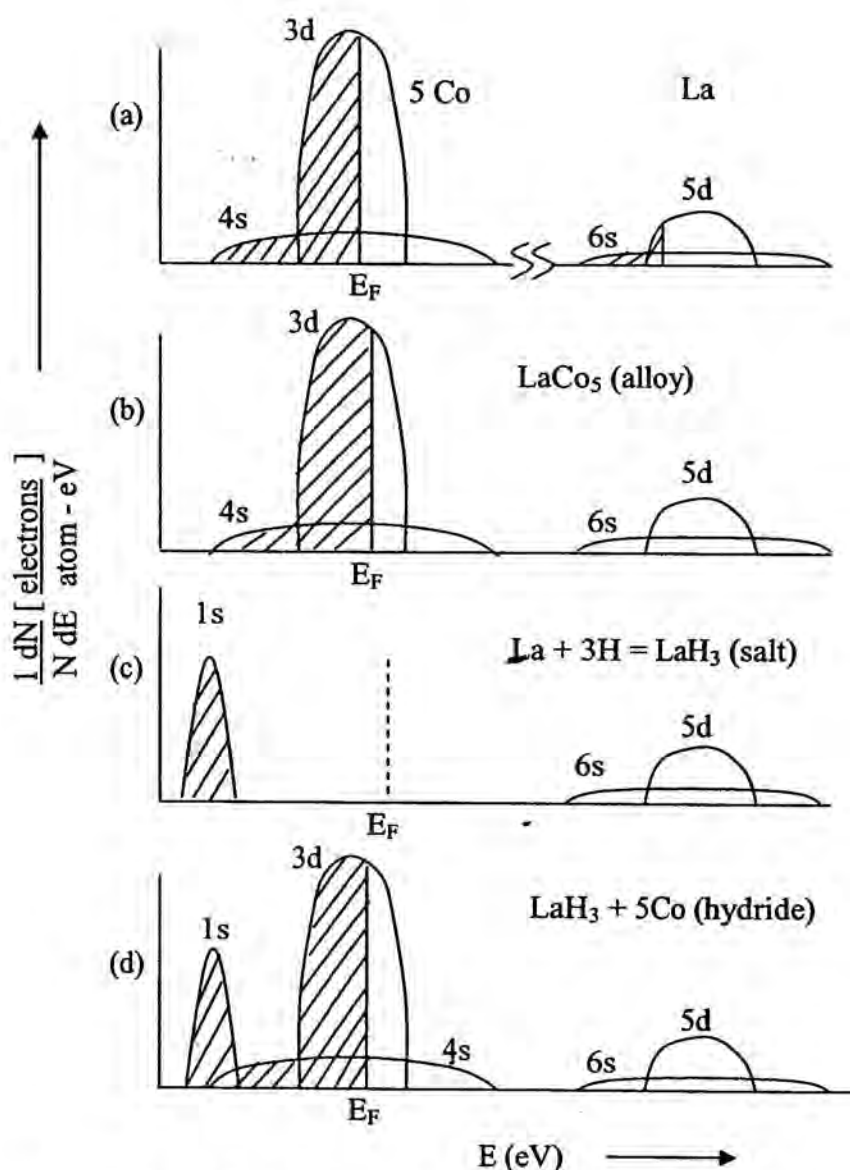
ในส่วนของการศึกษาโลหะผสมสำหรับใช้เป็นเมทัลไฮไดรไรด์นั้น Gelatt [Gelatt 1980] ได้ทำการศึกษาและเสนอความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะผสมและการเกิดเมทัลไฮไดรไรด์ของโลหะ โดยอธิบายตามแบบจำลองตัวแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งอธิบายว่าในโลหะผสมกลุ่มทรานสิชันขึ้นไปนั้นจะมีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่ประกอบด้วยชั้น d ซึ่งมีความหนาแน่นของระดับพลังงาน (density of states) ที่มีพลังงานสูงแต่รูปร่างแคบและเป็นแบบที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มชั้นพลังงาน (partially filled) และชั้นนำไฟฟ้า (conduction band) ที่มีความหนาแน่นพลังงานต่ำแต่รูปร่างกว้างดังแสดงในรูปที่ 2.6a เมื่อไฮโดรเจนเข้าไปในโลหะผสม อะตอมของไฮโดรเจนจะให้อิเล็กตรอนเข้าไปในชั้น d-band และเพิ่มระดับพลังงาน Fermi (Fermi energy) ในชั้น d-band ดังรูปที่ 2.6b เมื่อปริมาณไฮโดรเจนที่เข้าไปมากขึ้นและเกิดสารประกอบไฮไดรไรด์ จะเกิดพันธะระหว่างโลหะและอะตอมไฮโดรเจนซึ่งแสดงโดยระดับพลังงานในชั้นต่ำกว่าชั้น d-band ซึ่งการเกิดพันธะนั้นจะอาศัยอิเล็กตรอนจากชั้นระดับพลังงาน s ในโลหะผสมดังแสดงในรูปที่ 2.6c ซึ่งในที่สุด

แล้วอิเล็กตรอนที่เหลือบางส่วนจากการเกิดไฮโดรยด์จะเข้าไปในชั้น d-band ที่ระดับพลังงานสูงกว่าพลังงาน Fermi ดังแสดงในรูปที่ 2.6c



รูปที่ 2.6: ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของ (a) โลหะทรานสิชัน (b) เมื่อไฮโดรเจนปริมาณน้อยเข้าไปในโลหะทรานสิชัน และ (c) เมื่อเกิดไฮโดรยด์ของโลหะทรานสิชัน (Gelatt 1980).

ซึ่งจากการศึกษาต่อมาโดย Yasuda และ Brodowsky (Yasuda และ Brodowsky 1995) ซึ่งศึกษาการเกิดไฮโดรยด์ของ $LaCo_5$ พบว่าหากระดับพลังงาน Fermi ลดลงจะส่งผลให้ค่าศักย์เคมีของอะตอมไฮโดรเจนในโลหะเพิ่มสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยอิเล็กตรอนของโลหะผสม $LaCo_5$ จะเกิดการถ่ายเทระดับพลังงานทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากชั้นนำไฟฟ้า (conduction band) ไปสู่ชั้นระดับพลังงานใหม่ซึ่งเกิดจากพันธะของไฮโดรเจนจนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเพิ่มถึง 0.5 โมลซึ่งเทียบเท่ากับสารประกอบ $LaCo_5H_3$ โดยหากมีการดูดกลืนไฮโดรเจนมากขึ้นอิเล็กตรอนส่วนที่เหลือก็จะเข้าไปในระดับชั้น 3d-band



รูปที่ 2.7: โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ a) โคบอลต์และแลนทานัม b) LaCo₅ c) LaH₃ และ d) LaCo₅H₃ [Yasuda and Brodowsky 1995].

จากที่กล่าวมาข้างต้นว่าการเกิดไฮดรไรด์ของโลหะจะส่งผลต่อโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะผสมและในทางตรงข้ามโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ก็มีผลต่อการดูดกลืนไฮโดรเจนเช่นกัน โดย Termsuksawad และคณะ [Termsuksawad และคณะ 2005] ได้เสนอแบบจำลองสำหรับการคาดการณ์พฤติกรรมการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสมโดยพิจารณาจากความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอกในชั้น d และ f ซึ่งเป็นอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะกับอิเล็กตรอนของไฮโดรเจน ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอกมากกว่าความเข้มข้นอิเล็กตรอนที่ค่ากลาง (half-filled)

และความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ค่าความดันย่อยที่ภาวะสมดุลของก๊าซไฮโดรเจน (equilibrium hydrogen partial pressure) ระหว่างการเกิดไฮดรอกไซด์จะเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงค่าเอนทัลปีของการเกิดไฮดรอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้พิจารณาจากความเข้มข้นของไฮโดรเจนแล้ว ยังมีการศึกษาการคาดการณ์พฤติกรรมการดูดกลืนไฮโดรเจนจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดย Termsuksawad และคณะ [Termsuksawad และคณะ 2004] พบว่าแนวโน้มของความดันดันย่อยที่ภาวะสมดุลของก๊าซไฮโดรเจนมีทิศทางเช่นเดียวกันกับเมื่อพิจารณาด้วยค่าความเข้มข้นของอิเล็กตรอน ซึ่ง Niyomsoan และคณะ [Niyomsoan และคณะ 2005] ได้พัฒนาแบบจำลองแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวดังสมการ

$$S = \frac{S'}{F} - (1 - X) \frac{RT}{F\Delta T} \ln X_M - X \frac{RT}{F\Delta T} \ln K^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \quad (2.27)$$

ซึ่งจากสมการดังกล่าวจะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) มีแนวโน้มในทิศทางตามค่าเอนโทรปี (S') และมีแนวโน้มตรงข้ามกับสัดส่วนโมลของโลหะผสม (X_M) ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant, K) ส่วนค่า R และ F ในสมการดังกล่าวคือค่าคงที่ของก๊าซและค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday constant) ดังนั้นจะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นสามารถใช้เป็นดัชนีในการคัดเลือกรูปแบบที่เหมาะสมสำหรับเป็นสารกักเก็บพลังงานในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนโดยใช้เมทัลไฮดรอกไซด์-ไฮโดรเจนเป็นสารกักเก็บพลังงาน

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การเลือกคู่ของโลหะผสมเบื้องต้น

ในการพิจารณาเลือกคู่ของ โลหะผสมที่จะนำไปใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ ในเบื้องต้นจะทำการพิจารณาถึงปัจจัยสำคัญ 3 ประการด้วยกัน คือ

3.1.1 ค่าสัดส่วนของอะตอมไฮโดรเจนต่อโลหะผสม (Hydrogen to Metal Ratio, H/M)

ค่า H/M เป็นค่าความจุของไฮโดรเจนที่ถูกดูดกลืนเข้าไปในโลหะผสม เราจะทำการพิจารณาจากค่า H/M ของโลหะผสมแต่ละคู่ โดยการทดสอบคลอริม์ เพื่อให้ทราบถึงความสามารถที่จะจุไฮโดรเจนของโลหะผสมนั้นๆ

3.1.2 ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ (Heat of formation)

ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์เป็นตัวบ่งบอกแนวโน้มค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบ ว่าโลหะผสมที่ได้ทำการเลือกไปใช้งานนั้นจะทำให้ระบบมีค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบมากน้อยเพียงใด เพราะว่าถ้าค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะผสมที่ใช้ทำงานในช่วงอุณหภูมิมีค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์มาก ก็แสดงว่าระบบมีความสามารถที่จะดึงเอาความร้อนออกมาจากห้องทำความเย็น ได้มาก แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นก็ขึ้นอยู่กับค่า H/M ของโลหะผสมที่ทำงานที่ใช้ทำงานในช่วงอุณหภูมิค่าด้วยเช่นกัน ในทางตรงกันข้าม ถ้าค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะผสมที่ใช้ทำงานในช่วงอุณหภูมิสูงมีค่ามากนั้น ในการคายไฮโดรเจนก็ต้องการปริมาณความร้อนในการคายไฮโดรเจนสูงด้วย ซึ่งจะทำให้ปริมาณความร้อนที่นำไปใช้ในระบบ (Q_h) สูงขึ้นส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบลดลง

3.1.3 ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบ (COP_{ideal})

ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีเป็นตัวบ่งบอกประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น ถ้าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีสูงแสดงว่าระบบมีประสิทธิภาพมาก แต่ถ้าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีน้อยประสิทธิภาพของระบบก็จะลดลง ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์-ไฮโดรเจนเป็นสารคู่ทำงานสามารถหาได้จาก

$$COP_{ideal} = \frac{\Delta H_B}{\Delta H_A} \quad (3.1)$$

ภายหลังการคัดเลือกเบื้องต้นจะทำการคัดเลือกคู่โลหะผสมอีกครั้งโดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์

3.2 โปรแกรมการจำลองสถานการณ์ (simulation)

ค่าสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ต้องการเพื่อการคำนวณได้แก่ค่าความดันที่สภาวะสมดุล ค่าเอนทัลปี ค่าเอนโทรปีและค่าเอนโทรปีของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งค่าสมบัติเหล่านี้ของโลหะผสมที่เป็นตัวแทนของโลหะผสมใน bed A (reactor ที่อุณหภูมิสูง) และ bed B (reactor ที่อุณหภูมิต่ำ) จะถูกนำมาคำนวณค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบเพื่อพิจารณาถึงความเหมาะสมที่จะใช้ในงานวิจัยนี้

$$\text{จากสมการพื้นฐาน} \quad \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.2)$$

เมื่อ	P	=	ความดัน (atm)
	ΔH	=	เอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน (kJ/mol _{H2})
	ΔS	=	เอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน (kJ/mol _{H2} K)
	R	=	0.008205 (atm m ³ /mol _{H2} K)
	T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

นำมาจัดรูปใหม่เพื่อหาค่าต่างๆของระบบ ได้ดังต่อไปนี้

3.2.1 คำนวณหาค่าความดันสูงของระบบ (P_{max}) จากสมการ

$$P_{max} = EXP \left[-\frac{\Delta H_B}{RT_m} + \frac{\Delta S_B}{R} \right] \quad (3.3)$$

เมื่อ	P_{max}	=	ความดันสูงสุดของระบบ (atm)
	ΔH_B	=	เอนทัลปีของการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน ของ bed B (kJ/mol _{H2})
	ΔS_B	=	เอนโทรปีของการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน ของ bed B (kJ/mol _{H2} K)
	T_m	=	อุณหภูมิปานกลางของระบบ (K)

3.2.2 คำนวณหาค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบ (T_h) จากสมการ

$$T_h = \frac{\Delta H_A}{\Delta S_A - R \ln P_{\max}} \quad (3.4)$$

เมื่อ	$P_{\max}$	=	ความดันสูงสุดของระบบ (atm)
	ΔH_A	=	เอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน ของ bed A (kJ/mol _{H2})
	ΔS_A	=	เอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน ของ bed A (kJ/mol _{H2} K)
	T_h	=	อุณหภูมิสูงสุดของระบบ (K)

3.2.3 คำนวณหาค่าความดันต่ำของระบบ ($P_{\min}$) จากสมการ

$$P_{\min} = \exp \left[-\frac{\Delta H_A}{RT_m} + \frac{\Delta S_A}{R} \right] \quad (3.5)$$

เมื่อ	$P_{\min}$	=	ความดันต่ำสุดของระบบ (atm)
	ΔH_A	=	เอนทัลปีของการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน ของ bed A (kJ/mol _{H2})
	ΔS_A	=	เอนโทรปีของการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน ของ bed A (kJ/mol _{H2} K)

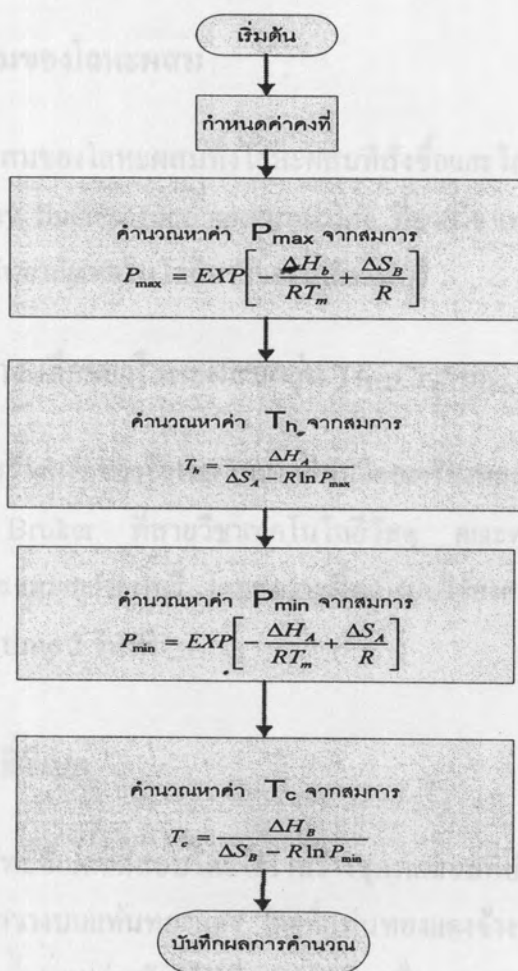
3.2.4 คำนวณหาค่าอุณหภูมิต่ำสุดของระบบ (T_c) จากสมการ

$$T_c = \frac{\Delta H_B}{\Delta S_B - R \ln P_{\min}} \quad (3.6)$$

เมื่อ	$P_{\max}$	=	ความดันต่ำสุดของระบบ (atm)
	ΔH_B	=	เอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน ของ bed B (kJ/mol _{H2})
	ΔS_B	=	เอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน ของ bed B (kJ/mol _{H2} K)
	T_c	=	อุณหภูมิต่ำสุดของระบบ (K)

การคำนวณค่าพารามิเตอร์ด้านอุณหภูมิจของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน จะอ้างอิงค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะผสมจาก Sandia National Laboratory (<http://hydpark.ca.sandia.gov>) และอุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m) อยู่ในช่วง 300 ถึง 308 K โดยลำดับการคำนวณแสดงในรูปที่

3.1 ซึ่งการคำนวณจะเริ่มจากการคำนวณค่าความดันสูงสุดของระบบ ($P_{\max}$) นำค่าความดันสูงสุดของระบบ ($P_{\max}$) ที่คำนวณได้ไปทำการคำนวณหาค่าอุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) จากนั้นทำการคำนวณหาค่าความดันต่ำสุดของระบบ ($P_{\min}$) จากนั้นนำค่าความดันต่ำสุดของระบบ ($P_{\min}$) ที่คำนวณได้ไปทำการคำนวณหาค่าอุณหภูมิต่ำของระบบ (T_c)



รูปที่ 3.1 แผนภูมิขั้นตอนการคำนวณของวัฏจักรการทำงานในอุดมคติของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทาเทิลไฮโดรคาร์บ-ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงาน

3.3 การสังเคราะห์โลหะผสมที่ได้ทำการเลือกไว้

จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ทำการเลือกโลหะผสมที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ 2 ชนิดด้วยกัน คือ LaNi_5 และ โลหะผสมกลุ่ม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ โดย LaNi_5 ได้สั่งซื้อจากบริษัท Alfa โดยตรง ในขณะที่โลหะผสมกลุ่ม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ นั้น ได้ทำการสังเคราะห์จากผงโลหะไททานเนียม ไทโรเนียมและแมงกานีสที่สั่งจากบริษัท Alfa เช่นกันโดยเทคนิคที่ใช้สังเคราะห์คือ Arc Melting ที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 การทดสอบส่วนผสมของโลหะผสม

การทดสอบส่วนผสมของโลหะผสมทั้งโลหะผสมที่สั่งซื้อและโลหะผสมที่สังเคราะห์ทดสอบโดยเครื่องมือ X-ray fluorescence spectroscope ที่สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

3.5 การทดสอบโครงสร้างผลึกของโลหะผสมกลุ่ม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$

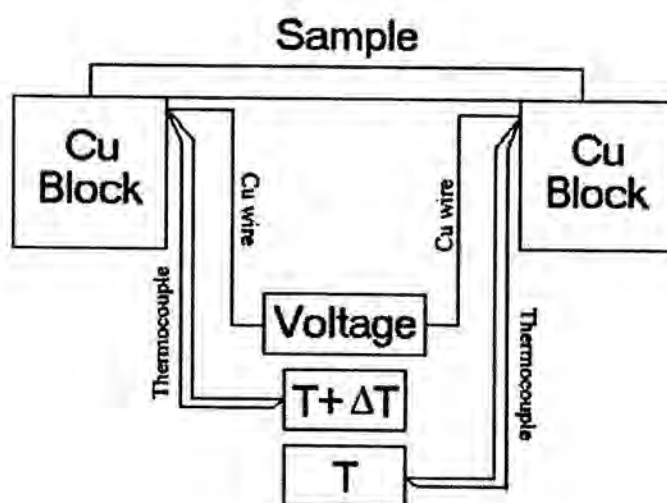
การทดสอบโครงสร้างผลึกของโลหะผสมทดสอบโดยเครื่องทดสอบ x-ray diffractometer รุ่น D-8 ของบริษัท Bruker ที่สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โดยสภาวะที่ทดสอบใช้ช่องสารระหว่าง 10-80 องศาด้วย step size 0.02 องศา step time 2 วินาที

