

دراسة المادة الفعالة المستعملة في تصنيع كاثود خلايا أيون الليثيوم وتقييمها

طارق شلاش العبد الله، د. أحمد أبو حجر، د. محمد وائل الخالد

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

الملخص :

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم أداء ثلاثة مركبات كاثودية شائعة الاستعمال في بطاريات أيون الليثيوم والتعرف إلى سلوك وتأثيرات هذه المواد وهي: ليثيوم -أكسيد الكوبالت (LiCoO_2) -LCO، ليثيوم -أكسيد الكوبالت والمنغنيز والنيكل (LiNiMnCoO_2) NMC532 ليثيوم فوسفات الحديد (LiFePO_4) LFP. إذ تم في هذا البحث تقييم الخصائص الكهربائية والكيميائية لهذه المركبات عن طريق تحليل السعة وكفاءة الطاقة واستقرار الأداء، وتوضح النتائج أن LFP توفر أداءً ثابتاً وجيداً على المدى الطويل ولكن الجهد الكهربائي السائد ليس كبيراً فلم يتجاوز 3.2-3.3 فولط، بينما LCO تسجل طاقة أعلى مع جهد كهربائي 4 فولط، لكن ثباتها قد يقل مع مرور الزمن، في حين أن NMC532 يظهر توازناً جيداً بين السعة وطول العمر وقيم مرتفعة للجهد الكهربائي 4.19 فولط. أما من إذ الشحن الأول فقد كان مستقراً بدرجة كبيرة للخلايا المصنعة باستعمال LCO، وخلصت الدراسة إلى اعتماد تركيبة الـ NMC532 كمنتجاً قابلاً للتسويق، كما أظهرت النتائج أن LFP توفر استقراراً عالياً في الأداء على المدى الطويل، بينما سجلت LCO أعلى سعة، في حين أن NMC532 تظهر توازناً مثالياً بين السعة وطول العمر، كما تشير إلى أن سعة (LCO) النوعية كانت الأعلى عند 210 mAh/gr أما الـ NMC532 فقد كانت متوسطة عند 188 mAh/g، بينما أظهرت LiFePO_4 سعة نوعية حوالي 157 mAh/g مع استقرار أكبر في الدورات المتكررة.

الكلمات المفتاحية:

بطاريات أيون الليثيوم، كاثود ليثيوم فوسفات الحديد LFP، ليثيوم أكسيد الكوبالت LCO، ليثيوم أكسيد الكوبالت والمنغنيز والنيكل NMC، سعة البطارية.

Study And Evaluation Of The Active Material Used In The Manufacture Of Lithium-Ion Cell Cathode

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

Department of Chemistry, Faculty of Science, Idlib University

Abstract:

This study aims to evaluate the performance of three commonly used cathode materials in lithium-ion batteries and to identify the behavior and effects of these materials: lithium-cobalt oxide (**LiCoO₂**)-**LCO**, lithium-manganese-nickel cobalt oxide (**LiNiMnCoO₂**) **NMC532** and lithium iron phosphate **LFP** (**LiFePO₄**). The electrical and chemical properties of these materials were evaluated in this research by analyzing the capacity, energy efficiency and performance stability. The results show that **LFP** provides stable and good long-term performance, but the prevailing voltage is not large, not exceeding **3.3-3.2 V**, while **LCO** records higher energy with a voltage of **4 V**, but its stability may decrease over time, while **NMC532** shows a good balance between capacity and longevity and high values for the voltage of **4.19 V**. The first charge was very stable for cells manufactured using **LCO**, and the study concluded that the **NMC532** formulation is a marketable product. The results showed that **LFP** provides high stability in long-term performance, while **LCO** recorded the highest capacity, while **NMC532** shows an ideal balance between capacity and longevity. It also indicates that the specific capacity of (**LCO**) was the highest at **210 mAh/gr**, while **NMC532** was average at **188 mAh/g**, while **LiFePO₄** showed a specific capacity of about **157 mAh/g** with greater stability in repeated cycles.

Keywords:

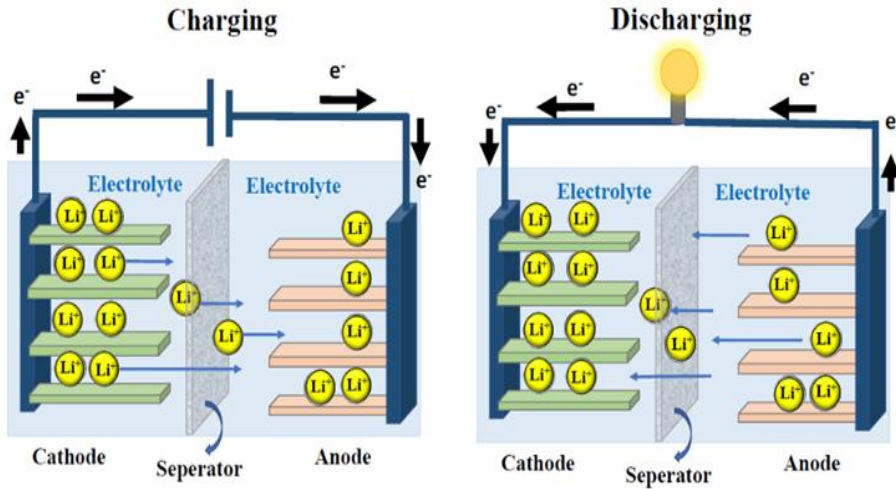
Lithium-ion batteries, Lithium iron phosphate cathode **LFP**, Lithium cobalt oxide **LCO**, Lithium nickel manganese cobalt oxide **NMC**, Battery capacity.

