دراسة كهربائية النظام الكهروكيميائي للبطارية الحرارية T-417

عباس عبد علي دريع و فلاح حسن حسين و هادي محمد علي عبود *

جامعة بابل / كلية العلوم / قسم الكيمياء *جامعة النهرين / كلية العلوم / قسم الكيمياء*

(NJC)

(تاريخ الاستلام 2006/6/10) **(تاريخ القبول 2007/2/18)**

الخلاصـة

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة حركية التفاعلات الكهروكيميائية وتفاعلات الاكسدة والاختزال التي تحدث في الخلية الحرارية والمواد المنشطة لها.

استخدمت طريقة المجهر الحراري في تعيين حرارة التنشيط للمواد المنشطة . وتمـت دراسة السلوك الكهربائي والدوال المتعلقة بانتاج الطاقة من الخلية الحرارية لا سيما انتاج الفولتية العظمى للدائرة المفتوحة باستخدام الفرن والمقياس المتعدد ومقاومة متغيرة .

تم دراسة الفترة العظمى للاستهلاك في البطاريات الحرارية في ظروف تجريبية مختلفة لمعرفة الظروف المثلى لتنشيط الخلايا الحرارية وانتاج الطاقة الكهربائية بعد تحديـد الدرجـة الحراريـة العاملة للخلية الحرارية وفولتية الدائرة المغلقة.

Abstract

The X-Ray diffraction technique has been employed to determine the electro-chemical reactions as well as the oxidation-reduction reactions taking place in the thermal cell and the pyrotechnic material respectively.

The thermal spectroscopic method has been used to determine the temperature degree that causes the activation for the pyrotechnic material.

The thermal cells consisting the thermal battery were studied electrically in single state by using furnace, multimeter, and changeable resistance to determine the electrical behaviour, and functions related to energy producing from thermal cell especially the maximum open circuit voltage produced after identifying the operating temperature degree of thermal cells. The closed circuit voltage was also determined when the changeable resistance is employed in voltage discharge of these cells. The maximum period of discharge time has been studied under different experimental conditions to determine the superior conditions for thermal cell activation and electrical energy production.

* **Author to whom all correspondence should be addressed.**

المقدمة

البطاريات الحرارية هي احد انوا ع ا لبطاريات المستخدمة في توليد الطاقة الكهربائية. تستخدم هذه البطاريات في اغلب الأحيان لمـرة واحدة فقط ، حيث تـدعى ببطاريـات النظـام الأولي[1]. تقوم بتوليد الطاقة الكهربائية بكثافـة تيارية عالية في زمن قـصير، وتـستخدم فـي التطبيقات الجوية وبعض المتطلبـات الخاصـة كأنظمة الأنذار من الحريق[2]. تعمل بـدرجات حرارية عالية بين 150–600 °م، وتظل خازنة للطاقة الكهربائية لعقود من السنين ما لم تخضع لظروف التنشيط عند الحاجة الآنيـة لهـا[3، 4]. تستخدم هـذه الأنظمـة منـصهرات الأمـلاح كألكتروليتات عاملة فيها[5]. منصهرات الاملاح تكون خاملة في درجـات الحـرارة الاعتياديـة وسرعان ما تصبح ذات توصيل الكتروليتي عال جدا عند درجات الحرارة المرتفعة[6]. تتـصف البطاريات الحرارية بقلة كلفتها المادية قياسا الى الطاقة المنتجة منها وأهميتها الـستراتيجية فـي الاستخدامات الجوية، كما انها تدعى في اغلـب الأحيان ببطاريات الذخيرة ، حيـث يمكنهـا ان تنشط وتعمل على انتاج الطاقة الكهربائيـة فـي مدى درجات حرارية محيطة تتراوح مـن –54 °م الى +75 °م[7-10]. البطاريات الحرارية ذات الكفاءة العالية تحتوي على مواد منـشطة تقـوم بعملية التنشيط لهذه البطاريات بمواصفات تؤمن عملها باقصى طاقة ممكنـة[11]. تقـوم المـواد المنشطة بتوليد الطاقة الحرارية اللازمة لعمـل الخلايا الحرارية المكونة للبطارية بزمن قـصير جدا ولأقل من ثانية مع الاحتفاظ بهـذه الطاقـة المتولدة لأطول زمن ممكن ضمن الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلايـا [12-14]، وذلـك بواسـطة استخدام طرائق العـزل الحـراري فـي هـذه البطاريات لكي تكون بهيئـة دينمـي حـراري معزول[15]. المدة الزمنية لفاعليـة البطاريـات الحرارية في انتاج الطاقة الكهربائية قـد تقـاس بالثواني[16] لبعض الأنواع أو قد يصل الى 7.5 سنة في بعضها الآخر[17]. للبطاريات الحراريـة طاقة نوعية عالية وهي اكثر من 100 واط فـي الساعة لكل كيلو غرام، كما تكـون ذات قـدرة نوعية عالية تصل الى اكثر من 100 واط لكـل كيلو غرام[18].

طريقة العمل

- حيود الاشعة السينية

استخدمت تقنية حيود الاشعة السينية في دراسة آليـة التفاعـل الكهروكيميـائي للنظـام

الكهروكيميـائي $Ca/LiCl-KCl/CaCrO_4/Ni$ فـي الخلايـا الحراريـة للبطاريـة الحراريـة T- 417 وكذلك آلية التفاعل الحادث في المـواد المنشطة لهذه البطارية التي تحتوي على مـزيج من بركلورات البوتاسيوم واوكـسيد الحديـدوز بالاضافة الى نسب صغيرة من المواد المساعدة. فرغت احدى الخلايا الحرارية كهربائيا، فككـت مكوناتها وأجريـت عمليـة التحليـل الطبقـي للمركبات ا لموجودة فيها باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية (Siemens–D500). شخـصت الصيغ الكيميائية للمركبات الموجودة في مكونات الخلية الحرارية المفرغة كهربائيا وذلك بمقارنة قيم الحيود الناتجة مـع قـيم حيـود المركبـات القياسية[19، 21]. اخذت عينة من المواد المنشطة وحفزت على الاتقاد بواسطة شرارة كهربائيـة ، أجري التحليل الطبقي للمـواد الناتجـة بـنفس الطريقة اعلاه.

- التحليل الحراري

تمت دراسة التحليل الحراري لنمـوذج المادة المنشطة في البطارية الحراريـة T-417 باسـتخدام جهـاز المجهـر الحـراري (Leitz wetzlar) لمتابعة التغيرات الفيزياوية الحادثـة على المواد المنشطة، تم كبس وزن مقداره 0.3 غم بهيئة مقطع اسطواني بواسطة قالب كـبس، بارتفاع 10 ملم ونصف قطر 6ملـم و وضـع النموذج على قاعدة مربعة الشكل 10 × 10 ملم في داخل الفرن، تم رفع درجة الحرارة تدريجيا وسجلت التغيرات التي حدثت للنموذج بواسـطة المتابعة البصرية من خلال المجهـر الحـراري عند كل درجة حرارية.

