



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان / كلية العلوم
قسم الكيمياء



البطاريات السائلة المستخدمة

في السيارات

بحث تقدم به الطلبة

مصطفى خلف كاظم علي محبس عبدالنبي

إلى مجلس كلية العلوم - جامعة ميسان

وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

بإشراف

م.م. غفران عبدالمحسن

2025م

ميسان

1446هـ

أ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا ﴾

صدق الله العلي العظيم

[سورة الاسراء: 85]





إقرار المشرف

أقر أن إعداد هذا البحث الموسوم بـ(البطاريات السائلة المستخدمة في السيارات) والمقدم من قبل الطالبة (مطفى خلف كاظم) و(علي محبس عبدالنبي) قد جرى تحت إشرافي في كلية العلوم - جامعة ميسان، وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء ...

التوقيع

الأسم: م.م رغفران عبدالرحمن

المرتبة العلمية: مدرس مساعد

التاريخ: / / 2025م

الشكر والامتنان

اتقدم بالشكر الجزيل الى عمادة وتدريسي وموظفي كلية العلوم حباً وتقديراً لمجهودهم الكبير خلال الاربع سنوات الماضية التي كانت بالنسبة لي تجربة عظيمة خضت بغوارها بحسناتها وسيئاتها وكانت الحسنات من اكبرها، ونهلنا العلم منهم وازافت لنا الشئ الكثير وبفضلهم اصبحنا الان مؤهلين لنكون اساتذة للأجيال القادمة...

واخص بالشكر والامتنان الى الاستاذة **م.م غفران عبد المحسن** مربية الاجيال لتحملها قراءة بحثنا المتواضع هذا الذي ساعدنا فيه كثيراً كوننا طلبة بكالوريوس دراسات اوليه فأخذنا منها الكثير من العلم والمعرفة فجزاه الله عنى خير الجزاء...

الباحثين

الملخص

تُعد البطاريات السائلة من المكونات الأساسية في أنظمة تشغيل السيارات التقليدية، وخاصةً بطاريات الرصاص الحمضية (Lead-Acid Batteries) التي ظلت لفترة طويلة الخيار الأمثل لتوفير الطاقة الكهربائية اللازمة لتشغيل المحرك وأنظمة الإضاءة والتكييف. يتناول هذا البحث مبدأ عمل البطاريات السائلة، وتكوينها الكيميائي، وآلية تخزين وتفريغ الطاقة. كما يُناقش مزايا هذه البطاريات مثل انخفاض التكلفة وسهولة إعادة التدوير، إلى جانب التحديات المرتبطة بها، ومنها الوزن الكبير، والانبعاثات الحمضية، وقصر العمر الافتراضي مقارنةً بالبطاريات الحديثة مثل بطاريات الليثيوم-أيون. ويُسلط البحث الضوء أيضًا على الاستخدامات الحالية للبطاريات السائلة في السيارات الهجينة والكهربائية، مع استعراض للتطورات التكنولوجية التي تهدف إلى تحسين كفاءتها وأمانها. ويخلص البحث إلى أن البطاريات السائلة، رغم التراجع التدريجي في استخدامها، لا تزال تلعب دورًا مهمًا في الصناعة، خاصة في الدول النامية وفي السيارات ذات المحركات الاحتراقية.

وكذلك تُعد البطاريات السائلة، والمعروفة أيضًا بالبطاريات الكهروكيميائية ذات الحالة السائلة أو بطاريات التدفق (Flow Batteries)، من الأنظمة الحديثة لتخزين الطاقة الكهروكيميائية، والتي تعتمد على وجود إلكتروليات سائلة تحتوي على أيونات فعالة يتم تداولها بين خزانين خارجيين وخلية كهروكيميائية مركزية. يتكوّن نظام البطارية السائلة من إلكتروليت موجب وسالب، غالبًا ما يكونان محلولين مائيين لأملح فلزية مثل فانداديوم أو كروم أو بروميد الزنك، ما يسمح بتفاعلات أكسدة واختزال مستمرة أثناء عملية الشحن والتفريغ.

وكذلك تتميز هذه البطاريات بإمكانية التحكم بسعتها التخزينية عبر حجم الخزانات السائلة، كما أنّ فصل الطاقة عن القدرة يتيح مرونة عالية في التطبيقات الصناعية

ومحطات تخزين الطاقة المتجددة. من الناحية الكيميائية، تعتمد آلية العمل على انتقال الإلكترونات عبر دائرة خارجية، بينما يتم تبادل الأيونات عبر غشاء شبه منفذ داخل الخلية للحفاظ على التوازن الكهربائي. تتفاوت كفاءة البطاريات السائلة بحسب نوع المواد الفعالة ودرجة نقائها، إضافة إلى استقرار الإلكتروليت مع مرور الوقت.

وتستخدم هذه التكنولوجيا الواعدة حاليًا في أنظمة الطاقة الشمسية وطاقة الرياح لتخزين الفائض من الكهرباء، وتعد خيارًا مستقبليًا لتوفير طاقة نظيفة ومستقرة ذات عمر تشغيلي طويل وانخفاض نسبي في الأثر البيئي مقارنةً بالبطاريات التقليدية مثل بطاريات الرصاص أو الليثيوم.

فهرست المحتويات

الصفحة	الموضوع
أ	العنوان
ب	الاية القرآنية
ج	اقرار المشرف
د	الشكر والامتنان
هـ-ز	الملخص
ح	المحتويات
13-1	الفصل الاول: نبذة تاريخية عن بطاريات السائلة للسيارات
2	1-المقدمة
3	1-1 اختراع البطاريات
4	2-1 تاريخ البطاريات
5	3-1 المواد الكيميائية الأساسية التي تتكون منها مياه البطارية
6	4-1 صناعة البطاريات
9	5-1 التفاعلات الكيميائية داخل البطارية السائلة
13-11	6-1 سعة البطارية بالامبير
-14	الفصل الثاني: تطور البطاريات السائلة ومستقبلها
15	2-مقدمة..
15	2-1تطور بطارية المعدن السائل
17	2-3تطبيقات بطاريات LMPM-PM
21	2-4بطارية ليثيوم معدنية سائلة
23	2-5تحديات بطارية LqMB:
26	2-6 بطاريات المعادن السائلة عند درجة حرارة الغرفة
27	2-7مركبات RT-LMB القائمة على سبيكة الصوديوم والبوتاسيوم
29-28	المصادر

الفصل الاول

نبذة تاريخية عن بطاريات السائبة للسيارات

الفصل الاول

نبذة تاريخية عن بطاريات السائلة للسيارات

1-مقدمة:

لفترة طويلة، كانت البطاريات دائما جزءا هاما من حياتنا اليومية. في عام 1800، اخترع الفيزيائي الإيطالي أليساندرو فولتا أول بطارية حقيقية في العالم. هذا الاختراع هو اختراق كبير في مجال البطاريات ، ومنذ ذلك الحين تكنولوجيا البطارية لديها سوى عدد قليل من الابتكارات الرئيسية.

كان الابتكار الرئيسي الأول هو بطارية الرصاص الحمضية التي تم اختراعها في عام 1859. هذه هي أول بطارية قابلة لإعادة الشحن في العالم وهي إلى حد بعيد بطارية بداية محرك الاحتراق الداخلي الأكثر استخدامًا.

في القرنين الماضيين ، كان هناك أكثر أو أقل تصاميم البطارية المبتكرة ، ولكن لم يكن حتى عام 1980 أن تم اختراع لعبة حقيقية المغير القاعدة. أدت الاختراقات في جامعة أكسفورد وجامعة ستانفورد إلى ظهور بطاريات الليثيوم أيون. في عام 1991، كانت سوني تُزّد أول بطارية ليثيوم أيون.

يمكن أن توفر بطارية CHILWEE البطارية التي تحتاجها. لذا لا تتردد في الاتصال بنا إذا كنت ترغب في شراء البطاريات أو طرح بعض الأسئلة.

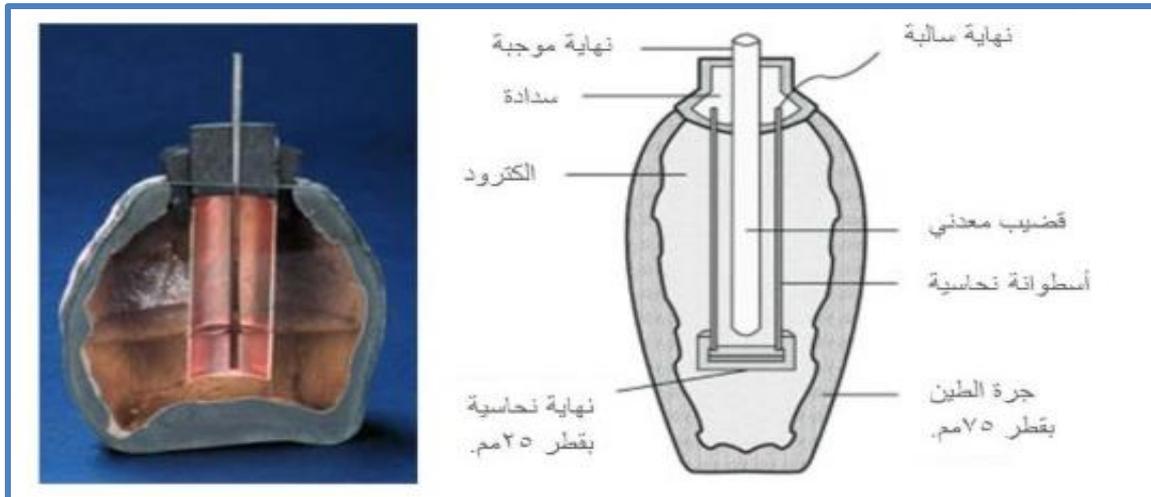
تُعد البطارية السائلة هي المصدر الأساسي للطاقة الكهربائية في السيارة، حيث تمد المحرك والأنظمة الكهربائية بالطاقة اللازمة. و تشغيل المحرك: تساهم البطارية في تشغيل المحرك عن طريق توفير الطاقة اللازمة لإشعال الوقود. و استقرار الأنظمة الكهربائية، وكذلك تدعم البطارية الأنظمة الكهربائية الأخرى مثل الإضاءة، والمكيف، ونظام الصوت أثناء تشغيل المحرك أو في حالات توقف السيارة.

