اختيار المادة الرابطة الأنسب وتحديد نسبتها في تحضير أنود خلايا أيون الليثيوم

طارق شلاش العبدالله، د. أحمد أبو حجر، د. محمد وائل الخالد

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

الملخص

دُرِس تأثير طبيعة أربع مواد رابطة بوليمرية مختلفة: بولي فينيل دي فلوريد **PVDF**، كربوكسي ميثيل سليلوز الصوديوم **CMC-Na**، بولي فينيل الكحول **PVA**، ومطاط ستايرين بوتاداين **SBR** على الخواص الكهروكيميائية لأنودات الجرافيت المستعملة في خلايا أيون الليثيوم، وحُدِدت النسبة الأفضل من المادة الرابطة التي تحقق استقرار ومقاومة ميكانيكية لمكونات القطب والتصاق جيد للمواد الفعالة مع مجمعات التيار إضافة إلى دارسة تأثير المحلول الإلكتروليتي على هذه المواد. وتبين من الدراسة أن خصائص الانسيابية للعجائن المستعملة في تحضير القطب تُعد متشابهة تقريباً عند النسب نفسها من المواد الرابطة لكنها تكون أفضل في حال البولي فينيل الكحول، كما تبين من الاختبارات الكهروكيميائية إلى أن طبيعة **PVDF** تسهم في تقليل دورة حياة أقطاب الجرافيت على عكس المواد الرابطة الفعالة ذات الأساس المائي إذ تناقصت السعة بنسبة **28%**، وفي جميع الجمل الرابطة المستعملة إن النسبة المئوية للمادة الرابطة التي تتراوح من **6.5** إلى **8.5** تحقق التصاقاً جيداً للمواد الفعالة على مجمعات التيار. وتوضح هذه الدراسة إمكانية تصنيع قطب كهربائي قائم على الجرافيت لبطاريات الليثيوم أيون التي تدوم لفترة أطول وتستعمل الماء في المعالجة، بدلاً من المذيبات العضوية الخطرة مثل نظامي–ميثيل بيروليدون، من ثم تحسين الأداء وتقليل التكلفة وحماية البيئة.

الكلمات المفتاحية

المواد الرابطة – خلايا أيون الليثيوم – بولي فينيل دي فلوريد – مطاط ستايرين بوتاداين –كربوكسيل ميتيل سليلوز الصوديوم – أنود الغرافيت.

Choosing The Most Suitable Binder and Determining Its Ratio in Preparing Lithium-Ion Cell Anodes

Tareq Shlash Al-Abdullah, Dr. Ahmed Abo Hjer, Dr. Mohammed Wael Al-Khaled

Department of Chemistry, Faculty of Science, Idlib University

Abstract

In this research, the effect of the nature of four different polymeric binders: polyvinyl difluoride (**PVDF**), sodium carboxymethyl cellulose (**CMC-Na**), polyvinyl alcohol (**PVA**), and styrene butadiene rubber (**SBR**) on the electrochemical properties of graphite anodes used in lithium-ion cells, was studied and determined the best ratio of the binder that achieves stability and mechanical resistance of the electrode components and good adhesion of the active materials with the current collectors, in addition to studying the effect of the electrolyte solution on these materials. The study showed that the rheological properties of the pastes used in preparing the electrode is almost similar at the same ratios of binders, but are better in the case of polyvinyl alcohol. Electrochemical tests showed that the nature of PVDF contributes to reducing the life cycle of graphite electrodes, unlike the active water-based binders, where the capacity decreased by **28%**. The study showed that for all the used binding materials, the percentage of the binding material ranging from **6.5** to **8.5** achieved good adhesion of the active materials to the current collectors. This study demonstrates the possibility of manufacturing a graphite-based electrode for lithium-ion batteries that lasts longer and uses water in the processing, instead of hazardous organic solvents such as N-methyl pyrrolidone, thus improving performance, reducing cost and protecting the environment.

key words

Binding materials, lithium-ion cells, poly (vinyl difluoride), styrene butadiene rubber, sodium carboxymethyl cellulose, graphite anode.

1. المقدمة

تعد بطارية أيون الليثيوم (**Li-ion**) واحدة من تقنيات تخزين الطاقة الكهربائية الواعدة استنادًا إلى كثافة الطاقة العالية وصغر الحجم وانخفاض التفريغ الذاتي وغيرها من الميزات، وتُستعمل في العديد من التطبيقات خاصة في مجال الإلكترونيات المحمولة والمركبات الكهربائية الصديقة للبيئة (**EV**). ، وتؤثر المواد الرابطة في تحسين أداء بطاريات **Li-ion** لأنها مكون مهم وأساسي للقطب الكهربائي.

(Chen et al., 2022,p.2)

(Wang et al., 2017,p.2) (Chem et al., 2011,p.2) (Zhang et al., 2022,p.1)

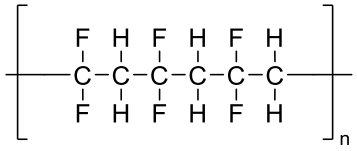
اعتمادًا على المادة النشطة المستعملة في الأقطاب الكهربائية، تُستعمل مواد ربط مختلفة لتحسين أداء البطارية، تتمثل الوظيفة الرئيسة للرابط في الحفاظ على هيكل القطب الكهربائي والمساعدة في تحمل الإجهادات الميكانيكية لإطالة عمر الدورة (العمر الافتراضي) والاحتفاظ بالقدرة وغيرها؛ اليوم يُعد بولي فينيل دي فلوريد **PVDF** المادة الرابطة الأكثر استعمالاً في بطاريات أيون الليثيوم، نظرًا لقدرتها العالية على تحمل الإجهادات الناتجة عن الدورات الكهربائية ومواصفاتها الأخرى. ومع ذلك، يُدرس المزيد والمزيد من المواد الرابطة القابلة للذوبان في الماء لتحل محل رابط الـ **PVDF** نظرًا لأن نظام الرابط القابل للذوبان في الماء أرخص وأقل ضرراً للبيئة، إضافة إلى أن بطاريات أيون الليثيوم المصنعة باستعمال رابط قابل للذوبان في الماء تظهر كفاءة كولومبية أولية أعلى و استقرار أفضل للدورة، على سبيل المثال: كربوكسي ميثيل سليلوز الصوديوم **CMC-Na**، مطاط ستايرين بوتادين **SBR**وخليط مشترك منهما, بولي أكريلونيتريل, بولي ستايرين, بولي حمض أكريليك **PAA**، بولي فينيل الكحول **PVA**، بولي فينيل أسيتات **PVAc** بولي (إيثيلين فينيل أسيتات **EVA**) وغيرها.

(Andersson, 2018,P.16)

1.1 المواد الرابطة ذات الأساس الزيتي

تتمثل المواد الرابطة ذات الأساس الزيتي في كل المواد اللاصقة البوليميرية العضوية التي لاتذوب إلا في المذيبات العضوية والتي تتميز بخطورة كبيرة وسمية عالية إضافة إلى التكلفة المرتفعة.

1.1.1 بولي فينيل دي فلوريد PVDF



الشكل (1) الصيغة الهيكلية لـPVDF

يُستعمل الـ **PVDF** مادةً رابطة للكاثود بعد إذابته في NMP نظامي ميثيل بيروليدون (N-methyl-2-pyrrolidone) والذي يتميز بسمية عالية وتكاليف مرتفعة**.** البولي فينيليدين **PVDF** عبارة عن بوليمر لدن بالحرارة يُستعمل بشكل شائع كموادَ رابطة لـ **LIBs-**. يتمتع بمقاومة كيميائية ممتازة ومستقر عند درجات الحرارة المرتفعة، كما أنه موصل جيد للإلكترونات، ما يجعله مناسبًا للإستعمال في البطاريات عالية الأداء، ومع ذلك فهي باهظة الثمن مقارنة بالمواد الرابطة الأخرى, تعد قدرة الارتباط لـ **PVDF** مقبولة على الرغم من أن هذا الارتباط يعتمد بشكل كبير على قوى فاندرفالس الضعيفة بين **PVDF**والمواد النشطة في القطب الكهربائي. **(Su et al., 2024,p.8)**

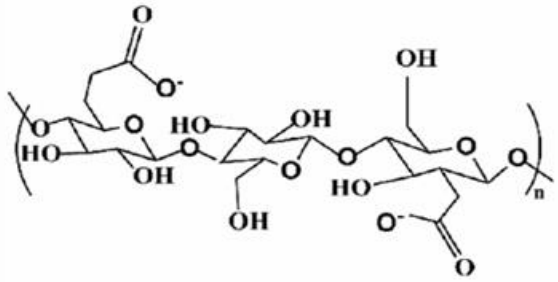
2.1 المواد الرابطة ذات الأساس المائي

تفيد التقارير أنه يمكن استعمال الماء مذيباً ليحل محل المذيب العضوي السام والمستخدم لإذابة المادة الرابطة التجارية **PVDF** في بطاريات أيون الليثيوم **LIBs** بالمقارنة مع المواد الرابطة التقليدية مثل **PVDF**، وتوفر المواد الرابطة ذات الأساس المائي تحسينات كبيرة في السلامة والأداء الكهروكيميائي وخفض تكلفة التصنيع. وتظهر دراسة تقييم دورة الحياة المقارنة **LCA** أن التحول من المذيب العضوي نظامي–ميثيل بيروليدون **NMP** إلى الماء يقلل تدريجياً من انبعاثات ثاني أكسيد الكربون. وتعتمد تكلفة تصنيع **LIB** بشكل أساسي على استعمال المذيب العضوي وتجفيفه واسترجاعه. **(Murali et al., 2022,p.3)**

وقد بينت نتائج الدارسات السابقة **(Chem et al., 2011,p.5)** الفعالية الكبيرة للمواد الرابطة ذات الأساس المائي.