- تعيين الدرجة الحرارية العاملة

تم اجراء هذه التجربة باستخدام فـرن كهربـائي (Electric Muffle Ffurnul) والمقياس المتعدد الرقمي (Hewlett). اخـذت احدى الخلايا الحرارية وتم ايصال قطبيها مـع اقطاب المقياس الرقمي المتعدد باستخدام اسلاك نحاسية بطول 1م بعد ان جرد نصف متر مـن طولها من الغلاف البلاستيكي العازل. وضـعت الخلية الحرارية الموصلة علـى التـوازي مـع المقياس المتعدد الرقمي على لوح زجاجي فـي داخل الفرن ، وضعت عوازل من المايكا عنـد نقاط التماس بين الاسلاك النحاسـية وجـدران الفرن . شغل الفرن وتركت درجـات الحـرارة تزداد تدريجيا ابتداءاً من 27 °م ولغاية 650 °م بمعدل 5 °م لكل 15 ثانية سجلت قـيم الفولتيـة المتولدة من الخلية الحراريـة مقابـل درجـات

الحرارة بصورة منتظمة اعيدت التجربة ثـلاث مرات باستخدام ثلاث خلايـا حراريـة تفـرغ كهربائيا بصورة تامة.

تأثير درجات الحـرارة علـى فولتيـة الخليـة الحرارية

اخذت احدى الخلايا الحرارية وربطت على التوازي مع المقياس المتعدد الرقمـي. تـم تشغيل الفرن الكهربائي بدرجـة 275 °م لمـدة عشر دقائق. ادخلت الخلية الحرارية مباشرة الى جوف الفرن. رافقت هذه العملية تشغيل المقياس المتعدد وساعة التوقيت آنيا عند غلق باب الفرن. سجلت قيم الفولتية المتولدة من الخلية الحراريـة مقابل الزمن حتى هبوط قيمة الفولتية الى واحـد فولت واعيدت التجربة مرتين باسـتخدام خلايـا حرارية اخرى مع تغيير درجة الحرارة في كـل مرة.وكانت الاعادة الثانية بدرجة 375 °م. امـا الاعادة الثالثة فكانت بدرجة 400 °م.

- تأثير المقاومة على فولتية الخلية الحرارية

اخذت احدى الخلايا الحرارية واوصلت على التوازي مع المقياس المتعدد الرقمـي، تـم تشغيل الفرن الكهربائي بدرجـة 275°م لمـدة عشر دقائق. ادخلت الخلية الحرارية مباشرة الى جوف الفرن. رافقت هذه العملية تشغيل المقياس المتعدد وساعة التوقيت آنياً عند غلق باب الفرن. سجلت قيم الفولتية المتولدة من الخلية الحراريـة مقابل الزمن حتى هبوط قيمة الفولتية الى واحـد فولت واعيدت التجربة مرتين باسـتخدام خلايـا حرارية اخرى مع تغيير درجة الحرارة في كـل مرة.كانت الاعادة الثانية بدرجـة 375°م امـا الاعادة الثالثة فكانت بدرجة 400°م.

-تأثير المقاومة على فولتية الخلية الحرارية

شغل الفرن الكهربائي بدرجـة 375°م لمدة عشر دقائق. اخذت خلية حراريـة وبطـت على التوازي مع المقيـاس المتعـدد الرقمـي. ادخلت الخلية الحرارية الى الفرن وشغل المقياس المتعدد آنياً عند غلق باب الفرن. عندما وصلت الخلية الحرارية الى قيمة الفولتية العظمـى. تـم ايصال الخلية المقاومة بالخلية الحرارية بعمليـة تشغيل ساعة التوقيت حتـى الاسـتهلاك التـام لفولتية الخلية الحراريـة. تـم اعـادة التجربـة باستخدام خلية حرارية لكل مقاومة. اسـتخدمت المقاومـات الآتيـة 10 و 12 و 80 و 100 و 1000 و 3000 و 5000 و 10000 اوم.

تأثير درجة الحرارة على فولتية الخلية الحرارية بوجود المقاومة الكهربائية

اخذت خلية حرارية واوصلت على التوازي مع المقياس المتعدد. ثبتت درجة حرارة الفرن عند 275م° لمدة عشر دقائق. تم ادخال الخلية الحرارية الى الفرن وربطت بالمقاومة 10 كيلو اوم عندما وصلت الخلية الحرارية الى قيمة الفولتية العظمى. تزامنت هذه العملية مع تشغيل ساعة التوقيت. سجلت النتائج حتى هبوط قيمة الفولتية الى واحد فولت. اعيدت التجربة بدرجة 375م° و 400م° مع استخدام خلية حرارية في كل مرة.

النتائج والمناقشة

- آلية التفاعل الكهروكيميائي في الخلية الحرارية

يتألف النظام الكهروكيميائي في خلايا البطارية T-417من الكالسيوم والنيكل كقطب سالب وموجب على التوالي وطبقتان الكتروليتان تحتوي الاولى على المزيج الاصهري KCl–LiCl التى تكون ملامسة للقطب السالب، الطبقة الثانية تحتوى على كلوريد البوتاسيوم فقط والتى تكون بدورهما ملامسة من الجهة الاخرى لطبقة مانع الاستقطاب الحاوية على كرومات الكالسيوم، وهذه الطبقة بدورها تكون ملامسة للقطب الموجب. حلقات الاحكام المؤلفة من المركب الاسبستى $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ تقوم بعزل جامعى التيار الموجب والسالب عن بعضهما بالاضافة الى منع حدوث التماس الكهربائى بين مكونات الخلية الحرارية اثناء عملها.

يوضح الجدول (1) المقارنة بين قيم حيود الاشعة السينية لناتج التفاعل الكهروكيميائي في الخلية الحرارية مع قيم حيود المركبات القياسية:

1-القطب السالب تحول من معدن براق فضي اللون الى مادة منتفخة ذات لون بني مائل للأصفرار دلالة على تمثل واستهلاك هذا القطب نتيجة لتفاعلات الاكسدة والاختزال.

قيم الحيود تدل على وجود اوكسيد الكالسيوم CaO واوكسيد كروميت الليثيوم $LiCrO_2$.

2- حلقات الاحكام تكون ذات خواص فيزيائية كيميائية مختلفة. قيم الحيود لهذه المكونة تدل على اختفاء احدى الحزم من المركب الاصلي دلالة على فقدان مجاميع الهايدروكسيل نتيجة لدرجات الحرارة العالية

التي وصلت الى 600 م°. يدل الامتصاص الحاصل لمنصهر هذا المركب في هذه المكونةعلى وجود كلوريد البوتاسيوم وبالتالي الحيلولة دون تنافذ هذا المنصهر عبر حافات الخلية وحدوث التماس الكهربائي بين مكونات الخلية الحرارية

كرومات الكالسيوم تعد من افضل المواد المستخدمة كموانع استقطاب في الخلايا الحرارية نتيجة لذوبانية هذا المركب التي تزداد في المنصهرات الملحية بفعل زيادة درجات الحرارة المحيطة، مؤدية الى انتقالها عبر الطبقات الالكتروليتية في الخلية الحرارية وبنسب مختلفة لمنع حصول الاستقطاب ولغرض زيادة فاعلية الخلية الحرارية لفترة زمنية اطول بمعدل تفريغ كهربائي منتظم.