في هذا الفصل سوف نتطرق إلى نشأة البطاريات، ومن ثم التعريف بها إضافة إلى الحديث عن أهم المعلومات التجارية المتعلقة بها، ثم سنقارن البطاريات مع مصادر الطاقة الأخرى، وفي نهاية الفصل منشرح مميزات البطاريات.

1-1 اختراع البطاريات:

إن أحد أكثر الاختراعات الرائعة والمبتكرة في الـ ٤٠٠ سنة الأخيرة كان اختراع الكهرباء. وهنا جد السؤال، "هل كانت الكهرباء حولنا كل هذه المدة الطويلة؟ والجواب بالطبع نعم وربما أطول بكثير من ذلك، ولكن الاستعمال العملي لها كان تحت تصرفنا من أواسط إلى أواخر العام ١٨٠٠م، وعلى نحو محدود في بادئ الأمر، هناك واحدة من أقرب الأشغال العامة التي شغلت الانتباه وكانت إضاءة ٢٥,٠٠٠ مصباح في العرض الكولومبي "عالم شيكاغو"، وإضاءة جسر على الشبكة النهرية خلال المعرض العالمي في باريس في العام ١٩٠٠م [1].

إن استخدام الكهرباء له ذاكرة طويلة، وذلك أثناء إنشاء السكة الحديدية قرب بغداد في العام ١٩٣٦م، حيث أزل العمال الستار على ما بدا أنه بطارية ما قبل التاريخ، والتي تعرف أيضاً بالبطارية الفارسية، هذه المادة تعود إلى الفترة الفارسية ويعتقد أنها بعمر حوالي ٢٠٠٠ عام هذه البطارية تكونت من جرة طين ملأت بمحلول الخل مغمس فيه قضيب حديدي محاط بأسطوانة نحاسية تم إدخالها هذه التجهيزة أنتجت جهداً بحدود ١.١-٢.٠ فولت من الكهرباء والشكل ١،١ يبين شكل هذه البطارية الفارسية [2]:

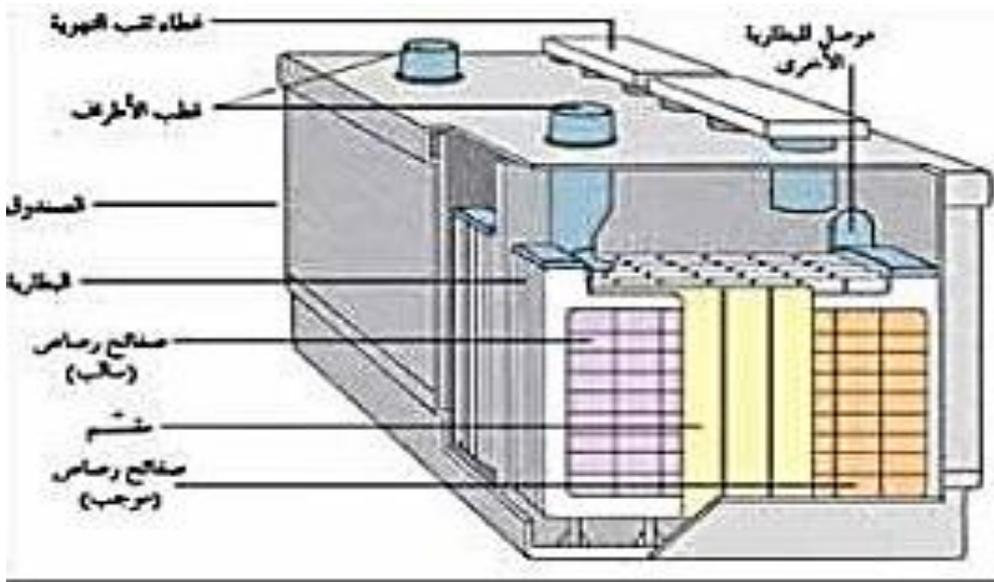


الشكل [1]: يبين شكل البطارية الفارسية

وهي بطارية أساسية لتشغيل شكل بدائي من المركبات الكهربائية التي اخترعها، كانت هذه بطارية يمكن التخلص منها ولم يكن من الممكن استخدامها إلا مرة واحدة ولم تكن عملية للغاية في ذلك الوقت لحين تطورها واصبحت في المستقبل قابلة للشحن ولعدة مرات.

1-2 تاريخ البطاريات:

- البطارية الأولى [1800]: تم اختراع أول خلية كهربائية بواسطة أليساندرو فولتا، والتي تُعتبر سلف البطارية الحديثة.
- البطاريات الرصاصية [1860]: قام غاستون بلانتي بتطوير البطارية الرصاصية القابلة لإعادة الشحن. شكلت هذه البطارية نقطة تحول في مجال تخزين الطاقة.
- تطوير البطاريات في القرن العشرين: تم تحسين البطاريات الرصاصية لتصبح أكثر كفاءة وقدرة على ضمان الاحتياجات الكهربائية للسيارات.
- البطاريات الحديثة [القرن 21]: مع تزايد الطلب على السيارات الكهربائية، بدأت الشركات في تطوير بطاريات ليثيوم أيون وتحسين البطاريات التقليدية لتصبح أكثر كفاءة^[3].



شكل [2]: مقطع طولي لبطارية السيارة الحديثة

1-3 المواد الكيميائية الأساسية التي تتكون منها مياه البطارية:

تتكون مياه البطارية من مركبات كيميائية أساسية، فهو الوسيط الذي يسمح بتدفق الإلكترونات بين القطبين، وهي عبارة عن مادة كيميائية قابلة للتوصيل والتي تتكون من ملح أو حمض مذاب أو قاعدة ضمن مذيب وهو عبارة عن محلول يُصبح موصلًا للكهرباء، ومن أهم المواد الكيميائية؛ كلوريد الصوديوم، وحمض الكلوريك، ونواتر البوتاسيوم، وحمض الهيدروكلوريك، ونواتر البوتاسيوم، وحمض الكبريتيك، وهيدروكسيد الصوديوم، وهيدروكسيد المغنيسيوم، وخلات الصوديوم^[4].

- مياه البطارية:

تتكون بطارية الرصاص الحمضية المغمورة داخل محلول سائل، ويُسمى هذا المحلول بمنحل الكهرباء، والذي يُستخدم لشحن البطارية^[5].

وعند كل مرة يتم فيها شحن البطارية يتم تسخين المحلول تلقائيًا، مما يؤدي إلى تبخر المياه داخل البطارية ونقصانه تلقائيًا، وهذا بدوره يؤثر على كثافة مستوى المياه داخل البطارية، كما يؤدي إلى زيادة مستوى حمض الكبريتيك فيها، وفي حال عدم تجديد المياه، فإن ذلك سيؤدي إلى زيادة نسبة تركيز الحمض وتآكل البطارية. ويُفضل الابتعاد عن المياه المقطرة؛ لأنها تقتصر للمواد الموصلة، ولا تحتوي على كمية كافية من المعادن، وبالتالي يُفضل تفرغها من المياه المقطرة واستخدام مياه الأمطار، وإضافة بعض السوائل التي تحتوي على الإلكتروليتات كعصير الليمون، أو الخل، أو صودا الخبز، أو الماء المالح^[6].

ويتم وضع قابس كهربائي خلف قابس البطارية، وفي حال ظهور لون أخضر، فهذا يدل على أن المياه في معدلها ومستواها الطبيعي، وفي حال ظهور اللون الأحمر، فهذا يدل على نقصان المياه، ويجب تزويد البطارية بالمياه المطلوبة^[7].

لماذا تحتاج البطاريات للمياه؟ تتكون بطاريات الرصاص الحمضية من ألواح من الرصاص المسطحة والمغمورة بالسائل المنحل، والذي يُحدد كمية هذه المياه هو مقدار شحن البطارية أو عدد ساعات الاستخدام، بالإضافة إلى أنه عند شحن البطارية وتزويدها بالكهرباء، فإنه يتم تحويل الماء إلى الجزئيين الأساسيين وهما الأكسجين والهيدروجين، وهما من العناصر القابلة للاشتعال؛ وبالتالي يجب العمل على تهوية البطارية، وهذه العملية تؤدي إلى فقدان المياه. وعند تعبئة البطارية بكمية زائدة عن الحد المعترف به، تواجه البطارية مشكلتين أساسيتين، هما^[8]:

1. تخفيف تركيز محلول الإلكتروليت، مما يؤدي إلى انخفاض كفاءة البطارية، وعدم شحنها بشكل كافٍ للقيام بعملها.

2. سقاية البطارية قبل القيام بشحنها بشكل كامل، مما يؤدي إلى غليان المياه؛ وذلك لأنه عند شحن البطارية يؤدي إلى غلي المياه وتمدها، وفي حال عدم كفاية المساحة يؤدي إلى انسكاب الحمض خارج البطارية وتعرضها للتلف.

4-1 صناعة البطاريات:

أحدثت الثورة في صناعة البطاريات الحقيقية في عام 1800 عندما اخترع جاستون بلانتي بطارية الرصاص الحمضية الثانوية أو القابلة لإعادة الشحن. لقد تغيرت بطارية الرصاص الحمضية بشكل كبير على مدار الـ 150 عامًا الماضية مع متطلباتها في مجموعة واسعة من التطبيقات التي غيرت تصنيعها بشكل كبير. في عام 1911، تم استخدام البطارية في مركبات محرك الاحتراق الداخلي [ICE] المبكرة لتشغيل المنازل الكهربائية^[9].

وقبل ذلك، كان على سائقي السيارات استخدام جرس أو الضغط على بوق كلاكسون يعمل بالهواء لإخبار المشاة بالخروج من الطريق. في عام 1912، مع اختراع المبدئ

الكهربائي، تم استخدام البطارية لبدء تشغيل محرك الاحتراق الداخلي الذي حل محل مقبض البدء الضخم الذي كان يجب تدويره يدويًا^[10].

ومع اختراع المصابيح الأمامية ذات الشعاع المغلق عام ١٩٣٩، ومفتاح التشغيل عام ١٩٤٩، أصبحت بطارية الرصاص الحمضية جزءًا لا يتجزأ من مركبات الاحتراق الداخلي الحديثة. إلا أن البطاريات في ذلك الوقت عانت من مشاكل تآكل الشبكة وفقدان الماء، وكان لا بد من استبدالها بانتظام [سنة إلى سنتين]. وبحلول عام ١٩٧١، عُرف اختراع أول بطارية سيارة مغلقة باسم "بطارية فريدوم"، نظرًا لانخفاض صيانتها. ولم تتطلب "بطارية فريدوم" أي تدخل من المستخدم من حيث إعادة تعبئة ماء البطارية على فترات منتظمة. كما طبقت تحسينات كبيرة في تقليل خصائص التآكل في السبائك المستخدمة في أنواع بطاريات الرصاص الحمضية الأحدث^[11].