1.2.1 كربوكسيل ميثيل سليلوز الصوديومCMC-Na

كربوكسيل ميثيل سليلوز الصوديوم **CMC-Na** هو مشتق بوليمري خطي من السليلوز مع **0.6** إلى **1.2** مجموعات جانبية كربوكسيل ميثيل (**$-CH_2COO-$**) لكل مونومير، كما يوجد بسلسلة **CMC-Na** مجال لثلاث مجموعات هيدروكسيل لكل مونومير.



الشكل (2) الصيغة الهيكلية لـCMC-Na

يُستعمل على نطاق واسع عاملاً رافعاً للقوام ومادةً رابطة في الأقطاب وخاصة أنودات الغرافيت، بالمقارنة مع **PVDF** فإن **CMC** يذوب في الماء بشكل جيد ما يقلل من خطورة استعمال **NMP**، وأظهر استعمال **CMC-Na** نتائج واعدة عامل رابطة لمواد الأنود وخاصة في حال أقطاب السيليكون وأقطاب الجرافيت لأنه يحسن الأداء الكهروكيميائي بشكل كبير. من الناحية المثالية فإن الرابط المرن سيكون مناسبًا، لأنه سيتكيف مع تمدد الحجم الكبير للسيليكون في في أثناء الدوران الكهروكيميائي.

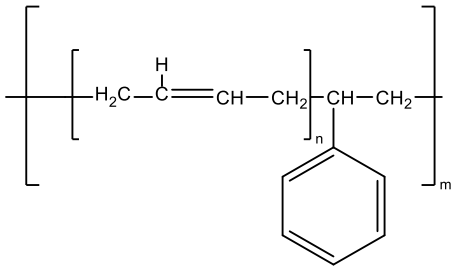
يبدو أن السبب وراء فعالية **CMC-Na** يرجع إلى الروابط الهيدروجينية القوية بين **CMC-Na** والجسيمات،التي تتشكل في في أثناء تحضير القطب، في العجينة يرتبط **CMC-Na** بالجسيمات في شبكة ثلاثية الأبعاد متشابكة بواسطة مجموعات الكربوكسيل الخاصة به في سلاسل البوليمر، التي تشتد عندما يتبخر المذيب في في أثناء عملية التجفيف، ويؤثر **CMC-Na** في تشتيت المادة المضافة الموصلة (وهو أمر ضروري لتحسين موصلية القطب) بشكل متجانس في القطب.**(Andersson, 2018,p.17)**

ويعود ذلك إلى حقيقة أن **CMC** لا يحافظ فقط على السلامة الميكانيكية للأقطاب الكهربائية بسبب التصاقه الممتاز واستقراره الكيميائي ولكن يتوزع بشكل موحد في جميع أنحاء مادة القطب بأكمله، وهو أكثر ملاءمة لتحقيق استقرار القطب الكهربائي.

(Su et al., 2024,p.9)

2.2.1 مطاط ستايرين بوتادايين SBR

مطاط ستايرين – بوتادين **SBR** هو مادة رابطة مرنة تتوفر على شكل مادة اللاتكس (مشتت في الماء)، الذي يحسن خصائص الاستقرار الميكانيكي للإلكترود بسبب مرونته.



الشكل (3) الصيغة الهيكلية لـSBR

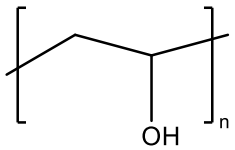
عند إضافته بكميات صغيرة، فإن مرونته تمنع خطر تكون التشققات في القطب، كما أنه يحسن التصاق طلاء القطب بمجمع التيار، ما يعزز دورة حياة القطب، يتميز بأنه ينحل في المذيبات الصديقة للبيئة مثل الماء والإيتيل أسيتات وبذلك يقلل من السمية الناتجة عن استعمال المذيب نظامي–ميثيل بيروليدون**NMP**، بالمقارنة مع **PVDF** فإن **SBR** يعطي للأقطاب مرونة عالية وقدرة عالية على الربط حتى مع كميات قليلة من الرابط وسعة أعلى للبطارية وقدرة تدوير كهروكيميائي على الربط أعلى وثبات حراري أعلى مع كميات قليلة من الرابط كما أنه مناسب لربط الغرافيت حتى مع مساحات السطوح الكبيرة.**(Yoshio et al., 2009,p.183) (Andersson, 2018,p.17)**

غالبًا ما يُستعمل **SBR** مع **CMC** موادَ رابطة، إذ يميل **CMC** إلى فقدان بعض اللزوجة في أثناء التسخين، واللزوجة العالية **SBR** يمكن أن تساعد **CMC** على تحسين الالتصاق

وتحسين مشكلة **CMC** التي تصبح هشة في أثناء التفريغ. يتمتع **SBR** بلزوجة ومقاومة للماء ومقاومة للتقادم أكثر من **CMC**، ولذلك فإن الجمع بين **CMC** و**SBR** هو حاليًا المادة الرابطة المائية الأكثر استعمالاً في البطاريات.**(Su et al., 2024,p.10)**

3.2.1 بولي فينيل ألكحول PVA

درس بارك وآخرون ,.**Park *et.* Al** تأثير بولي فينيل الكحول عالي الوزن الجزيئي **PVA** مادةً رابطة لأنودات بطاريات **Li-ion**.



الشكل (4) الصيغة الهيكلية لـPVA

وبالنظر إلى وجود عدد كبير من مجموعات **OH−** في شبكة البوليمر، يتم تحقيق رابطة هيدروجينية قوية بين مجمع التيار والمواد النشطة كهربائياً، ما يعزز إلى حد كبير قدرة الربط للأقطاب الكهربائية، وقد ثبت أيضًا في دراستهم أنه بالمقارنة مع البولي فينيل دي فلوريد **PVDF** وبولي حمض الاكريليك، فإن **PVA** ذو الوزن الجزيئي العالي يُظهر أداء دوريًا جيدًا جدًا في أقطاب الكربون/السيليكون. **(Murali et al., 2022,p.3)**

2. القسم العملي

1.2 الأجهزة والمواد المستعملة

استُعمل الكربون الأسود (مساحة سطحية نوعية $63 m^2/g$), بولي فينيليدين PVDF (النقاوة≥99.5%) , غرافيت G (نقاوة 99%) والمواد الثلاثة من شركة Nanografi , إيثانول بنقاوة 99% من شركة Kimyalab , نظامي–ميثيل بيروليدونNMP (نقاوة 99.9%) , كربوكسيل ميثيل سليلوز الصوديوم CMC-Na (نقاوة 99.7%) , مطاط بوتاداايين ستايرين SBR (المحتوى الصلب 40%) , شريحة النحاس CF (نقاوة>99.9%),فاصل البولي بروبيلين PP (السماكة 25 مكرومتر ,مسامية 42%), ليثيوم نيكل كوبالت أكسيد المنغنيز NMC532(متوسط قطر الجزيئات 10 مكرومتر) والمواد الستة من شركة Tob New

Energy , كربونات الإثيلين EC (نقاوة 99%) ,ثنائي إيثيل كربونات DEC (نقاوة 99%) وكل هما من شركة Macklin ,سداسي فلورو فوسفات الليثيوم LiPF6 (نقاوة 99%) من شركة Kuerhaxue ,بولي فينيل الكحول PVA (متوسط الوزن الجزيئي Mw=145000 g/mol) من شركة Sigma-Aldrich أما الماء منزوع الشوارد (TDS=0) فهو من مصدر محلي.

الجدول (1) :الأجهزة المستعملة

اسم الجهاز Device name	الموديل Model	الشركة المصنعة Abbreviation
Electronic Digital Balance	Tmaxhocho120	Xiamen Tmax
Mixer Machine	Tob-Xjb-500	Tob New Energy
Coating Machine	Tob-Vfc-800	Tob New Energy
Ultrasonic Welding Machine	Tob-Vs-40a	Tob New Energy
Battery Tester	Tob-Ct-4008-5v6a-S1	Tob New Energy
Vacuum Sealer	Tob-Sfz-200	Tob New Energy

2.2تحضير الأنود

لدراسة تأثير المواد الرابطة البوليمرية المختلفة على الأداء الكهروكيميائي لأنودات الغرافيت في بطاريات أيون الليثيوم، استُعمل **PVDF**، **SBR&CMC**، **PVA** لتحضير أنودات تتكون من الغرافيت والكربون الأسود والرابط بنسبة وزنية **5:5:90**، **8:5:87**، **10:5:85**، مع استعمال مناسب كميات من المذيبات (**NMP** لـ **PVDF**، الماء منزوع الشوارد لـ **CMC&SBR**، و**PVA**، على التوالي). استُعمل النسبة 5% للمادة الرابطة حداً أدنى استناداً إلى كثير من الدراسات والأبحاث إضافة إلى اعتماد هذه النسبة في كثير من الشركات المصنعة.