3- الطبقة الالكترونية الاولى: تحتوي على كلوريد البوتاسيوم وكرومات الكالسيوم. ايون الليثيوم تم استنفاذه في التفاعل الكهروكيميائي ، حيث يعتبر ايونا مهما في حدوث الخطوة الاولى من التفاعل الكهروكيميائي وتكوين سبيكة ثنائي ليثيوم كالسيوم CaLi2وفقا للمعادلة الآتية:

$$Ca + 2\ Li^{+} \longrightarrow CaLi_2 - 2e$$

4- الطبقة الالكتروليتية الثانية والطبقة الكاثودية والقطب الموجب تكون متحدة مع بعضها ولا يمكن تفريغها. تحتوي هذه المكونات على كلوريد البوتاسيوم واوكسيد النيكل . NiO اوكسيد النيكل يتكون بفعل تأكسد القطب الموجب الحاوي على عنصر النيكل الى اوكسيد النيكل وفقا للمعادلة الآتية:

$$Ni + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow Nio$$

ان التفاعل الكهروكيميائي في الخلية الحرارية للبطارية (T-417)

$Ca/LiCl\text{-}KCl/CaCrO_4/\ Ni$

يمكن افتراضه على وفق النتائج الواردة في الجدول (1) . معادلة التفاعل المقترح تتمثل ب

$$2Ca + 2Li^{+} + 2CaCrO_4 \longrightarrow 4\ CaO + LiCrO_2 - 2e^{-}$$

خطوات حركية التفاعل المقترحة التي تؤدي الى تكون هذه الاكاسيد يمكن افتراضها كالاتي:

1- $2Ca + 2Li^{+} \longrightarrow CaLi_2 + Ca^{++}$

2- $CaLi_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2Li^{+} + 4e$

3- $2Ca^{++} + 2CaCrO_4 \longrightarrow 2CaO + 2CaCrO_3^{-} - 6e$

4- $2CaO + 2LiCrO_2 \longrightarrow 2Li^{+} + 2CaCrO_3^{-}$

المجموع العام لخطوات الحركية المقترحة يتضمن:

$$4CaO + 2LiCrO_2 + 2e \longrightarrow 2Ca + 2Li + 2CaCrO_4$$

الخطوة الاولى تتضمن تكون سبيكة ثنائي ليثيوم كالسيوم ($CaLi_2$) عند بدء ارتفاع درجة الحرارة المحيطة بالخلية. تنصهر هذه السبيكة بدرجة حرارة واطئة لكي يحدث التداخل الكهروكيميائي بواسطة تجزؤها في الخطوة الثانية مؤدية إلى استهلاك الكترونين في القطب الموجب،و يتم سريان الالكترونات من القطب السالب الى القطب الموجب في دائرة الحمل الخارجية.

الخطوة الثالثة تتضمن تفاعل ايونات الكالسيوم المتحررة من تفكك السبيكة مع كرومات الكالسيوم مؤدية الى تكوين ناتج اوكسيدية. الخطوة الرابعة تتضمن تفاعل ايون الكروميت الاوكسيدي للكالسيوم الناتج من الخطوة الثالثة مع ايونات الليثيوم لتكوين اوكسيد كروميت الليثيوم واوكسيد الكالسيوم. المجموع العام يتضمن تكون اربع مولات من اوكسيد الكالسيوم ومولين من اوكسيد كروميت الليثيوم ومولين من الالكترونات. الخطوة الثالثة والرابعة تكون مهمة في عمل مانع الاستقطاب ($CaCrO_4$) الذي يمنع حدوث استقطاب عال عند الاقطاب. المعقد ($CaCrO_3$)المتكون في الخطوة الثالثة يكون غير مستقر و يتجزأ عند اتحاده بايون الليثيوم مكونا خليطا من الاكاسيد و كما في المعادلات المفترضة الآتية:

$$Li^{+} + CaCrO_3^{-} \longrightarrow LiCaCrO_3 \longrightarrow LiCrO_2 + CaO$$

ولذلك فأن القطب السالب (الكالسيوم) بعد تفريغ الخلية كهربائياً بصورة تامة يحتوي على الكالسيوم واوكسيد كروميد الليثيوم اضافة

الى نسب ضئيلة من الاكاسـيد ذات التراكيـب

المختلفة.

الجدول (1) مقارنة لقيم حيود الاشعة السينية لنواتج التفاعل الكهروكيميائي في الخلية الحرارية للبطارية T-417 مع قيم حيود المركبات القياسية

قيم حيود المكونة		قيم حيود المركب القياسي	
I/I_2 (%)	d(A°)	I/I_2 (%)	d(A°)
أ- القطب السالب		أوكسيد الكالسيوم CaO	
100	2.777	100	2.778
30	2.408	34	2.405
50	1.704	45	1.701
10	1.626	10	1.451
		كروميت الليثيوم $LiCrO_2$	
100	5.001	100	4.993
50	2.846	50	2.850
10	2.408	10	2.48
15	2.336	15	2.350
10	2.023	10	2.061
ب- حلقات الاحكام		الاسبست $Mg_3.Si_2O_5(OH)_4$	
		100	7.31
50	4.1295	50	4.57
10	3.92	10	4.05
70	3.7354	70	3.65
10	2.40	10	2.45
30	2.2629	30	2.270
30	2.2201	30	2.205
30	2.089	30	2.092
30	1.814	30	1.827
		كلوريد البوتاسيوم KCl	
100	3.1399	100	3.146
60	2.2201	59	2.224
25	1.814	23	1.816
ج-طبقة الالكتروليت الأولى		كلوريد البوتاسيوم KCl	

قيم حيود المكونة		قيم حيود المركب القياسي	
I/I_2 (%)	d(A°)	I/I_2 (%)	d(A°)
100	3.1617	100	3.146
60	2.233	59	2.224
25	1.821	23	1.816
		كرومات الكالسيوم $CaCrO_4$	
100	3.5972	100	3.62
20	2.8464	16	2.88
50	2.70	55	2.674
15	2.233	16	2.375
5	2.0991	6	2.013
5	1.821	5	1.85
د- الطبقة الالكتروليتية الثانية والطبقة الكاثودية والقطب الموجب		كلوريد البوتاسيوم KCl	
100	3.1391	100	3.146
60	2.2201	59	2.224
20	1.814	23	1.816
		أوكسيد النيكل NiO	
10	3.4502	10	3.45
60	2.4086	60	2.41
100	2.089	100	2.09

آلية التفاعل في المواد المنشطة

تتميز المواد المنشطة في البطارية الحرارية T-417 باحتوائها على مزيج من بركلورات البوتاسيوم واوكسيد الحديدوز الذي يدعى (ويستايت- Wustite). ناتج التفاعل الحادث في هذه المواد تكون ذات قيم حيود مطابقة لقيم حيود المركب الكيميائي اوكسيد الحديديك Fe_2O_3 وكما في الجدول (2). تدل هذه النتائج على ان التفاعل يتضمن تكون اوكسيد الحديديك بنسبة كبيرة نتيجة لحصول عمليتي الاكسدة والاختزال وكما في المعادلة المقترحة الآتية:

$$8FeO + KClO_4 \longrightarrow 4Fe_2O_3 + KCl$$

نتيجة لشرارة كهربائية او شضايا حرارية ناتجة من بادئ الاشتعال المستخدم في داخل البطارية الحرارية. تتحفز بركلورات البوتاسيوم التي تتصف بكونها من المواد

الحساسة والسريعة الاشتعال على اكسدة اوكسيد الحديدوز الى اوكسيد الحديديك. يتفاعل 8 مـول من اوكسيد الحديدوز مـع مـول واحـد مـن بركلورات البوتاسيوم حيث تعد هذه الطريقة من الطرائق المتبعة في تصاميم البطاريات الحرارية العاملة وفق النظام الاولي في التـسخين. حيـث يستخدم مزيج من مواد ذات حـالات تأكـسدية مختلفة تؤدي الى توليد طاقة حرارية عالية بفعل حدوث عمليتي الاكسدة والاختزال.