وخلال ثمانينيات وتسعينيات القرن الماضي، شهدت المركبات الآلية تزايدًا في الطلب على البطاريات مع الإضافة التدريجية لمختلف الأجهزة، بدءًا من أنظمة الترفيه داخل السيارة، ومكيفات الهواء، وأنظمة الملاحة عبر الأقمار الصناعية، وأنظمة إدارة المحرك، وأنواع أخرى من الأجهزة المحوسبة^[12]. أدت هذه المتطلبات إلى تحسين تصميم البطاريات، بدءًا من إضافة مواد مضافة إلى الأقطاب الكهربائية وتحسين عمليات التصنيع، مما سمح لبطاريات الرصاص الحمضية بتوفير سعة أكبر لتلبية احتياجات المركبة، بل واحتياجات المستهلك أيضًا^[13].

مع تزايد الوعي بالاحتباس الحراري خلال القرن العشرين، كان يُنظر إلى محرك الاحتراق الداخلي على أنه مساهم رئيسي في انبعاثات الغاز، وقد تضخمت مشكلة الانبعاثات حيث أصبحت الانبعاثات أكثر إشكالية عند النظر في النمو الهائل في مبيعات السيارات التي كانت تحدث. ومع ذلك، فقد خلق هذا مشكلة كبيرة حيث لم يكن محرك الاحتراق الداخلي يخنقي في أي مكان قريبًا حيث أصبح جزءًا من الحياة اليومية ونقل

الأشخاص والاقتصادات المتنامية. وكان هناك عائق آخر يتمثل في عدم وجود بدائل لمنافسة كثافة الطاقة التي يوفرها الوقود الأحفوري ومطابقة المسافة التي يمكن أن تغطيها محركات الاحتراق الداخلي في ذلك الوقت. وقد أدى ذلك إلى إدخال مركبة التشغيل [الإيقاف]^[14].

وستوقف هذه الأنظمة المحرك عندما تكون السيارة متوقفة وتبدأ السيارة عند الضغط على دواسة الوقود لتوفير الوقود، وبالتالي تقليل كمية التلوث [الانبعاثات] الناتجة^[15].

وتتطلب مركبات التشغيل [الإيقاف] أو المركبات الهجينة الدقيقة بطاريات أكثر تطوراً بكثير من تلك المستخدمة في تطبيقات السيارات السابقة، إذ يجب أن يكون خرج البطارية أعلى، مع مراعاة ضرورة تشغيلها بشكل متكرر خلال دورة قيادة واحدة، وهو مطلب لا تستطيع بطاريات الرصاص الحمضية التقليدية تلبيته. لتلبية متطلبات تطبيقات التشغيل [الإيقاف]، طُوِّرت بطاريات AGM [البطاريات المغمورة المُحسَّنة بطبقة زجاجية ماصة [EFB]]^[16]، إذ استُبدلت طبقة زجاجية ماصة بفاصل البوليمر المسامي التقليدي، وأُدمجت كربونات نانوية في القطب السالب لإطالة عمر دورة البطارية، مما أدى إلى ظهور بطاريات الرصاص الحمضية الحديثة بشكلها الحالي^[17].

على الرغم من أن هذه الأنواع المتقدمة من البطاريات، وخاصةً بطاريات AGM، باهظة الثمن ومُرهِقَة التصنيع، إلا أن بطارية الرصاص الحمضية تُوفر بديلاً أرخص، وقابلةً لإعادة التدوير بالكامل تقريباً وأمنة، مقارنةً بتقنيات البطاريات المتاحة حالياً، وخاصةً بطاريات أيونات الليثيوم. وقد وصلت بطارية الرصاص الحمضية الحديثة، إلى حدِّ ما، إلى حدودها القصوى فيما يتعلق بتحسين كيمياء البطارية وتصميم خلاياها، بهدف زيادة أدائها. وللحفاظ على مكانتها كمصدر طاقة اقتصادي للسيارات الحديثة في المستقبل، يتطلب الأمر زيادة عدد الخلايا في كل بطارية، مما يزيد من جهدها، وبالتالي قدرتها^[18].

1-5 التفاعلات الكيميائية داخل البطارية السائلة :

يُعد فهم المبدأ الأساسي لبطاريات الرصاص الحمضية أمرًا ضروريًا للاستفادة منها بشكل جيد في تطبيقات مختلفة ، مثل مصادر الطاقة غير المنقطعة في السيارات. إن زيادة الإلمام بهذه المفاهيم يمكن أن يعزز قدرة الفرد على الحفاظ عليها بشكل صحيح مع تعظيم إمكاناتها لتحقيق الأداء الأمثل عند الطلب عبر الإعدادات - السياقات المختلفة. تستكشف هذا المطلب التفاعلات الكيميائية في آلية تدفق الأيونات اللازمة للتحكم في عمليات الشحن والتفريغ.

-التفاعل الكيميائي للأقطاب الموجبة والسالبة:

تستلزم عملية بطاريات الرصاص الحمضية تفاعلات كيميائية عند قطبيها الأساسيين - القطب الموجب ، المكون من ثاني أكسيد الرصاص ، والقطب السالب ، الرصاص النقي. يبدأ فهم عمل البطارية بتصميمها وبنيتها.

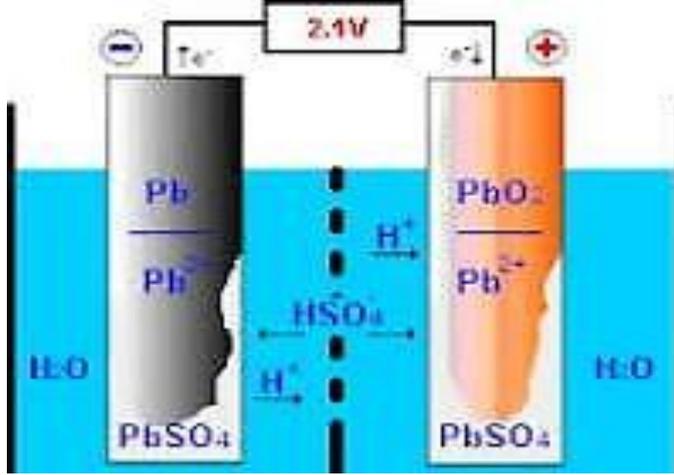
عند التعرض لحمض الكبريتيك مع مركب آخر يسمى "ثاني أكسيد الرصاص" عند القطب الموجب ، ينتج عن هذا الإجراء إنتاج "أيونات الأكسجين" بالإضافة إلى اندماج يسمى "كبريتات الرصاص". بوتيرة متساوية ، يتحد الرصاص النقي مع حمض الكبريتيك لتكوين أيونات الهيدروجين وينتج كبريتات الرصاص. نتيجة لسلسلة الأحداث الموصوفة سابقًا ، يتم تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية ، والتي تستخدم لأغراض مختلفة في المجتمع الحديث.

- تدفق الأيونات في محلول إلكتروليتي:

من الضروري تقديم محلول إلكتروليتي لتمكين التبادل الأيوني الفعال بين الأقطاب الكهربائية ذات العلامات الإيجابية والسلبية. يشتمل هذا المحلول بشكل متكرر على ماء ممزوج بحمض الكبريتيك الذي يعمل كحامل لهذه الأيونات. يمكن لهذا المركب المهم أن يدعم وظيفة البطارية المناسبة من خلال أيونات الكبريتات $[-SO_4^-]$ ، والتي تنتقل بنشاط خلال كل شحنة وتفريغ.

أثناء وجوده في وضع الشحن ، يسهل التيار الكهربائي حركات حركة مركبات الكبريت المشحونة التي تذوب في إلكتروليات داخل بطارية نموذجية عبر آثار موجبة الشحنة ، والانتقال إلى مناطق أو آثار سالبة الشحنة باستخدام إجراء التحليل الكهربائي. يعكس هذا

النشاط التحويلي تشكيل التحويل الذي أعاق التخزين السابق عن طريق تحويل الحالات الصلبة إلى الحالة السائلة من خلال دورة الشحن والتفريغ . وبالتالي ، فإن الاستعادة التدريجية تمكن هذه البطاريات من أن تصبح قادرة بدرجة كافية على تخزين الشحنات الكهربائية بأمان مع إمكانيات تخزين متنوعة عبر تطبيقات مختلفة^[19].



رسم تخطيطي ووصف لعملية الشحن والتفريغ

الفهم الدقيق للكيفية التي قد تبدو بها البطاريات القابلة لإعادة الشحن ، مثل تلك التي تستخدم إعادة شحن تصميم حمض الرصاص ، معقدة ولكن يمكن إدارتها بشكل أكبر عند تصورها باستخدام أوصاف المخططات. في الأساس ، نلاحظ أن الشحن يتطلب الطاقة من مصدر كهربائي خارجي بحيث يمكن أن يحدث تفاعل كيميائي داخلي حيث تعيد المناطق غير النشطة مثل كبريتات الرصاص ترتيب نفسها إلى مواد كيميائية نشطة مرة أخرى ، مثل الرصاص النقي أو ثاني أكسيد الرصاص - مما يسمح بتخزين الطاقة المتجددة في تلك الخلايا من بطارياتنا القابلة لإعادة الشحن^[20].

أثناء تفريغ الطاقة الكهربائية في دائرة خارجية ، تخضع البطارية لعملية تحول كيميائي: يتفاعل حمض الكبريتيك مع الرصاص النقي وثاني أكسيد الرصاص لإنتاج كميات وفيرة من كبريتات الرصاص. تستهلك هذه العملية الطاقة المخزنة للجهاز بشكل ثابت حتى ينخفض جهده تمامًا ، مما يتطلب إعادة الشحن الفوري لمزيد من الاستخدام بانتظام.

-الخط السفلي:

باختصار ، تعد المعرفة حول كيفية عمل بطاريات الرصاص الحمضية أمرًا أساسيًا لزيادة إنتاجيتها وطول عمرها. العامل الرئيسي الذي يساهم في وظيفتها العامة هو تعدد التفاعلات الكيميائية التي تحدث في كلا القطبين بالتزامن مع تدفق الأيونات عبر محلولها الإلكتروليتي أثناء دورات الشحن والتفريغ.