1.2.2عملية المزج والطلاء

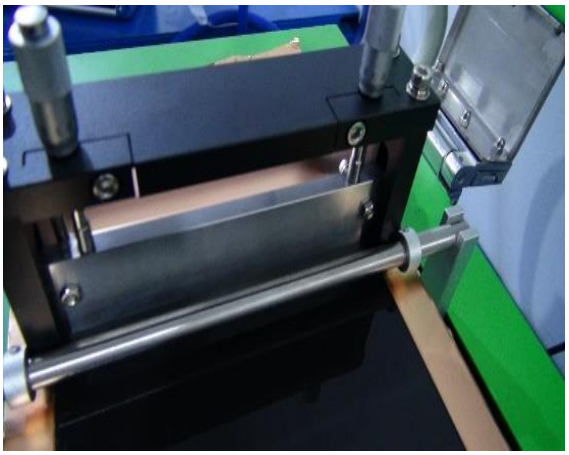
- تُحضر محاليل للمواد الرابطة **PVDF - PVA - CMC** في المذيبات المناسبة بتراكيز **PVDF10%,CMC 2% - PVA 10%**
- تُحضر خلطات (غرافيت، كربون أسود، مادة رابطة) وفق النسب الآتية:

الجدول (2): تراكيب الخلطات التي تم تصنيعها

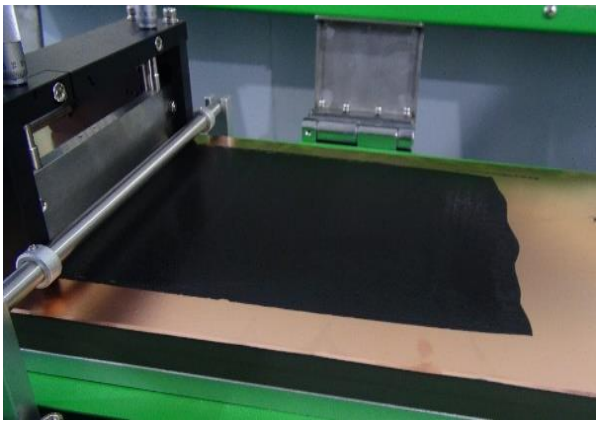
رقم العجينة	الغرافيت%	الكربون الأسود%	المادة الرابطة%
1	90	5	5
2	87	5	8
3	85	5	10

- تتكرر الخطوة السابقة لأجل كل مادة رابطة.
- فيما يخص **CMC** و**SBR** تُستعمل المادتين بعضهما مع بعض جملة رابطة بالنسبة الوزنية **1:1**.
- بهذه الحالة يصبح لدينا **9** تراكيب (**3** تراكيب باستعمال كل مادة رابطة).
- لتحضير القطب تُمزج المكونات وفق النسب المذكورة في الجدول-3 بعضها مع بعض باستعمال الخلاط الميكانيكي وبسرعة دوران متوسطة **200rpm** حتى التجانس التام تستغرق هذه المرحلة **60** دقيقة مع إضافة الكمية المناسبة من المذيب عند الحاجة (**NMP** عند استعمال ال**PVDF** مادةً رابطة والماء مع باقي المواد الرابطة)، بإذ يصبح قوام العجينة مناسباً للطلاء تُسجل النسبة النهائية للمواد الصلبة والمذيب في العجينة (يفضل أن تكون نسبة المواد الصلبة في العجينة من **65-75%**).
- تُطلى العجينة على رقائق النحاس بآلة الطلاء الخاصة **TOB-VFC-800** بسماكة **200** ميكرومتر.
- تحضير كاثود مكون من **NMC532** كربون أسود و**PVDF** بالنسب الآتية **10:5:85**: على التوالي وفق نفس الخطوات المتبعة لتحضير الأنود نفسه.

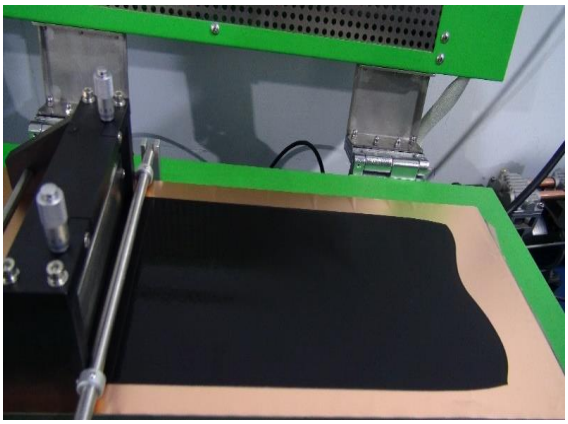
الشكل (5) عجينة الأنود باستعمال الـ PVA



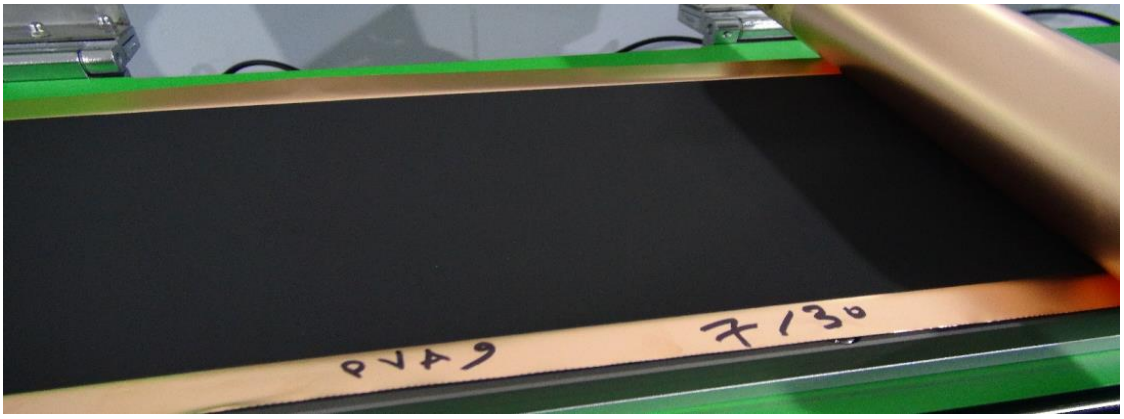
الشكل (6) طبقة الأنود باستعمال **(CMC+SBR)**



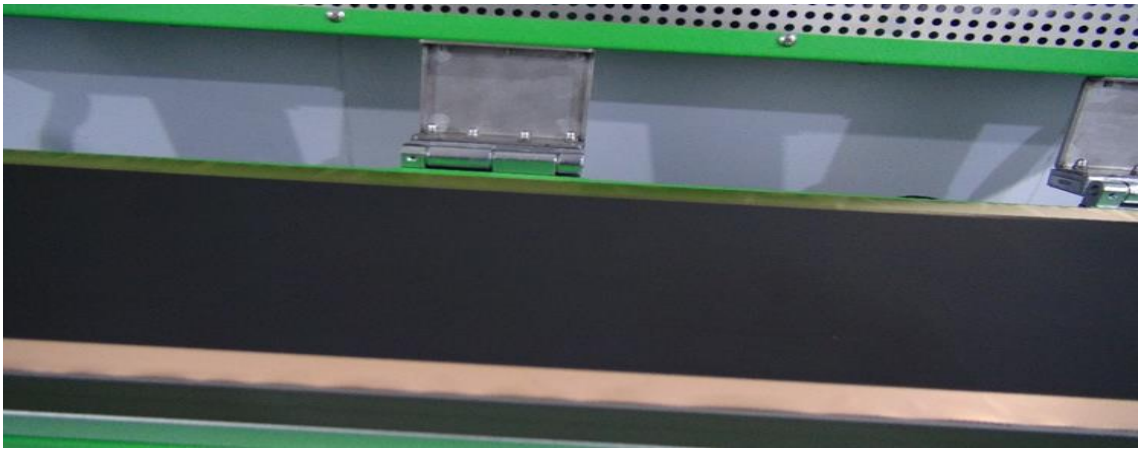
الشكل (7) طبقة الأنود باستعمال (PVDF)



الشكل (8) طبقة الأنود باستعمال (PVA)



الشكل (9) الأنود باستعمال مادة الـPVA بعد الجفاف



الشكل (10) الأنود باستعمال مادة الـPVDF بعد الجفاف

2.2.2 إعداد الأقطاب لعملية التجميع

- تُجفف الأقطاب عند درجة حرارة **110** مئوية لمدة **10** ساعات تحت التفريغ.
- بعد تحضير الخلطات السابقة تُدرس خصائص العجينة وقوة اللصق للمادة الفعالة على مجمع التيار وبعد ذلك اعتماد النسبة النهائية للمادة الرابطة التي تُستعمل في تصنيع الأنود.
- يفضل أن تُضغط المادة الفعالة لتعزيز الاتصال مع مجمع التيار.
- تُقص الأقطاب بشكل مستطيل وتُجفف تحت التفريغ عند الدرجة **120** مئوية لمدة **12** ساعة.