3.6 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคทดสอบโดยโครงสร้างชุดทดสอบที่ประกอบขึ้นตามที่แสดงในรูปที่ 3.2 โดยชิ้นงานจะถูกวางบนแท่นทองแดง โดยที่แท่นทองแดงข้างหนึ่งจะถูกให้ความร้อนให้มีอุณหภูมิสูงกว่าอีกข้างหนึ่ง ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าถูกวัดผ่านเครื่อง nanovoltmeter ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้คำนวณจากอัตราส่วนของความต่างศักย์และความต่างของอุณหภูมิคงสมการ

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.7)$$

ทั้งนี้ค่าความต่างอุณหภูมิที่ใช้อยู่ที่ 5 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่วัดได้เป็นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดง



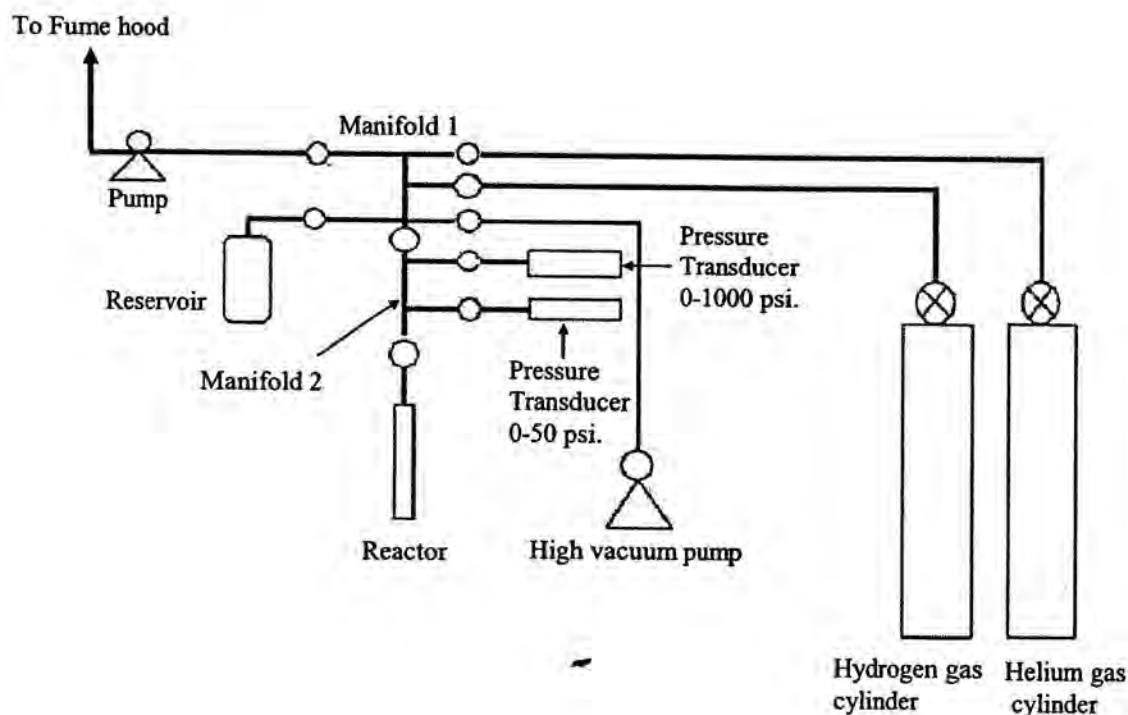
รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

3.7 ระบบทดสอบการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน

ชุดทดสอบการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งวัสดุที่ใช้เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด SS316 โดยชุดทดสอบประกอบด้วยอุปกรณ์ต่างๆดังนี้

- Reactor ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 นิ้ว ยาว 20 เซนติเมตร ใช้บรรจุผงโลหะผสมที่ใช้ในการทดลอง
- Reservoir สำหรับเก็บก๊าซไฮโดรเจนที่จะใช้ในระบบ
- Pressure relief valve สำหรับควบคุมความดันในระบบในฝั่งที่ทำการติดตั้ง Pressure Transducer 0–50 psia เพื่อเป็นการป้องกันมิให้เกิดความเสียหายกับ Pressure Transducer เมื่อมีความดันมากกว่าความดันที่ทำการวัด
- ป้อนสุญญากาศ ทำหน้าที่ดูดอากาศออกจากระบบเมื่อทำการทดลอง สามารถลดความดันของระบบได้เท่ากับ 5.5×10^{-5} torr
- Pressure Transducer สำหรับวัดค่าความดัน 2 ตัว โดยตัวที่ 1 จะใช้ในการวัดค่าความดันตั้งแต่ 0–50 psia และตัวที่ 2 ใช้ในการวัดค่าความดันตั้งแต่ 0–100 psig

นอกจากนี้ยังต้องมีอุปกรณ์เสริมสำหรับตั้งค่าอุณหภูมิและอ่านค่าความดัน อันได้แก่อุปกรณ์ชุดทำความร้อน (heater) เครื่องทำน้ำเย็น อุปกรณ์วัดค่าความต่างศักย์ และ Data logger



รูปที่ 3.3 แผนภาพชุดทดสอบการดักกลิ่นก๊าซไฮโดรเจน

การหาปริมาตรของ Reservoir

ในการประกอบชุดทดสอบการดักกลิ่นก๊าซไฮโดรเจนนั้นการสอบเทียบค่าปริมาตรของระบบมีความสำคัญมาก ซึ่งการสอบเทียบค่าดังกล่าวจะเริ่มจากการหาปริมาตรของ Reservoir โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักของของเหลวที่ใช้ทดสอบปริมาตร ซึ่งในการหาปริมาตรของ Reservoir ของเหลวที่ใช้ทดสอบได้แก่ อะซิโตนและเอทานอล ซึ่งค่าปริมาตรของ reservoir คำนวณได้จาก

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.8)$$

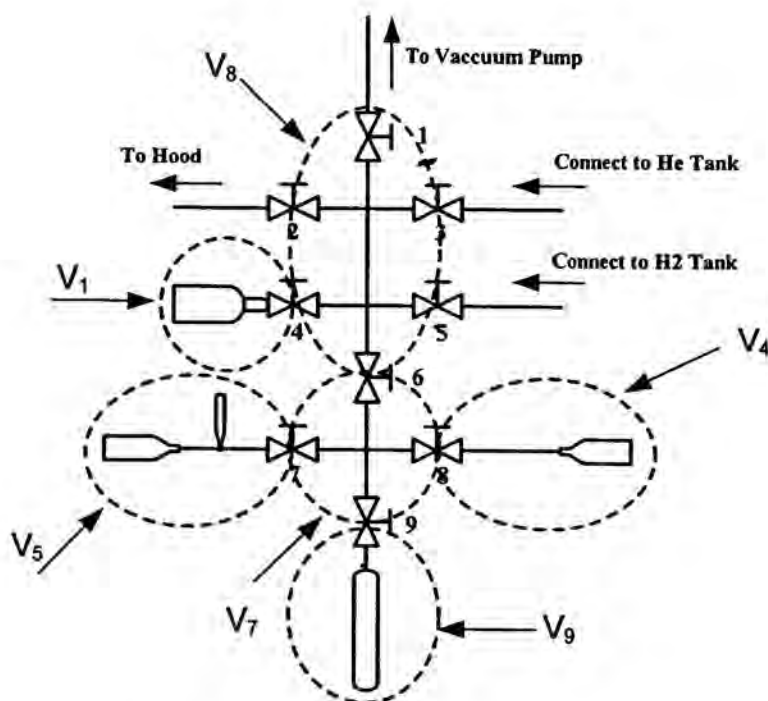
โดย	ρ	=	ความหนาแน่นของของไหล (g/cm^3)
	m	=	มวลของไหล (g)
	v	=	ปริมาตรของไหล (cm^3)
	m	=	$m_2 - m_1$
	m_1	=	มวลของ Reservoir ก่อนที่จะทำการบรรจุสารตัวอย่าง (g)
	m_2	=	มวลของ Reservoir หลังจากทำการบรรจุสารตัวอย่าง (g)

การหาค่าปริมาตรของระบบ

ในการหาค่าปริมาตรของระบบนั้นจะทำการแบ่งระบบออกเป็นส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 3.4 แล้วทำการหาค่าปริมาตรในส่วนต่างๆ โดยอาศัยความสัมพันธ์จากกฎของบอยล์ (Boyle's Law) ที่ว่าด้วยความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของก๊าซ ณ อุณหภูมิคงที่

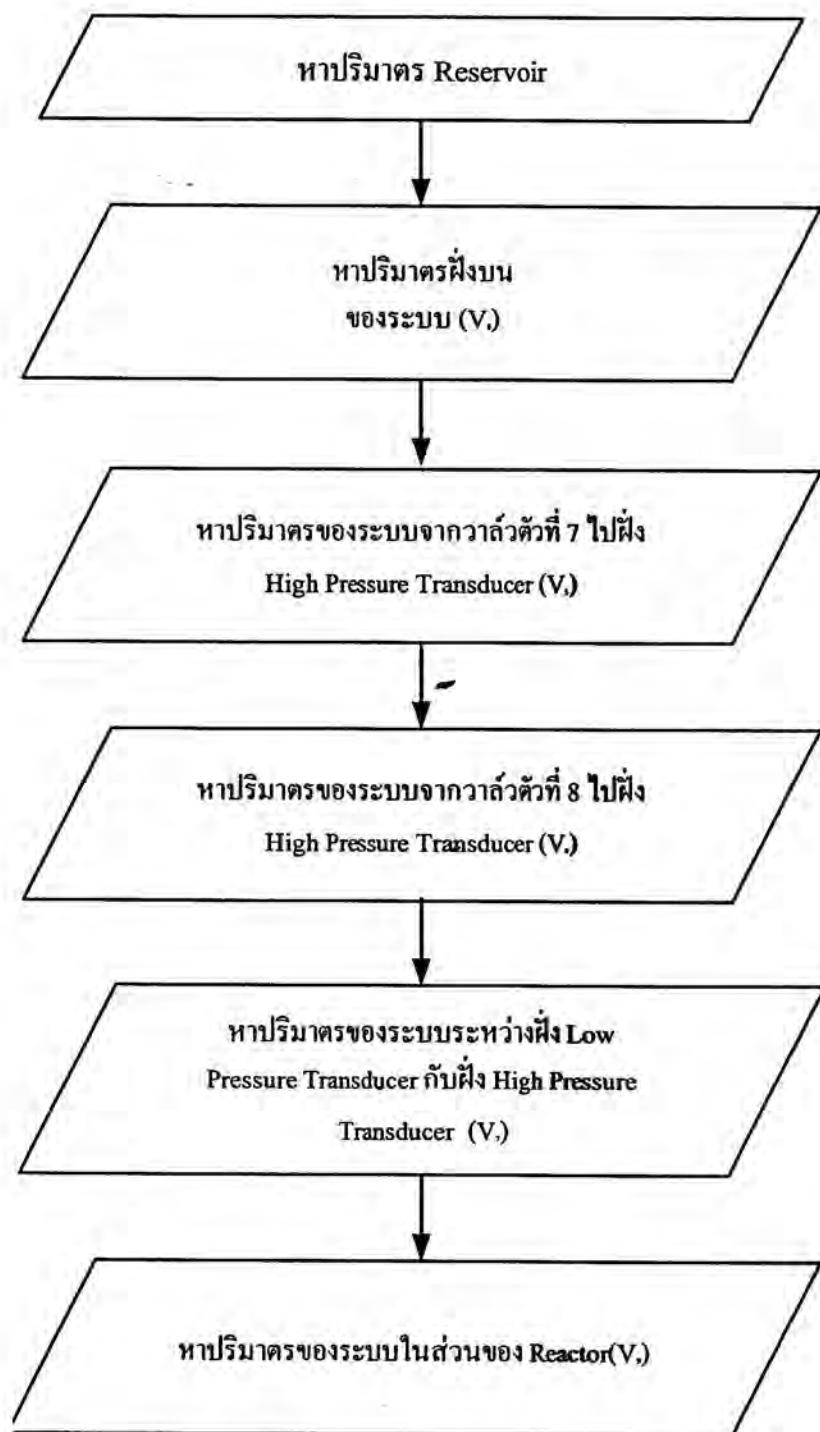
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = k \quad (3.9)$$

เมื่อ V_1 และ V_2 เป็นปริมาตรของก๊าซที่ความดัน P_1 และ P_2 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงปริมาตรส่วนต่างๆ ของระบบ

ขั้นตอนจะเริ่มจากการนำค่าปริมาตรของ Reservoir ที่หามาได้เป็นจุดเริ่มต้นในการหาปริมาตรต่างๆ ของระบบ จากนั้นก็ทำการหาค่าปริมาตรในส่วนต่างๆ ของระบบต่อมา ดังจะแสดงในแผนภูมิรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนภูมิรูปภาพการหาปริมาณของระบบ

การทดสอบการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม

ขั้นตอนการวัดค่าการดูดกลืนหรือคายก๊าซไฮโดรเจนจะใช้กฎอุดมคติของก๊าซ (ideal gas law) ดังสมการ

$$PV = nRT \quad (3.10)$$

โดย P , V , n , R และ T คือค่าความดัน ปริมาตร จำนวนโมล ค่าคงที่ของก๊าซและอุณหภูมิ สมบูรณ์ตามลำดับ ดังนั้นปริมาณการดูดกลืนหรือการคายก๊าซไฮโดรเจนจึงสามารถประเมินจาก จำนวน โมลของก๊าซไฮโดรเจนที่เปลี่ยนไปดังสมการ

$$\Delta n = \Delta PV/RT \quad (3.11)$$

ซึ่งจำนวนโมลของอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดกลืนหรือคายจะมีค่าเป็น 2 เท่าของจำนวนโมล ที่เปลี่ยนแปลงของก๊าซไฮโดรเจนดังกล่าว และปริมาณอะตอมไฮโดรเจนในโลหะผสมจะหาได้จาก

$$H/M = \frac{\text{number of moles of hydrogen atom}}{\text{number of moles of host metal atoms}} \quad (3.12)$$

โดยปริมาณอะตอมไฮโดรเจนในโลหะผสมที่สภาวะใดๆจะประเมินได้จาก

$$(H/M)_f = (H/M)_i \pm 2(P_{re} - P_{cal})V/RTn_M \quad (3.13)$$

โดย $(H/M)_f$ คือปริมาณอะตอมไฮโดรเจนที่สภาวะก่อนดูด/คายก๊าซไฮโดรเจน และ $(H/M)_i$ คือปริมาณอะตอมไฮโดรเจนที่สภาวะภายหลังการดูด/คายก๊าซไฮโดรเจน โดยเครื่องหมาย + หรือ - ในสมการที่ 3.13 ใช้ในกรณีปริมาณอะตอมไฮโดรเจนภายหลังการดูดกลืนหรือคายก๊าซไฮโดรเจนตามลำดับ P_{re} คือค่าความดันที่ได้จากการอ่านค่าที่สภาวะสมดุลและ P_{cal} หมายถึงค่าความดันที่ได้จากการคำนวณของระบบทั้งระบบภายหลังการเปิดวาล์วให้เกิดการดูด/คายก๊าซไฮโดรเจน และ n_M คือจำนวนโมลของโลหะผสม ค่า P_{cal} หาได้จาก

$$P_{cal} = (P_{SE}V_{SE} + P_RV_R)/(V_T) \quad (3.14)$$

โดย P_{SE} , V_{SE} , P_R , V_R และ V_T หมายถึงค่าความดันของระบบไม่รวม reactor ก่อนเปิดวาล์วเข้า reactor, ปริมาตรของระบบไม่รวม reactor, ค่าความดันของ reactor ก่อนเปิดวาล์วเข้า reactor, ปริมาตรของ reactor และปริมาตรรวมของระบบตามลำดับ

ในกรณีที่ต้องการประเมินปริมาณอะตอมไฮโดรเจนในโลหะผสมกรณีที่อุณหภูมิแตกต่างจากอุณหภูมิห้องจะต้องมีการปรับค่าความดันเนื่องจากการขยายตัวของก๊าซเนื่องจากอุณหภูมิ ซึ่งตัวอย่างในกรณีที่ทำการทดลองที่ 50 องศาเซลเซียส ค่าปรับ, f , เนื่องจากอุณหภูมิสามารถหาได้จาก

$$f = \frac{P_{50}}{P_{25}} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } P_{25} &= \text{ความดันที่ 25 องศาเซลเซียส (psia)} \\ P_{50} &= \text{ความดันที่ 50 องศาเซลเซียส (psia)} \end{aligned}$$

ภายหลังการทดลองการทดสอบการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนแล้วจะทำการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะอีกครั้งผ่าน โปรแกรมการจำลองสถานการณ์ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.2 และทำการวิเคราะห์และพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์ต่อไป

บทที่ 4 ผลการศึกษา

4.1 ผลการเลือกคู่ของโลหะผสมเบื้องต้น

ในการศึกษานี้ได้ทำการเลือกโลหะผสมเบื้องต้นจากงานวิจัยที่ผ่านมา (Chemikov และคณะ 2002 และ Gopal และ Srinivasa 1995) โดยพิจารณาจากการศึกษาที่ผ่านมาว่าเป็นคู่โลหะผสมที่สามารถผลิตน้ำเย็นได้และจากข้อมูลเอนทัลปีของ Sandia National Laboratory (<http://hydpark.ca.sandia.gov>) ซึ่งรายชื่อคู่สารทำงานเบื้องต้นที่นำมาศึกษาเสนออยู่ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ชนิดของโลหะผสมที่ใช้ในระบบทำความเย็นจากงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว

คู่ที่	ชนิดของโลหะผสม
1	$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ – $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$
2	$\text{LaNi}_{4.85}\text{Mn}_{0.17}$ – $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$
3	$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ – $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$
4	$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ – $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$
5	$\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ – $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$
6	LaNi_5 – $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$
7	LaNi_5 – $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

จากการเลือกคู่ของโลหะผสมเบื้องต้นนั้นจะทำการพิจารณาปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

4.1.1 ค่าความจุไฮโดรเจน (Hydrogen to Metal Ratio, H/M)

ค่าความจุไฮโดรเจน (H/M) เป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการดูดกลืนของไฮโดรเจน ซึ่งหากคู่โลหะผสมสามารถดูดกลืนไฮโดรเจนได้มากแสดงว่าปริมาณโลหะผสมที่ใช้สำหรับระบบทำความเย็นจะมีค่าน้อยลง โดยความสามารถสำหรับดูดกลืนไฮโดรเจนสำหรับโลหะผสม 1 กิโลกรัมแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่า H/M และปริมาณไฮโดรเจนที่สามารถดูดกลืนได้ของโลหะผสมชนิดต่างๆ และปริมาณความจุไฮโดรเจน

ชนิดของโลหะผสม	H/M	ปริมาณไฮโดรเจนที่สามารถดูดกลืนได้สำหรับโลหะผสม 1 กิโลกรัม (กิโลกรัม)
LaNi _{4.83} Mn _{0.17} Ti _{0.8} Zr _{0.2} CrMn	1.08 1	0.015 0.0104
LaNi _{4.83} Mn _{0.17} Ti _{1.2} CrMn	1.08 1.05	0.015 0.00954
LaNi _{4.75} Al _{0.25} Ti _{1.2} CrMn	0.97 1.05	0.0137 0.00954
LaNi _{4.75} Al _{0.25} MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	0.97 0.82	0.0137 0.0114
LaNi _{4.6} Al _{0.4} MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	0.97 0.82	0.0138 0.0114
LaNi ₅ Ti _{0.8} Zr _{0.2} CrMn	1.08 1	0.015 0.0104
LaNi ₅ Ti _{1.2} CrMn	1.08 1	0.015 0.00954

ถึงแม้ว่าข้อมูลจากตารางที่ 4.2 โลหะผสมคู่ที่ 1 LaNi_{4.83}Mn_{0.17}-Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMn และคู่ที่ 6 LaNi₅-Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMn นั้นสามารถที่จะจุไฮโดรเจนได้มากที่สุด แต่ก็ไม่ได้แตกต่างจากคู่โลหะผสมอื่นเท่าไร อย่างไรก็ตามเกณฑ์ในการเลือกคู่โลหะผสมโดยดูจากความจุของไฮโดรเจนนั้นควรพิจารณาความจุของโลหะผสมที่มีธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์เป็นสำคัญเนื่องจากมีราคาสูงกว่ากลุ่มทรานสิชันอื่น ดังนั้นคู่โลหะผสมที่ควรเลือกโคจรกันจึงได้แก่คู่โลหะผสมที่ 1 และ 6

4.1.2 ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ (Heat of formation)