1-6 سعة البطارية بالأمبير:

كانت فكرة زيادة جهد البطارية التقليدية من 12 فولت إلى 48 فولت في سيارات التنقل اليومي مطروحة بالفعل من قبل بعض مصنعي السيارات في تسعينيات القرن الماضي. ورغم إمكانية حدوث تحسينات كبيرة في أداء الطاقة لبعض المكونات، إلا أن عددًا كبيرًا من المكونات الكهربائية للسيارة سيظل يعمل بجهد 12 فولت. ولمواجهة بعض تحديات تغيير النظام الكهربائي للسيارة بالكامل، لم تكن إمكانية استخدام بطاريات متوازي بجهد 12 فولت و48 فولت مجدية اقتصاديًا في تلك المرحلة^[21].

مع ازدياد الأنظمة الكهربائية في المركبات الحديثة، حيث استُبدلت العديد من المكونات الميكانيكية التقليدية بأنظمة كهربائية، ازداد الطلب على الطاقة والإلكترونيات المرتبطة بها. ويشمل ذلك، على سبيل المثال لا الحصر، مضخات الوقود والزيت والماء، ونظام التوجيه المعزز، وتكييف الهواء، والحوسبة على متن السيارة، حيث ازداد الطلب على بطاريات 12 فولت التقليدية بشكل ملحوظ^[22].

من أهم دوافع التحول إلى استخدام بطارية ذات جهد أعلى في المركبات هو طرح مفهوم المركبات الكهربائية الهجينة، الذي يتراوح بين الهجين الصغير، والهجين المعتدل، والهجين الكامل، والهجين القابل للشحن. تهدف كل فئة من تقنيات المركبات الهجينة إلى تقليل استهلاك الوقود في محرك الاحتراق الداخلي [ICE] مع الحفاظ على الأداء المتوقع للمركبة. ويتم ذلك من خلال تحسين تصميم محرك الاحتراق الداخلي وتشغيل نظام دفع

كهربائي موازٍ وداعم. تتراوح الابتكارات بين الدفع الكهربائي المساعد، ونظام الهجين الصغير الشائع حاليًا، والذي يسمح للكمبيوتر الموجود على متن المركبة بإيقاف تشغيل المحرك عند توقفها لفترة زمنية محددة، عادةً عند إشارة مرور حمراء أو تقاطع شارع^[23].

يُعزى هذا التطور التكنولوجي بشكل أساسي إلى تطبيق الاتحاد الأوروبي لشروط صارمة على مُصنّعي المركبات لتلبية معايير انبعاثات العادم المنخفضة. تُقاس هذه المعايير بغرامات ثاني أكسيد الكربون لكل كيلومتر. وبالتالي، تنصّ الشروط على أنه بحلول عام 2021، يجب أن يكون انبعاثات عادم مركبة التنقل النموذجية أقل من 95 غرامًا من ثاني أكسيد الكربون/كم. وهذا يُعادل حوالي 4.1 لتر من استهلاك الوقود لكل كيلومتر. في حال عدم استيفاء هذه المعايير، ستُفرض على مُصنّع المركبة ضريبة انبعاثات قدرها 95 يورو لكل غرام من ثاني أكسيد الكربون، أي ما يزيد عن الحدّ القانوني البالغ 95 غرامًا/كم^[24].

يوضح هذا أن هناك انتقالاً نحو مركبة كهربائية بالكامل [EV] والتي ستمر بعدد من مراحل التقنيات الهجينة من أجل تقليل انبعاثات غازات العادم من خلال استكمال محرك الاحتراق الداخلي.

- مشكلة بطاريات ٤٨ فولت:

ان المحرك الكهربائي يتطلب لهذه التحولات أن تكون المركبة مزودة ببطارية ثانوية بجهد بطارية أعلى يبلغ حوالي 48 فولت أو أكثر. عند 48 فولت، يُعتبر الجهد ضمن الوضع المثالي. في حين أن جوانب السلامة ولوائح أنظمة الطاقة المستمرة التي تزيد عن 60 فولت تصبح أكثر صرامة. كما أن الزيادة الكبيرة في حجم البطارية التي تزيد عن 60 فولت من شأنها أن تُعوّض بعض المزايا الإضافية. كما يُعتبر 48 فولت جهد تشغيل مثاليًا لأنظمة المركبات الأصغر حجمًا مثل عربات الجولف والدراجات الكهربائية والدراجات البخارية الكهربائية^[25].

في الوقت الحالي، تستخدم العديد من المركبات الهجينة نظامين كهربائيين مزدوجين 12 فولت و 48 فولت. حيث تُدير إلكترونيات الطاقة أنظمة السيارة الكهربائية المختلفة

بكفاءة عالية، سواءً عند 48 فولت أو 12 فولت، للإضاءة والإشعال والراديو. تستخدم التقنيات الحالية بطارية الرصاص الحمضية 12 فولت وبطارية ليثيوم أيون 48 فولت^[26].

يمكن التحدي في عدد الخلايا المطلوبة لكل بطارية. بالنسبة لبطارية الرصاص الحمضية، يلزم توصيل 24 خلية على التوالي لتحقيق 48 فولت، بينما تتطلب بطارية الليثيوم أيون النمذجية 14 خلية فقط على التوالي. كما أن بطارية الرصاص الحمضية المُصممة والمُصنعة لتطبيقات تشغيل محركات الاحتراق الداخلي ذات التيار العالي، ليست مثالية لدورة السعة العميقة المطلوبة لتشغيل محرك كهربائي. يختلف تصميم بطارية الرصاص الحمضية لتطبيقات دورة السعة العميقة. كما أن بطارية الرصاص الحمضية الكبيرة 48 فولت، المكونة من 24 خلية، قد تتطوي على خطر فشل خلية واحدة، مما قد يؤدي إلى تلف المكون بأكمله. في حين أن بطاريات ليثيوم أيون 48 فولت تُجمَع عادةً في أكياس تقليدية مستقلة أو خلايا أسطوانية بتكوين الجهد المناسب^[27].



الفصل الثاني

تطور البطاريات السائلة ومستقبلها

الفصل الثاني

تطور البطاريات السائلة ومستقبلها

2- مقدمة..

تتمتع بطاريات المعادن السائلة [LMBS] بإمكانية الظهور كحل فعال من حيث التكلفة لتخزين الطاقة على نطاق الشبكة، وذلك للتغلب على مشكلة انقطاع توليد الطاقة المتجددة وتسهيل إدارة متطلبات ذروة الحمل. وتتميز هذه البطاريات بمزايا كبيرة مقارنةً بأنواع البطاريات الأخرى، مثل كثافة الطاقة العالية وقابلية إعادة التدوير، واستخدام مواد متوفرة بكثرة في الأرض، والقدرة على الإصلاح الذاتي، والكفاءة الكولومبية العالية، وسهولة التوسع. يتطلب الاستخدام الناجح لبطاريات المعادن السائلة لتخزين الطاقة على الشبكة فهمًا شاملاً للعمليات الأساسية التي تحكم أداء بطاريات المعادن السائلة، وذلك لمنع أي آثار سلبية عند ساعات تخزين أعلى. ومع ذلك، ركزت معظم الأبحاث في هذا المجال الحديث نسبيًا على تطوير مواد أقطاب كهربائية جديدة لتحقيق أداء أعلى ودرجة حرارة تشغيل أقل. في هذه المراجعة، نركز على جوانب مهمة أخرى، مثل انتقال الحرارة والكتلة، والجهد الكهربائي، وعدم الاستقرار، والعزل عند درجات حرارة عالية، وحالة الشحن، وهي جوانب حيوية لعمل بطاريات المعادن السائلة. وقد لُحِصت النماذج التي طُوِّرت لدراسة هذه العمليات وخصائص بطاريات المعادن السائلة، والتقدم المحرز في مجال التعلم. علاوة على ذلك، يتم تقديم التحديات والتوقعات المتعلقة بالبحوث في مجال نمذجة LMBS والتي من المتوقع أن تساهم بشكل كبير في تطوير نموذج شامل يجمع بين هذه التأثيرات والذي من شأنه أن يوفر رؤى حول تحسين تصميم وظروف تشغيل LMBS مما يؤدي إلى تسريع التوسع والتسويق.

2-1 تطور بطارية المعدن السائل:

تتكون بطارية المعدن السائل [LMB] من ثلاثة أجزاء رئيسية، تشمل قطبين معدنيين سائليين وإلكتروليت 15 MS، 27، تُلوّن الأقطاب السالبة والموجبة باللونين البرتقالي

والأخضر على التوالي. الأقطاب السالبة هي معادن ذات جهد ترسيب أقل من -2.0 فولت، بينما الأقطاب الموجبة هي معادن ذات جهد ترسيب أعلى من -1.0 فولت. يمكن استخدام الألومنيوم كأقطاب سالبة وموجبة في ظل ظروف تفاعل مختلفة. يُعد اختيار وخصائص وأداء إلكتروليت MSS مناسب أمرًا بالغ الأهمية لبطاريات المعدن السائل. تخضع أقطاب المعدن السائل لعدة متطلبات^[28].

يجب أن يتمتع إلكتروليت MSS المرشح المستخدم في بطاريات المعدن السائل بالخصائص المطلوبة التالية:

[1] موصلية أيونية عالية.

[2] ذوبان معدني ضئيل ودرجة حرارة انصهار منخفضة.