الجدول (2) مقارنة لقيم حيود الاشعة السينية لنموذج المادة الحارقة في البطارية الحرارية بعد الاشتعال مع قيم حيود المركبات الفياسية

قيم حيود المكونة		قيم حيود المركب الفياسي	
I/I_2 (%)	d(A°)	I/I_2 (%)	d(A°)
		اوكسيد الحديديك Fe_2O_3	
100	2.956	>100	2.95
100	2.099	100	2.089
1	1.965	<1	1.967
100	1.713	100	1.702

خواص المواد المنشطة في البطارية الحراريـة T-417

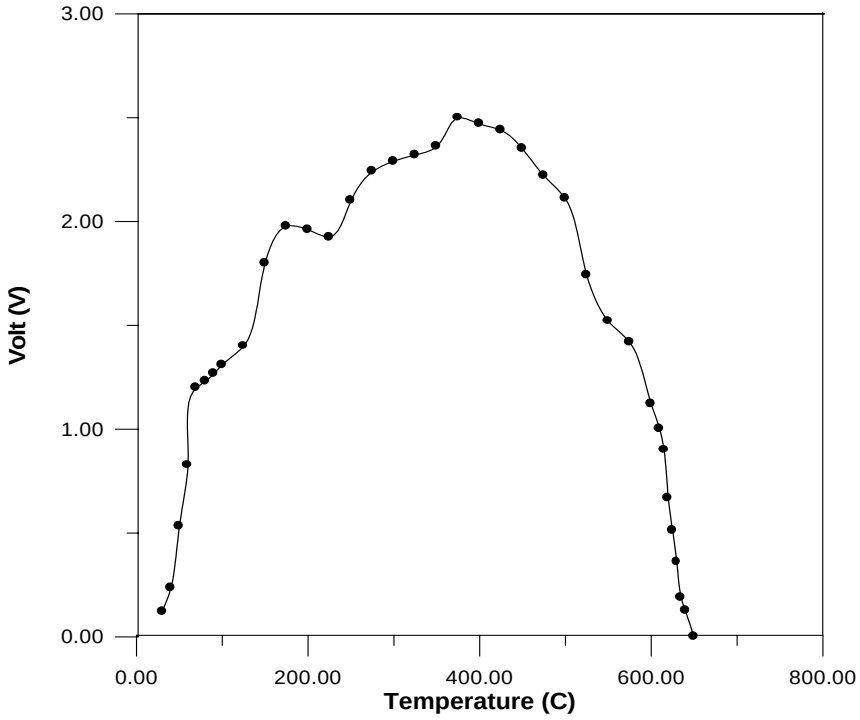
وجد من الفحص المجهري الحـراري للمواد المنشطة ان المادة المنشطة تتحفز علـى الاتقاد عندما تصل درجة حرارة المحـيط الـى 300°م. تنصهر هذه المادة ويتغيـر مظهرهـا الخارجي نتيجـة لحـدوث تفـاعلات الاكـسدة والاختزال المولدة للطاقة الحرارية.

الدرجة الحرارية العاملة للخلية الحرارية

وجد ان هنالك ارتفاعاً سريعاً وملحوظاً لقيمة الفولتية المتولدة من الخلية الحرارية مقابل ارتفاع درجات الحرارة وكما في الـشكل (1). وتعد هذه الصفة في انظمة الخلايا الحرارية من المواصفات المهمة والمميزة لها.مثـل سـرعة التأثر بدرجات الحرارة وتوليد الفولتيـة يكـون مهماً جداً في التطبيقات الجويـة التـي تتطلـب فترات زمنية قصيرة تصل في بعض الاحيـان الى عشر الثانية. التوليد الآني للطاقة الكهربائية

يتزامن مع توليد الطاقة الحرارية من المواد المنشطة المحيطة بالخلايا الحرارية.

تصل قيمة الفولتية في المدى الحراري بين 175°م-250°م الى 1.977 فولت و 2.1 فولت على التوالي. اعظم فولتيه منتجة من الخلية الحرارية هي 2.5 فولت عندما تكون درجة الحرارة 375°م. تستمر الخلية بتوليد فولتيتها العظمى لغاية 400°م ولكن بقيمة اقل. تزايد درجات الحرارة يضاعف من معدلات السرع للتفاعلات الكهروكيميائية وبالتالي استهلاكاً اسرع لطاقة الخلية. تصل قيمة الفولتية 2.16 فولت بدرجة 500°م وتصل الى الصفر بدرجة 650°م دلالة على الهبوط الحاد لفولتية الخلية بعد الدرجة 375°م.



الشكل (1) دراسة الدرجات الحرارية العاملة التي تولد فيها الخلية الحرارية أعلى فولتية

تأثير درجة الحرارة على الفترة الزمنية لفاعلية الخلية الحرارية

معدل سرعة التفاعل لأي نظام كهروكيميائي حراري يعتمد على درجة حرارة المحيط الحاوي لهذا التفاعل وتعد منصهرات الاملاح من الانظمة ذات التأثر الكبير والملحوظ بتغير درجات الحرارة المحيطة بها وذلك لوجود

مستويات مختلفة من الفعالية لهذه الانظمة وكما في الشكل (2) وكما يلي.

1- الخلية الحرارية المستهلكة ذاتياً بدرجة 275°م تكون ذات فترة زمنية اطول من بقية الخلايا العاملة بدرجات الحرارة المختلفة. تكون فولتية الخلية اقل مما هي عليه في الخلايا الاخرى. تبدأ فاعلية المنصهر الملحي المستخدم في هذه الخلايا بدرجة 150°م في حين تكون درجة انصهار سبيكة ثنائي ليثيوم كالسيوم ($CaLi_2$) والمزيج الاصهري 230°م و 353°م على التوالي. تكون ذوبانية كرومات الكالسيوم قليلة بدرجة 275°م لذلك تكون طاقة الخلية بهذه الدرجة واطئة وذات عمر زمني يصل الى 675 دقيقة حتى 1 فولت.

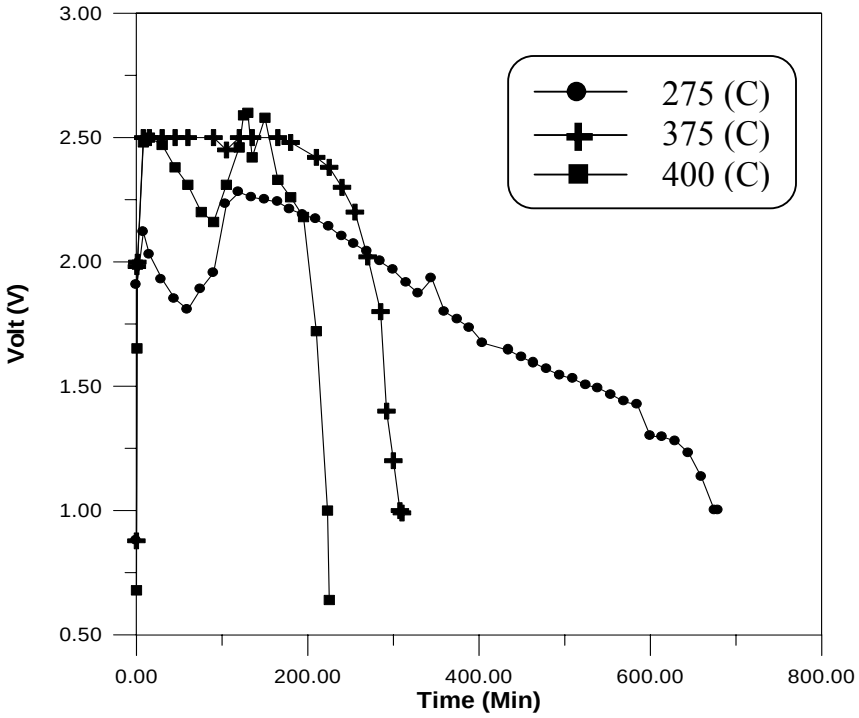
2- الخلية العاملة بدرجة 375°م تكون ذات قيمة عظمى في انتاج الفولتية والتي تصل الى 2.5 فولت. الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلية تصل الى 307.5 دقيقة حتى 1 فولت، أي نصف الفترة الزمنية لفاعلية الخلية السابقة.تودي زيادة درجة الحرارة 100°م يؤدي الى مضاعفة معدل سرعة التفاعل الكهروكيميائي وبالتالي زيادة الفولتية المنتجة مؤدية الى نقصان الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلية نتيجة لاستهلاك المواد المتفاعلة بزمن اقل.