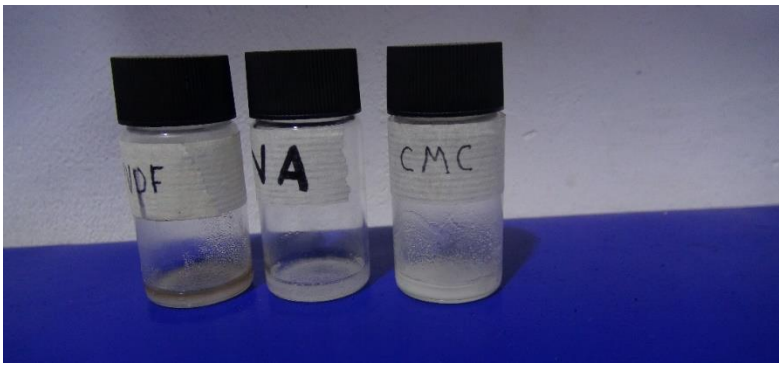
3.2 الاختبارات Tests

1.1.2. اختبارات تأثير المحلول الالكتروليتي على تماسك المادة الفعالة وارتباطها بمجمع التيار

1. تُنقع قطعة من كل قطب حُضر في المحلول الإلكتروليتي لمدة 24 ساعة (المحلول الإلكتروليتي (1Mol LiPF6 in EC/DEC =1:1: (v/ v).
2. بعد ذلك يتم فحص تماسك المادة الفعالة يدوياً وتُستثنى أي مادة رابطة أو تركيبة تعرضت للانهيار.
3. تم اختبار خصائص انتفاخ الأقطاب الكهربائية عن طريق نقعها في المحلول الإلكتروليتي لمدة **48** ساعة إذ يعد انتفاخ المواد الرابطة أحد أهم العوامل في التدوير العكسي للقطب الكهربائي في البطارية.

تبين من نقع أول دفعة من الأقطاب المصنعة في المحلول الإلكتروليتي لمدة 24 ساعة أن جميع الخلطات التي تم اعتُمدت لم تتأثر بالمحلول الإلكتروليتي من ثم تعد متوافقة مع المحلول الإلكتروليتي؛ نُقعت المواد الرابطة الثلاثة المختلفة مباشرة بالإلكتروليت السائل، لمحاكاة حالة ماثلة كما هي الحال داخل بطارية الليثيوم أيون.

نلاحظ أن مسحوق **PVDF** ينتفخ بسهولة، مكونًا منتجاً سائلاً لزجاً يشبه الهلام، وهو ما يتوافق مع دراسات أخرى (**Chem et al., 2011,p.5**)، ويتضخم **PVA** ولكن بنسب صغيرة فقط, في المقابل فإن **CMC**، وهو مادة رابطة مائية، لا تنتفخ في الظروف التجريبية نفسها عند ملامستها للإلكتروليت السائل. إن الأقطاب الكهربائية المعتمدة على **PVDF** هي الأقل استقراراً في أثناء عدد الدورات الكثيرة، وهو ما أُكد خلال عملنا التجريبي.

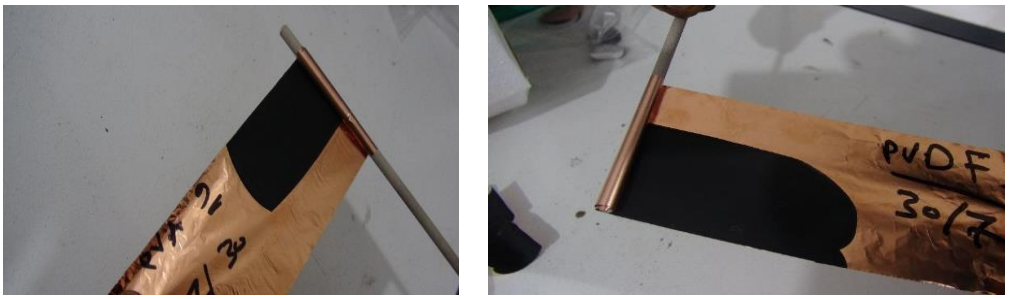


الشكل (11) المواد الرابطة قبل 48 ساعة من النقع في الإلكتروليت وبعدها

انتفاخ **PVDF** بسهولة في المحلول الالكتروليتي المحتوي على الكربونات يسمح لأيونات الليثيوم بالعبور خلاله من ثم مقاومة أقل، لكن درجة الانتفاخ الملائمة للمواد الرابطة تتراوح من **20** إلى **40%** أما نحو **PVDF كان** أكبر بكثير، لقد تبين أن المادة الرابطة الأفضل من إذ التغير في الحجم تحت تأثير المحلول الإلكتروليتي هي المواد الرابطة ذات الأساس المائي التي لم تتأثر بالمحلول الإلكتروليتي من ثم ثبات أكثر واستقرار أكثر للقطب الكهربائي.

1.3.2الاختبارات الميكانيكية

- بعد تجاوز اختبار تأثير المحلول الالكتروليتي تُفحص قوة التصاق المادة الفعالة على مجمع التيار عبر الفرك باليد (فعند انهيار الطبقة بسهولة تُستثنى هذه النسبة والانتقال إلى النسبة الأعلى).
- ويُلف القطب المحضر على ماندرل دائري قطر **4mm** وبعد ذلك تُفك اللفافة ويُلاحظ وجود تشوهات أو شقوق على المادة الفعالة.



الشكل (12) عملية لف الأقطاب على ماندرل دائري قطر 4 ملم

1.1.3.2 تحديد أفضل نسبة للمادة الرابطة

عند تحضير الخلطات التسع وفق النسب المحددة والمبينة في الجدول رقم (3) وبعد تطبيق العجينة الناتجة على مجمع التيار تبين أن النسبة **5%** تعد منخفضة نسبياً ولا تحقق التصاقاً كبيراً بين المادة الفعالة ومجمع التيار، إذ حصل انهيار للطبقة عند الفرك اليدوي كما حصل بعض الانهيار والتشقق عند لف القطب على ماندرل قطر **4mm**.كما هو نبين في الشكل (11).

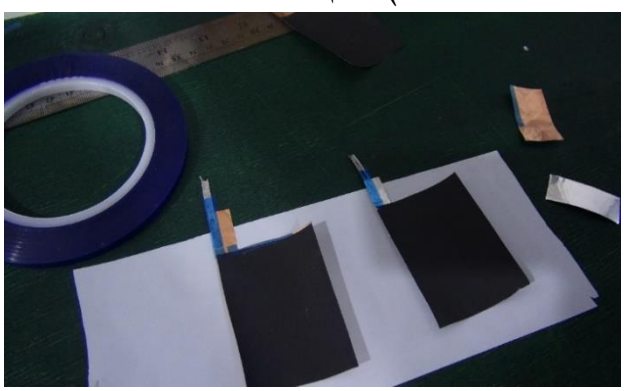
الشكل (13) انهيار طبقة الطلاء عند استعمال نسبة 5% مادة رابطة

أما النسبة **10%** فقد أعطت التصاقاً ممتازاً مع مجمع التيار ولم يحصل لها انهيار عند الفرك اليدوي، بينما كان التصاق الخلطات التي نسبة المادة الربطة بها **8%** جيداً ولم يحصل له انهيار أو تشقق عند الفرك أو اللف، وبما أن المادة الرابطة تعد خاملة ولا تسبب تحسين كبير في الناقلية والخصائص الكهربائية للخلية المصنعة، لذلك اعتُمِدت النسبة **8%** التي تعطي خصائص ميكانيكية جيدة.

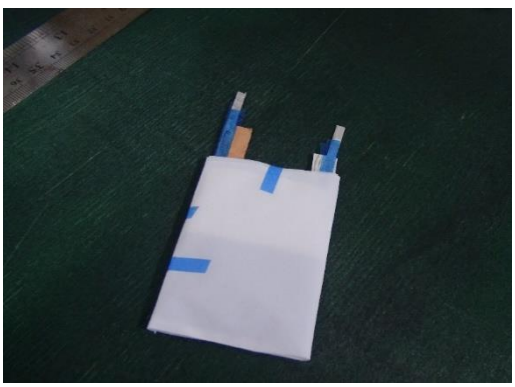
كما لاحظنا أن أسطح الأقطاب الكهربائية التي تحتوي على **PVA** و**CMC&SBR** كانت أكثر تجانسًا مقارنةً بالأقطاب الكهربائية المعتمدة على **PVDF**.