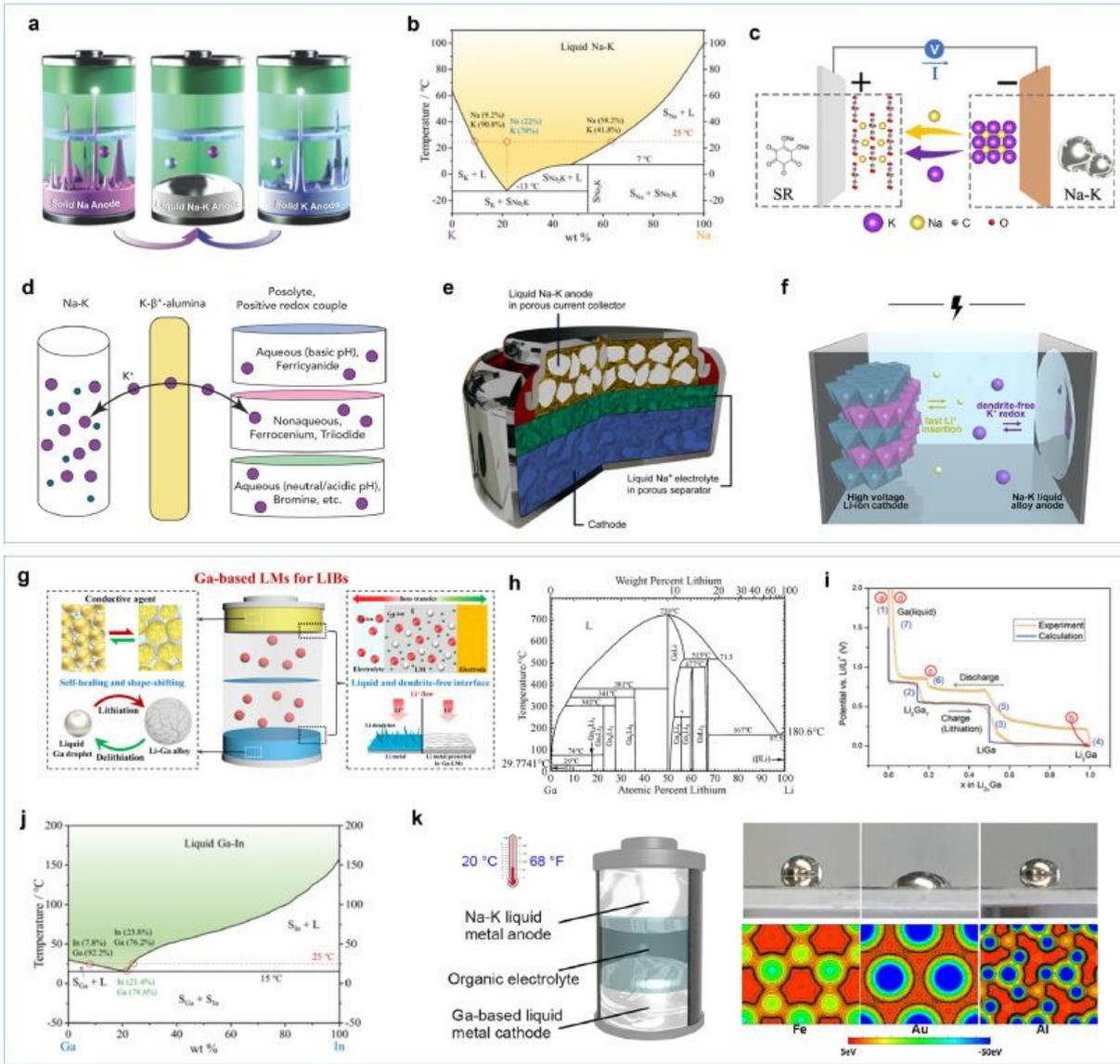
[3] كثافة مناسبة لعزل طبقات السائل الثلاث.

[4] عدم حدوث تفاعلات جانبية في كل من الأقطاب الموجبة والسالبة في نطاق درجة حرارة التشغيل ونافذة الجهد. ومع ذلك، قد تُشكّل ذوبانية المعادن في إلكتروليت MS التحدي الأكبر، إذ قد تؤدي إلى انخفاض الكفاءة الكولومية وارتفاع تيار التفريغ الذاتي. في مركبات LMB، تُفصل الأقطاب الكهربائية السائلة بواسطة إلكتروليت MS، وتُقسّم إلى ثلاث طبقات بناءً على اختلاف كثافتها وعدم قابليتها للامتزاج^[29].

تُحرّك العمليات الكهروكيميائية لمركبات LMB اختلاف السالبية الكهربائية لقطبي المعدن السائل. أثناء عملية التفريغ، تمر كاتيونات An^+ عبر إلكتروليت MS إلى القطب الموجب، ثم تُسبك مع المعدن السائل B. يزداد سمك الجزء الموجب من القطب، حيث تُختزل الكاتيونات كهروكيميائيًا لتكوين سبيكة A-B سائلة [الجزء الأيسر من الشكل الاتي]. في عملية الشحن، تحدث عملية إزالة ولاء عكسية [الجزء الأيمن من الشكل الاتي]. يُعبّر عن تفاعلي القطبين وتفاعلات الخلية الكاملة في المعادلات [5.1-5.3]^[30].

تفاعل القطب السالب:





3-2 تطبيقات بطاريات LMPM-PM :

في الوقت الحاضر، ركزت الأبحاث المتزايدة بشكل معقول على التطوير والتصميم المبتكرين لبطاريات المعدن السائل في درجة حرارة الغرفة. تظهر بطاريات المعدن السائل في درجة حرارة الغرفة، القائمة على ^{31}Ga . قام ليو وآخرون [270] بتصنيع بطارية معدنية سائلة هوائية على شكل كابل، تعتمد على أنود سائل EGaIn، والكتروليت هلامي مرن، وكاثود مصنوع من ألياف الكربون.

أظهرت هذه البطارية أداءً ممتازاً، مثل مرونة عالية بنصف قطر انحناء أقل من 1 مم، ومرونة عالية مع قابلية تمدد 100%، واسترداد ممتاز مع احتفاظ بأداء التفريغ بنسبة 98.87% دون أي خلل في الأداء الكهروكيميائي. علاوة على ذلك، أتاحت قابلية تشوه البطارية مع ضغط خفيف التحكم في تيار التفريغ. على الرغم من محدودية سعة إعادة

شحن بطارية المعدن السائل الهوائية، إلا أن هذا البحث وضع الأساس للبطاريات اللينة والقابلة للتشوه^[32].

صنعوا لأول مرة بطارية EGaIn-MnO₂ من مادة لينة قابلة لإعادة الشحن للإلكترونيات القابلة للتمدد، كما هو موضح في الشكل 16[ج]. حققت بطارية EGaIn-MnO₂ قابلية إعادة الشحن لمدة 100 دورة عند 0.4 مللي أمبير/سم² و60 دورة عند 1 مللي أمبير/سم². بفضل قابلية التشوه الطبيعية للقطب الكهربائي والإلكتروليت، أظهرت بطارية EGaIn-MnO₂ سلوكًا كهروكيميائيًا محسنًا مع زيادة إجهاد الشد. علاوة على ذلك، بغض النظر عن الانحناء والتمدد، أظهرت البطارية أداءً متميزًا أثناء دورات الشحن والتفريغ. صنع يو وآخرون لأول مرة بطاريات معدنية سائلة في درجة حرارة الغرفة، تعتمد على أنود سبيكة الصوديوم والبوتاسيوم [Na-K] وكاثود سبيكة قائمة على Ga.

بفضل هيكلها المنفصل ذاتيًا، وفرت بطاريات المعدن السائل في درجة حرارة الغرفة حلاً واعدًا لتجنب مشكلة التفريغ الذاتي في بطاريات المعدن السائل التقليدية عالية الحرارة. علاوة على ذلك، انخفضت تكاليف الإدارة الحرارية وصيانة الخلايا بشكل فعال من خلال استبدال الإلكترونيات الصلبة الهشة والمكلفة. لم يقتصر هذا العمل على توسيع التطبيقات الكهروكيميائية المحتملة للمعادن السائلة القائمة على الغاليوم فحسب، بل وقر أيضًا مسارًا لتصنيع بطاريات معدنية سائلة مرنة وقابلة للتمدد في درجة حرارة الغرفة^[33].

بطارية الليثيوم المعدنية السائلة [LqMB] هي نوع من بطاريات الملح المنصهر عالية الحرارة، تتكون من أنود الليثيوم السائل، والكتروليت الملح المنصهر، وكاثود المعدن/السبائك السائلة. بفضل عدم امتزاجها واختلاف كثافتها، يمكن تقسيم مكونات البطارية تلقائيًا إلى ثلاث طبقات مميزة، مع وضع الإلكترونيات في المنتصف، مما يُبقي الليثيوم والكاثود منفصلين. هذا الهيكل الفريد للبطارية يجعل LqMB سهل التركيب، مما يُظهر قابلية عالية للتوسع. تُسهّل واجهة السائل-السائل-الإلكتروليت المبتكرة، جنبًا إلى جنب مع إلكتروليت الملح المنصهر ذي الموصلية الأيونية العالية، نقل/انتشار الشحنة والكتلة بين المتفاعل والنواتج. ينتج عن هذا التفوق مقاومة أومية منخفضة نسبيًا ومقاومة نقل الشحنة، مما يضمن سرعة تفاعل القطب، وبالتالي أداءً غير مسبوق ومعدل استخدام غير مسبوق للمادة الفعالة.

بالإضافة إلى ذلك، يعتبر LqMB أكثر فائدة من حيث تكلفة التجميع، لأن كل من الأنود والكاثود يعتمدان على المعدن النشط أو السبائك بشكل مباشر دون الحاجة إلى تحضير القطب الكهربائي^[34].

أ] مخطط.

ب] تاريخ التطوير.

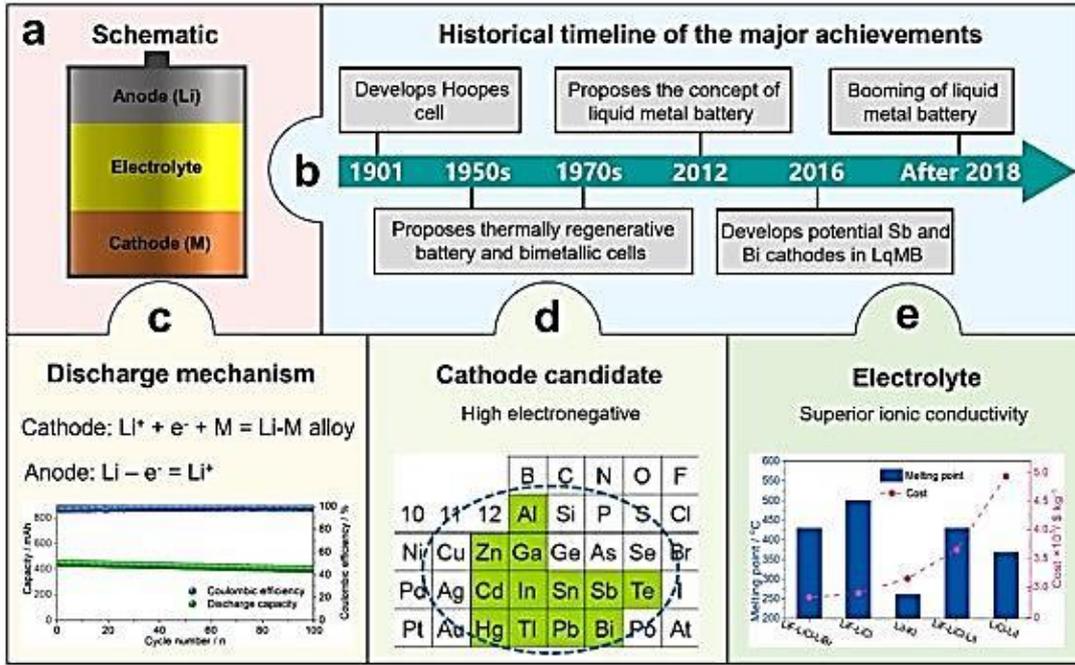
ج] آلية التفريغ.