ค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์เป็นดัชนีชี้แนวโน้มค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบ ซึ่งจากข้อมูลของ Sandia National Laboratories (<http://hydropark.ca.sandia.gov>) ระบุค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ ดังนี้

คู่มือ 1 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$

$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 32.41 kJ/mol_{H2}

$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 29.729 kJ/mol_{H2}

คู่มือ 2 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 32.41 kJ/mol_{H2}

$\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 25.5 kJ/mol_{H2}

คู่มือ 3 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 33.9 kJ/mol_{H2}

$\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 25.5 kJ/mol_{H2}

คู่มือ 4 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25} - \text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$

$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 33.9 kJ/mol_{H2}

$\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 25.3 kJ/mol_{H2}

คู่มือ 5 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4} - \text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$

$\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 36.4 kJ/mol_{H2}

$\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 25.3 kJ/mol_{H2}

คู่มือ 6 $\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$

LaNi_5 เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 30.8 kJ/mol_{H2}

$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 29.729 kJ/mol_{H2}

คู่มือ 7 $\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

LaNi_5 เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 30.8 kJ/mol_{H2}

$\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ เท่ากับ 25.5 kJ/mol_{H2}

เมื่อพิจารณาว่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของคู่อโลหะผสมต่างๆพบว่าค่าเอนทัลปีของโลหะผสมคู่มือ 6 $\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ มีค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะผสมที่อุณหภูมิสูงต่ำที่สุดเท่ากับ 30.8 kJ/mol_{H2} และมีค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของโลหะผสมที่ใช้ที่อุณหภูมิต่ำมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 29.729 kJ/mol_{H2} ซึ่งแสดงว่าค่าสัมประสิทธิ์

สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบในกรณีคู่สารทำงานที่ 6 จะมีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับคู่สารทำงานอื่น นั่นหมายความว่าคู่สารทำงานดังกล่าวสามารถดึงเอาปริมาณความร้อนเพื่อที่จะใช้ในการคายก๊าซ ไฮโดรเจนได้มาก

4.1.3 ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบ (COP_{ideal}) ของโลหะผสม

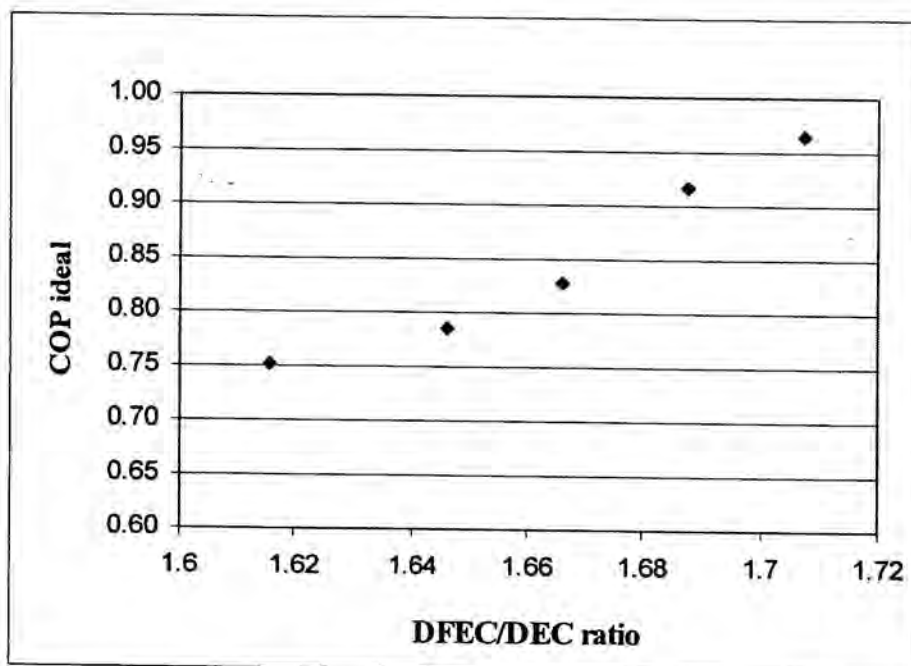
ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของโลหะผสมสามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของ โลหะผสม

ชนิดของโลหะผสม	ค่า COP _{ideal}
คู่ที่ 1 LaNi _{4.83} Mn _{0.17} – Ti _{0.8} Zr _{0.2} CrMn	0.917
คู่ที่ 2 LaNi _{4.83} Mn _{0.17} – Ti _{1.2} CrMn	0.786
คู่ที่ 3 LaNi _{4.75} Al _{0.25} – Ti _{1.2} CrMn	0.752
คู่ที่ 4 LaNi _{4.75} Al _{0.25} – MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	0.746
คู่ที่ 5 LaNi _{4.6} Al _{0.4} – MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	0.695
คู่ที่ 6 LaNi ₅ – Ti _{0.8} Zr _{0.2} CrMn	0.95
คู่ที่ 7 LaNi ₅ – Ti _{1.2} CrMn	0.827

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของโลหะผสมคู่ที่ 1 คู่ที่ 6 และ คู่ที่ 7 มีค่าสูงที่สุด 3 อันดับแรก โดยค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของโลหะผสมคู่ที่ 6 มีค่าสูงที่สุด เนื่องมาจากความแตกต่างของค่าเอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ของคู่โลหะผสมมีค่าแตกต่างกันน้อยมากที่สุด

จากงานของ Termsuksawad และคณะ (Termsuksawad และคณะ 2005) ค่าเอนทัลปีมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอกของโลหะผสม เมื่อนำหลักการดังกล่าวมาใช้กับคู่โลหะผสมในตารางที่ 4.3 พบว่าค่าอัตราส่วนของความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอก (DFEC/DEC ratio) ของโลหะผสมใน Bed A ต่อความเข้มข้นของโลหะผสมใน Bed B มีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นว่าค่าทั้งสองมีความสัมพันธ์เชิงเส้นต่อกัน ดังนั้นเราอาจจะใช้ความสัมพันธ์ดังกล่าวในการเลือกคู่โลหะผสมได้



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของความเข้มข้นและค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะในอุดมคติของตู้โลหะผสม

4.2 ผลการพิจารณาเลือกตู้ของโลหะผสมโดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์

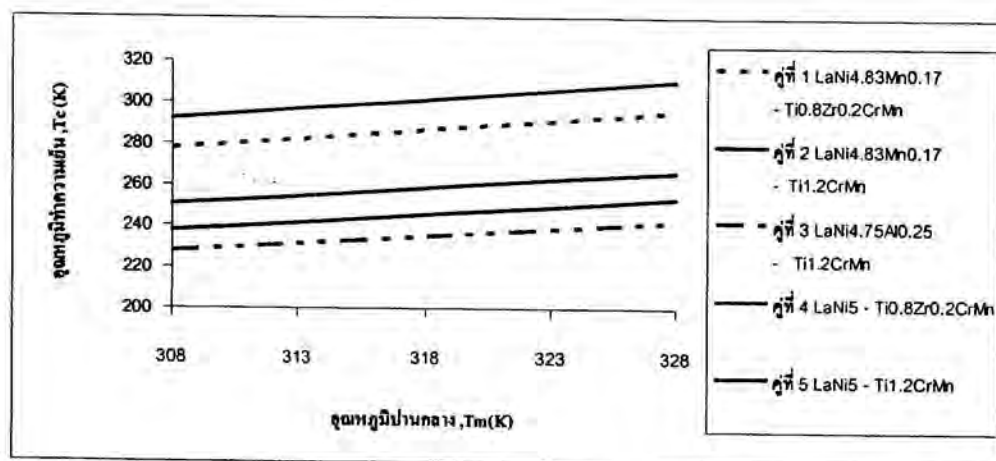
จากการเลือกตู้ของโลหะผสมเบื้องต้นจากงานวิจัยที่ผ่านมาแล้วในหัวข้อที่ 4.1 นั้น เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีเป็นหลักเนื่องจากค่านี้เป็นตัวชี้ประสิทธิภาพของระบบ พบว่าโลหะผสมคู่ที่ 4 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{-MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ และโลหะผสมคู่ที่ 5 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{-MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ มีค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีที่ต่ำ นอกจากนี้จากการทดลองของ Ron [Ron 1984] ซึ่งใช้ตู้โลหะผสม $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_x\text{-MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}\text{H}_x$ ซึ่งเป็นคู่สารที่ใกล้เคียงกับคู่สารทำงานที่ 5 ในการทดลองสร้างระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนเป็นแบบจำลองในห้องทดลอง พบว่าอุณหภูมิของอากาศที่ใช้ในการปรับอากาศจะอยู่ในช่วง -2 องศาเซลเซียส ถึง 7 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าช่วงอุณหภูมิที่ต้องการในงานวิจัยนี้ (-25 ถึง -10 องศาเซลเซียส) จึงได้ตัดการพิจารณาคู่สารผสมดังกล่าวออกไป จึงเหลือตู้ของโลหะผสมที่จะทำการพิจารณาต่ออีก 5 คู่ด้วยกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.4 คือ

ตารางที่ 4.4 ชนิดของโลหะผสมที่ได้ทำการคัดเลือกจากสมบัติของโลหะผสมเบื้องต้น

คู่ที่	ชนิดของโลหะผสม
1	$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$
2	$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$
3	$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$
4	$\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$
5	$\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

ในการคำนวณโดยโปรแกรมจำลองสถานการณ์อุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m) ที่ใช้ในการคำนวณอยู่ในช่วง 308 ถึง 328 K ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่พบในโรงงาน และได้ทำการแบ่งอุณหภูมิออกเป็น 5 ช่วงอุณหภูมิ คือ 308 K, 313 K, 318 K, 323 K และ 328 K ซึ่งผลที่ได้จากการคำนวณนั้นจะแสดงตามรูปที่ 4.2, 4.3 และตารางที่ 4.5

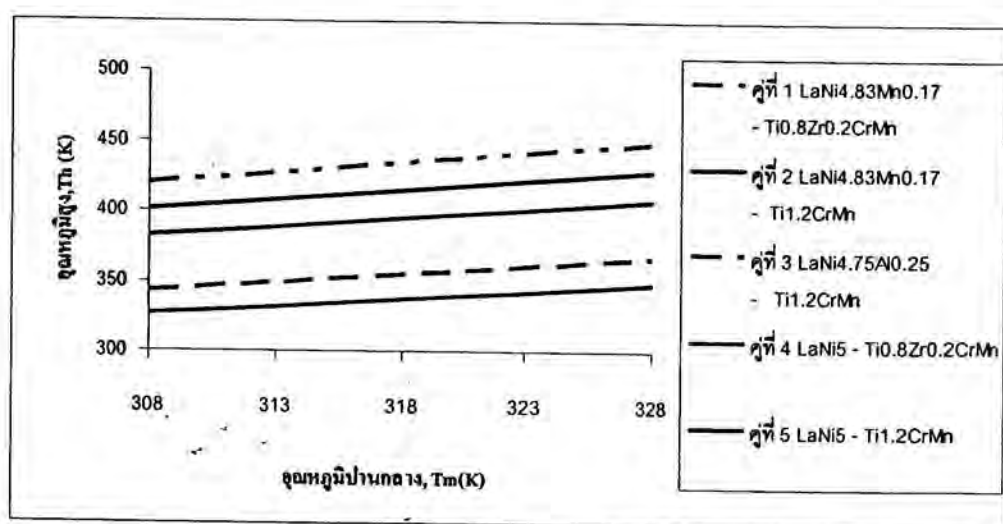
รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิทำความเย็น เมื่อทำการเพิ่มระดับของอุณหภูมิปานกลางของระบบขึ้น ก็จะทำให้ระดับอุณหภูมิทำความเย็นของระบบเพิ่มขึ้นไปตามทฤษฎี อันเป็นผลมาจากระดับอุณหภูมิทำความเย็นของระบบแปรผันตามค่าความดันต่ำสุดของระบบ ซึ่งมีทิศทางเดียวกับอุณหภูมิปานกลางของระบบ เมื่อพิจารณาถึงช่วงอุณหภูมิทำความเย็นของระบบที่ต้องการคือ -25 ถึง -10 องศาเซลเซียสแล้วนั้นจะพบว่า โลหะผสมคู่ที่ 1 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}-\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ และคู่ที่ 4 $\text{LaNi}_5-\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ มีอุณหภูมิทำความเย็นเท่ากับ 4 องศาเซลเซียส และ 18 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิปานกลางของระบบ 35 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงเกินกว่าขอบเขตที่กำหนดไว้ จึงได้ตัดการพิจารณาออกไป จึงเหลือคู่โลหะผสมที่จะพิจารณาต่อไปอีก 3 คู่ด้วยกันคือ คู่ที่ 2 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}-\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ คู่ที่ 3 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}-\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ และคู่ที่ 5 $\text{LaNi}_5-\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิทำความเย็น

เมื่อได้ทำการพิจารณาค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบแล้ว จะทำการพิจารณาค่าอุณหภูมิสูงของระบบเพื่อให้เหมาะสมกับอุณหภูมิของแหล่งความร้อนที่ใช้ถ่ายเทให้กับระบบซึ่งมีอุณหภูมิในช่วง 90 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส ผลของการคำนวณแสดงในรูปที่ 4.3

รูปที่ 4.3 ชี้ว่าโลหะผสมคู่ที่ 3 LaNi_{4.75}Al_{0.25}-Ti_{1.2}CrMn ต้องการอุณหภูมิสูงที่จะต้องจ่ายให้กับระบบทำความเย็นเท่ากับ 146 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิปานกลางของระบบเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าสูงเกินกว่าที่แหล่งจ่ายความร้อนที่จะจ่ายให้กับระบบจะทำได้ จึงเหลือเพียงโลหะผสมคู่ที่ 2 LaNi_{4.83}Mn_{0.17}-Ti_{1.2}CrMn และคู่ที่ 5 LaNi₅-Ti_{1.2}CrMn ที่มีสภาวะตามที่ต้องการ



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิสูง

เมื่อพิจารณาจากสภาวะต่างๆ ของระบบแล้วนั้น พบว่าเหล็กโลหะผสม 2 คู่ด้วยกันที่มีสภาวะตามต้องการ จึงทำการพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบทำความเย็นที่ใช้โลหะผสมทั้ง 2 คู่ ค่าที่แสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของโลหะผสมคู่ที่ 5 $\text{LaNi}_5\text{-Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ มีค่ามากกว่าโลหะผสมคู่ที่ 2 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}\text{-Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ จากปัจจัยดังกล่าวจึงได้ทำการเลือกโลหะผสมคู่ที่ 5 มาใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ นอกจากนี้เป็นที่น่าสนใจว่าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิทำความเย็น โดยหากค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีมีค่าสูง ความสามารถในการทำความเย็นจะลดลง ดังนั้นการเลือกคู่โลหะผสมจึงต้องมีการเลือกคู่โลหะผสมที่มีความสามารถในการทำความเย็นตามเป้าหมายก่อนจึงค่อยพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ นอกจากนี้จะเห็นว่าค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบสัมพันธ์กับอัตราส่วนความเข้มข้นของอิเล็กตรอนของคู่โลหะผสมด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงค่าอุณหภูมิสูงสุด อุณหภูมิต่ำสุดและค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะจาก โปรแกรมจำลองสถานการณ์ของโลหะผสมแต่ละคู่

ชนิดของโลหะผสม	อุณหภูมิ สูงสุดของ ระบบ($^{\circ}\text{C}$)	อุณหภูมิ ต่ำสุดของ ระบบ($^{\circ}\text{C}$)	ค่าสัมประสิทธิ์ สมรรถนะทาง ทฤษฎี	DFEC/DEC ratio
$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$	69	4	0.917	1.688
$\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	128	-36	0.786	1.646
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	146	-46	0.752	1.616
$\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$	52	18	0.95	1.708
$\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	108	-23	0.827	1.666

4.3 การสังเคราะห์โลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}$

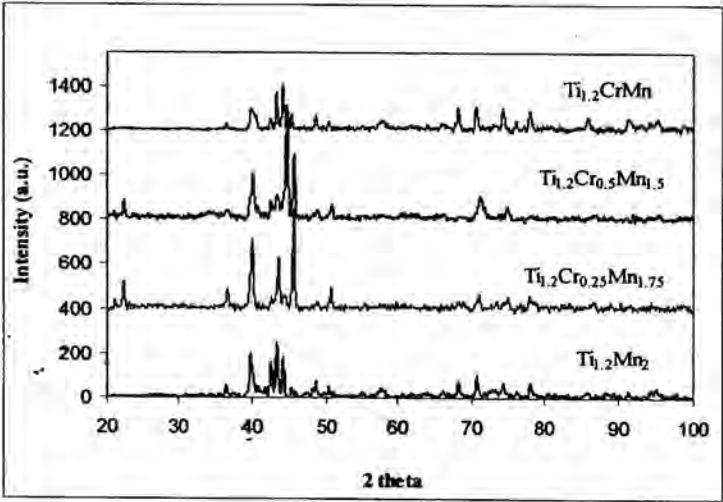
จากการวิเคราะห์เพื่อเลือกคู่สารเบื้องต้นได้ทำการเลือกคู่โลหะผสม $\text{LaNi}_5\text{-Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ทั้งนี้เพื่อพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อเลือกคู่สารสำหรับเป็นคู่สารทำงานในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนชนิดเมทัลไฮไดรไรด์-ไฮโดรเจนจึงได้ทำการสังเคราะห์กลุ่มโลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2+x}$ โดย x มีค่า 0 0.25 0.5 และ 1 ตามลำดับ ทั้งนี้ได้ทำการวิเคราะห์ส่วนผสมของกลุ่มโลหะผสมดังกล่าวด้วยเทคนิค x-ray fluorescence spectroscopy และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและคำนวณ

ปริมาตรเซลล์ (cell volume) ด้วยเทคนิค x-ray diffraction ซึ่งค่าส่วนผสมและค่าปริมาตรเซลล์แสดงในตารางที่ 4.6 และ โครงสร้างผลึกแสดงในรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.6 ส่วนผสมและปริมาตรเซลล์ของโลหะผสมสังเคราะห์ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$

Materials	Composition (wt %)			a (Å)	c (Å)	Cell Volume (Å ³)
	Ti	Cr	Mn			
$Ti_{1.2}CrMn$	35.37	32.37	31.58	4.90556	15.95820	332.56691
$Ti_{1.2}Cr_{0.5}Mn_{1.5}$	37.87	14.1	48.02	4.89972	15.92262	331.03601
$Ti_{1.2}Cr_{0.25}Mn_{1.75}$	35.05	8.06	56.9	4.89004	15.75840	326.32902
$Ti_{1.2}Mn_2$	35.48		64.52	4.89829	15.23933	316.64462

ทั้งนี้โครงสร้างผลึกของโลหะผสม $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$ เป็นโครงสร้าง hexagonal ซึ่งจากการคำนวณค่าปริมาตรเซลล์พบว่าปริมาตรเซลล์ของโลหะผสม $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$ มีค่าลดลงเมื่อปริมาณแมงกานีสเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเป็นไปในทิศทางที่สอดคล้องกับค่ามาตรฐานของปริมาตรเซลล์ในมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-1716 สำหรับ $TiCr_2$ และเลขที่ 50-1114 สำหรับ $TiCrMn$ ซึ่งระบุว่าค่าปริมาตรเซลล์ผลึกของสารประกอบดังกล่าวลดลงเมื่อเพิ่มแมงกานีสเข้าไปโดยปริมาตรเซลล์ผลึกของ $TiCr_2$ อยู่ที่ 334.50 Å³ ส่วนปริมาตรผลึกของ $TiCrMn$ มีค่า 325.20 Å³ ทั้งนี้ปริมาตรเซลล์ที่ลดลงเนื่องจากแมงกานีสมีจำนวนอิเล็กตรอนสูงกว่าโครเมียมจึงทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างอะตอมมากกว่า