بعد تجاوز الاختبارات الميكانيكية تُعتمد النسب الأكثر مقاومة لاستعمالها في تحضير الخلية، نقوم بما يأتي:

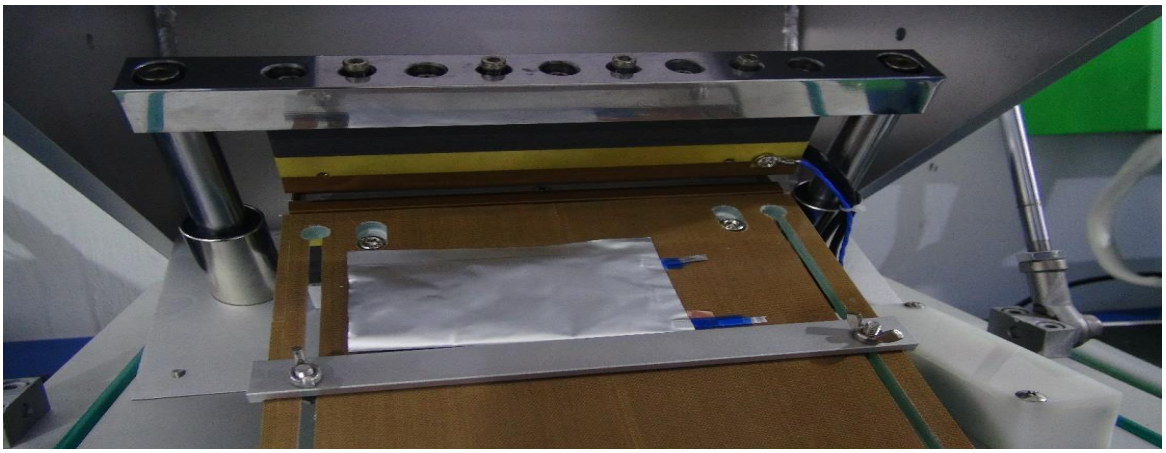
- تُخزن جميع المواد قبل الاستعمال عند الدرجة 60 قبل الاستعمال.
- قص الأنود والكاثود وفق الأبعاد المحددة (كل الأقطاب بنفس الأبعاد بمساحة سطحية $120cm^2$) تُلحم أشرطة النيكل على كل قطب ثم تُجمع الخلية.



الشكل (14) يوضح الأقطاب والفاصل المسامي



الشكل (15) الخلية قبل التغليف



الشكل (16) تغليف الخلية

- يضاف الإلكتروليت وتغلق الخلية بشكل نهائي.

2.3.2الإختبارات الكهروكيميائية

1. توصل الخلية مع جهاز الاختبارات TOB-CT-4008-5V6A-S1 المبين في الشكل (14) ويُضبط تيار الشحن عند قيمة **80 mA** الجهد الأعظمي **4V**، تيار التفريغ **80mA**، الجهد الأصغري **3.4V** وعدد الدورات **20** ثم أمر البدء.
2. تُدرس تغيرات السعة حتى **20** دورة شحن–تفريغ لكل مادة رابطة وتُرسم مخططات المقارنة.
3. بعد انتهاء اختبار الدورات تُشحن الخلية النهائية بمعدل شحن **80mA** وجهد أعظمي **4V** وتُحدد السعة الأعظمية.

الشكل (17) صورة واقعية لجهاز الاختبارات TOB-CT-4008-5V6A-S1

استغرق الاختبار الكهروكيميائي أكثر من **260** ساعة متواصلة وبنهاية الاختبار حصلنا على معلومات حول كل من:

1. سعة الشحن **Chg. Cap** بواحدة ميلي أمبير ساعي **mAh** .
2. سعة التفريغ **DChg. Cap** بواحدة ميلي أمبير ساعي **mAh** .
3. تاريخ البدء وتاريخ الانتهاء
4. كفاءة الخلية التي تمثل النسبة بين سعة التفريغ إلى سعة الشحن **(%)**

Chg.-DChg. Eff وكثير من المعلومات الأخرى المبينة في الجداول اللاحقة لكنها ليست بأهمية ما ذُكره.

3. النتائج Results

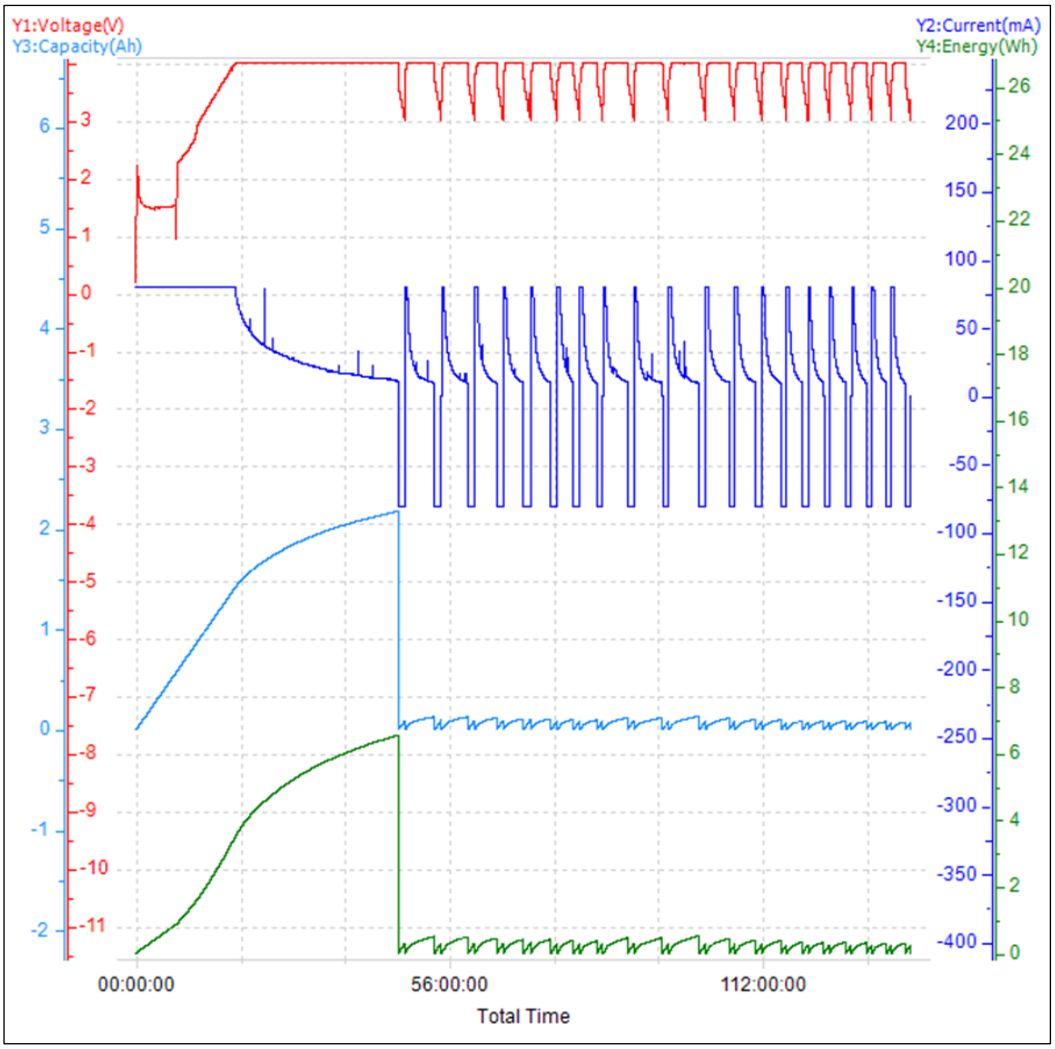
الجدول (3): تغيرات السعة والكفاءة للخلايا التي استُعمال الـ PVDF مادةً رابطة فيها وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ

Cycle Index	Oneset Date	End Date	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg. Spec. Cap.(mAh/g)	DChg. Spec. Cap.(mAh/g)	Chg.-DChg. Eff(%)	Chg. Energy(Wh)	DChg. Energy(Wh)
1	2024-09-06 11:26:10	2024-09-08 11:30:27	2.1774	0.0914	2177419.72	91360.16	4.20	6.5552	0.3041
2	2024-09-08 11:30:27	2024-09-08 18:02:12	0.1293	0.0947	129332.99	94708.45	73.23	0.5140	0.3196
3	2024-09-08 18:02:12	2024-09-09 01:06:25	0.1283	0.0928	128333.50	92822.32	72.33	0.5088	0.3144
4	2024-09-09 01:06:25	2024-09-09 06:11:43	0.1165	0.0898	116487.04	89812.46	77.10	0.4608	0.3044
5	2024-09-09 06:11:43	2024-09-09 11:42:17	0.1072	0.0977	107200.49	97740.72	91.18	0.4238	0.3295
6	2024-09-09 11:42:17	2024-09-09 16:29:25	0.1085	0.0907	108532.37	90714.32	83.58	0.4293	0.3086
7	2024-09-09 16:29:26	2024-09-09 20:43:59	0.1008	0.0881	100782.73	88118.73	87.43	0.3974	0.2984
8	2024-09-09 20:43:59	2024-09-10 00:49:15	0.0965	0.0885	96482.77	88514.83	91.74	0.3805	0.3017
9	2024-09-10 00:49:15	2024-09-10 06:21:30	0.1194	0.0906	119381.54	90586.45	75.88	0.4721	0.3090
10	2024-09-10 06:21:30	2024-09-10 12:34:18	0.1204	0.0854	120373.50	85356.52	70.91	0.4765	0.2905
11	2024-09-10 12:34:18	2024-09-10 19:26:28	0.1353	0.0841	135269.18	84107.46	62.18	0.5356	0.2880
12	2024-09-10 19:26:28	2024-09-11 00:43:21	0.1145	0.0842	114477.10	84192.45	73.55	0.4531	0.2871
13	2024-09-11 00:43:21	2024-09-11 05:28:26	0.1055	0.0804	105504.81	80378.63	76.18	0.4168	0.2736
14	2024-09-11 05:28:26	2024-09-11 09:55:22	0.0990	0.0778	99048.72	77766.30	78.51	0.3915	0.2644
15	2024-09-11 09:55:22	2024-09-11 13:44:52	0.0864	0.0766	86425.62	76608.45	88.64	0.3418	0.2605
16	2024-09-11 13:44:52	2024-09-11 17:36:15	0.0874	0.0777	87447.67	77740.79	88.90	0.3455	0.2648
17	2024-09-11 17:36:15	2024-09-11 21:30:36	0.0888	0.0768	88823.30	76831.56	86.50	0.3508	0.2618
18	2024-09-11 21:30:36	2024-09-12 01:09:51	0.0853	0.0742	85349.74	74243.30	86.99	0.3370	0.2526
19	2024-09-12 01:09:51	2024-09-12 04:40:45	0.0810	0.0724	81017.14	72357.89	89.31	0.3201	0.2459
20	2024-09-12 04:40:45	2024-09-12 08:02:01	0.0774	0.0699	77447.95	69876.06	90.22	0.3061	0.2371