د] مرشحات الكاثود.

يعود تاريخ أبحاث LqMB إلى القرن العشرين، حيث نشأ مع تطور تقنية الكهروميثالورجيا التقليدية. النموذج الأولي لـ LqMB هو خلية هوبس لإنتاج الألمنيوم عالي النقاء كهربائياً، والتي صممها شركة الألمنيوم الأمريكية، والتي يمكنها العمل لأكثر من 20 عاماً دون أي صيانة. منذ أن اقترح ييغر مفهوم البطارية المتجددة حرارياً عام 1958 [21]، كُرِّست استكشافات واسعة النطاق حول LqMB، بما في ذلك أنظمة Na-Sn و K-Hg و [Li-Pb/Sb/Bi] [226-228]. ومع ذلك، ونظراً لارتفاع درجة حرارة التشغيل وانخفاض جهد البطارية وبالتالي كثافة الطاقة غير المرغوبة، فقد تقدمت الأعمال المتعلقة بـ LqMB ببطء في السنوات اللاحقة^[35].

في السنوات الأخيرة، ومع تزايد استغلال مصادر الطاقة المتجددة واستخدامها، أصبح الطلب على تكنولوجيا تخزين الطاقة واسعة النطاق منخفضة التكلفة وطويلة العمر أكثر إلحاحاً من أي وقت مضى، مما أدى إلى عودة ظهور تكنولوجيا [LqMB] [229-231]. في عام 2012، أعادت مجموعة سادواي الاهتمام بـ LqMB مع نظام بطارية Mg||Sb. يمكن للخلية Mg||Sb التي تتضمن زوج أقطاب Mg-Sb والكتروليت MgCl₂-KCl-NaCl [50:30:20 mol %] أن تدور بشكل مستقر عند 50-200 مللي أمبير/سم² عند 700 درجة مئوية مع كفاءة كولومبية وطاقة عالية تبلغ 97% و 69% على التوالي، وهو ما يمثل علامة بارزة في علم تطور تكنولوجيا LqMB. لاحقاً، أُعلن عام 2016 عن وجود كاثودين واعدنين، Sb و Bi، في بطارية المعدن السائل القائمة على الليثيوم، تتميزان بكثافة طاقة عالية وعمر دورة حياة طويل للغاية، مما يجعل بطارية LqMB واعدة في تخزين الطاقة

على نطاق الشبكة، وقد حظيت باهتمام أكاديمي وصناعي واسع النطاق بعد عام ٢٠١٨ [36].



وإلى جانب تفوقها في الإمكانيات الكهروكيميائية والسعة النوعية المذكورة في القسم ١، يتميز الليثيوم أيضًا بذوبانية منخفضة في الأملاح المنصهرة الشائعة [٠.٥-٢.٥ مول %]، مما يُمكن من تقليل التفريغ الذاتي أثناء تشغيل البطارية، مما يوفر كفاءة كولومبية عالية مقارنةً بنظيراتها من الصوديوم والكالسيوم. ويُعتبر الليثيوم، إلى جانب درجة انصهاره المنخفضة [١٨٠ درجة مئوية]، المرشح الأنود الأكثر واعدة لبطارية LqMB. أثناء التفريغ، يتأكسد الليثيوم الموجب إلى أيون ليثيوم، ينتشر هذا الأنود عبر طبقة الإلكتروليت ويصل إلى جانب الكاثود، حيث يحدث نقل الشحنة، مصحوبًا بسبائك الليثيوم مع مواد الكاثود. ينعكس تفاعل القطب عند الشحن [الشكل 7 ج]. أما بالنسبة لتصميم مواد الكاثود، فإن الخاصية الكهرسلبية العالية ضرورية، مما يُحفز تفاعلًا قويًا مع أنود الليثيوم، ويوفر القوة الدافعة الديناميكية الحرارية لتفاعل القطب، مما يُمكن من التشغيل الفعال لـ LqMB.

مع الاستكشاف المتواصل، تم الإبلاغ عن العديد من مواد الكاثود [مثل Bi و Sb و Pb و Sn]، إلى جانب اكتشاف تركيبات إلكترونيّة جديدة [مثل LiF-LiCl و LiF-LiBr و LiI-KI]، مما أدى إلى تحسين أداء LqMB بشكل ملحوظ [الشكلان H.O.D7 و 19,21]. بأخذ بطارية Li|LiF-LiCl|Bi كمثال، تميّزت هذه الخلية بقدرتها فائقة على

الاحتفاظ بالسعة [70% من سعة التخزين من 200 إلى 1250 مللي أمبير/سم²] وأداءً مميزاً لدورة حياة طويلة [0.004% من انخفاض السعة لكل دورة في 1000 عملية شحن وتفريغ متكررة] عند درجة حرارة 550 درجة مئوية. واللافت للنظر أن بطارية Li|LiF-Bi|LiCl ذات السعتين الموسعتين 44.8 و134 أمبير/ساعة تم تجميعها بسهولة دون تغييرات كبيرة في تكوين البطارية، مما مكّنها من العمل بثبات لأكثر من 100 دورة عند 300 مللي أمبير/سم² وتحقيق كفاءة كولومبية عالية وكفاءة طاقة تبلغ 99% و70% على التوالي، مما يُظهر قابليتها الممتازة للتوسع. تُبشّر هذه المزايا الرائعة بآفاق واعدة لبطارية LqMB في تطبيقات تخزين الطاقة على نطاق الشبكة.

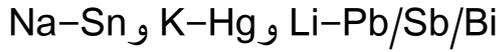
2-4-بطارية ليثيوم معدنية سائلة:

تُعد بطارية الليثيوم المعدنية السائلة [LqMB] نوعاً من بطاريات الملح المنصهر عالية الحرارة، تتكون من أنود ليثيوم سائل، وإلكتروليت ملح منصهر، وكاثود معدني/سبائكي سائل. وبفضل عدم امتزاجها واختلاف كثافتها، يُمكن تقسيم مكونات البطارية تلقائياً إلى ثلاث طبقات مميزة، مع وضع الإلكتروليت في المنتصف، مما يُبقي الليثيوم والكاثود منفصلين. يُسهّل هذا الهيكل الفريد للبطارية تجميع LqMB، مما يُظهر قابلية عالية للتوسع. تُسهّل واجهة الإلكتروليت السائلة-السائلة المبتكرة، جنباً إلى جنب مع إلكتروليت الملح المنصهر ذي الموصلية الأيونية العالية، نقل، انتشار الشحنة والكتلة بين المتفاعل والنواتج. يُنتج هذا التفوق مقاومة أومية ومقاومة نقل شحنة منخفضة نسبياً، مما يضمن سرعة تفاعل الإلكتروليت، وبالتالي أداءً غير مسبوق، واستخداماً فعالاً للمواد الفعالة^[37].

بالإضافة إلى ذلك، يعتبر LqMB أكثر فائدة من حيث تكلفة التجميع، لأن كل من الأنود والكاثود يعتمدان على المعدن النشط أو السبائك بشكل مباشر دون الحاجة إلى تحضير القطب الكهربائي^[38].

يمكن إرجاع أبحاث LqMB إلى القرن العشرين، حيث نشأت من تطوير تقنية الكهروميثالورجيا التقليدية. النموذج الأولي لـ LqMB هو خلية Hoopes للإنتاج الكهربائي للألمنيوم عالي النقاء، والتي صممها شركة Aluminum Company of America، والتي يمكن أن تعمل لأكثر من 20 عاماً دون أي صيانة.

منذ أن اقترح Yeager مفهوم البطارية المتجددة حرارياً في عام 1958 ، تم تكريس استكشافات كبيرة حول LqMB، بما في ذلك أنظمة:



ومع ذلك، نظراً لارتفاع درجة حرارة التشغيل وانخفاض جهد البطارية وبالتالي كثافة الطاقة غير المرغوب فيها، تقدمت الأعمال المتعلقة بـ LqMB ببطء في السنوات اللاحقة^[39]. في السنوات الأخيرة، ومع تزايد استغلال مصادر الطاقة المتجددة، ازداد الطلب على تقنيات تخزين الطاقة واسعة النطاق منخفضة التكلفة وطويلة الأمد، مما أدى إلى انتعاش تقنية LqMB. في عام 2012، جدد فريق سادواي الاهتمام بتقنية LqMB من خلال نظام بطارية Mg||Sb. يمكن لخلية Mg||Sb، التي تتضمن قطبي Mg-Sb والكتروليت [50:30:20 MgCl₂-KCl-NaCl مول %]، أن تدور بثبات عند 200-50 مللي أمبير/سم² عند درجة حرارة 700 درجة مئوية، مع كفاءة كولومبية عالية وكفاءة طاقة تبلغ 97% و69% على التوالي، مما يمثل علامة فارقة في تاريخ تقنية LqMB. لاحقاً، أُعلن عام ٢٠١٦ عن وجود كاثودين واعدنين، Sb و Bi، في بطارية المعدن السائل القائمة على الليثيوم، تتميزان بكثافة طاقة عالية وعمر دورة حياة طويل للغاية، مما يجعل بطارية LqMB واعدة في تخزين الطاقة على نطاق الشبكة، وقد حظيت باهتمام أكاديمي وصناعي واسع النطاق بعد عام ٢٠١٨.