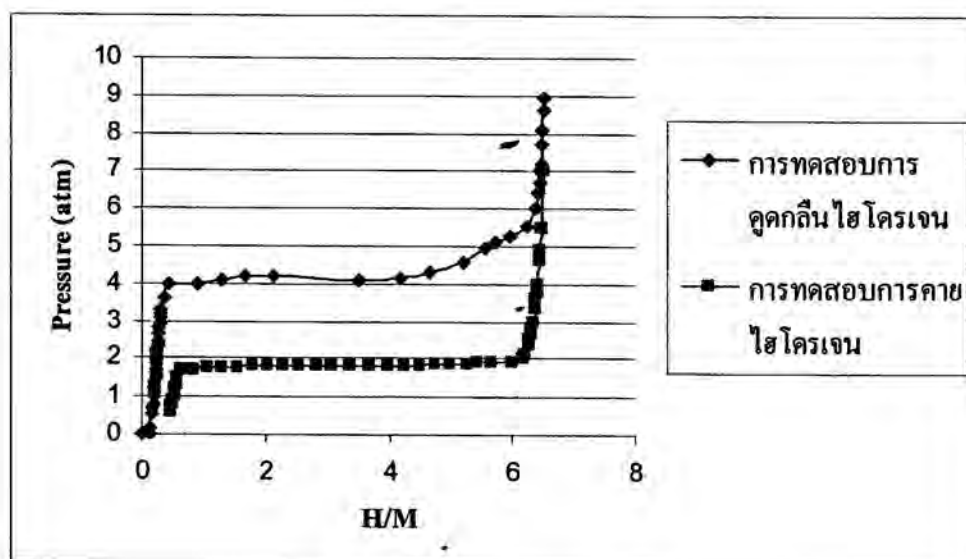


รูปที่ 4.4 X-ray diffraction pattern ของ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$

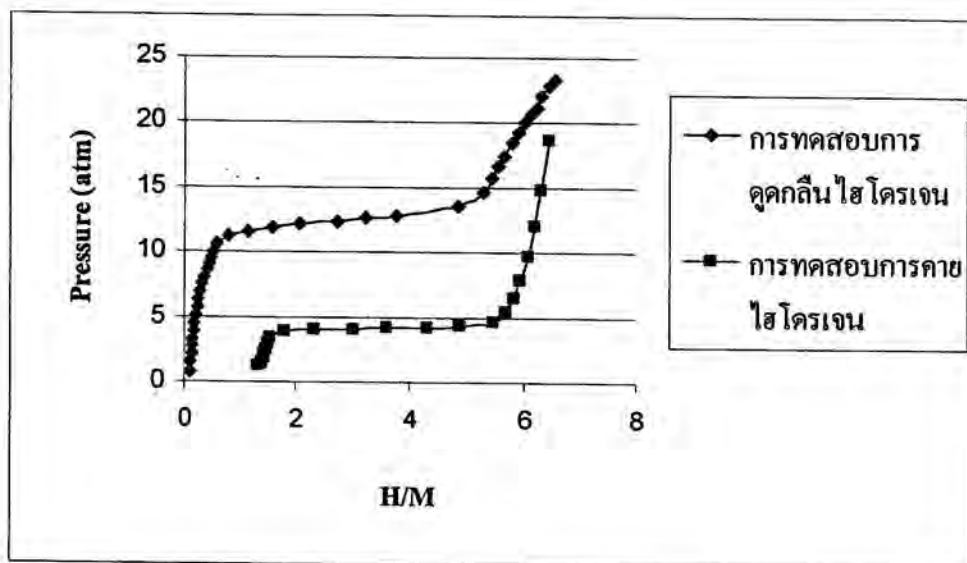
4.4 ผลการทดสอบการดูดกลืนและการคายไฮโดรเจนของโลหะผสม

4.4.1 ผลการทดสอบการดูดกลืนและการคายไฮโดรเจนของ LaNi_5

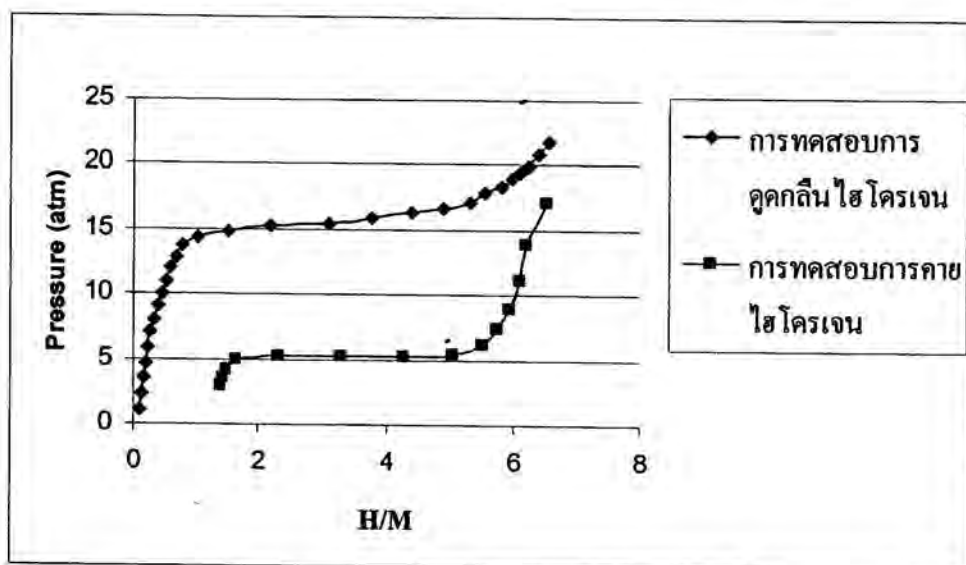
ในการทดสอบการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 จะทำการทดสอบทั้งหมด 3 อุณหภูมิด้วยกันคือ 26 30 และ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดสอบแสดงในรูปที่ 4.5 4.6 และรูปที่ 4.7 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความดันสมดุลทั้งขณะดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 จะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และค่า Hysteresis ก็สูงขึ้นตามอุณหภูมิเช่นกัน



รูปที่ 4.5 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 ที่ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.6 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi₅ ที่ 35 องศาเซลเซียส



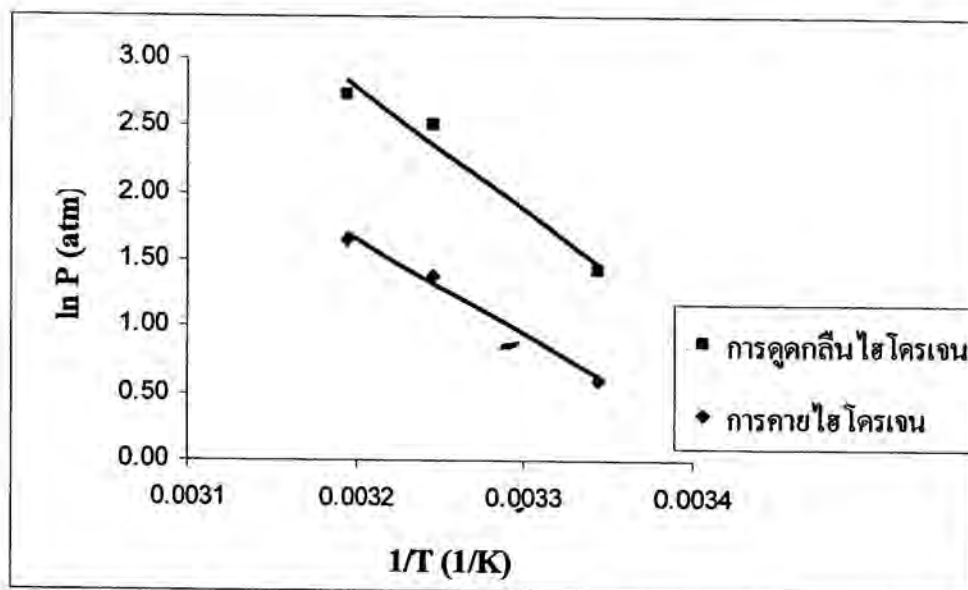
รูปที่ 4.7 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi₅ ที่ 40 องศาเซลเซียส

4.4.1.1 ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi₅

เมื่อทำการทดสอบค่าการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนแล้ว ค่าความดันและอุณหภูมิที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาหาค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของปฏิกิริยาการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนได้โดยการสร้าง Van't Hoff ไดอะแกรม ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งความสัมพันธ์ที่แสดงใน

Van't Hoff ไดอะแกรม เป็นสมการเส้นตรง โดยค่าเอนทัลปีหาได้จากค่าความชันของสมการเส้นตรงที่ได้ และค่าเอนโทรปีหาได้จากจุดตัดแกน y ดังแสดงในสมการที่ 4.1 ซึ่งผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.7

$$\text{จากสมการพื้นฐาน} \quad \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.1)$$



รูปที่ 4.8 Van't Hoff ไดอะแกรมของระบบ $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$

จากตารางที่ 4.7 ค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปี ที่คำนวณได้จากการทดลองการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 มีค่าเท่ากับ $29.6579 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และ $0.1017 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{-K}}$ ซึ่งจากข้อมูลค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของ LaNi_5 อ้างอิงจาก Sandia National Laboratories (<http://hydpark.ca.sandia.gov>) มีค่าเท่ากับ $30.8 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และ $0.13 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{-K}}$ ตามลำดับ ค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของ LaNi_5 ที่คำนวณได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่าดังกล่าวอยู่ 3.7 เปอร์เซ็นต์ และ 21.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากสภาพแวดล้อมที่ใช้ในการทดสอบในส่วน of ค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของ LaNi_5 ที่ได้จากการทดลองการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับ $-37.8449 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และ $0.1327 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2\text{-K}}$ จะเห็นว่าค่าสัมบูรณ์ของค่าดังกล่าวสูงกว่าค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจน นั้นหมายความว่าในการดูดกลืนต้องใช้พลังงานสูงกว่าการคายก๊าซไฮโดรเจน ทั้งนี้เพราะในขณะดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนสิ่งที่เกิดขึ้นพร้อมกันด้วยก็คือการที่อะตอมของไฮโดรเจนต้องแทรกเข้าไปในเนื้อโลหะผสมทำให้ต้องใช้พลังงานสูงกว่า [Kuhupa 1996]

ตารางที่ 4.7 ผลการคำนวณการหาค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5

	เอนทัลปี ($\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$)	เอนโทรปี ($\text{kJ/mol}_{\text{H}_2\cdot\text{K}}$)
การดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5	-37.8449	0.1327
การคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5	29.6579	0.1017

4.4.1.2 ค่า Hysteresis ของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5

จากผลการทดสอบการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 ค่า Hysteresis สามารถหาได้จากความแตกต่างของความดันที่ภาวะสมดุลของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจน โดยค่า Hysteresis สามารถหาได้จากสมการ

$$\text{Hysteresis} = \ln \frac{P_a}{P_d} \quad (4.2)$$

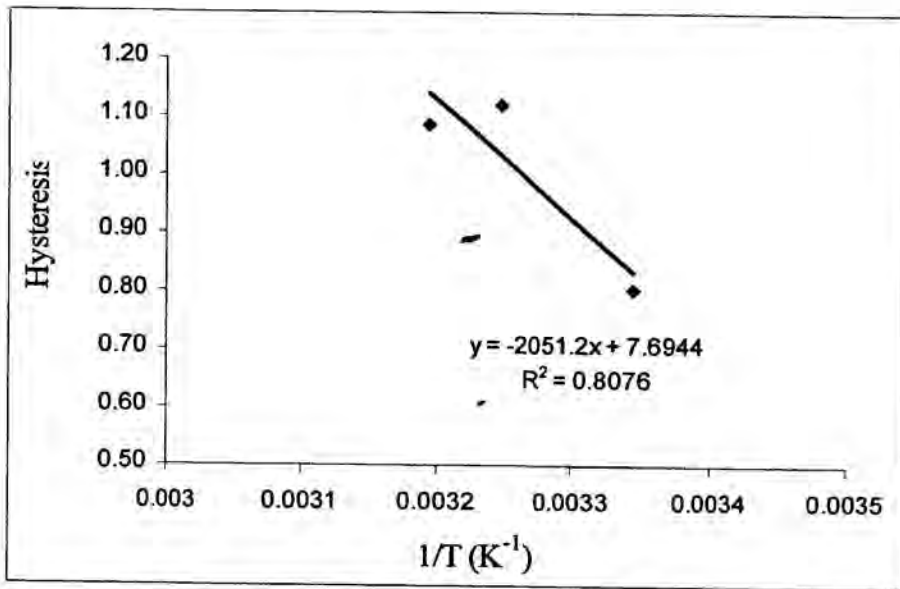
เมื่อ P_a = Plateau Pressure ของการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน (atm)
 P_d = Plateau Pressure ของการคายก๊าซไฮโดรเจน (atm)

ในการคำนวณนั้นจะใช้ค่าความดันที่จุดกึ่งกลางของการดูดกลืนหรือการคายก๊าซไฮโดรเจนมาคำนวณ ผลจากการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.8

จากตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ ค่า Hysteresis ก็จะยิ่งเพิ่มขึ้น ค่า Hysteresis เกิดจากการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนในระหว่างการดูดกลืนทำให้เกิดความเครียดและความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างผลึก เกิดการขยายตัวของโครงสร้างผลึกเป็นเหตุให้ค่าความดันในการดูดกลืนเพิ่มขึ้น แต่ขณะเกิดการคายก๊าซไฮโดรเจนค่าความเครียดและความไม่เป็นระเบียบของผลึกจะเกิดการผ่อนคลายทำให้ความดันลดลง ยิ่งเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทดสอบมากขึ้นค่าความเครียดที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนก็จะเพิ่มมากขึ้นไปด้วย ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสอดคล้องกับกรณีการดูดกลืน-คายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{La}_2\text{Mg}_{1.7}$ [Kuhupa 1996] ค่า Hysteresis ที่เกิดขึ้นนี้เป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบลดลง ยิ่งเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นค่า Hysteresis ก็จะยิ่งมากขึ้น ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบลดลงไปอีก ซึ่งค่า Hysteresis เปรียบได้กับภาระ (load) ของระบบที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากสมบัติของโลหะผสมแต่ละชนิด เมื่อนำค่าที่ได้มาสร้างสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิจะพบว่าค่า Hysteresis มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.8 ผลการหาค่า Hysteresis ของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ LaNi_5 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ (K)	Hysteresis
299	0.8042
308	1.121107
313	1.084537



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิของการทดสอบ LaNi_5

จากรูปที่ 4.9 สามารถแสดงสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิได้ดังนี้

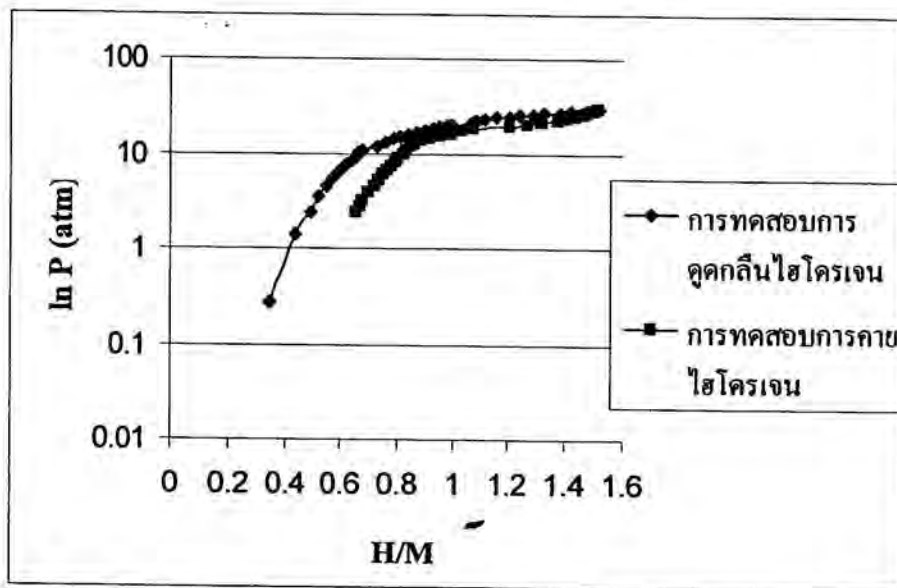
$$\text{Hys}_{\text{LaNi}_5} = -2051.2(1/T) + 7.6944 \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } \text{Hys}_{\text{LaNi}_5} &= \text{Hysteresis ของการดูดกลืน/คายก๊าซไฮโดรเจน} \\ T &= \text{อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)} \end{aligned}$$

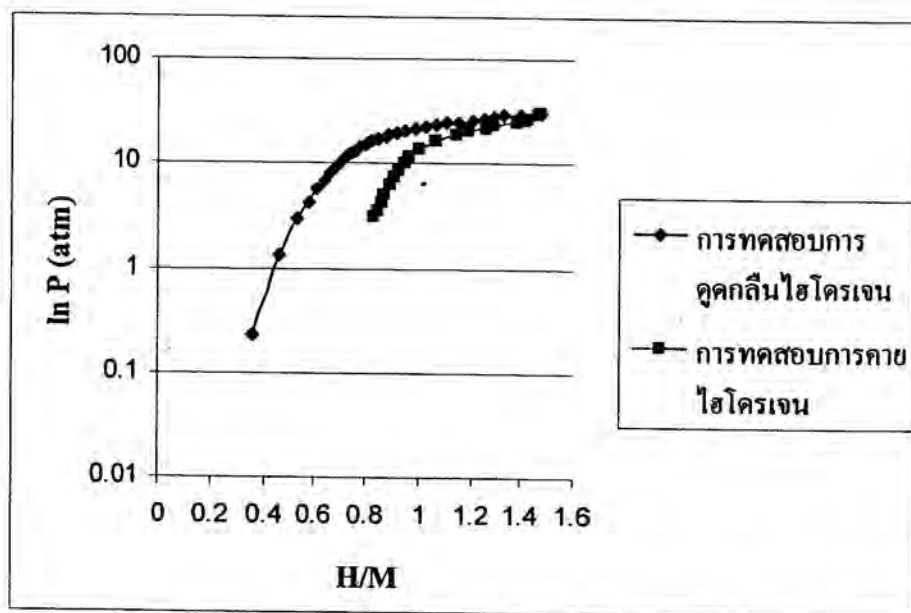
4.4.2 ผลการทดสอบการดูดกลืนและการคายไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

การทดสอบการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ จะทำการทดสอบที่ 4 อุณหภูมิด้วยกัน คือ 10 15 20 และ 26 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการทดสอบพบว่าความดันในการ

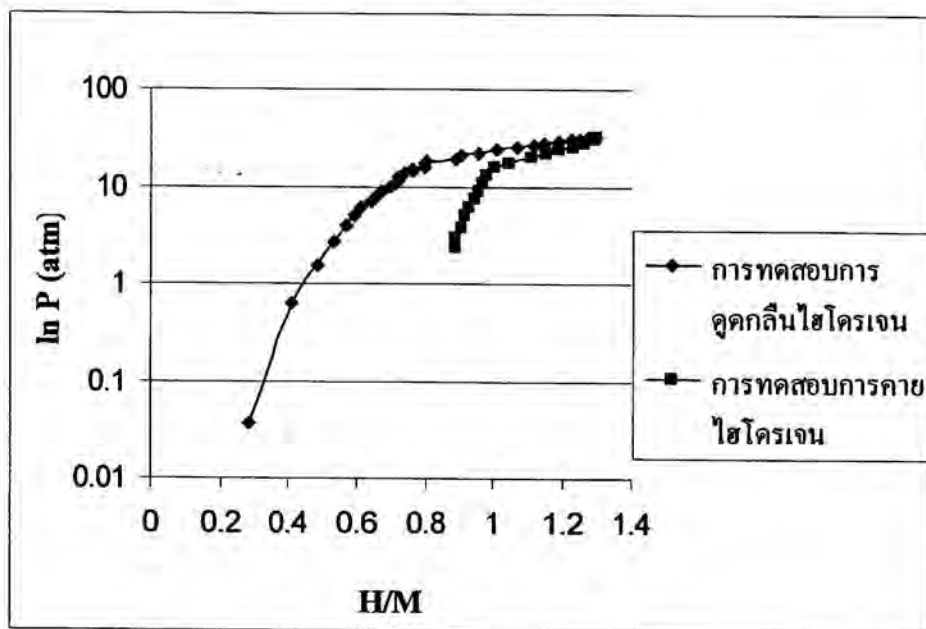
ทดสอบทั้งการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิของการทดสอบ เช่นเดียวกับที่พบในกรณี LaNi_5 ดังแสดงในรูปที่ 4.10 4.11 4.12 และ รูปที่ 4.13 ตามลำดับ