نلاحظ أن متوسط السعة **104** ميلي أمبير ساعي ومتوسط الكفاءة **81.2%**

كما مُثِلت القيم الموجودة في الجدول على شكل منحنيات بيانية إذ يظهر منحني كل من:

1. جهد الخلية (المنحني باللون الأحمر) بواحدة Volt
2. تيار الشحن (المنحني باللون الأزرق الغامق) بواحدة mAh.
3. سعة الخلية (المنحني باللون الأزرق الفاتح) بواحدة Ah.
4. طاقة الخلية (المنحني باللون الأخضر) بواحدة Wh.



الشكل (18) مخطط بياني يوضح تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استُعمل PVDF مادةً رابطة فيها وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ

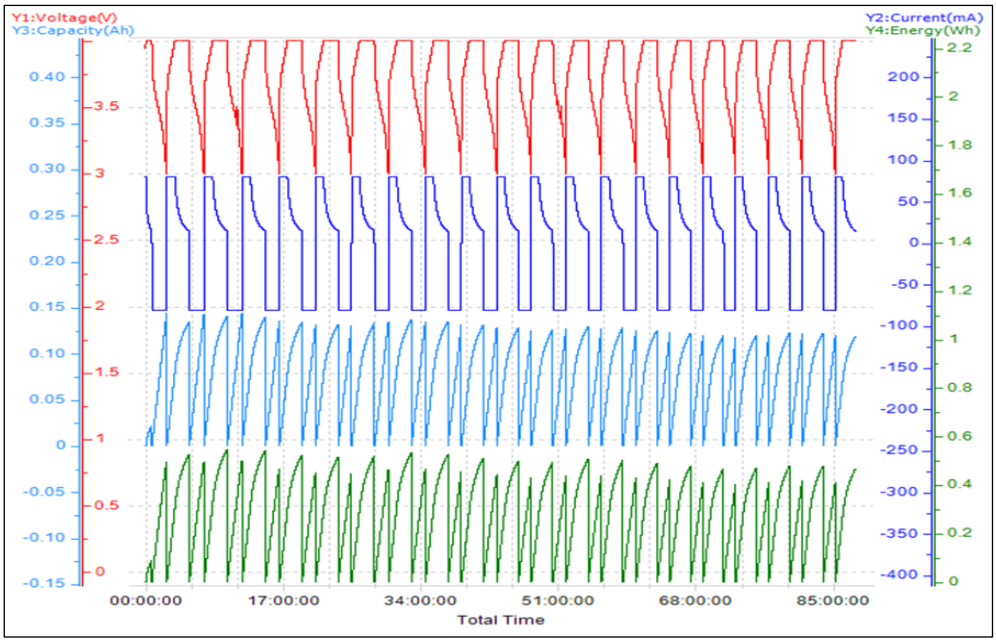
نلاحظ كما يظهر في الشكل (16) وجود اضطرابات بسيطة في تيار الشحن في في أثناء الدورات ومتوسط السعة 104 mAh مع تناقص حتى 77 mAh أما منحني الجهد فمن الوضح أنه أكثر استقراراً وهذا طبيعي لأنه مذكور في أوامر القياس كل من الجهد الأعظمي والأصغري محدداتٍ للتجربة.

يمكن أن تعود الإضطرابات في تيار الشحن إلى عدم التجانس في سطح القطب الكهربائي أم تناقص السعة الكهربائي فيمكن تفسيره بحدوث انهيار في بنية القطب الكهربائي لأن المادة الرابطة قابلة للانحلال في المحلات العضوية المستعملة في تحضير الإلكتروليت, وهذا يتوافق مع دراسات مرجعية أخرى . **(Chem et al., 2011,p.5)**

الجدول (4): تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استعمل الـCMC&SBR مادةً رابطة فيها وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ

Cycle Index	Oneset Date	End Date	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg. Spec. Cap.(mAh/g)	DChg. Spec. Cap.(mAh/g)	Chg.-DChg. Eff(%)	Chg. Energy(Wh)	DChg. Energy(Wh)
1	2024-09-06 08:54:25	2024-09-06 11:30:27	0.0219	0.1441	21886.82	144116.65	658.46	0.0875	0.4963
2	2024-09-06 11:30:27	2024-09-06 16:07:23	0.1351	0.1431	135059.16	143102.20	105.96	0.5268	0.4945
3	2024-09-06 16:07:23	2024-09-14 09:31:42	0.1405	0.1437	140540.58	143731.71	102.27	0.5475	0.4977
4	2024-09-14 09:31:42	2024-09-14 14:09:11	0.1396	0.1352	139625.33	135153.78	96.80	0.5444	0.4657
5	2024-09-14 14:09:11	2024-09-14 18:38:09	0.1342	0.1314	134222.92	131352.98	97.86	0.5237	0.4517
6	2024-09-14 18:38:09	2024-09-14 23:05:18	0.1316	0.1301	131623.40	130132.67	98.87	0.5141	0.4472
7	2024-09-14 23:05:18	2024-09-15 03:38:27	0.1332	0.1344	133243.26	134439.69	100.90	0.5204	0.4634
8	2024-09-15 03:38:27	2024-09-15 08:12:30	0.1369	0.1348	136850.40	134795.93	98.50	0.5336	0.4651
9	2024-09-15 08:12:30	2024-09-15 12:40:27	0.1346	0.1315	134627.04	131495.60	97.67	0.5248	0.4529
10	2024-09-15 12:40:28	2024-09-15 17:02:27	0.1311	0.1281	131127.73	128050.63	97.65	0.5116	0.4403
11	2024-09-15 17:02:27	2024-09-15 21:18:57	0.1279	0.1250	127895.73	124983.79	97.72	0.4994	0.4291
12	2024-09-15 21:18:57	2024-09-16 01:53:18	0.1265	0.1274	126506.77	127424.00	100.73	0.4944	0.4387
13	2024-09-16 01:53:18	2024-09-16 06:15:24	0.1295	0.1277	129474.94	127673.65	98.61	0.5057	0.4395
14	2024-09-16 06:15:24	2024-09-16 10:32:12	0.1286	0.1256	128598.87	125581.81	97.65	0.5018	0.4318
15	2024-09-16 10:32:12	2024-09-16 14:43:39	0.1255	0.1225	125501.23	122528.34	97.63	0.4900	0.4206
16	2024-09-16 14:43:39	2024-09-16 18:49:34	0.1224	0.1194	122401.35	119396.91	97.55	0.4783	0.4092
17	2024-09-16 18:49:34	2024-09-16 22:52:06	0.1195	0.1174	119476.30	117448.92	98.30	0.4673	0.4019
18	2024-09-16 22:52:07	2024-09-17 02:58:03	0.1199	0.1201	119945.83	120061.20	100.10	0.4693	0.4118
19	2024-09-17 02:58:03	2024-09-17 07:06:42	0.1227	0.1217	122729.84	121699.78	99.16	0.4796	0.4183
20	2024-09-17 07:06:42	2024-09-17 13:40:11	0.2414	0.2391	241415.78	119425.71	99.05	0.9431	0.4099