إلى جانب تفوقها في الإمكانيات الكهروكيميائية والسعة النوعية المذكورة في القسم ١، يتميز الليثيوم أيضاً بذوبانية منخفضة في الأملاح المنصهرة الشائعة [٠.٥-٢.٥ مول %]، مما يُمكن من تقليل التفريغ الذاتي أثناء تشغيل البطارية، مما يوفر كفاءة كولومبية عالية مقارنةً بنظيراتها من الصوديوم والكالسيوم. ويُعتبر الليثيوم، إلى جانب درجة انصهاره المنخفضة [١٨٠ درجة مئوية]، المرشح الأنود الأكثر واعدة لبطارية LqMB. أثناء التفريغ، يتأكسد الليثيوم الموجب إلى أيون ليثيوم، ينتشر هذا الأنود عبر طبقة الإلكتروليت ويصل إلى جانب الكاثود، حيث يحدث نقل الشحنة، مصحوباً بسبائك الليثيوم مع مواد الكاثود. ينعكس تفاعل القطب عند الشحن^[40].

أما بالنسبة لتصميم مواد الكاثود، فإن الخاصية الكهروكيميائية العالية ضرورية، مما يُحفظ تفاعلاً قوياً مع أنود الليثيوم، ويوفر القوة الدافعة الديناميكية الحرارية لتفاعل القطب، مما

يُمكن من التشغيل الفعال لـ LqMB. مع الاستكشاف المتواصل، تم الإبلاغ عن العديد من مواد الكاثود [مثل Bi و Sb و Pb و Sn]، إلى جانب اكتشاف تركيبات إلكتروليتيّة جديدة [مثل LiF-LiCl و LiF-LiCl-LiBr و LiI-KI]، مما أدى إلى تحسين أداء LqMB بشكل ملحوظ [الشكلان 7د وهـ] [19،21]. إذا أخذنا بطارية Li|LiF-LiCl|Bi كمثال، فقد تميّزت هذه الخلية بقدرّة فائقة على الاحتفاظ بالسعة [70%] من سعة التخزين من 200 - 1250 مللي أمبير/سم² وأداءً مميّزًا لدورة حياة طويلة [0.004%] من اضمحلال السعة لكل دورة في 1000 عملية شحن وتفريغ متكررة] عند درجة حرارة 550 درجة مئوية^[41].

واللافت للنظر أن بطارية Li|LiF-LiCl|Bi ذات السعتين الموسعتين 44.8 و 134 أمبير/ساعة تم تجميعها بسهولة دون تغييرات كبيرة في تكوين البطارية، مما مكّنها من العمل بثبات لأكثر من 100 دورة عند 300 مللي أمبير/سم² وتحقيق كفاءة كولومبية عالية وكفاءة طاقة تبلغ 99% و 70% على التوالي، مما يُظهر قابليتها الممتازة للتوسع. تُبشّر هذه المزايا الرائعة بآفاق واعدة لبطارية LqMB في تطبيقات تخزين الطاقة على نطاق الشبكة^[42].

2-5 تحديات بطارية LqMB:

- درجة حرارة تشغيل عالية:

تتميز بطارية LqMB، ذات البنية السائلة بالكامل، بمقاومة سطحية منخفضة وحركية تفاعل قطبية سريعة، مما يُمكن البطارية من العمل بمعدلات تشغيل جيدة [23]. وللحفاظ على الحالة السائلة، تتطلب بطارية LqMB درجة حرارة تشغيل مرتفعة أعلى من درجات انصهار الأقطاب الكهربائية والإلكتروليت. على الرغم من إمكانية صهر معدن الليثيوم عند درجات حرارة منخفضة، إلا أن معظم مواد الكاثود والإلكتروليات الشائعة الاستخدام تتميز بدرجات انصهار عالية، مثل إلكتروليات معدن Sb [630 درجة مئوية]، و LiF-LiCl و LiBr [430 درجة مئوية]، و LiF-LiCl [501 درجة مئوية]. لذلك، يلزم عادةً درجة حرارة تشغيل عالية [أكثر من 500 درجة مئوية] ^[43].

ومع ذلك، تُفاقم درجة حرارة التشغيل العالية من ذوبان الليثيوم في إلكتروليت الملح المنصهر، وتُثير مخاوف محتملة تتعلق بالإغلاق المُحكم، وتآكل المكونات، وبالتالي

مخاطر السلامة أثناء التشغيل طويل الأمد [21، 235، 237-239]. تُمثل هذه الحرارة عائقاً رئيسياً يُعيق تطوير LqMB. وتحديداً، يتفاجم زوبان الليثيوم في الملح المنصهر عند درجات الحرارة المرتفعة، مما يؤدي إلى تفريغ ذاتي خطير، وبالتالي انخفاض كفاءة كولومب^[44]. من ناحية أخرى، تجدر الإشارة إلى أن زوبان الليثيوم يُمثل استخدام العديد من الدراسات اللاحقة استراتيجيةً مماثلةً مع مكونات سبائك مختلفة لخفض درجة حرارة انصهار كاثود الأنثيمون، بما في ذلك نظام Li||Sb-Sn المتطور^[45].

نقترح استخدام معدن القصدير الصديق للبيئة لتحضير كاثود سبيكة الأنثيمون والقصدير، مما يُمكن بطارية Li||Sb-Sn من العمل عند درجة حرارة 500 درجة مئوية مع أداءٍ مُتميز [انخفاض في السعة بنسبة 13% فقط من 100 - 1000 مللي أمبير/سم²] وأداءٍ طويل الأمد مُتميز [احتفاظ بالسعة بنسبة 96.7% بعد 430 دورة]. على الرغم من أن درجة حرارة التشغيل هذه أعلى قليلاً من درجة حرارة بطارية Li||Sb-Pb، إلا أنها لا تزال مقبولة مقارنةً بدرجة انصهار معدن الأنثيمون العالية^[46].

والأهم من ذلك، أن الكتلة الذرية النسبية المنخفضة لمعدن القصدير تضمن نسبة كتلة أصغر من القصدير في الكاثود [272.32 مللي أمبير/ساعة جم-1 لـ Sb₄₀Sn₆₀]، مما يساعد بطارية Li||Sb-Sn على تحقيق كثافة طاقة أعلى [193.8 واط/كجم-1]، بينما تبلغ 103.6 واط/كجم-1 لبطارية [255، Li||Sb₄₀Pb₆₀]، 256]. تجدر الإشارة إلى أنه نظراً لأن بطارية الليثيوم المعدنية السائلة بالكامل [LqMB] لا تزال في مراحل المختبر أو التجريبية، فلا يوجد معيار مشترك لتكوين البطارية. يعتمد حساب كثافة الطاقة لـ LqMB فقط على كتلة مواد الكاثود والأنود، والتي تم اعتمادها أيضاً في هذه المراجعة. تجدر الإشارة إلى أن كلاً من القصدير والرصاص عبارة عن تركيبة خاملة كهروكيميائياً وبالتالي لا تساهم بأي سعة للبطارية. هذه الميزة غير المواتية تُقلل بشكل كبير من كثافة الطاقة المُمكن تحقيقها لـ [LqMB < 200 واط/كجم-1].

يُصبح استخدام مُكوّن نشط [لتخزين الليثيوم] بدلاً من مُكونات القصدير أو الرصاص الخاملة أكثر فعالية في تحقيق كثافة طاقة مُرتفعة لمواد الكاثود ذات نقطة الانصهار العالية. في عملية التفريغ، لا يُقلل العنصر المُضاف درجة حرارة انصهار الكاثود فحسب، بل يسمح أيضاً بتكوين ليثي أعمق، مما يُتيح سعة نوعية عالية للكاثود. يُعدّ كاثود سبيكة Sb-Bi

مثالاً كلاسيكياً على هذا النهج، حيث يُوفر نطاقاً واسعاً من السوائل في درجات حرارة تتراوح بين 450 و 550 درجة مئوية بناءً على مُخطط الطور الثنائي $Sb-Bi$ ^[47].

وسعة نوعية كبيرة تبلغ 423.1 مللي أمبير/ساعة/جم-1 لكاثود سبيكة $Sb_{60}Bi_{40}$ [257]. تشير المعايير الكولومترية لبطارية $Li||Sb-Bi$ إلى أن منحني التفريغ يُنتج هضبتين للجهد عند 0.8 و 0.65 فولت، وهما متوافقان مع كيمياء $Li||Sb$ و $Li||Bi$ على التوالي، مما يدعم خاصية المكون النشط المزدوج لكاثود $Sb-Bi$ ^[48]. يمنح هذا التفوق كثافة طاقة عالية تبلغ 258.6 واط/كجم-1 لنظام $Li||Sb_{60}Bi_{40}$ ، وهي أعلى بكثير من كثافة بطاريات $Li||Sb-Sn$ و $Li||Sb-Pb$ مع استخدام مادة مضافة خاملة^[49].

مع مهبط المكونات النشطة المزدوجة، ورغم زيادة كثافة طاقة البطارية، فإن خاصية الحالة الصلبة لمنتجات التفريغ [Li_3Sb و Li_3Bi] الموجودة عند نقطة التقاء الإلكتروليت والمهبط ستحد من حركية تفاعل القطب، نظراً لبطء انتشار أيونات الليثيوم عبر الطبقة المعدنية الصلبة. لذلك، يُتوقع ملاحظة ضعف في معدل أداء بطارية $Li||Sb-Bi$ ، مع انخفاض في سعة التفريغ بمقدار النصف عند 1000 مللي أمبير/سم² مقارنةً بسعة 100 مللي أمبير/سم² [الشكل 2578] [i]. هذه الخاصية تجعل بطارية $Li||Sb-Bi$ غير مناسبة للشحن/التفريغ السريع، مما يقلل من تنافسية بطارية $LqMB$ في مجال تخزين الطاقة على نطاق الشبكة.