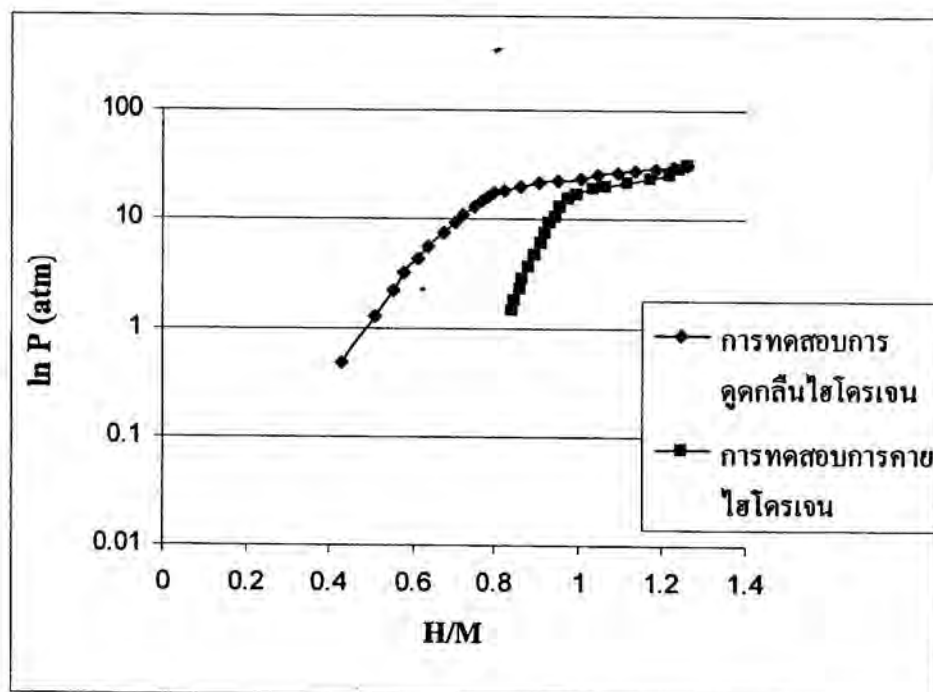
รูปที่ 4.10 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 10 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.11 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 15 องศาเซลเซียส



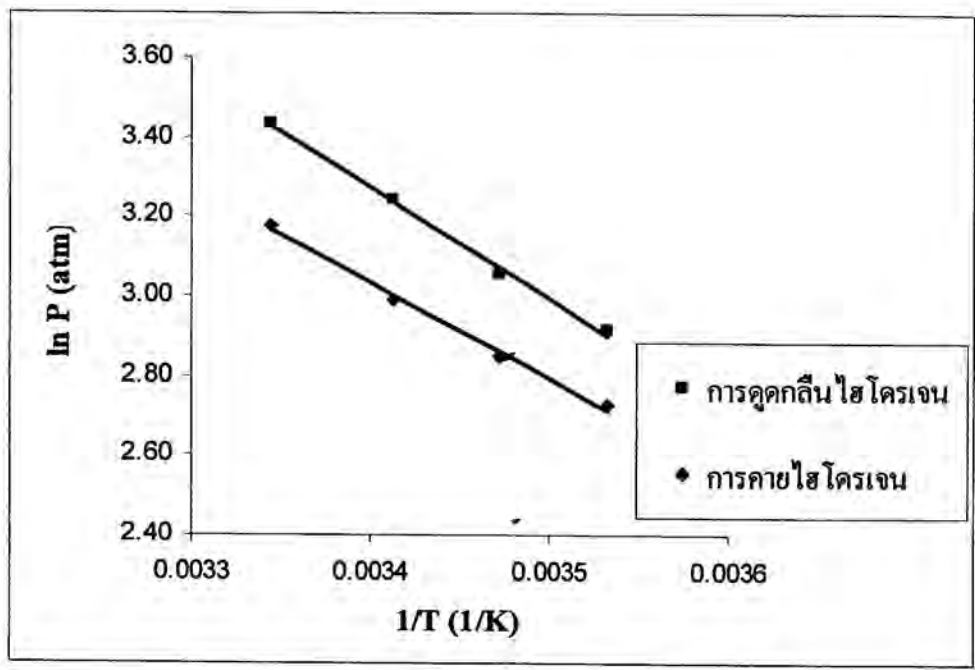
รูปที่ 4.12 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 20 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.13 ผลการทดลองการดูดและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่ 26 องศาเซลเซียส

4.4.2.1 ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$

ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$ สามารถหาได้ด้วยวิธีเดียวกับที่คำนวณในกรณีการดูดกลืน/คายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$ ซึ่งค่าที่ได้แสดงในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.8



รูปที่ 4.14 Van't Hoff ไดอะแกรมของระบบ $Ti_{1.2}CrMn-H_2$

จากตารางที่ 4.9 พบว่าค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปี ที่คำนวณได้จากการทดลองการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$ มีค่าเท่ากับ 21.12 kJ/mol_{H2} และ 0.0970 kJ/mol_{H2}-K ซึ่งจากข้อมูลค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของ $Ti_{1.2}CrMn$ ของ Sandia National Laboratories (<http://hydpark.ca.sandia.gov>) ค่าดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 25.5 kJ/mol_{H2} และ 0.11 kJ/mol_{H2}-K ตามลำดับ ซึ่งค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของ $Ti_{1.2}CrMn$ ที่คำนวณได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่าดังกล่าว แต่หากเปรียบเทียบกับงานของ Beerli และคณะ[Beerli และคณะ 2000] ซึ่งได้ค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $TiCrMn$ มีค่าเท่ากับ 19.6 kJ/mol_{H2} และ 0.106 kJ/mol_{H2}-K และค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของ $TiCr_2$ มีค่าเท่ากับ 18.7 kJ/mol_{H2} และ 0.103 kJ/mol_{H2}-K ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของ $Ti_{1.2}CrMn$ ใกล้เคียงกับโลหะผสมทั้งสองซึ่งมีสูตรทางเคมีใกล้เคียงกัน ดังนั้นความแตกต่างกันระหว่างค่าที่คำนวณได้กับค่าอ้างอิงจาก Sandia national laboratory อาจเป็นผลมาจากสภาพแวดล้อมที่ใช้ในการวัดรวมไปถึงสัดส่วน

ของตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบด้วย ในส่วนของค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปี ที่ได้จากการทดลองการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$ มีค่าเท่ากับ $-22.55 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ และ $0.1045 \text{ kJ/mol}_{H_2}\text{-K}$ จะพบว่าค่าสัมบูรณ์ของค่าเอนทัลปีของการทดลองการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีค่ามากกว่าค่าเอนทัลปีของการทดลองการคายก๊าซไฮโดรเจนไม่มากนัก ซึ่งหมายความว่าโครงสร้างของ $Ti_{1.2}CrMn$ ไม่ได้ขยายตัวมากนักขณะเมื่อดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไป

ตารางที่ 4.9 ผลการคำนวณการหาค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของการดูดกลืนและคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$

	เอนทัลปี (kJ/mol_{H_2})	เอนโทรปี ($\text{kJ/mol}_{H_2}\text{-K}$)
การดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$	-21.96	0.1019
การคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$	20.42	0.094

4.4.2.2 ค่า Hysteresis ของ $Ti_{1.2}CrMn$

ค่า Hysteresis ของ $Ti_{1.2}CrMn$ สามารถหาค่าได้จกสมการที่ 4.2 และผลจากการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.10

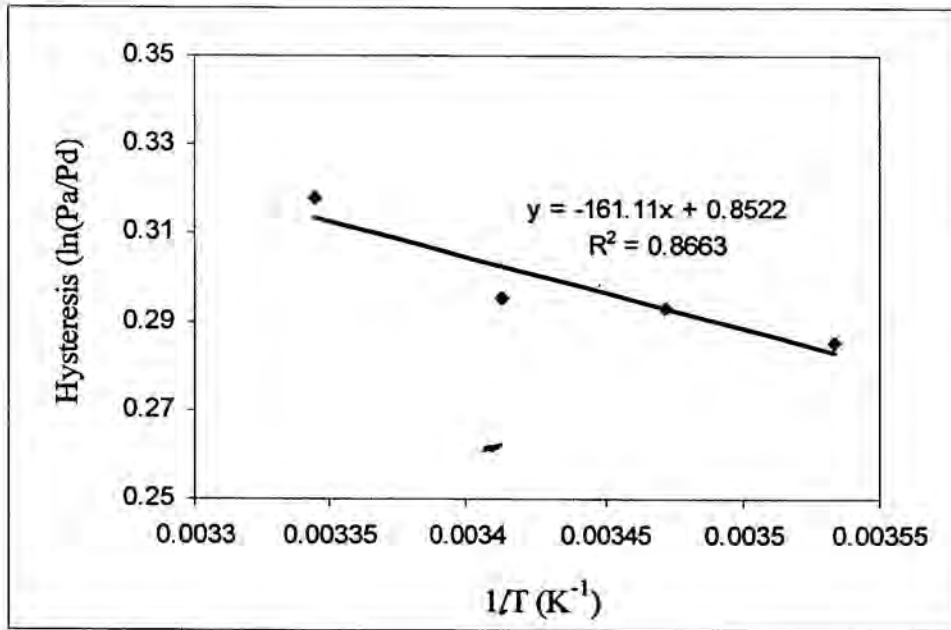
ตารางที่ 4.10 ค่า Hysteresis ของการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}CrMn$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ (K)	Hysteresis
299	0.317881
293	0.295092
288	0.293135
283	0.285301

พฤติกรรมนี้เหมือนกับที่พบในการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $LaNi_5$ ซึ่งอธิบายโดยค่าความเครียดและความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างผลึกระหว่างการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจน [Kuhupa 1996] เมื่อนำค่าที่ได้มาสร้างสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิพบว่าค่าทั้ง 2 มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงต่อกันดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิของ $Ti_{1.2}CrMn$ สามารถแสดงได้ดังนี้

$$\text{Hys}_{\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}} = -161.11(1/T) + 0.8522 \quad (4.4)$$

เมื่อ $\text{Hys}_{\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}}$ = Hysteresis ของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hysteresis กับอุณหภูมิของการทดสอบ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$

4.5 ผลการคำนวณสถานะต่างๆของระบบโดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์

จากผลการทดลองสมบัติการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม LaNi_5 และ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ค่าที่ได้จากการทดลองเหล่านี้จะนำไปใช้ในโปรแกรมจำลองสถานการณ์เพื่อทำนายสถานะต่างๆ ของระบบ อาทิ ค่าอุณหภูมิการทำความเย็น ค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบที่ต้องการจากแหล่งจ่ายความร้อน และค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบโดยเปรียบเทียบทั้งในกรณีที่คิดและไม่คิดผลของ Hysteresis ซึ่งจากสมการที่ 4.1 สามารถจัดรูปสมการใหม่โดยคิโดอิทธิพลของค่า Hysteresis ได้ดังนี้ [Ahmed และ Murthy 2004]

$$\text{จากสมการพื้นฐาน} \quad \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + F_h \quad (4.5)$$

เมื่อ P = ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน (atm)
 ΔH = เอนทัลปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ ($\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$)
 ΔS = เอนโทรปีของการเกิดเมทัลไฮไดรด์ ($\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}\text{K}$)

$$\begin{aligned}
 R &= 0.008205 \text{ (atm m}^3\text{/mol}_{\text{H}_2} \text{ K)} \\
 T &= \text{อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)} \\
 F_h &= \text{Hysteresis function}
 \end{aligned}$$

จากผลการทดลองพบว่าค่า Hysteresis จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ โดยสมการที่อธิบาย Hysteresis สามารถอธิบายได้ดังนี้

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (4.6)$$

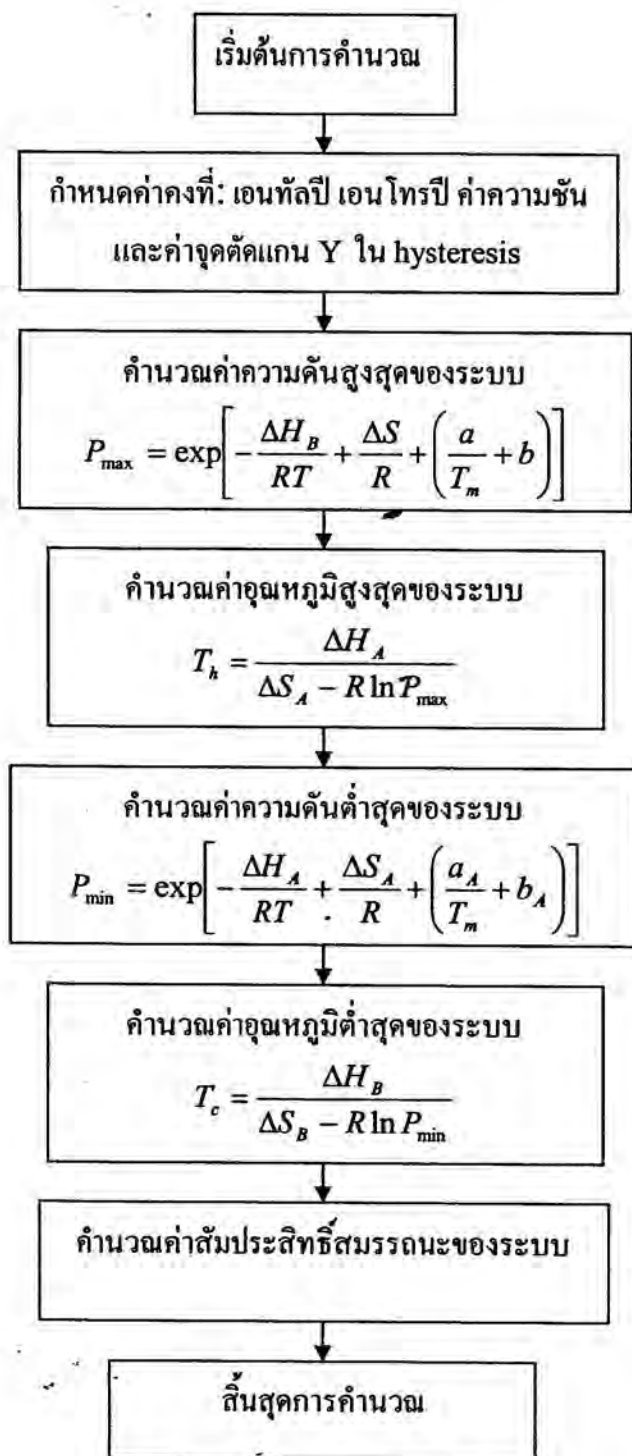
$$\begin{aligned}
 \text{เมื่อ } a &= \text{ค่าความชันของเส้นกราฟ Hysteresis} \\
 b &= \text{ค่าจุดตัดแกน y ของเส้นกราฟ Hysteresis}
 \end{aligned}$$

ทั้งนี้จะใช้สมการที่ 4.4 และ 4.6 ในโปรแกรมจำลองสถานการณ์เพื่อคำนวณค่าช่วงอุณหภูมิสูงและช่วงอุณหภูมิต่ำของระบบ นอกจากนี้ยังใช้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบด้วยโดยใช้ขอบเขตเพื่อทำความเย็นให้น้ำ 1 กิโลกรัมที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสกลายเป็นน้ำแข็ง และในการคำนวณนี้จะใช้สำหรับเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะเท่านั้น ดังนั้นค่าความร้อนที่เกี่ยวข้องจะคิดเฉพาะค่าความร้อนที่ทำให้โลหะผสมใน bed A เปลี่ยนอุณหภูมิและพลังงานที่ทำให้ทำความเย็นเท่านั้น ดังนั้นสมการที่ใช้หาค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะจึงหาได้จาก

$$\begin{aligned}
 COP &= \frac{Q_{cooling}}{Q_{heating}} \\
 COP &= \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} C_p|_{\text{H}_2\text{O}} (T_M - T_L) + L_H}{\left(m_{\text{H}_2\text{O}} C_p|_{\text{H}_2\text{O}} (T_M - T_L) + L_H\right) \frac{\Delta H_A}{\Delta H_B} + m_{\text{LaNi}_5} C_p|_{\text{LaNi}_5} (T_H - T_M)} \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

พจน์ $\left(m_{\text{H}_2\text{O}} C_p|_{\text{H}_2\text{O}} (T_M - T_L) + L_H\right) \frac{\Delta H_A}{\Delta H_B}$ ในสมการที่ 4.7 หมายถึงค่าความร้อนที่ใช้ในการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมที่ Bed A ซึ่งมีค่าเท่ากับ $n_{\text{H}_2} \Delta H_A$ ส่วน L_H หมายถึงค่าความร้อนแฝงของน้ำซึ่งมีค่า 355 kJ/kg ค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำคิดที่ 4.19 J/gK และค่าความจุความร้อนของ LaNi_5 จากการทดลองด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry ที่ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) มีค่าเท่ากับ 0.11 J/gK นอกจากนี้ในการคำนวณจะใช้สมมติฐาน

ให้อุณหภูมิที่ใช้ในการทำความเย็นของน้ำของระบบอยู่ที่ -5 องศาเซลเซียส ซึ่งขั้นตอนการคำนวณแสดงในรูปที่ 4.16



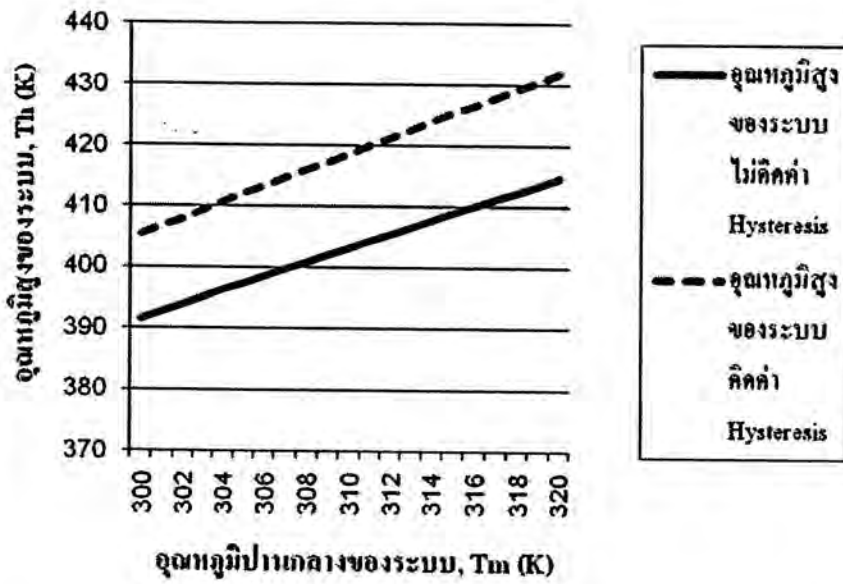
รูปที่ 4.16 ขั้นตอนการคำนวณสถานะต่างๆของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทิลไฮโดรคาร์-ไฮโดรเจน

เงื่อนไขในการคำนวณนั้น จะกำหนดขอบเขตอุณหภูมิปานกลางของระบบซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิของ Bed A และ Bed B ที่สภาวะการดูดกลืนของไฮโดรเจนในแต่ละ Bed อยู่ในช่วง 300 K ถึง 320 K และในความเป็นจริงไม่สามารถที่จะระบายความร้อนออกจากทั้ง 2 Bed ที่สภาวะนี้จนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิบรรยากาศได้จึงทำการพิจารณาสภาวะที่ใกล้เคียง ในการคำนวณจะพิจารณาออกเป็น 2 กรณีด้วยกันคือ

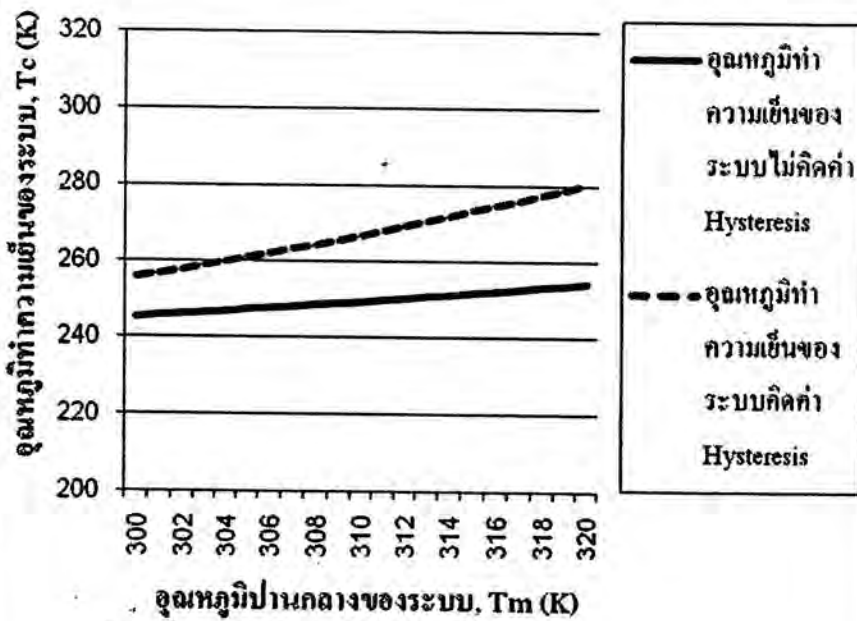
1. การคำนวณสภาวะต่างๆของระบบแบบไม่คิดผลกระทบจากค่า Hysteresis โดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์ ในการคำนวณนั้นจะใช้ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีที่คำนวณได้จากการทดลอง ไปแทนค่าในโปรแกรมจำลองสถานการณ์เพื่อทำนายสภาวะต่างๆ ของระบบ