3- الخلية العالمة بدرجة 400°م تكون قيمة الفولتية المنتجة مساوية الى 2.6 فولت الا ان الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلية تكون اقصر من سابقاتها.تودي زيادة درجة الحرارة 25°م يؤدي الى مضاعفة معدل سرعة التفاعلات الكهروكيميائية عن ما هي عليه بدرجة 375°م مسبباً تناقص الفترة الزمنية بفاعلية هذه الخلية التي تصل الى 225 دقيقة أي ثلثي الفترة الزمنية لفاعلية الخلية العاملة بدرجة 275°م.

هذه النتائج تدل على ان زيادة درجة حرارة المحيط الحاوي للخلية الحرارية تؤدي الى زيادة سرعة معدل الاستهلاك الذاتي للخلية الحرارية نتيجة لزيادة ذوبانية كرومات الكالسيوم. انتاج الطاقة من الخلية العاملة بدرجة 375°م يكون منتظماً، بينما انتاج الطاقة من الخلية العاملة بدرجة 275°م و 400°م يكون غير منتظماً مسبباً قصوراً في قيمة الطاقة النهائية التي تستغل في تشغيل الاجهزة الخاصة

بالمعدات التي تعمـل علـى طاقـة البطاريـة

الحرارية.



الشكل (2) تأثير درجة الحرارة على فولتية الخلية الحرارية مع الزمن

تأثير المقاومة على فولتية الخلية الحرارية

وجد ان الخلايا الحرارية تستهلك فـي جزء من الثانية عندما يسلط عليها حمل كهربائي لاقل من 100 اوم وكما في الشكل (3). ضخامة التيار المستهلك من الخلية الحرارية ولاسيما في حالة المقاومة 0.25 اوم يؤدي الى هبوط قيمـة الفولتية من 2.5 فولت الى 0.05 فولت. معدلات سرع التمثيل بمكونات الخلية الفاعلة سوف تتغير اعتماداً على قيمة الحمل الكهربـائي المـسلط. ويستدل من الشكل (4) على ان فاعليـة الخليـة

الحرارية تصل الى ثانية واحدة لمقاومات اعلى من 100 اوم. فاعلية الخلية المستهلكة لمقاومة مقدارها 500 اوم تكون ذات عمر زمني يصل الى 7 ثواني.

يستدل من الشكل (5) على ان فاعلية الخلية الحرارية تستمر لغاية 115 ثانية حيث ان فولتية الخلية تهبط من 2.5 فولت الى 1.145 فولت عند ربط المقاومة 1000 اوم. يدل الشكل (6) على ان المقاومة 10000 اوم هي المقاومة التي يتم فيها الاستهلاك الامثل لفولتية الخلية الحرارية وبدرجة 375°م. الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلية تصل الى 4020 ثانية أي ما يقارب ربع الزمن اللازم لاستهلاك الخلية الحرارية ذاتياً وبنفس درجة الحرارة.

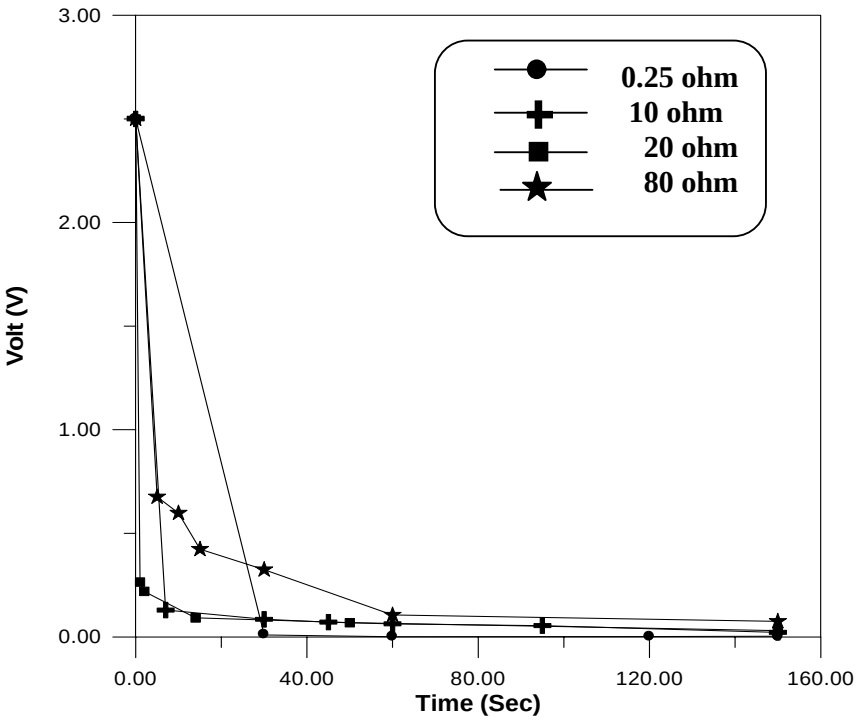
الخلية الواقعة تحت تأثير المقاومة 10000 اوم تكون ذات تفريغ كهربائي منتظم نتيجة للاتزان الحاصل بين معدلات استهلاك الالكترونات ومعدلات سرع التمثيل للمواد المتفاعلة الذي يؤدي الى زيادة الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلية.

الجدول (3) يمثل مقارنة للخلايا الواقعة تحت تأثير المقاومات المختلفة التي تمتلك فيها الخلايا الحرارية فترات زمنية لفاعليتها تبدأ من ثانية واحدة وحتى 4020 ثانية عندما تصل قيمة الفولتية الى 1 فولت. توصف الخلية الكهروكيميائية عادة بالزمن الذي يتم فيه استهلاك فولتيتها للدائرة المفتوحة حتى واحد فولت عند ايصالها بالمقاومة. في هذا الجدول تكون العلاقة طردية بين قيمة المقاومة المستخدمة والفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلايا حيث تزداد معدلات السرع للتفاعلات الكهروكيميائية بزيادة قيمة التيار المار عبر المقاومات ذات القيمة الصغيرة.