نلاحظ أن متوسط السعة **135mAh** ومتوسط الكفاءة **99%**



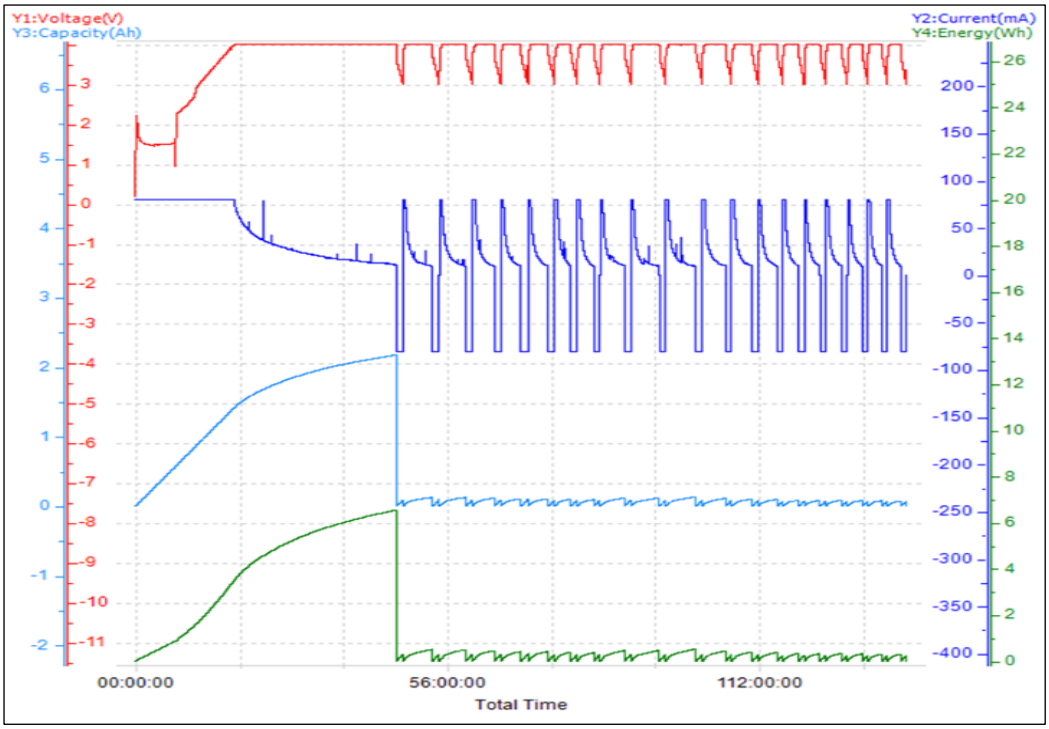
الشكل (19) مخطط بياني يوضح تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استُعمل الـCMC&SBR مادةً رابطة فيها وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ

يظهر في الشكل (17) استقراركبير في تيار الشحن في أثناء الدورات ومتوسط السعة **130 mAh** مع تناقص بسيط حتى **122 mAh** أما منحني الجهد فمن الواضح أنه أكثر استقراراً وهذا طبيعي لأنه مذكور في أوامر القياس كل من الجهد الأعظمي والأصغري محدداتٍ للتجربة (لكنه أكثر استقراراً من حالة استعمال الـ **PVDF** مادةً رابطة).

الجدول(5): تغيرات السعة والكفاءة للخلايا التي استُعمل الـ PVA مادةً رابطة فيها وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ

Cycle Index	Oneset Date	End Date	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg. Spec. Cap.(mAh/g)	DChg. Spec. Cap.(mAh/g)	Chg.-DChg. Eff(%)	Chg. Energy(Wh)	DChg. Energy(Wh)
1	2024-09-06 11:26:27	2024-09-07 22:53:07	0.9894	0.0874	989427.29	87419.09	8.84	3.8072	0.2948
2	2024-09-07 22:53:07	2024-09-08 05:12:21	0.1205	0.0662	120523.11	66222.76	54.95	0.4818	0.2218
3	2024-09-08 05:12:21	2024-09-08 09:32:15	0.0817	0.0540	81696.17	53961.12	66.05	0.3267	0.1805
4	2024-09-08 09:32:15	2024-09-08 13:39:05	0.0683	0.0521	68301.60	52095.69	76.27	0.2732	0.1736
5	2024-09-08 13:39:05	2024-09-08 17:58:33	0.0710	0.0556	71014.66	55622.25	78.33	0.2840	0.1848
6	2024-09-08 17:58:33	2024-09-08 23:07:44	0.0710	0.0526	71021.68	52583.95	74.04	0.2839	0.1743
7	2024-09-08 23:07:44	2024-09-09 03:00:54	0.0672	0.0492	67159.18	49160.92	73.20	0.2685	0.1625
8	2024-09-09 03:00:54	2024-09-09 06:36:09	0.0615	0.0456	61490.10	45586.76	74.14	0.2459	0.1504
9	2024-09-09 06:36:09	2024-09-09 09:53:35	0.0554	0.0421	55359.75	42090.49	76.03	0.2214	0.1385
10	2024-09-09 09:53:35	2024-09-09 13:35:52	0.0530	0.0400	53041.93	40015.89	75.44	0.2121	0.1313
11	2024-09-09 13:35:52	2024-09-09 16:55:00	0.0521	0.0448	52107.86	44802.70	85.98	0.2084	0.1475
12	2024-09-09 16:55:00	2024-09-09 20:07:55	0.0545	0.0373	54490.20	37314.90	68.48	0.2179	0.1223
13	2024-09-09 20:07:55	2024-09-09 22:49:26	0.0433	0.0426	43304.17	42621.64	98.42	0.1732	0.1403
14	2024-09-09 22:49:27	2024-09-10 01:40:02	0.0477	0.0410	47745.70	40952.11	85.77	0.1909	0.1348
15	2024-09-10 01:40:02	2024-09-10 04:58:34	0.0514	0.0404	51431.82	40351.78	78.46	0.2057	0.1326
16	2024-09-10 04:58:34	2024-09-10 07:55:25	0.0487	0.0374	48683.70	37413.08	76.85	0.1947	0.1228
17	2024-09-10 07:55:25	2024-09-10 10:58:57	0.0485	0.0367	48500.08	36668.57	75.61	0.1940	0.1202
18	2024-09-10 10:58:57	2024-09-10 14:04:48	0.0482	0.0389	48196.67	38945.37	80.81	0.1928	0.1279
19	2024-09-10 14:04:48	2024-09-10 19:49:34	0.0834	0.0346	83391.00	34558.72	41.44	0.3335	0.1129
20	2024-09-10 19:49:34	2024-09-10 23:24:39	0.0596	0.0375	59646.00	37498.12	62.87	0.2386	0.1228

نلاحظ أن متوسط السعة **62mAh** ومتوسط الكفاءة **73%**

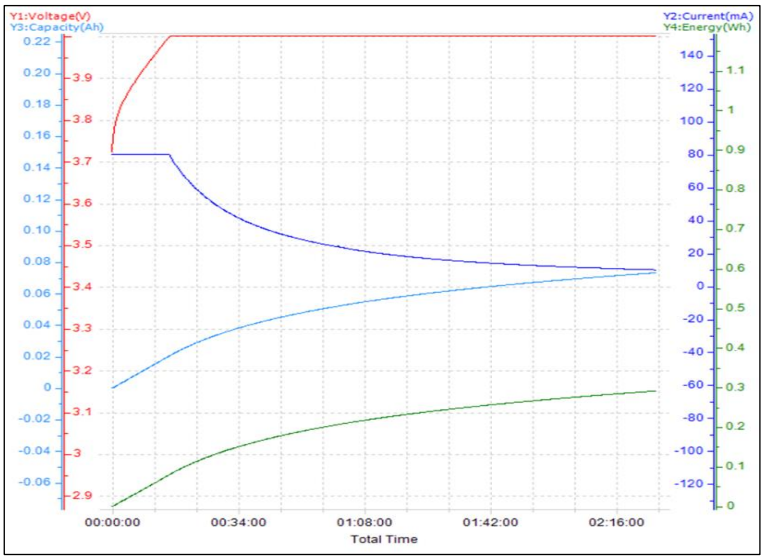


الشكل (20) مخطط بياني يوضح تغيرات السعة والكفاءة للخلايا التي استُعمل الـPVA مادةً رابطة فيها وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ

نلاحظ كما يظهر في الشكل (18) وجود اضطرابات بسيطة في تيار الشحن في أثناء الدورات ومتوسط السعة 62 mAh مع وجود اضطرابات في السعة صعودا وهبوطا أما منحني الجهد فمن الواضح أنه أكثر استقراراً من منحني التيار والسعة والطاقة.

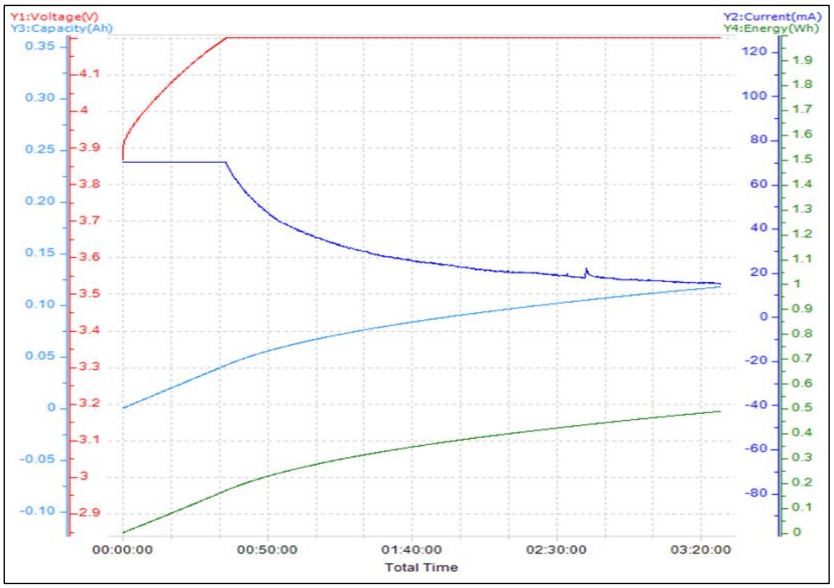
بالنسبة لمنحني طاقة الخلية فإنه مطابق تقريبا لمنحني السعة من إذ الشكل في كل المخططات.