2. การคำนวณสภาวะต่างๆของระบบแบบคิดผลกระทบจากค่า Hysteresis โดยใช้โปรแกรมการจำลองสถานการณ์ ซึ่งจะใช้ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปี รวมไปถึงค่า Hysteresis ที่คำนวณได้จากการทดลอง ไปแทนค่าในโปรแกรมจำลองสถานการณ์เพื่อทำนายสภาวะต่างๆ ของระบบ ผลการคำนวณจะแสดงในรูปที่ 4.17 รูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.19

รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิสูงสุดของระบบ โดยเปรียบเทียบผลของ Hysteresis พบว่าอิทธิพลของ Hysteresis ส่งผลให้ค่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบมีค่าสูงขึ้น นั้นหมายความว่าความร้อนที่ได้จากการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจนจะมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นการออกแบบระบบต้องออกแบบวัสดุให้สามารถถ่ายเทความร้อนได้เร็วขึ้น ซึ่งผลของ Hysteresis นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Izhvanov และคณะ [Izhvanov และคณะ 1996] ในขณะเดียวกัน Hysteresis ทำให้อุณหภูมิในการทำ매เย็นสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.18 โดยอุณหภูมิทำความเย็นแตกต่างกันประมาณ 10 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิปานกลาง 300 K ความแตกต่างเนื่องจากผลของ Hysteresis เพิ่มขึ้นจนถึงประมาณ 25 องศาเซลเซียสที่ 320 K ซึ่งหากเปรียบเทียบกับกรณีของอุณหภูมิสูงสุดของระบบความแตกต่างที่เกิดขึ้นจากผลของ Hysteresis เมื่ออุณหภูมิปานกลางสูงขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า นั้นหมายความว่า Hysteresis ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการทำความเย็นมากกว่า นอกจากนี้จากรูปที่ 4.18 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิปานกลาง 314 K ค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบมีค่ามากกว่า 273 K ซึ่งเป็นจุดแข็งตัวของน้ำ ดังนั้นในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะจะคำนวณตั้งแต่ค่าอุณหภูมิปานกลางอยู่ที่ 300 K จนถึงที่อุณหภูมิ 314 K เท่านั้น ซึ่งผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 4.19

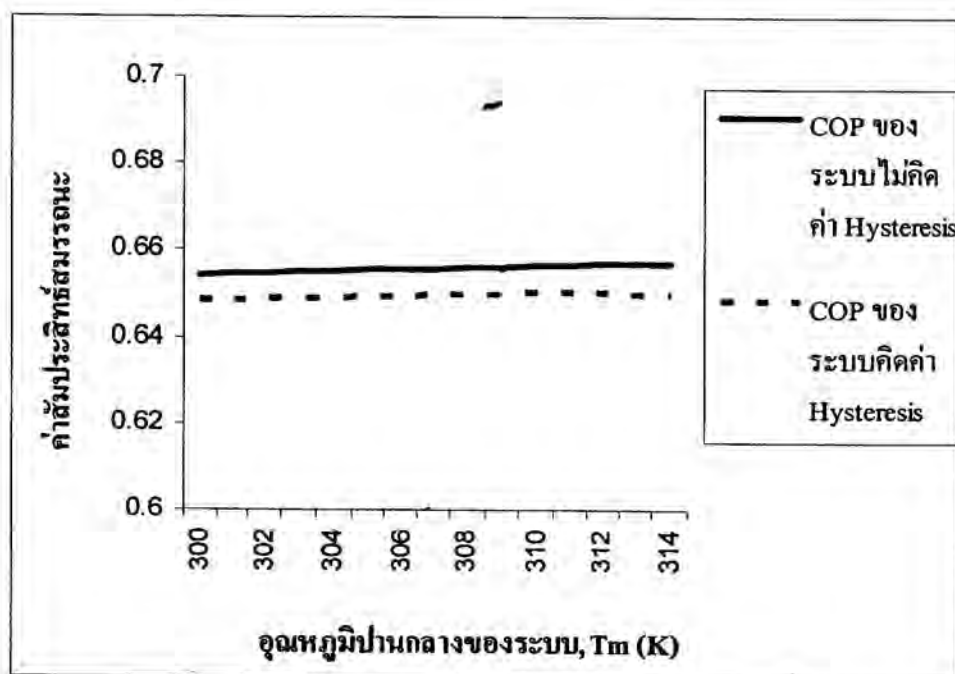


รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลาง กับอุณหภูมิสูงสุดของระบบโดยคำนวณจากค่าจากการทดลอง



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลาง กับอุณหภูมิทำ ความเย็นของระบบโดยคำนวณจากค่าจากการทดลอง

ผลจากการคำนวณชี้ว่า Hysteresis ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบลดลง ทั้งนี้เพราะค่า Hysteresis ก็คือภาระประเภทหนึ่งของระบบ แต่ผลของ Hysteresis ส่งผลไม่มากนัก โดยพบว่าที่ อุณหภูมิ 300 K ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบในกรณีที่ไม่นับอิทธิพลของค่า Hysteresis มีค่าประมาณ 0.656 และในกรณีที่คิดอิทธิพลของค่า Hysteresis มีค่าประมาณ 0.65 ซึ่งความแตกต่างนี้ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ทั้งนี้หากพิจารณาระบบดังกล่าวพบว่าค่า Hysteresis ส่งผลให้อุณหภูมิปานกลางเพิ่มขึ้นประมาณ 14 K ซึ่งหมายถึงต้องใช้พลังงานเพิ่มขึ้นจากการให้ความร้อนกับโลหะผสมที่ Bed A ประมาณ 6 kJ เทียบกับพลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการลดอุณหภูมิประมาณ 545 kJ ความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะในกรณีคิดค่า Hysteresis ลดลงเพียง 1 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบ โดยคำนวณจากค่าจากการทดลอง

นอกจาก $Ti_{1.2}CrMn$ ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการทดสอบสมบัติการคายก๊าซไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$ เมื่อ x มีค่า 0 0.25 และ 0.5 ซึ่งผลการทดลองหาค่าเอนทัลปีได้ผลตามแสดงในตารางที่ 4.11

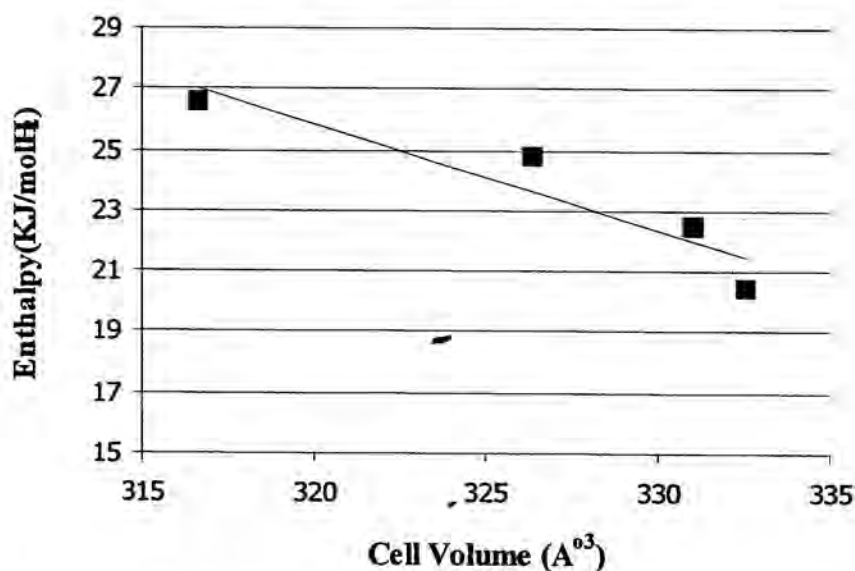
ตารางที่ 4.11 ค่าเอนทัลปีของการคายไฮโดรเจนของ $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$

โลหะผสม	เอนทัลปี(kJ/molH ₂) การคายไฮโดรเจน
$Ti_{1.2}CrMn$	20.42
$Ti_{1.2}Cr_{0.5}Mn_{1.5}$	22.44
$Ti_{1.2}Cr_{0.25}Mn_{1.75}$	24.80
$Ti_{1.2}Mn_2$	26.54

4.6 ความสัมพันธ์ของโครงสร้างผลึกและสมบัติการคายก๊าซไฮโดรเจน

จากโลหะสังเคราะห์กลุ่ม $Ti_{1.2}Cr_xMn_{2-x}$ เมื่อนำมาคำนวณค่าความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอก (d-electron concentration, DEC) ค่า DEC ที่คำนวณได้จะมีค่าเท่ากันหมดเท่ากับ 3.875 เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกของโครเมียม (Cr: $3d^5 4s^1$) และแมงกานีส (Mn: $3d^5 4s^2$) มีค่าเท่ากันที่ 5 อิเล็กตรอนต่ออะตอม ดังนั้นจึงไม่สามารถเปรียบเทียบความแตกต่างจากค่าความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอกได้ อย่างไรก็ตามเนื่องจากขนาดอะตอมและค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของทั้งสองธาตุมีค่าต่างกันเป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีปริมาตรต่างกัน ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึกและค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนแสดงในรูปที่ 4.20 จากกราฟดังกล่าวจะเห็นว่าค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาตรเซลล์ผลึกเพิ่มขึ้น หรือหากพิจารณาเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับค่าปริมาตรเซลล์ผลึกจะพบว่าความดันสมดุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาตรเซลล์ผลึกเพิ่มขึ้น ผลดังกล่าวเป็นในทิศทางตรงข้ามกับสิ่งที่พบในกรณีของโลหะผสมประเภท AB_5 (Mendelsohn และคณะ 1977) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วหากปริมาตรเซลล์ผลึกสูงขึ้น โลหะผสมจะมีช่องว่างให้ไฮโดรเจนแทรกเข้าไปได้ง่ายขึ้นดังนั้นเอนทัลปีการจะสูงขึ้นและค่าความดันสมดุลควรจะลดลงตามที่ปรากฏในงานวิจัยของMendelsohn และคณะ (Mendelsohn และคณะ 1977) แต่หากพิจารณาเฉพาะผลของการเปลี่ยนแปลงแมงกานีสต่อค่าเอนทัลปีโดยเทียบกับงานวิจัยของ Osumi และคณะ (Osumi และคณะ 1983) จะเป็นไปในทิศทางเดียวกันกล่าวคือเมื่อค่าของเอนทัลปีในการเกิดไฮโดรไรด์จะสูงขึ้นตามปริมาณแมงกานีส และเมื่อพิจารณาค่าเอนทัลปีของการเกิดไฮโดรไรด์ของแมงกานีสกับโครเมียมที่ศึกษาโดย Gelatt และคณะในรูปที่ 2.4 จะเห็นว่าค่าเอนทัลปีของการเกิดไฮโดรไรด์ของแมงกานีสมีค่าต่ำกว่า (ค่าสัมบูรณ์สูงกว่า) ค่าเอนทัลปีของโครเมียม ซึ่งหมายความว่าแมงกานีสสามารถเกิดพันธะกับไฮโดรเจนได้ดีกว่าโครเมียม ค่าเอนทัลปีที่ต่ำกว่าเป็นผลมาจากความแตกต่างที่ของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน antibonding d-orbitals และ bonding d-orbitals ของ

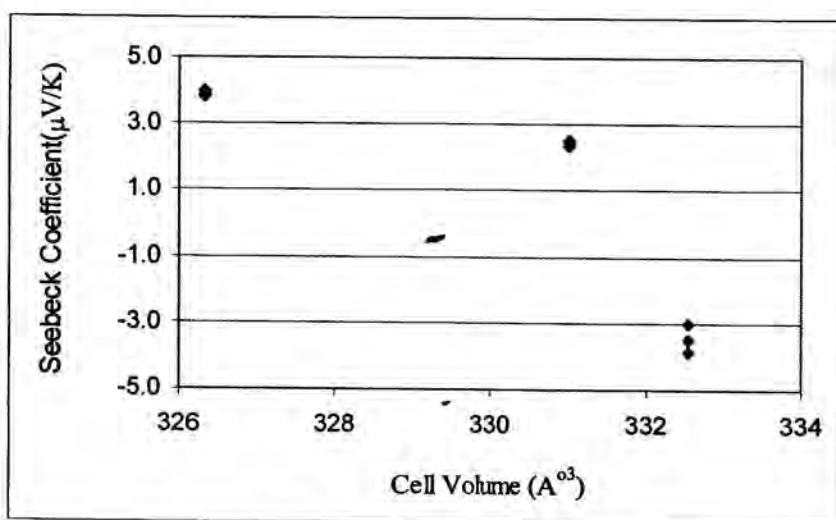
แมงกานีสที่ลดลง ดังนั้นการเพิ่มแมงกานีสเข้าไปจะทำให้ค่าเอนทัลปีของการคายไฮโดรเจนมีค่าสูงขึ้น เมื่อพิจารณาประกอบกันทั้งสองปัจจัยคือปริมาณเซลล์และปริมาณแมงกานีสจึงอาจสรุปได้ว่าการสร้างพลังงานพันธะระหว่างแมงกานีสกับอะตอมของไฮโดรเจนมีผลต่อการดูดกลืนไฮโดรเจนมากกว่าผลจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณโครงสร้างผลึก



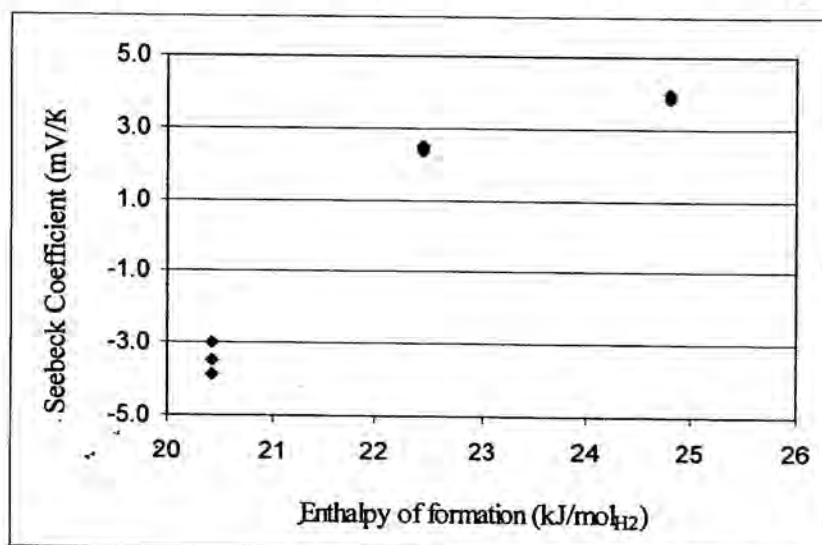
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณเซลล์และเอนทัลปีของการคายไฮโดรเจนของโลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$

ปริมาณของเซลล์ที่เปลี่ยนไปยังมีผลทำให้โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นกับความเข้มข้นของอิเล็กตรอนวงนอกและมวลประสิทธิผล (effective mass) ซึ่งจะสัมพันธ์กับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะผสมโดยมวลประสิทธิผลจะสัมพันธ์กับความโค้ง (curvature) ของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ณ ตำแหน่งที่อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานสูงสุดที่เรียกว่า Fermi level และมีผลต่อเครื่องหมายของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคว่าจะเป็นบวกหรือลบตามความโค้งนั้น เนื่องจากโลหะผสม $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ ในงานวิจัยนี้มีค่าความเข้มข้นอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากันเพราะอิเล็กตรอนวงนอกของโครเมียมมีค่าเท่ากับแมงกานีส การเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงเป็นผลจากการเปลี่ยนโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์โดยโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์จะขึ้นกับโครงสร้างผลึกของโลหะผสม ซึ่งแนวโน้มของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเมื่อเทียบกับปริมาณเซลล์แล้วเป็นไปในทิศทางเดียวกับงานวิทยานิพนธ์ของ Termsuksawad [Termsuksawad 2003] โดยอาจสรุปได้ว่าเมื่อปริมาณเซลล์

ลดลงทำให้โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์บีบตัวแคบมากขึ้นเป็นผลให้มวลประสิทธิผลเพิ่มขึ้นตามความโค้ง ทั้งนี้ค่าความเข้มข้นของอิเล็กตรอน (DEC) ของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ ซึ่งมีค่า 4.13 น้อยกว่าปริมาณอิเล็กตรอนที่กึ่งหนึ่ง (Half-filled) (5 อิเล็กตรอนต่ออะตอม) สำหรับธาตุทรานสิชัน เมื่อปริมาณเซลล์ลดลงจึงอาจเกิดการยกกระด้างพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกไปที่ค่าความโค้งที่สูงขึ้นเป็นผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเทียบกับทองแดงซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสัมบูรณ์อยู่ที่ $1.8 \mu\text{V/K}$ ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสัมบูรณ์ของโลหะผสมในงานวิจัยนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าคิดลบ



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับปริมาตรเซลล์หลักของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$



รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับเอนทาลปีของการเกิดไฮดรอกไซด์ของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$

จากที่กล่าวมาข้างต้นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นผลมาจากโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ซึ่ง
 เกี่ยวพันกับการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม ดังนั้นจึงอาจหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า
 สัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าเอนทัลปีของการเกิดไฮดรไรด์ได้ รูปที่ 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า
 ทั้งสองโดยพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีความสัมพันธ์ไปในทิศทางเดียวกับเอนทัลปีของการเกิด
 ไฮดรไรด์ ความสัมพันธ์นี้ต่างจากที่พบในกรณีของการดูดกลืนไฮโดรเจนของ $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$
 (Termsuksawad 2003) ทั้งนี้อาจเพราะค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในงานวิจัยนี้เป็นกรณีของ AB_2 ซึ่งมีค่า
 ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนต่ำกว่าที่ค่า half-filled ต่างจากกรณีของโลหะผสมกลุ่ม AB_5 ที่ความ
 เข้มข้นอิเล็กตรอนวงนอกสูงกว่าสถานะที่ half-filled ทำให้การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีผลต่อเอน
 ทาลปีในทิศทางตรงข้าม นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในงานวิจัยนี้ขึ้นกับโครงสร้างผลึกซึ่งเป็นผล
 จากการเติมแมงกานีสมากกว่าที่จะเป็นผลโดยตรงจากจากอะตอมของแมงกานีสต่างจากกรณีของค่า
 เอนทัลปีของการเกิดไฮดรไรด์

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ผลการเลือกคู่ของโลหะผสม

ในการเลือกคู่ของโลหะผสมที่ใช้ในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ – ไฮโดรเจน ได้ใช้ข้อมูลค่าเอนทัลปีจากงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว ซึ่งประกอบไปด้วยโลหะผสมทั้งหมด 7 คู่ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งจากการคำนวณพบว่าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของโลหะผสมคู่ที่ 4 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{--MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ และคู่ที่ 5 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{--MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ มีค่าต่ำที่สุด นอกจากนี้พบว่า โลหะผสมคู่ที่ 1 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}\text{--Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ และคู่ที่ 4 $\text{LaNi}_5\text{--Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ ไม่เหมาะสมในการใช้งาน เพราะอุณหภูมิทำความเย็นต่ำสุดของระบบมีค่าที่สูงเกินไป ถึงแม้ว่าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบของระบบจะมีค่าสูงก็ตาม และเมื่อพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะทางทฤษฎีของระบบของโลหะผสมอีก 3 คู่ที่เหลือ นั้น ก็พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบของโลหะผสมคู่ที่ 5 $\text{LaNi}_5\text{--Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ มีค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบสูงกว่า และอุณหภูมิต่ำสุดของระบบมีค่าอยู่ในช่วงที่สามารถทำงานได้ รวมไปถึงค่าความดันต่ำของระบบที่ไม่ต่ำจนเกินไป จากปัจจัยดังกล่าวจึงได้ทำการเลือกโลหะผสมคู่ที่ 5 $\text{LaNi}_5\text{--Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ มาใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ เพื่อทำการทดสอบสมบัติต่างๆ อาทิเช่น เอนทัลปี เอนโทรปีและ Hysteresis