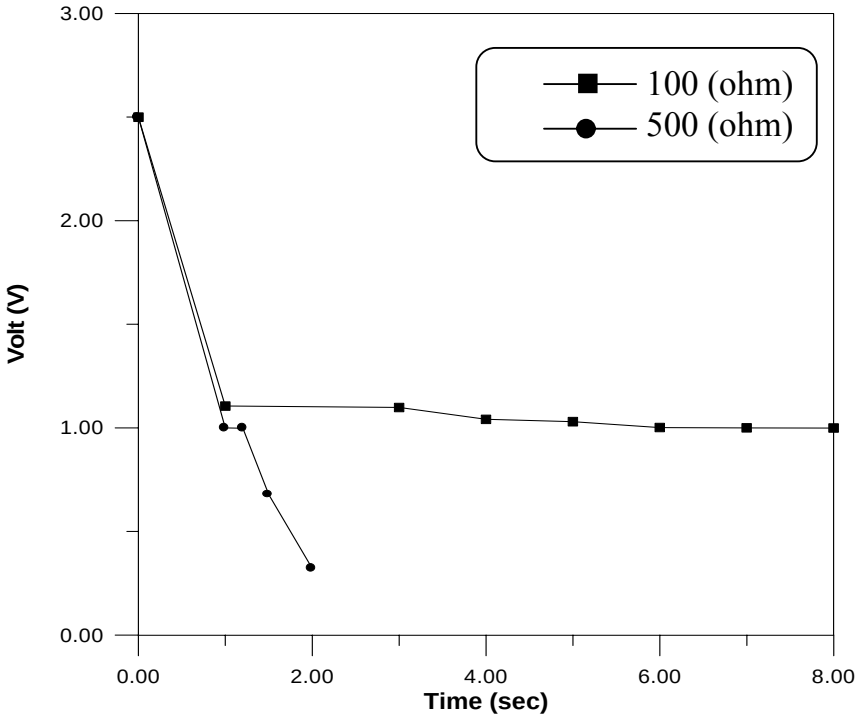
فولتية الدائرة المفتوحة 2.5 فولت تمثل الطاقة النظرية للخلية الحرارية اما فولتية الدائرة المغلقة فتمثل الطاقة العملية التي تتمكن الخلية من انتاجها بوجود الحمل الكهربائي. الجدول (4) يمثل مقارنة للادوال الطاقية المنتجة من الخلية الحرارية بوجود الحمل الحراري فالمقاومة 100 اوم تقوم بسحب تيار مقداره 0.025 امبير في حين ان المقاومة 10000 اوم تقوم بسحب تيار مقداره 1.005 امبير خلال الفترة الزمنية لفاعلية الخلية الحرارية. وجد ان كل من الطاقة النوعية والسعة الكهربائية والادوال الطاقية الاخرى تزداد قيمتها بفعل زيادة الفترة

الزمنية لهذه الخلايا الموصلة مع مقاومات كبيرة تضمن استهلاكاً امثل لهذه الخلايا.

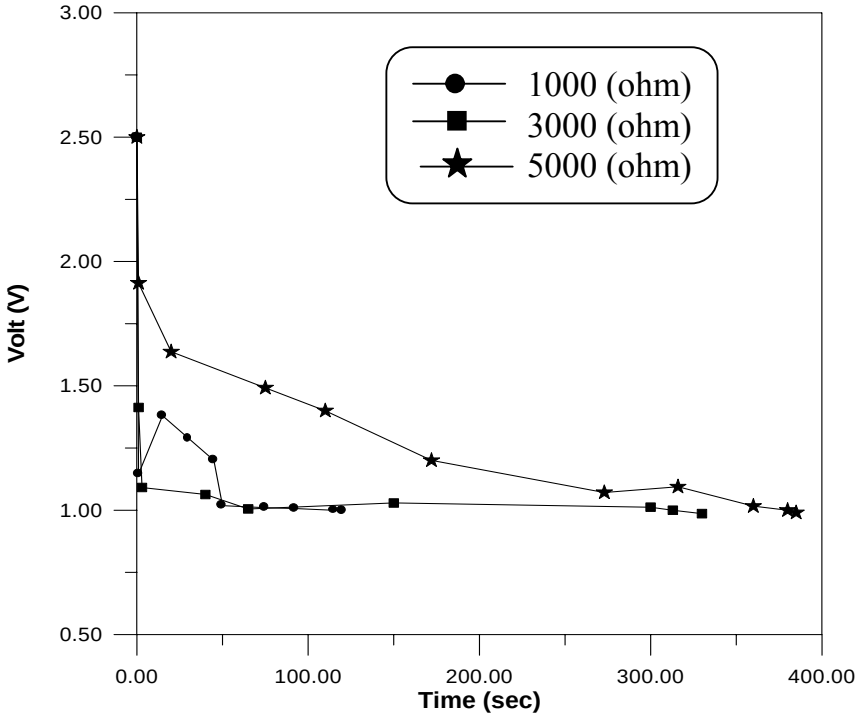
وجد عند تفكيك البطارية الحرارية في مختبرنا البحثي ان هناك مجموعتان من الخلايا الحرارية ذات الربط المختلف وكما في الشكل (7) فولتية الدائرة المفتوحة للمجموعة الاولى من هذه الخلايا تساوي 22.5 فولت، بينما تكون فولتية الدائرة المفتوحة للمجموعة الثانية مساوية الى 20 فولت. تكون قيمة الفولتية للدائرة المفتوحة عند ربط هاتين المجموعتين مساوية الى 20 فولت. بوجود المقاومة 10000 اوم (لكل خلية منفردة). يستدل من الجدول (3) على ان قيمة الفولتية للدائرة المغلقة تساوي 18 فولت للمجموعة الاولى بتيار مقداره 1 امبير. قيمة الفولتية للدائرة المغلقة للمجموعة الثانية تساوي 16 فولت وبتيار مقداره 1 امبير. فولتية الدائرة المغلقة للبطارية T-417 تساوي 16 فولت وبتيار مقداره 2 امبير وذلك لأن فولتية الدائرة الكهربائية تساوي فولتية المجموعة الاقل عندما تكون مربوطة على التوازي في حين تجمع الفولتية عندما تكون هذه المجاميع مربوطة على التوالي. التيار الناتج يساوي تيار المجموعة الاقل عند التوالي، اما في حالة التوازي فأن قيمة التيار تساوي مجموع هذه التيارات. مجموع الطاقة الناتجة من 20 خلية حرارية تتضاعف وبالتالي فأنها ذات قدرة على توليد تيار ذو كثافة عالية بزمن قصير اضافة الى امكانية استخدام مقاومات صغيرة تصل الى 0.25 اوم مقابل طاقة البطارية الكلية.



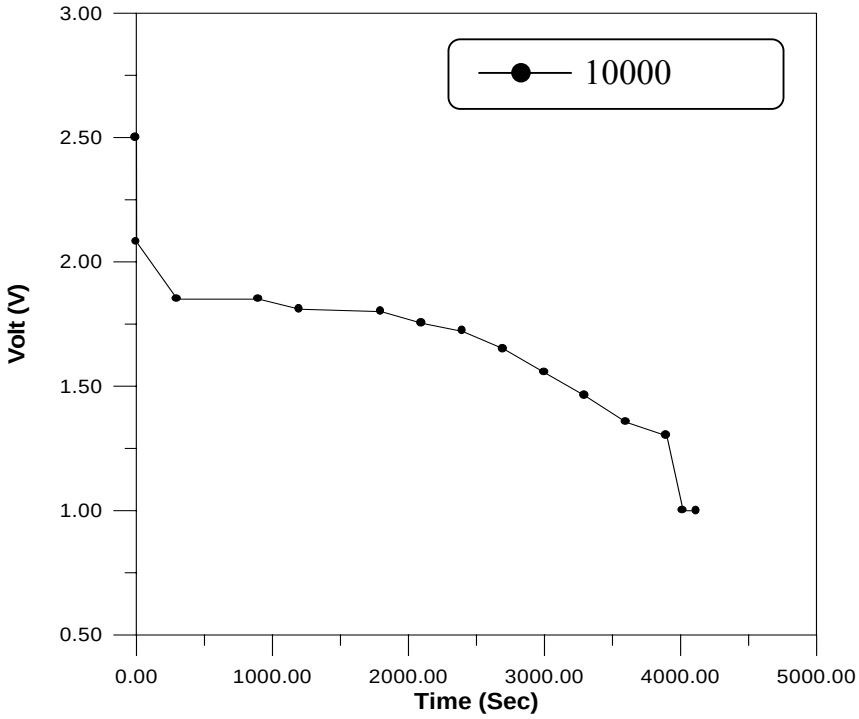
الشكل (3) تأثير المقاومة على فولتية الخلية الحرارية لاقل من 100 أوم