بعد انتهاء الدورات الـ **20** السابقة لكل الخلايا مع فترة راحة **5** ساعات تم إجراء شحن للخلايا الثلاث بمعدل **80mAh** لمعرفة استقرار عملية الشحن فكانت النتائج على الشكل التالي:



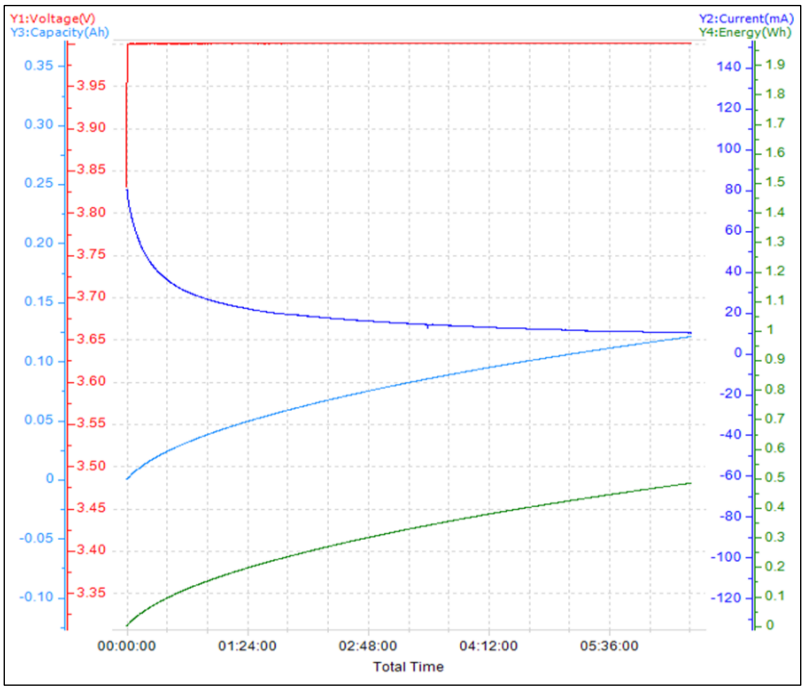
الشكل (21) مخطط بياني يظهر عملية الشحن والسعة العظمى للخلايا التي استُعمل الـPVDF مادةً رابطة فيها.

يلاحظ أن السعة العظمى تساوي تقريباً **70mAh** من ثم تناقص بمقدار **28%**



الشكل (22) مخطط بياني يظهر عملية الشحن والسعة العظمى للخلايا التي استُعمل الـCMC&SBR مادةً رابطة فيها.

نلاحظ أن السعة العظمى تساوي تقريبا **125mAh** وهي قريبة من السعة في أول **20** دورة شحن وتفريغ, القفزة الواضحة في تيار الشحن حصلت بسبب انقطاع الكهرباء لفترة ثم عودتها



الشكل (23) مخطط بياني يظهر عملية الشحن والسعة العظمى للخلايا التي استُعمل الـPVA مادةً رابطة فيها.

نلاحظ أن السعة العظمى تساوي تقريباً **125mAh** ميللي أمبير ساعة إذ زادت السعة عن الدورات الأولى وقد يكون ذلك ناتجا عن استقرار هيكلي في الأقطاب.

4. المناقشة Discussion

بينت نتائج الدراسة الميكانيكية أن أفضل نسبة للمادة الرابطة وفق الظروف الحالية هي **8%** لكل المواد المدروسة، كما لوحِظ أن الالتصاق مع مجمع التيار أقوى في حال استعمال المواد الرابطة ذات الأساس المائي، وتظهر نتائج دراسة الخصائص الكهروكيميائية للخلايا الثلاث أن الدورات الأكثر استقراراً كانت عند استعمال **CMC&SBR** كما أن السعة الأكبر بعد **20** دورة شحن وتفريغ كانت موافقة للخلايا القائمة على CMC&SBR بقيمة مساوية لـ **125mAh** (قريبة جداً من متوسط السعة في أثناء الـ **20** دورة شحن وتفريغ بينما باستعمال PVA فقد كانت السعة مساوية لـ **125mAh** (وهي أكبر بكثير من السعة في أثناء دورات الشحن والتفريغ والتي كانت مساوية لـ **48mAh**) والقيمة الأصغر كانت **75mAh** للخلايا التي تستخدم **PVDF** مادةً رابطة.

قد يشير ذلك إلى أنه بعد حوالي **20** دورة في أثناء الاختبار، يتحلل قطب الجرافيت المعتمد على **PVDF** إلى حد كبير. علاوة على ذلك، بعد اختبارات التدوير، يمكن فصل القطب المركب PVDF عن مجمع تيار النحاس بسهولة، في حين أن الأقطاب الكهربائية الأخرى التي تحتوي على **-CMC&SBR** و**PVA** تلتصق بإحكام بمجمعات التيار. ويدعم هذا الدليل أيضًا استنتاجنا هو أن أقطاب الجرافيت ذات الروابط المائية مثل **SBR, CMC** و **PVA** تتمتع باستقرار فيزيائي وكهروكيميائي أفضل.

5. الاستنتاجات Conclusion

وبناء على هذه الدراسة يمكن استخلاص الاستنتاجات الآتية:

- يظهر سطح أقطاب الجرافيت مستوى تجانس أعلى للمركبات المحضرة باستعمال بوليمرات **CMC, SBR** و**PVA** القائمة على الماء، مقارنة بالمركبات التي تحتوي على بوليمر **PVDF** المذاب في المذيبات العضوية.

- سطح الأقطاب الكهربائية المزودة بـ **CMC** و**PVA** أعلى بكثير من سطح الأقطاب الكهربائية المزودة بـ **PVDF**.
- الأداء الأفضل والأكثر استقراراً كان متوافقاً مع الخلايا التي تستعمل الـ **CMC&SBR** مادةً رابطة وهذا متوافق مع الدراسات السابقة.
- إن البنية الهيكلية لروابط البوليمر وقدرتها على الانتفاخ في الإلكتروليت السائل تؤثر بشكل كبير في الخواص الميكانيكية لأقطاب الجرافيت، وخاصة قوة الالتصاق بين المواد النشطة ومجمع التيار، في أثناء العمل البحثي لوحظ أن الالتصاق الأفضل لجميع أقطاب الجرافيت ذات الروابط المائية: **SBR،CMC** و**PVA**.
- تبين أن تأثير بنية الرابط على الخواص الكهروكيميائية للأقطاب الكهربائية كبير.
- فيما يخص الخلايا التي تحتوي على الغرافيت والمواد الرابطة التي فُحصت، تكون قيمة السعة العكسية في الدورات الأولى مُرضية للأقطاب الكهربائية المعتمدة على **PVDF**، لكن بعد حوالي **20** دورة من الشحن تنخفض السعة الكهربائية لكتلة القطب بشكل كبير يحدث هذا لأنه يحصل انفصال لكتلة القطب عن مجمع التيار، إذ إنها مغلفة بكتلة قطب كهربائي أساسها **PVDF**، عرضة للانتفاخ في المحلول الإلكتروليتي، ما يؤدي إلى تقليل الالتصاق.

References المراجع

1) Li, W., Song, B., & Manthiram, A. (**2017**). High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, *46*(10), 3006–3059. https://doi.org/10.1039/c6cs00875e
2) Pang, X., An, B., Zheng, S., & Wang, B. (**2022**). Cathode materials of metal-ion batteries for low-temperature applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *912*, 165142. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165142
3) Wang, Z., Dang, G., Zhang, Q., & Xie, J. (**2017**). Xanthan Gum as a potential binder for graphite anode in lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, *12*(8), 7457–7468. https://doi.org/10.20964/2017.08.55
4) Su, C., Gao, X., Liu, K., Dai, Y., Dong, H., Liu, Y., Zhu, J., Zhang, Q., He, H., & He, G. (**2024**). From lab to market: a review of commercialization and advances for binders in lithium-, zinc-, sodium-ion batteries. *Nano Research Energy*, *3*(1). https://doi.org/10.26599/NRE.2023.9120094
5) Andersson, R. (**2018**). *Examensarbete 30 hp Silicon-based graphite electrodes for Li-ion batteries*. http://www.teknat.uu.se/student
6) Chem, J. M., Liu, K., Zheng, J., Zhong, G., & Yang, Y. (**2011**). *for Lithium Ion Batteries*. *April 2018*, 4125–4131. https://doi.org/10.5155/eurjchem.7.2.182
7) Murali, A., Vallal, S. A., Sakar, M., Ramesh, R., Devendiran, M., & Suthanthira Vanitha, N. (**2022**). A Review on Green Polymer Binder-based Electrodes and Electrolytes for All Solid-State Li-ion batteries. *Advanced Materials Letters*, *12*(11 (In Progress)), 1–9. https://doi.org/10.5185/aml.2022.4140.1002
8) Korthauer, R. (**2018**). Lithium-ion batteries: Basics and applications. In *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9
9) Xu Bachelor Of Engineering, B. (1968). *Silicon-based anode materials for lithium-ion batteries*.
10) Yoshio, M., Brodd, R. J., & Kozawa, A. (**2009**). Lithium-ion batteries: Science and technologies. In *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4
11) Zhang, L., & Chen, C. (**2011**). Electrode materials for lithium-ion battery. *Progress in Chemistry*, *23*(2–3), 275–283. https://doi.org/10.1007/978-0-85729-745-7_1