5.1.2 ผลการทดสอบการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม

จากผลการทดสอบการดูดกลืนและการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม LaNi_5 และ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อทดสอบค่าสมบัติต่างๆของโลหะผสม อาทิเช่น เอนทัลปี เอนโทรปีและ Hysteresis ผลการทดสอบในกรณีของ LaNi_5 ค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 29.66 $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และค่าเอนโทรปีเท่ากับ 0.1017 $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}\text{K}$ ในส่วนของผลการทดลองในกรณีของ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ ค่าเอนทัลปีเท่ากับ 20.42 $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$ และค่าเอนโทรปีเท่ากับ 0.094 $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}\text{K}$ สำหรับค่า Hysteresis ของโลหะผสมทั้งสองชนิดพบว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ดังแสดงในบทที่ 4

5.1.3 ผลการคำนวณจากโปรแกรมการจำลองสถานการณ์

ในการคำนวณค่าสถานะต่างๆของระบบทำความเย็นที่ใช้ LaNi_5 และ $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ เป็นสารกึ่งทำงาน จะแบ่งลักษณะตัวแปรของการคำนวณออกเป็น 2 กรณีด้วยกัน คือ

1. ค่าที่ใช้ในการคำนวณมาจากการทดลองและไม่พิจารณาอิทธิพลของค่า Hysteresis
2. ค่าที่ใช้ในการคำนวณมาจากการทดลองและพิจารณาอิทธิพลของค่า Hysteresis

จากผลการคำนวณที่อุณหภูมิปานกลางของระบบเท่ากับ 300 K พบว่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบในกรณีที่ 1 มีค่าเท่ากับ 0.656 ในกรณีที่ 2 มีค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบเท่ากับ 0.65 ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของระบบที่คำนวณได้จากกรณีที่ 2 มีค่าน้อยกว่ากรณีที่ 1 ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ อันเนื่องมาจากอิทธิพลของ Hysteresis ที่ส่งผลต่อช่วงอุณหภูมิสูงของระบบ อย่างไรก็ตาม ความร้อนที่ต้องใช้เพิ่มขึ้นนั้นมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมใน bed A

สำหรับค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบที่คำนวณได้ ที่อุณหภูมิปานกลางของระบบเท่ากับ 313 K (40 องศาเซลเซียส) ในกรณีที่ 1 มีค่าเท่ากับ 250 K ในกรณีที่ 2 มีค่าเท่ากับ 270 K ซึ่งต่างกันประมาณ 20 K ในขณะที่ด้านอุณหภูมิสูงของระบบในทั้งสองกรณีจะมีค่า 406 และ 422 K ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าผลของ Hysteresis ส่งผลต่อช่วงอุณหภูมิทำงานของระบบมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ

5.1.4 ผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$

จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกพบว่าปริมาตรของโครงสร้างผลึกของ $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}$ ลดลงตามปริมาณของแมงกานีสที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากจำนวนอิเล็กตรอนของแมงกานีสสูงกว่าโครเมียมทำให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมสูงกว่า นอกจากนี้ค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาณสูงขึ้นเมื่อแมงกานีสเพิ่มขึ้นถึงแม้ว่าขนาดโครงสร้างผลึกของโลหะผสมจะลดลง ซึ่งโครงสร้างผลึกที่เล็กลงน่าจะส่งผลให้ค่าเอนทัลปีต่ำลง แต่จากข้อมูลงานวิจัยที่ผ่านมาแมงกานีสสามารถสร้างพันธะกับไฮโดรเจนได้ดีกว่าโครเมียม ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าการสร้างพันธะระหว่างแมงกานีสและไฮโดรเจนมีอิทธิพลต่อค่าเอนทัลปีของการคายก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมมากกว่าปัจจัยจากปริมาตรโครงสร้างผลึก

ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและปริมาตรโครงสร้างผลึกพบว่าเป็นไปในทิศทางตรงข้ามคือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเมื่อปริมาตรโครงสร้างสูงขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มขนาดของโครงสร้างผลึกของโลหะผสมทำให้ความกว้างของระดับพลังงานในโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้น ค่าพลังงาน Fermi ลดลง ส่งผลให้ค่ามวลประสิทธิผลมีค่าลดลงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงด้วย นอกจากนี้ค่าเอนทัลปีของโลหะผสมมีความสัมพันธ์เป็นไปในทิศทางเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลมาจากปริมาณแมกนีสิียมที่เพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Abraham K., Prakash M. and Murthy S.S., 2003, "Analysis of Metal Hydride Cold Storage Module", *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, pp.419-427
- Ahmed S.S. and Murthy S.S., 2004, "Analysis of novel hydride cycle for simultaneous heating and cooling", *Renewable Energy*, **29**, pp. 615-631.
- Barnard R.D., 1972, Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor and Francis Ltd., London
- Beerli, O., Cohen, D., Gavira, Z., Johnson, J.R., Mintz, M.H., 2000, "Thermodynamic characterization and statistical thermodynamics of the TiCrMn-H₂", *J. Alloy and Compounds*, **299**, 217-226.
- Chernikov A.S., Izhvanov L.A., Solovey V.P., Frolov V.P. and Shanin Y.I., 2002, "An Installation for Water Cooling Based on a Metal Hydride Heat Pump", *J. Alloy and Compounds*, **330-332**, pp.907-910.
- Flanagan T.B., 1978, "Thermodynamics of Metal, Alloy and Intermetallic/Hydrogen Systems", Hydrides for Energy Storage, Proc. of an International Symposium held in Geilo, Norway, Aug 1977, edited by Andresen A.F. and Maeland A.J., Pergamon, Oxford, 43-59
- Flanagan T.B., 1981, "Thermodynamics of Metal-Hydrogen Systems", Metal Hydrides: Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Metal Hydrides held June 17-27, 1980, Rhodes, Greece, edited by Bambakidis, Plenum Press, New York, 361-377
- Fujitani S., Nakamura H., Furukawa A., Yonesaki T., Nasako K., Saito T., and Yonezu, 1993, "Development of Hydrogen Absorbing Rare Earth-Ni Alloy for a -20 °C Refrigeration System", *J. Alloy and Compounds*, **192**, pp. 170-172.
- Gelatt, C.D., Ehrenreich H. and Weiss J.A., 1978, "Transition-Metal Hydrides: Electronic Structure and the Heats of Formation", *Phys. Rev. B*, **17**, 4, 1940-1958
- Gelatt, C.D. (1980), "The Metal-Hydrogen system", Theory of Alloy Phase Formation, edited by Bennett L.H., TMS, Warrendale, PA, 451 – 469
- Gopal R. M. and Murthy S.S., 1995, "Performance of a Metal Hydride Cooling System", *Int. J. Refrigeration*, **18**, pp.413-420.
- Izhvanov, L. A., Solovey, A. I., Frolov, V. P. and Shanin, YU. I., 1996, "Metal hydride heat pump – New type of heat converter", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **21**, pp. 1033-1038.

- Kang B.H., Park C.W. and Lee C.S., 1996, "Dynamic Behavior of Heat and Hydrogen Transfer in a Metal Hydrides Cooling System", *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, pp. 769-774
- Kaydanov V.I. (2002), *Seebeck Theory*, "Private Communication", Department of Physics, Colorado School of Mines, Golden, CO
- Kuhupa, 1996, "Technical communication a note on the hysteresis effect of $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -based composite materials", *Int Journal of Hydrogen Energy*, **22**, pp. 825-828.
- Libowitz G.G., Feldman Jr., K.T., and Stein, C., 1997, "Thermodynamic Properties of Metal Hydride for a Novel Heat Pump", *J. Alloy and Compounds*, **253-254**, pp. 673-676.
- Mendelsohn M.H., Gruen D.M. and Dwight A.E., 1977, " $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ is a Versatile Alloys System for Metal Hydride Applications", *Nature*, **269**, 1 September 1977, 45
- Nakamura, H., Nakamura, Y., Fujitani S. and Yonezu, I., 1997, "A method for designing a hydrogen absorbing $\text{LaNi}_{5-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y$ alloy for a chemical refrigeration system", *J. of Alloy and Compounds*, **252**, pp. 83-87.
- Niyomsoan S., Temsuksawad P., Olson D.L., Mishra B., Kaydanov V.I and Gavra Z., 2005, "The Relationships between the Thermoelectric Power and Phase Structure in AB_2 Hydrogen Storage Materials" *Mat. Sci. & Eng. A.*, **391**, pp. 264-271
- Ron M., 1984, "A Hydrogen Heat Pump as a Bus Air Conditioner", *J. Less-Common Metals*, **104**, pp.259-278.
- Sastri M.V.C., 1998, Metal Hydride, Narosa Publishing House, New Delhi, pp.108-142.
- Termsuksawad P. 2003, A Fundamental Investigation of Hydrogen Absorption in AB_5 Type Hydrogen Storage Materials and its Characterization by Magnetic and Electronic Techniques, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden CO. U.S.A.
- Termsuksawad P. Niyomsoan S., Goldfarb R.B., Kaydanov V.I., Olson D.L., Mishra B. and Gavra Z., 2004, "Measurement of Hydrogen in Alloys by Magnetic and Electronic Techniques", *J. Alloys and Compounds*, **373**, pp.86-95

Termsuksawad P., Niyomsoan S., Mishra B., Olson D.L., Gavra Z. and Kaydanov V.I., 2005, "Prediction of Hydrogen Absorption Behavior in AB₅ Hydrogen Storage Alloys by Electronic Techniques", *Mat. Sci. & Eng. B.*, **117**, pp. 45-51

Yasuda K. and Brodowsky H., 1995, "Fermi Energy Effects on Absorption of Hydrogen in LaNi₅ and LaCo₅ Alloys", *J. of Alloys and Compounds*, **231**, 454-459

ภาคผนวก

การศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการเลือกคู่ของโลหะผสมในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน

วัฒน์ ยิ้มยิ้ม

รณ เดียรดีสุวรรณ

า เดิมสุขสวัสดิ์

ะ อมรกิจบำรุง

ณี เดีย

พลังงานและวัสดุ

วิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

เทพมหานคร 10140

เกียรติ เกียรติศิริโรจน์

วิศวกรรมเครื่องกล

วิทยาลัยเชียงใหม่

ใหม่ 50202

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน เพื่อใช้ในการเลือกคู่ของโลหะผสมที่จะใช้ในระบบทำความเย็นที่มีช่วงอุณหภูมิทำความเย็น -30 ถึง -10 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิของแหล่งจ่ายความร้อนที่จ่ายให้กับระบบประมาณ 100 ถึง 120 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิปานกลางของระบบอยู่ในช่วง 35 ถึง 55 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาถึงโลหะผสมตัวอย่าง 5 คู่ด้วยกัน คือ คู่ที่ 1. $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ - $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$, คู่ที่ 2. $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$, คู่ที่ 3. $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$, คู่ที่ 4. LaNi_5 - $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ และคู่ที่ 5. LaNi_5 - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ จากผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิทำความเย็นประมาณ -30 ถึง -10 องศาเซลเซียส โลหะผสมคู่ที่ 1 และคู่ที่ 4 ไม่สามารถใช้งานได้เพราะว่าอุณหภูมิต่ำสุดของระบบที่คำนวณได้มีค่าสูงกว่าที่กำหนดไว้ ถึงแม้ว่าค่า COP ของระบบจะมีค่าสูงก็ตาม โลหะผสมคู่ที่ 2 และคู่ที่ 3 ต้องการอุณหภูมิของแหล่งจ่ายความร้อนสูงกว่าที่กำหนด ส่วนโลหะผสมคู่ที่ 5 จากผลการคำนวณมีช่วงอุณหภูมิทำความเย็นและช่วงอุณหภูมิสูงที่ระบบต้องการเหมาะสมที่สุด

คำสำคัญ : โลหะผสม, เมทัลไฮไดรด์, การดูดกลืน

Abstract

The research is the study of mathematical model to select alloy in metal-hydride absorption-refrigeration system. The cooling temperature condition is between -30 to -10 C. The heat source temperature is about 100 to 120° C and the intermediate temperature is about 35 to 55° C. Five pair of alloy considered in the research are 1. $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ - $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$, 2. $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$, 3. $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$, 4. LaNi_5 - $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ and 5. LaNi_5 - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$.

The computational results show that COP of $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ - $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ and LaNi_5 - $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ are very high but they are not at interest because the cooling temperature when applying them as working pair is about the cooling condition. In addition, $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17}$ - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ and $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ required the heat source temperature higher than the heat source temperature condition. Only LaNi_5 - $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$ is chosen because the system using the alloy can meet the required cooling condition

Keywords: Alloy, Metal Hydride, absorption

บทนำ

ในระบบทำความเย็นและระบบปรับอากาศที่ใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบัน เกือบทั้งหมดทำงานโดยอาศัยหลักการของระบบ ทำความเย็นแบบอัดไอ (Vapor Compression Reversed Heat Engine Cycle) สารทำความเย็นคือสารจำพวก CFCs ซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ปัญหาดังกล่าวรวมไปถึงความสนใจในการเปลี่ยนรูปพลังงาน และเรนาความร้อนที่ต้องระบายทิ้งออกจากระบบออกมาใช้ใหม่ จึงได้

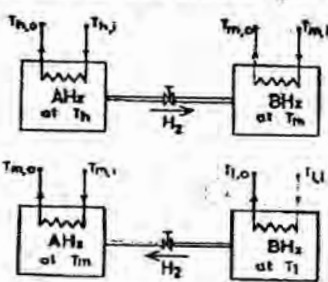
เกิดการพัฒนาและการวิจัยเกี่ยวกับระบบ ทำความเย็นแบบอื่น ๆ ซึ่งหนึ่งในระบบทำความเย็นที่ได้รับความสนใจก็คือ ระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน เพราะไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีช่วงอุณหภูมิที่ใช้งานให้เลือกมาก แต่ปัญหาที่พบในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้ เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน คือ การเลือกคู่ของโลหะผสมที่ใช้ให้เหมาะสมกับช่วงอุณหภูมิการทำงานของระบบ กล่าวคือ ในระบบ ทำความเย็นชนิดนี้

การถ่ายเทความร้อนเกิดจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานในระหว่างการทำงาน เกิดปฏิกิริยาคูกกลินไฮโดรเจน พลังงานที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนแปลงตาม ส่วนประกอบของโลหะผสม ดังนั้นในระบบทำความเย็นแบบคูกกลิน ชนิดนี้การเลือกโลหะผสมที่ใช้นั้นจึงมีส่วนสำคัญที่ทำให้ค่า COP ของระบบมีค่ามากที่สุด

งานวิจัยนี้ จะเป็นการเลือกโลหะผสมที่ใช้สำหรับระบบ ทำความเย็นแบบคูกกลินที่ใช้เมทัลไฮโดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิในการทำทำความเย็นประมาณ -30 ถึง -10 องศาเซลเซียส โดยจะใช้การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์จาก วัฏจักรในอุดมคติ เพื่อพิจารณาถึงช่วงอุณหภูมิและความดันในการทำงาน รวมไปถึงค่า COP ของระบบ

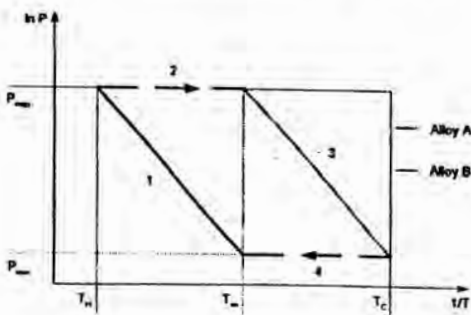
2. หลักการทำงานพื้นฐานของระบบ

ส่วนประกอบหลักของระบบทำความเย็นแบบคูกกลินที่ใช้ เมทัลไฮโดรด์ - ไฮโดรเจน ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ชุดแลกเปลี่ยนความร้อนที่อุณหภูมิสูง (Bed A) ซึ่งภายในถูกบรรจุด้วยเมทัลไฮโดรด์ที่ทำงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางของระบบจนถึงอุณหภูมิสูงของระบบ และชุดแลกเปลี่ยนความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (Bed B) ซึ่งภายในถูกบรรจุด้วยเมทัลไฮโดรด์ที่ทำงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางของระบบจนถึงอุณหภูมิทำความเย็นของระบบ ดังแสดงในรูปที่ 1



(a) Schematic diagram

รูปที่ 1.1 การทำงานพื้นฐานของระบบทำความเย็นแบบคูกกลิน[1] ที่ใช้เมทัลไฮโดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน



รูปที่ 1.2 Van't Hoff โคออร์เนกตรัมการทำงานพื้นฐานของระบบทำความเย็นแบบคูกกลินที่ใช้เมทัลไฮโดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน

จากรูปที่ 1.2 จะแสดง Van't Hoff โคออร์เนกตรัมการทำงานพื้นฐานระบบทำความเย็นแบบคูกกลินที่ใช้ เมทัลไฮโดรด์ - ไฮโดรเจน

เป็นคู่สารทำงานนั้น แบ่งอุณหภูมิใช้งานออกเป็น 3 ระดับอุณหภูมิด้วยกัน คือ

- อุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) เป็นช่วงอุณหภูมิที่ระบบทำความเย็นได้รับความร้อนจากแหล่งจ่ายความร้อน[4] ที่มีอุณหภูมิประมาณ 100 ถึง 120 องศาเซลเซียส อาทิเช่น ความร้อนทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น

- อุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m) คือ ช่วงอุณหภูมิของชุดแลกเปลี่ยนความร้อนที่อุณหภูมิสูงและชุดแลกเปลี่ยนความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำในขณะที่เกิดการคูกกลินไฮโดรเจนของโลหะผสมที่ถูกบรรจุไว้ในชุดแลกเปลี่ยนความร้อนทั้ง 2 ชุด[4] โดยทั่วไปจะใช้ อุณหภูมิของอากาศประมาณ 35 ถึง 55 องศาเซลเซียส

- อุณหภูมิทำความเย็นของระบบ (T_c) เป็นช่วงอุณหภูมิทำความเย็นของระบบทำความเย็น[4] ในงานวิจัยนี้จะทำการพิจารณาที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ -30 ถึง - 10 องศาเซลเซียส

ในการทำงานของระบบทำความเย็นแบบคูกกลินที่ใช้ เมทัลไฮโดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน จะแบ่งออกเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้[5]

กระบวนการที่ 1 เป็นกระบวนการคายไฮโดรเจนออกจาก Bed A ไปสู่ Bed B จากรูปที่ 1.1 และ 1.2 Bed A ถูกให้ความร้อนจากแหล่งจ่ายความร้อนทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ ปานกลางของระบบ (T_m) ไปสู่ อุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) จากนั้นวาล์วที่อยู่ระหว่าง Bed ทั้ง 2 ก็จะเปิดออก เมทัลไฮโดรด์ที่ Bed A ก็จะคายก๊าซไฮโดรเจนออกมาซึ่งก๊าซไฮโดรเจนจะถูกคูกกลินโดยโลหะผสมที่ Bed B ซึ่งจากปฏิกิริยาคูกกลินก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมจะเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อให้การคูกกลิน ก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมทำได้ในปริมาณที่มากที่สุดจะทำการระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยานี้ทิ้งไปเพื่อรักษาอุณหภูมิของ Bed B ให้คงที่ที่อุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m)

กระบวนการที่ 2 เป็นกระบวนการระบายความร้อนออกจาก Bed A เมื่อก๊าซไฮโดรเจนถูกคูกกลินโดยโลหะผสมที่ Bed B จนเสร็จสิ้นกระบวนการแล้ว วาล์วที่อยู่ระหว่าง Bed ทั้ง 2 ก็จะปิด จากนั้นจะทำการระบายความร้อนออกจาก Bed A ทำให้อุณหภูมิลดลงเหลืออุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m)