الشكل (4) تأثير المقاومة على فولتية الخلية الحرارية لاعلى من 100 أوم



الشكل (5) تأثير المقاومة على فولتية الخلية الحرارية لاعلى من 1000 أوم



الشكل (6) تأثير المقاومة 10000 أوم على فولتية الخلية الحرارية

الجدول (3) مقارنة استهلاك الطاقة الكهربائية المنتجة من الخلية الحرارية باستخدام مقاومات مختلفة

تستهلك فولتية الخلية في زمن اكبر من ثانية واحدة

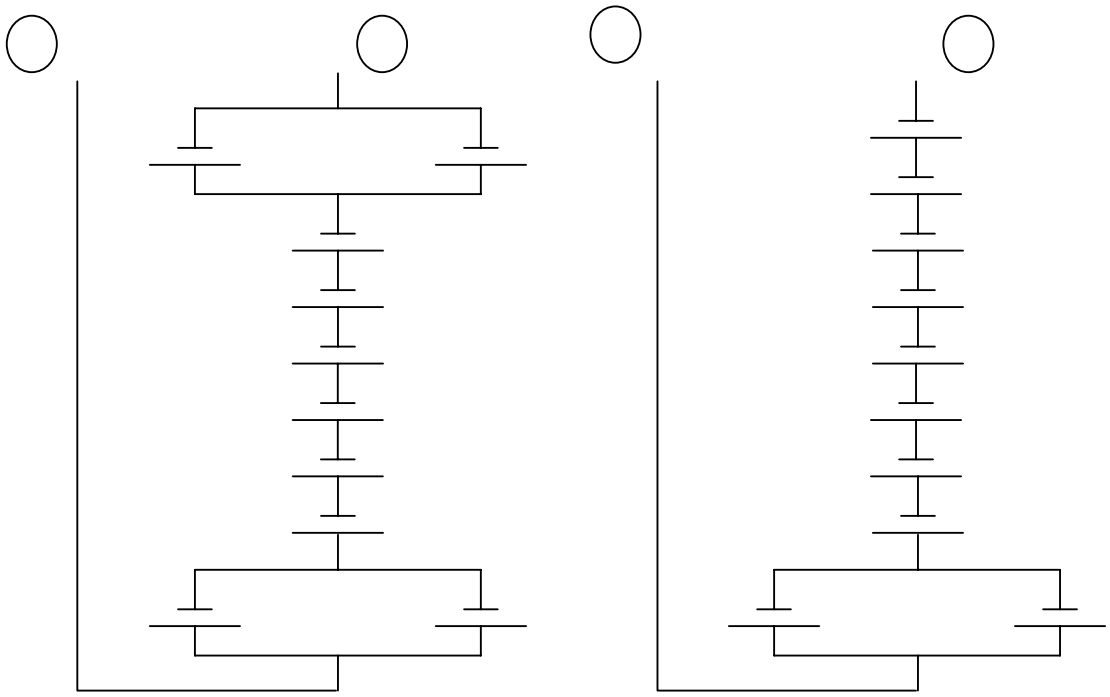
المقاومة	التيار المار في المقاومة (ملي أمبير)	فولتية الدائرة المفتوحة (فولت)	فولتية الدائرة المغلقة (فولت)	انحدار الفولتية عند ربط المقاومة (فولت)	زمن استهلاك الفولتية لغاية واحد فولت (ثانية)
100	25	2.5	1	1.5	1
500	5	2.5	1.105	1.395	7
1000	2.5	2.5	1.145	1.355	115
3000	0.8333	2.5	1.413	1.087	323
5000	0.5	2.5	1.913	0.587	380
10000	0.25	2.5	2.080	0.42	4020

الجدول (4) الدوال الكهربائية الانتاجية للخلية الحرارية بوجود مقاومة الحمل

المقاومة المستخدمة Ω	التيار الناتج أمبير	السعة الكهربائية أمبير ساعة	* كثافة التيار ملي أمبير.سم$^{-2}$	** السعة الكهربائية أمبير ساعة.غم$^{-1}$	القدرة الكهربائية واط	القدرة النوعية واط.كغم$^{-1}$	الطاقة النوعية واط.ساعة.كغم$^{-1}$
100	0.025	90	0.707	5.3177	0.0625	3.6928	13294337.
500	0.035	126	0.99	7.4448	0.0875	5.1700	18612.071
1000	0.2875	1035	8.1345	61.1178	0.71875	42.468	15288.87
3000	0.269	969	7.6158	57.2542	0.6725	39.7353	143047.06
5000	0.19	684	5.3758	40.4147	0.475	28.0658	101036.96
10000	1.005	3618	28.4357	213.773	2.5125	148.4534	534432.33

* المساحة السطحية للقطب الموجب تساوي المساحة السطحية للقطب السالب تساوي 35.3429 سنتمتر مربع

** وزن الخلايا المستخدمة يتراوح ما بين 16.9245 و17.0000 غرام



(ب) (أ)