لتحسين معدل أداء بطارية $LqMB$ ، من الضروري تسريع انتشار الليثيوم عبر طبقة منتج التفريغ الصلبة. في هذه الحالة، يبدو أن تعايش الطور السائل مع منتجات التفريغ الصلبة أكثر أهمية لأن الأول يمكن أن يعزز انتشار أيونات الليثيوم. واستناداً إلى نظام الكاثود النشط المزدوج لـ $Sb-Bi$ ، أُعيد دمج Sn لتعزيز حركية تفاعل القطب عن طريق تكوين نظام ثلاثي [258] $Sb-Bi-Sn$. يتعايش الطور السائل لـ $Bi-Sn$ أو Sn مع منتج التفريغ الصلب في عملية التفريغ بأكملها، مما يسهل استمرار تفاعل القطب [الشكل 9]. وفي الوقت نفسه، يُعزى ذلك إلى الاختلاف في جهد الليثيوم والتمدد الحجمي لمكونات Sb و Bi ، فإن Li_3Bi الناتج لاحقاً مع تغير كبير في الحجم يمكن أن يتسبب في كسر طبقة Li_3Sb العلوية أثناء ليثيوم قطب $Sb-Bi-Sn$ ، مما يسمح للإلكتروليت بالاختراق وبالتالي تقصير مسافة انتشار الليثيوم في طبقة المركب بين الفلزات. يمكن تحقيق أداء ممتاز

بمعدلات عالية مع فقدان شبه معدوم للسعة من 200 إلى 1200 مللي أمبير/سم² في خلية Li||Sb-Bi-Sn [الشكلان 9ب و9ج]. تجدر الإشارة إلى أن الكمية المطلوبة من القصدير في النظام الثلاثي Sb-Bi-Sn أقل بكثير من الكمية المطلوبة في النظامين الثنائيين Sb-Sn و Sb-Pb لتحقيق درجة حرارة سائل منخفضة، مما يُمكن نظام Sb-Bi-Sn من الحفاظ على كثافة طاقة عالية تبلغ 260 واط/كجم/ساعة عند 346 مللي أمبير/سم² لتركيب Sb₄₅Bi₄₅Sn₁₀.

2-6 بطاريات المعادن السائلة عند درجة حرارة الغرفة:

في الاستكشافات المبكرة، كان تطوير بطاريات المعادن السائلة العاملة عند درجة حرارة الغرفة [٠-٤٠ درجة مئوية] هدفًا مثيرًا للاهتمام، إذ يُمكنها اكتساب تطبيقات واسعة في مثل هذه الدرجات، تتجاوز تخزين الطاقة الثابتة. عند درجة حرارة الغرفة، يُمكن تطبيق الكيمياء والتقنيات المناسبة لبطاريات الحالة الصلبة على بطاريات المعادن السائلة، كما يُمكن النظر في حلول شائعة للتحديات في بطاريات الليثيوم-أيون [LIBs] بالنسبة لبطاريات المعادن السائلة عند درجة حرارة الغرفة. وبشكل خاص، يُمكن اختيار الإلكتروليتات بوفرة، مثل الإلكتروليتات الصلبة والإلكتروليتات السائلة العضوية أو غير العضوية. حتى الآن، وُجدت العديد من المعادن والسبائك المعروفة بدرجات انصهار قريبة من درجة حرارة الغرفة أو أقل منها، وهي: الزئبق، والغالسيوم [وسبائكهم]، والروبيديوم، والسيزيوم، والفرون، والسبائك القائمة على الصوديوم والبوتاسيوم. إن سمية الزئبق ومخاطر الإشعاع الناتجة عن الروبيديوم، والسيزيوم، والفرون تجعلها صعبة الاستخدام في تطبيقات تخزين الطاقة التجارية. في هذه الفئة، يُعدّ الغاليوم [Ga] مناسبًا لمركبات RT-LMB نظرًا لطبيعته الآمنة وإمكانية اختزاله المعتدلة مقارنةً بالليثيوم. بالإضافة إلى ذلك، تُعد سبيكة الصوديوم والبوتاسيوم [التي تصل درجة انصهارها إلى -12.6 درجة مئوية] مادة أنود واعدة أخرى. على عكس الليثيوم، تتميز هذه السبائك بتكلفة منخفضة نظرًا لرخص موادها الخام وسهولة تركيبها [50].

2-7 مركبات RT-LMB القائمة على سبيكة الصوديوم والبوتاسيوم:

تتميز سبيكة الصوديوم والبوتاسيوم، كسبيكة قابلة للانصهار نموذجية، بإمكانية اختزال منخفضة [-2.71] فولت للصوديوم و-2.92 فولت للبوتاسيوم مقارنةً بالكترود الهيدروجين القياسي]، وتُعتبر من أكثر البدائل تنافسيةً لأنود الليثيوم التي تقضي على مشكلة نمو الشجيرات [الشكل 7] [51].

محدودة بخط السيولة في مخطط الطور [الشكل 7ب]، يمكن أن تصل السعة النوعية لـ Na-K إلى 629 مللي أمبير/ساعة g-1 كأنود Na و579 مللي أمبير/ساعة g-1 كأنود K. يتمثل التحدي الحاسم لبناء RT-LMB قائم على سبيكة Na-K في معالجة قابلية تبليل المعدن السائل في ركائز مختلفة [مجمع تيار أو إلكتروليت صلب] والتوافق مع الإلكتروليونات المختلفة [127]. أفاد يو وآخرون بإعداد أنود معدن سائل مع كربون ليفي يمكن تحقيقه عن طريق غمر الركيزة في السبيكة، ربما عن طريق القوة الشعرية والتحفيز الكيميائي لمركب K-C [الشكل 7ج] [52].

باستخدام هذه الطريقة لحصر موضع المعدن السائل، يمكن تحقيق دورة مستقرة مع كاثودات مختلفة. على الرغم من استخدام إلكتروليت Na-β "الأومينا الصلب [Na-BASE] كإلكتروليت صلب عالي التوصيل لأيونات الصوديوم في صوديوم منصهر عند درجات حرارة مرتفعة، إلا أن سبيكة Na-K على أومينا Na-β قد تُسبب تفتيت الإلكتروليت عن طريق التبادل الأيوني. ليس سبيكة Na-K فقط، بل سبيكة Na-Rb أيضًا غير مستقرة مع Na-BASE عند درجات حرارة مرتفعة نظرًا لحجم K وRb الأكبر قليلًا مقارنةً بـ [30] Na. لحسن الحظ، فإن K-BASE الذي يتمتع بطاقة حرة أقل من Na-BASE يكون مستقرًا عند ملامسته لكل من K وسبائك Na-K المنصهرة، وهو أكثر ملاءمة لنظام Na-K [53].

الهوامش:

- [1] عبدالمجيد أمين الجندي، كل شيء عن البطاريات، الاصدار الاول ، 2022م، ص42.
- [2] ديانا سكلار، أصلاح السيارات، دار الفاروق للاستثمارات الثقافية، 2003م، ص112.
- [3] عبدالمجيد أمين الجندي، كل شيء عن البطاريات، الاصدار الاول ، 2022م، ص42.
- [4] مايكل فلاهيرتي، الكهرباء والبطاريات، دار المجاني للسلسلة: مصنع العلوم، 2001م، ص25.
- [5] عبدالمجيد أمين الجندي، المصدر السابق، ص42.
- [6] المصدر نفسه.
- [7] المصدر نفسه.
- [8] عبد المجيد أمين، البطاريات الحمضية، مجلة العلوم والتكنولوجيا، الاصدار الاول، 2008، ص18.
- [9] مايكل فلاهيرتي، المصدر السابق، ص26.
- [10] جيليس تشابمان، قصة السيارات، البرج ميديا للنشر والتوزيع، 2020م، ص20.
- [11] ديانا سكلار، أصلاح السيارات، دار الفاروق للاستثمارات الثقافية، 2003م، ص126.
- [12] عبد المجيد أمين، البطاريات الحمضية، مجلة العلوم والتكنولوجيا، الاصدار الاول، 2008، ص19.
- [13] مايكل فلاهيرتي، مصدر سابق، ص22.
- [14] علاء الحلبي، البطارية الاثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2009م، ص97.
- [15] الجمعية الكيميائية الأمريكية. استكشاف الإلكترونيات. حقوق الطبع والنشر 2022م، ص78.
- [16] مايكل فلاهيرتي، الكهرباء والبطاريات، دار المجاني للسلسلة: مصنع العلوم، 2001م، ص65.
- [17] علاء الحلبي، علم الهندسة الأثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2014م، ص84.
- [18] المصدر نفسه .
- [19] المصدر نفسه
- [20] علاء الحلبي، البطارية الاثريةالمصدر السابق، ص97.
- [21] المصدر نفسه
- [22] أحمد محي الدين عطية، مصدر سابق ، ص32.
- [23] صفاء إسماعيل مرسي السيد، بطارية اختبارات الاختلالات الزوجية [دليل البطارية]، دار غريب للطباعة والنشر والتوزيع ، 2005، ص87.
- [24] علاء الحلبي، البطارية الاثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2009م، ص97.
- [25] المصدر نفسه .
- [26] عبدالمجيد أمين ، البطاريات الحمضية، ب.ط، 2008م، ص63.
- [27] المصدر نفسه.
- [28] المصدر نفسه .
- [29] الجمعية الكيميائية الأمريكية. المصدر السابق، ص66.
- [30] علاء الحلبي، البطارية الاثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2009م، ص97.
- [31] المصدر نفسه.
- [32] علاء الحلبي، البطارية الاثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2009م، ص97.
- [33] الجمعية الكيميائية الأمريكية. استكشاف الإلكترونيات. حقوق الطبع والنشر 2022م، ص78.
- [34] المصدر نفسه.
- [35] أحمد محي الدين عطية، مصدر سابق ، ص22.
- [36] المصدر نفسه.
- [37] علاء الحلبي، علم الهندسة الأثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2014م، ص84.
- [38] المصدر نفسه.
- [39] صفاء إسماعيل مرسي السيد، بطارية اختبارات الاختلالات الزوجية [دليل البطارية]، دار غريب للطباعة والنشر والتوزيع ، 2005، ص87.

- [40] أحمد محي الدين عطية، البطاريات كما لم تعرفها من قبل ، سوريا حمص، ب.ت 2013 ، ص 20.
[41] المصدر نفسه.
[42] مايكل فلاهيرتي، الكهرباء والبطاريات، دار المجاني السلسلة: مصنع العلوم، 2001، ص 65.
[43] علاء الحلبي، البطارية الاثرية، دار رسلان للطباعة والنشر والتوزيع، سوريا، 2009م، ص 97.
[44] المصدر نفسه .
[45] عبدالمجيد أمين ، البطاريات الحمضية، ب.ط، 2008م، ص 63.
[46] أحمد محي الدين عطية، مصدر سابق ، ص 22.
[47] المصدر نفسه
[48] أحمد محي الدين عطية، المصدر السابق، ص 20.
[49] علاء الحلبي، البطارية الاثرية، المصدر السابق، ص 99.
[50] المصدر نفسه.
[51] المصدر نفسه.
[52] أحمد محي الدين عطية، مصدر سابق ، ص 40.
[53] أحمد محي الدين عطية، مصدر سابق ، ص 42.