กระบวนการที่ 3 เป็นกระบวนการคายไฮโดรเจนออกจาก Bed B ไปสู่ Bed A จากรูปที่ 1.1 และ 1.2 วาล์วที่อยู่ระหว่าง Bed ทั้ง 2 เปิด เมทัลไฮโดรด์ที่ Bed B ก็จะคายก๊าซไฮโดรเจนออกมาและก๊าซไฮโดรเจนจะไหลไปถูกคูกกลินโดยโลหะผสมที่ Bed A ซึ่งจากปฏิกิริยาคูกกลินก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมจะเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อให้การคูกกลินก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสมทำได้ในปริมาณที่มากที่สุดจะทำการระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยานี้ทิ้งไปเพื่อรักษาอุณหภูมิของ Bed A ให้คงที่ ที่อุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m) ซึ่งในกระบวนการที่ 3 นี้อุณหภูมิของ Bed B จะลดลงเหลืออุณหภูมิต่ำของระบบ (T_c) ซึ่งจะเป็กระบวนการทำความเย็นของระบบ

กระบวนการที่ 4 เป็นกระบวนการเพิ่มอุณหภูมิให้กับ Bed B เมื่อก๊าซไฮโดรเจนถูกคูกกลินโดยโลหะผสมที่ Bed A จนเสร็จสิ้นกระบวนการแล้ว วาล์วที่อยู่ระหว่าง Bed ทั้ง 2 ก็จะปิด แล้ว Bed B

จะถูกเพิ่มอุณหภูมิเป็นอุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m) จากนั้นการทำงานของระบบก็จะย้อนกลับไปเป็นกระบวนการที่ 1 เป็นวัฏจักรต่อไป

การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจนเป็นคู่สารทำงานในอุดมคติ

จากปฏิกิริยาการดูดกลืนไฮโดรเจนสามารถอธิบายได้โดย



จากปฏิกิริยาที่ 1 ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนที่สภาวะสมดุลสามารถคำนวณได้โดย[2]

$$\ln P_{H_2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

จากหลักการทำงานของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน โดยการพิจารณาจาก Van't Hoff ไดอะแกรม สามารถที่จะทำการคำนวณหาค่าอุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) อุณหภูมิต่ำของระบบ (T_c) และค่าความดันสูงสุด (P_{max}) และค่าความดันต่ำสุด (P_{min}) ของระบบรวมไปถึงค่า COP ของระบบ ในอุดมคติ โดยการประยุกต์ใช้สมการที่ 2 การหาค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนที่สภาวะสมดุล

สมมติฐานเบื้องต้นของการคำนวณ

1. ในกระบวนการ absorb/desorb ไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่กระบวนการความดันคงที่
2. ค่า hysteresis และค่า slop plateau จะไม่นำมาคิด เพราะว่าเป็นค่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งโลหะผสมบางชนิดไม่ได้รับถึง 2 ค่านี้

1. แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาในในระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน ค่า enthalpy of hydride formation ของโลหะผสมที่บรรจุอยู่ใน Bed B จะมีค่าน้อยกว่า Bed A และที่ระดับอุณหภูมิที่สภาวะสมดุลเดียวกันนั้น ค่าความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนที่สภาวะสมดุลของ Bed B จะมากกว่า Bed A ในการพิจารณาการเลือกคู่โลหะผสมของงานวิจัยนี้ได้พิจารณาคุณสมบัติของโลหะผสมจากงานวิจัยที่เคยทำมาแล้วดังต่อไปนี้

- คู่ที่ 1 $LaNi_{4.83}Mn_{0.17} - Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMn$
- คู่ที่ 2 $LaNi_{4.83}Mn_{0.17} - Ti_{1.2}CrMn$
- คู่ที่ 3 $LaNi_{4.75}Al_{0.25} - Ti_{1.2}CrMn$
- คู่ที่ 4 $LaNi_5 - Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMn$
- คู่ที่ 5 $LaNi_5 - Ti_{1.2}CrMn$

โลหะผสมคู่ที่ 1, 2 และ 3 อ้างอิงมาจาก [3] ซึ่งในการคำนวณ จะทำการหาค่าอุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) ค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบ (T_c) และค่าความดันสูงสุด (P_{max}) และค่าความดันต่ำสุด (P_{min})

ของระบบ และค่า COP ของโลหะผสมแต่ละคู่ เพื่อทำการพิจารณาถึงความเหมาะสมและความเป็นไปได้ที่จะใช้ในงานวิจัยนี้

จากสมการที่ 2 นำมาจัดรูปใหม่เพื่อหาค่าต่างๆของระบบ ได้ดังต่อไปนี้

1. คำนวณหาค่าความดันสูงของระบบ (P_{max}) จากสมการ

$$P_{max} = EXP \left[-\frac{\Delta H_B}{RT_m} + \frac{\Delta S_B}{R} \right] \quad (3)$$

2. คำนวณหาค่าอุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) จากสมการ

$$T_h = \frac{\Delta H_A}{\Delta S_A - R \ln P_{max}} \quad (4)$$

3. คำนวณหาค่าความดันต่ำของระบบ (P_{min}) จากสมการ

$$P_{min} = EXP \left[-\frac{\Delta H_A}{RT_m} + \frac{\Delta S_A}{R} \right] \quad (5)$$

4. คำนวณหาค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบ (T_c) จากสมการ

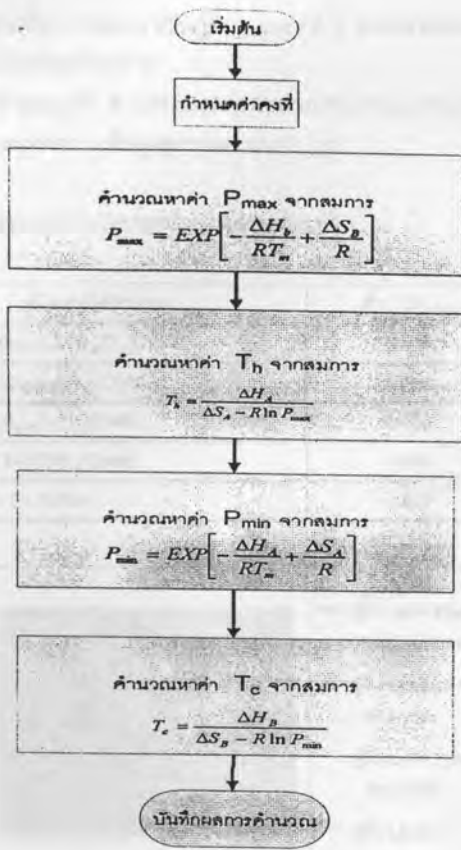
$$T_c = \frac{\Delta H_B}{\Delta S_B - R \ln P_{min}} \quad (6)$$

5. ค่า COP ของระบบ[1]

$$COP = \frac{\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_h}}{\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_m}} \quad (7)$$

การคำนวณของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้ เมทัลไฮไดรด์ - ไฮโดรเจน เป็นคู่สารทำงาน มีขั้นตอนในการคำนวณดังต่อไปนี้

1. ทำการใส่ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณ
 - enthalpy of hydride formation ของโลหะผสมผสมทั้ง 2 Bed อ้างอิงมาจาก[2]
 - entropy of hydride formation ของโลหะผสมทั้ง 2 Bed อ้างอิงมาจาก[2]
 - ค่าคงที่ของก๊าซ = 0.008314 kJ/mol.K
 - อุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m) อยู่ในช่วง 308 ถึง 328 K
2. คำนวณสมบัติต่างๆตามขั้นตอนที่แสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2. แผนภูมิขั้นตอนการคำนวณของวัฏจักรการทำงานในอุดมคติของระบบทำความเย็นแบบดูดกลืนที่ใช้เมทิลไฮโดรเจนเป็นสารทำงาน

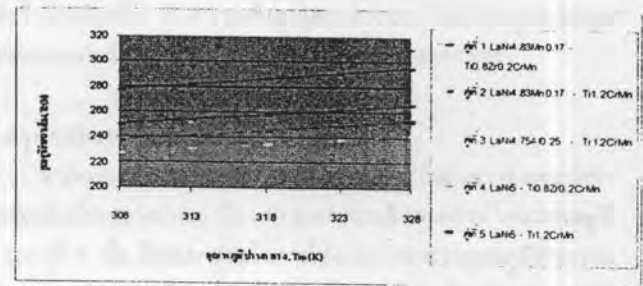
จากรูปที่ 2 ในการคำนวณจะเริ่มจากการคำนวณค่าความดันสูงสุดของระบบ (P_{max}) นำค่าความดันสูงสุดของระบบ (P_{max}) ที่คำนวณได้ไปทำการคำนวณหาอุณหภูมิสูงของระบบ (T_h) จากนั้นทำการคำนวณหาความดันต่ำสุดของระบบ (P_{min}) จากนั้นนำค่าความดันต่ำสุดของระบบ (P_{min}) ที่คำนวณได้ไปทำการคำนวณหาอุณหภูมิต่ำของระบบ (T_c) เมื่อได้ค่าอุณหภูมิที่จุดต่างๆของระบบแล้ว ก็ทำการคำนวณหา COP ของระบบ

5. ผลการคำนวณและวิเคราะห์

ในการคำนวณนั้นอุณหภูมิปานกลางของระบบ (T_m)ที่ใช้ในการคำนวณอยู่ในช่วง 308 ถึง 328 K จึงได้ทำการแบ่งอุณหภูมิออกเป็น 5 อุณหภูมิ คือ 308 K, 313 K, 318 K, 323 K และ 328 K ซึ่งผลที่ได้จากการคำนวณนั้นจะแสดงตามรูปที่ 3, 4, 5, 6 และตารางที่ 1

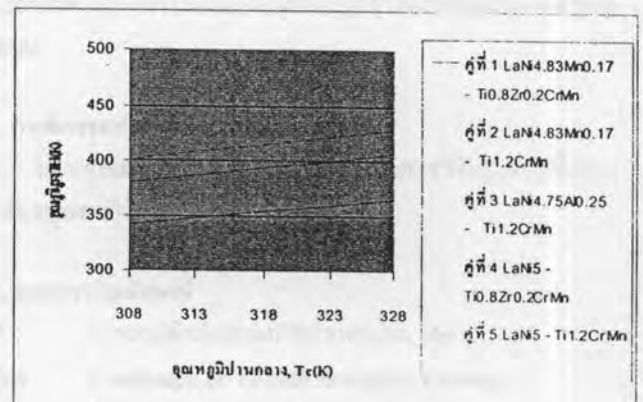
รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิทำความเย็น เมื่อทำการเพิ่มระดับของอุณหภูมิปานกลางของระบบขึ้นก็จะทำให้ระดับอุณหภูมิทำความเย็นของระบบเพิ่มขึ้นไปด้วย เป็นผลมาจากระดับอุณหภูมิทำความเย็นของระบบแปรผันตามค่าความดันต่ำสุดของระบบ ซึ่งมีทิศทางเดียวกับอุณหภูมิปานกลางของระบบ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิปานกลางก็จะทำให้อุณหภูมิทำความเย็นของระบบเพิ่มขึ้นไปด้วย ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงช่วงอุณหภูมิทำความเย็นของระบบที่ต้องการคือ -30 ถึง -10 องศา

เซลเซียส แล้วนั้นจะพบว่า โลหะผสมคู่ที่ 1 และคู่ที่ 4 มีอุณหภูมิทำความเย็นที่สูงเกินไป ซึ่งอุณหภูมิของการทำความเย็นที่อยู่ในขอบเขตที่กำหนดนั้น ก็จะมีคู่ที่ 3 คู่ด้วยกันคือ คู่ที่ 2 คู่ที่ 3 และคู่ที่ 5 ที่มีอุณหภูมิทำความเย็นอยู่ในช่วงที่ต้องการ



รูปที่ 3. ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิทำความเย็น

เมื่อได้ทำการพิจารณาค่าอุณหภูมิทำความเย็นของระบบแล้ว จะทำการพิจารณาค่าอุณหภูมิสูงของระบบเพื่อให้เหมาะสมเหมาะสมกับอุณหภูมิของแหล่งความร้อนที่ใช้ถ่ายเทให้กับระบบซึ่งมีอุณหภูมิในช่วง 90 ถึง 120 องศาเซลเซียส ผลของการคำนวณจะแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4. ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิสูง

รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับอุณหภูมิสูง เมื่อทำการเพิ่มระดับของอุณหภูมิปานกลางของระบบขึ้นก็จะทำให้ระดับของอุณหภูมิสูงของระบบเพิ่มขึ้นไปด้วย ซึ่งอธิบายได้จากสมการที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ จากผลการคำนวณพบว่าโลหะผสมคู่ที่ 2 และคู่ที่ 3 มีช่วงอุณหภูมิสูงที่สูงเกินไปซึ่งแหล่งจ่ายความร้อนไม่สามารถที่จะทำได้ จึงเหลือเพียงโลหะผสมคู่ที่ 5 ที่มีสถานะตามที่ต้องการ

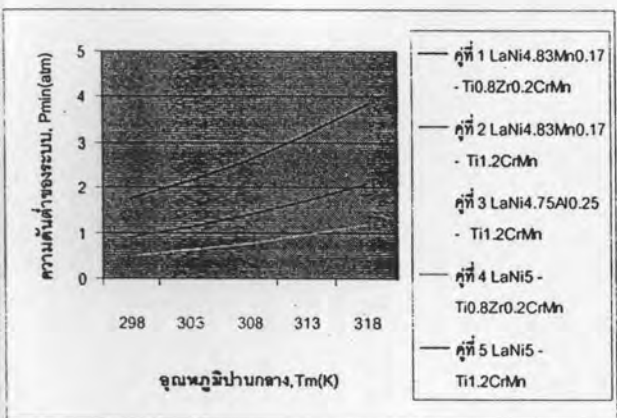
ทำการพิจารณาค่า COP ของระบบทำความเย็นเมื่อใช้โลหะผสมคู่ต่างๆ เพราะค่า COP ที่มากจะบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของการทำความเย็นที่มากตามไปด้วย ผลการคำนวณจะแสดงใน ตารางที่ 1. แสดงค่า COP ของโลหะผสมแต่ละคู่ จะเห็นว่าค่า COPของโลหะผสม

รูปที่ 4 มีค่ามากที่สุด รองลงมาเป็นรูปที่ 1 และรูปที่ 5 ส่วนโลหะผสมรูปที่ 1 และรูปที่ 5 แสดงผลการคำนวณค่าความดันต่ำสุดของระบบ (P_{min}) และค่าความดันสูงสุดของระบบ (P_{max})

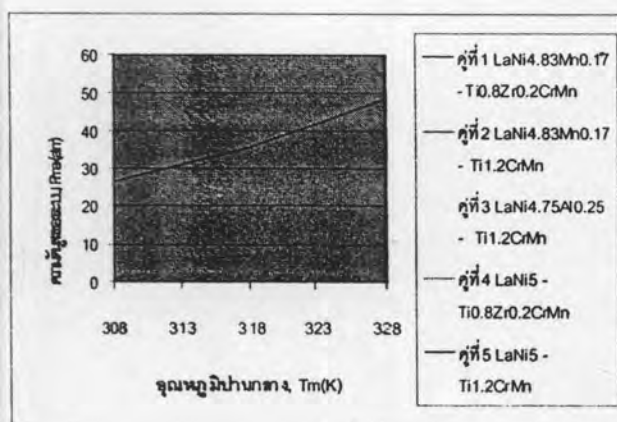
รูปที่ 5 และรูปที่ 6 แสดงผลการคำนวณค่าความดันต่ำสุดของระบบ (P_{min}) และค่าความดันสูงสุดของระบบ (P_{max})

ตารางที่ 1. ตารางค่า COP ของโลหะผสมแต่ละคู่

ชนิดของโลหะผสม	ค่า COP _{ideal}
คู่ที่ 1 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$	0.917
คู่ที่ 2 $\text{LaNi}_{4.83}\text{Mn}_{0.17} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	0.786
คู่ที่ 3 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25} - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	0.752
คู่ที่ 4 $\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$	0.965
คู่ที่ 5 $\text{LaNi}_5 - \text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$	0.827



รูปที่ 5. ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับค่าความดันต่ำสุดของระบบ (P_{min})



รูปที่ 6. ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับค่าความดันสูงสุดของระบบ (P_{max})

รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับค่าความดันต่ำสุดของระบบเมื่อทำการเพิ่มระดับของอุณหภูมิปานกลางของระบบขึ้นก็จะทำให้ค่าความดันต่ำสุดของระบบ

เพิ่มขึ้นไปด้วย ค่าความดันต่ำสุดของระบบเป็นค่าความดันสมดุลของโลหะผสมที่ใช้ใน Bed A ที่อุณหภูมิปานกลางของระบบ

รูปที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิปานกลางกับค่าความดันสูงสุดของระบบ เมื่อทำการเพิ่มระดับของอุณหภูมิปานกลางของระบบขึ้นก็จะทำให้ค่าความดันสูงสุดของระบบเพิ่มขึ้นไปด้วยนั้น ค่าความดันสูงสุดของระบบเป็นค่าความดันสมดุลของโลหะผสมที่ใช้ใน Bed B ที่อุณหภูมิปานกลางของระบบ

6. สรุปผลการศึกษา

จากการคำนวณพบว่า ในการทำความเย็นในช่วงอุณหภูมิทำความเย็นที่ประมาณ -30 ถึง -10 องศาเซลเซียส พบว่า โลหะผสมรูปที่ 1 และรูปที่ 4 นั้น ไม่เหมาะสมในการใช้งาน เพราะว่าอุณหภูมิทำความเย็นต่ำสุดของระบบที่คำนวณได้มีค่าที่สูงเกินไป ถึงแม้ว่าค่า COP ของระบบจะมีค่าสูงก็ตาม จึงได้ตัดการพิจารณาออกไป โลหะผสม รูปที่ 2 และรูปที่ 3 ต้องการอุณหภูมิของแหล่งจ่ายความร้อนสูงกว่าที่กำหนด และเมื่อพิจารณาจากค่า COP ของโลหะผสมอีก 3 รูปที่เหลือ นั้น ก็พบว่าค่า COP ของโลหะผสมรูปที่ 5 มีค่า COP สูงที่สุด และอุณหภูมิต่ำสุดของระบบมีค่าที่สามารถทำงานได้ จากปัจจัยดังกล่าว จึงได้ทำการเลือกโลหะผสมรูปที่ 5 มาใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ เพื่อทำการทดสอบสมบัติต่างๆของโลหะผสมรูปที่ 5 อาทิเช่น ค่า hysteresis, slop plateau, H/M และค่าความจุความร้อนจำเพาะของโลหะผสม จากนั้นจะนำค่าที่ได้จากการทดลองไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบ

7. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย(สกว.)ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

8. รายการสัญลักษณ์

P	= ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน, atm
ΔH	= enthalpy of hydride formation, kJ/mol _{H₂}
ΔS	= entropy of hydride formation, kJ/mol _{H₂} K
R	= ค่าคงที่ของก๊าซ, kJ/mol .K
T	= อุณหภูมิสัมบูรณ์, K
ΔH_A	= enthalpy of hydride formation at bed A, kJ/mol _{H₂}
ΔH_B	= enthalpy of hydride formation at bed B, kJ/mol _{H₂}
ΔS_B	= enthalpy of hydride formation at bed A, kJ/mol _{H₂} K
ΔS_A	= enthalpy of hydride formation at bed B, kJ/mol _{H₂} K
P_{min}	= ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนต่ำสุดของระบบ, atm
P_{max}	= ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนสูงสุดของระบบ, atm
T_h	= อุณหภูมิสูงของระบบ, K
T_m	= อุณหภูมิปานกลางของระบบ, K
T_o	= อุณหภูมิทำความเย็นของระบบ, K

เอกสารอ้างอิง

- [1]. Sastri, M.V.C, 1998, **Metal Hydride**, Narosa Publishing House, New Delhi, p.111
- [2]. Sandia National Laboratories, Hydrogen Information Center, **Hydride Databases** [Online], <http://hydpark.ca.sandia.gov>
- [3]. Izhvanov L.A, Solovey A.I, Frolov V.P and Sharin YU.I, 1996,"**Metal Hydride Heat Pump – New Type of Heat Converter**",Hydrogen Energy,Vol.21, pp. 1033-1038
- [4]. Kevin Abraham, Prakash,M. and Srinivasa Murthy,S., 2003,"**Analysis of metal hydride cold storage module**",Hydrogen Energy,Vol. 28, pp.419-427
- [5]. Libowitz,G.G.,Feldman Jr., K.T., and Stein,C.,1997,"**Thermodynamic Properties of metal hydride for a novel heat pump**", Alloy and Compounds, Vol.253-254 , pp.673-676.