الشكل (7) مخطط ايصال الخلايا الحرارية في البطارية الحرارية T-417

أ-مخطط ايصال المجموعة الأولى

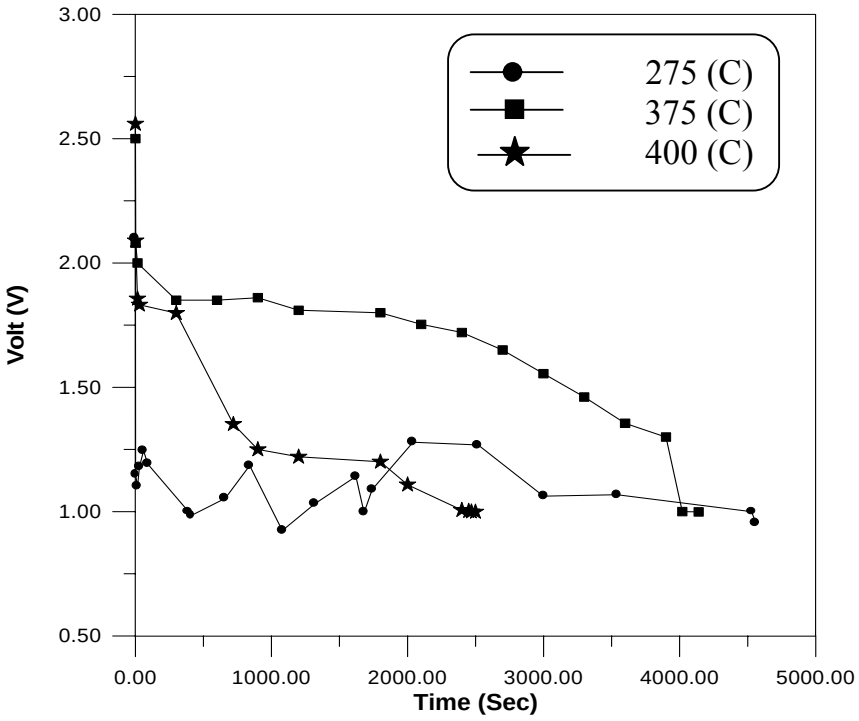
ب-مخطط ايصال المجموعة الثانية

تأثير درجة الحـرارة علـى فاعليـة الخليـة الحرارية بوجود المقاومة الكهربائية

وجود المقاومة الكهربائية المـستنفذة لطاقة الخلية يؤدي الى حصول حالة من التفاوت بين معدلات السرع للتفاعلات الكهروكيميائية في درجات الحرارة المختلفـة لتعـويض الـنقص الحاصل في كمية الطاقة المنتجة حتى الاستهلاك التام للمواد الفاعلة. الخليـة الحراريـة العاملـة بدرجة 375°م تكون ذات كفاءة عظمى عن مـا هي عليه في باقي الخلايا وكما في الـشكل (8). الخلية العاملة بدرجة 275°م تكون ذات تفريـغ كهربائي متذبذب. قيمة الجهد في هـذه الخليـة تكون اقل من 1 فولت بينما تمتلك الخلية العاملة بدرجة 375°م منحنى تفريغ كهربائي منتظم يفي بالمتطلبات الضرورية لانتـاج الطاقـة نتيجـة الاتزان الحاصل في معدلات سـرع التفـاعلات

الكهروكيميائية. الخلية العاملة بدرجة 400°م تمتلك هبوطاً حاداً بالفولتية عند غلق الدائرة الكهربائية. بعد مرور 750 ثانية من التفريغ الكهربائي يكون مقدار الانحدار بفولتية الخلية العاملة بدرجة 375°م مساوياً الى 0.65 فولت بينما يكون مقدار الانحدار بفولتية الخلية العاملة بدرجة 275°م و 400°م مساوياً الى 1.15 فولت وبنفس الفترة الزمنية. أي ان الخلية الحرارية تفقد 26% من القدرة المنتجة* عند ربطها بالحمل الكهربائي في درجة 375°م. تفقد الخلية الحرارية 46% من القدرة المنتجة عند ربطها بنفس الحمل الكهربائي وبدرجة 275°م و 400°م، كما ان الفترة الزمنية لفاعلية هذه الخلايا تكون اقل مما هي عليه في الخلية العاملة بدرجة 375°م.

*** يحسب الفقدان بالقدرة الكهربائية من خلال قسمة كمية الانحدار بالفولتية على قيمة فولتية الدائرة المفتوحة.**



الشكل (8) تأثير درجة الحرارة على فولتية الخلية الحرارية بوجود المقاومة 10000 أوم.

الاستنتاجات

1- التفاعل الكهروكيميائي المقترح في الخلايا الحرارية للبطارية T-417 يجري وفق المعادلة الآتية:

$$2CaO \longrightarrow Ca + Li + CaCrO_4 + LiCrO_2 + 2e$$

2- تنشط البطارية الحرارية بفعل اتقاد اقراص المواد المنشطة نتيجة لانفجار بادئات الاشتعال بواسطة فرق جهد خارجي. تتألف الاقراص من مزيج لمادتين هما بركلورات البوتاسيوم واوكسيد الحديدوز. تتم عملية توليد الطاقة الحرارية على وفق معادلة التفاعل المقترحة الآتية:

$$8FeO + KClO_4 \xrightarrow{\triangle} 4Fe_2O_3 + KCl$$

3- الدرجة الحرارية 375°م تمثل الدرجة الحرارية العاملة الامثل لعمل خلايا البطارية الحرارية بتفريغ كهربائي منتظم.

4- مقدار الفولتية الناتجة من البطارية الحرارية في حالة الدائرة المفتوحة يساوي 20 فولت. وتكون مساوية الى 16 فولت في حالة

الدائرة المغلقة بوجود الحمـل الكهربـائي. التيار الناتج من البطارية يساوي 2 امبير.

5- الخلايا الحرارية العاملـة بدرجـة 375°م يمكنها تجهيز القـدرة الكهربائيـة لحمـل كهربائي يتراوح من 100 اوم ولأكبر مـن 10000 اوم، تستهلك فولتية هذه الخلايا من ثانية واحدة وحتى 1820 ثانية بقيمة جهـد تصل الى فولت واحد على التوالي.

6- تفقد الخلية الحراريـة 26% مـن القـدرة الكهربائية المنتجة عنـد ربطهـا بالحمـل الكهربائي بدرجة 375°م وتفقد 46% مـن هذه القدرة بدرجة 275°م و 400°م بوجود نفس الحمل الكهربائي.

المصادر

1- C.A. Vincent, B. Scrosati, M. Lazzari, and F. Banino, Modern Batteries, First Edition, Edward Arnold, London, 492, (1984).

2- P.R. Clark, R.L. Blucher, and H.J. Goldsmith, ***J. Chem. And Eng. Data,*** *1969,* **14**, 465.

3- C.A. Vincint, The philosophical transaction of the Royal A society of London Series A mathematical physical and Engineering Sciences, *354*, 1567, (1996).

4- R.B. Goodrich, and S.J. Smith, ***Elect. Chem. Tech***, 1968, **3**, 110.

5- S. K. Chopra, D. S. Reddy, and R. S. Hastak, Society for Advancement of Electro chemical science and technology, USA, *22*, 314, (1987).

6- C.H. Dustmann, ***Journal of Power Sources***, 1998, **72**, 27.

7- A.G. Zdrak, ***Elec. Tech. Russiun***, 1992, **60**, 120.

8- G.F. Zellhoefer, U.S. Pat. 3, 311, 503, March, 5, (1967).

9- G.J. Janz, and R.M. Murthy., ***J. Elec. Chem. Soc***., 1978, **12**, 125.

10- M. Abrahm., ***Elec. Chem. Acta***., 1963, **8,** 110.

11- G. Mamantor, and R. Marssi, M. Matsunaga, Y. Ogata, J.P. Wiaur, and E.J. Frazer, ***J. Elec. Chem. Soc***., 1980, **127**, 3319.

12- C.A. Vincent, and B. Scrosati, MODERN BATTERIES, Second Edition, Edward Arnold, London, 302, (1997).

13- A.G. Ritchie, and A.P. Mullins, ***J. Power Sources***, 1994, **51**, 403.

14- S. Licht, and N. Myung, ***J. Elec. Chem. Soc***., 1995, **142**, 179.

15- M.E. Inding, and R.N. Snyder, ***J. Elec. Chem. Soc.***, 1962, **15**, 105.

16- H.A. Laitinen, R.P. Tisher, and D.K. Roe, ***J. Elec. Chem. Soc.***, 1960, **107**, 555.

17- H.A. Laithinen, and H. Gour, ***Anal. Chem. Acta***., 1958, **18**, 1.

18- J.R. Selman, and M.L. Saboungi, Batteries, Academic Press, New York, PP.82, 147, (1983).

19- International Center for Diffraction Data., Alpha-Betical Index Inorganic Compound., 1601, USA, (1978).

20- Joint Commttee on Powder Diffraction Stander, Alpha Betical Index of Inorganic Compounds, 1845, USA, (1968).

21- Joint Commtte on Powder Diffraction Data for Mineral Data Book, First Edition, DBM, (1979).