1. المقدمة

تُعد بطاريات أيون الليثيوم واحدة من أهم تقنيات تخزين الطاقة في التطبيقات المختلفة، بما في ذلك السيارات الكهربائية والأجهزة الإلكترونية المتنوعة، وتؤثر مواد الكاثود في تحديد أداء البطاريات، إذ تؤثر في السعة والكفاءة وثبات الدورة. في السنوات الأخيرة، تم تطوير عدد من المواد الجديدة لتلبية احتياجات السوق المتزايدة، ومن بين هذه المواد تبرز **LFP** و **LCO** و **NMC532** أكثر الخيارات شيوعاً.

(Julien et al., 2014,p.1) (Wang et al., 2017,p.2)

تهدف هذه الورقة إلى تقديم مقارنة شاملة بين هذه المواد عن طريق تقييم الأداء في ظروف تجريبية متكاملة، ما يسهم في تحقيق فهم أعمق للإستعمالات المحتملة لكل نوع بأنه مكون أساسي لخلية أيون الليثيوم، تلعب المواد الفعالة في الكاثود الدور الأساسي في أداء الخلية واستقرارها. يعتمد مبدأ عمل بطاريات أيون الليثيوم (LIBs) على حركة أيونات الليثيوم ذهاباً وإياباً بين الكاثود والأنود، فهي عبارة عن جهاز كهروكيميائي يحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية وبالعكس. (Sukkurji, 2021,p.14) في عملية الشحن **charging** تحدث عملية أكسدة عند الكاثود وتغادر أيونات الليثيوم مادة الكاثود متجهة إلى الأنود عبر المحلول الإلكتروليتي مروراً بالحاجز المسامي إذ تُقحم **intercalation** ضمن الهيكل البلوري للأنود (عملية اختزال لليثيوم) وفي الوقت نفسه تتحرك الإلكترونات من الكاثود إلى الأنود عبر مجمع التيار إلى الدارة الخارجية، أما في عملية التفريغ **discharging** فتحدث عملية الأكسدة عند الأنود وتتحرك أيونات الليثيوم إلى الكاثود عبر الطريق نفسه ويُقحم ضمن هيكله البلوري، وفي الوقت نفسه تتحرك الإلكترونات من الأنود عبر مجمع التيار إلى الدارة الخارجية ثم إلى الكاثود. (Chen et al., 2022,p.2) كما هو مبين في الشكل رقم (1)، وتتميز بطاريات الليثيوم أيون بأعلى قيم لكثافة الطاقة مقارنة بأنظمة البطاريات التقليدية الأخرى تتلخص مزايا بطاريات الليثيوم أيون في الجدول 1.



الشكل (1) يوضح مبدأ عمل خلية أيون الليثيوم

(Zhang & Chen, 2011, p.4)

الجدول (1): مقارنة البارامترات التكنولوجية لأنواع البطاريات المختلفة

Table 1. comparison of the technical parameters of different batteries				
Specification	Lead-acid	NiCad	NiMH	Li-ion
Nominal voltage (V/cell)	2	1.2	1.2	3.3-3.7
Specific energy (Wh/kg)	30-50	45-80	60-120	100-250
cycle life (80%DoD)	200-300	1000	300-500	1000-2000
Charge time	8-16h	1-2h	2-4h	1-2h
Charge temperature	-20 to 50 °C	0 to 45 °C		0 to 45 °C
Discharge temperature	-20 to 50 °C	-20 to 65 °C		-20 to 60 °C
Overcharge tolerance	High	Moderate	Low	Low
Cost	Low	Moderate		High

(Ruoyu XU, 2023, p.19)

وبسبب هذه الصفات، تستمر بطاريات الليثيوم أيون في جذب تطبيقات واسعة في مجال

الإلكترونيات المحمولة والمركبات الكهربائية. (Sukkurji, 2021,p.14)

الكاثود Cathode

يمثل القطب الموجب لخلية أيون الليثيوم ويتكون بشكل أساسي من مركب (الليثيوم مع أكاسيد المعادن الانتقالية أو فوسفات المعادن الانتقالية)، وتحدث عنده عملية أكسدة في التفريغ واختزال في عملية الشحن، تتحرك إليه أيونات الليثيوم في عملية التفريغ وتُحم ضمن بنيته الهيكلية ومن ثم تُنتزع أيونات الليثيوم في عملية الشحن وإرسالها إلى الأنود. (Mekonnen et al., 2016,p.4)

المركبات التي تم استخدامها مادة كاثود فعالة Active Materials

هناك العديد من المركبات التي تُستعمل مادةً فعالة لتصنيع الكاثود في خلايا أيون الليثيوم أهمها: ليثيوم أكسيد الكوبالت (LCO) ، ليثيوم - أكسيد المنغنيز (LMO) ، ليثيوم ، نيكل كوبالت ألمنيوم (LNCA) ، ليثيوم - أكسيد الكوبالت والمنغنيز والنيكل (LiNiMnCoO₂) - NMC - ليثيوم فوسفات الحديد (LiFePO₄) ولكل منها خواصه واستعمالاته ونبين فيما يأتي بعض الفروقات بينها.

الجدول (2): مقارنة من إذ السعة وجهد العمل بين الأنواع المختلفة لمواد الكاثود

Material	Capacity-Ah kg ⁻¹	Working voltage-V	Energy density Wh.kg ⁻¹
NCA (LiCo _{0.85} Al _{0.15} O ₂)	200	3.7	740
LCO (LiCoO ₂)	160	3.9	624
NCM (LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂)	160	3.7	592
LMO (LiMn ₂ O ₄)	100	4.1	410
LFP (LiFePO ₄)	160	3.4	544
LFMP (LiFe _{0.15} Mn _{0.85} PO ₄)	150	4.0/3.4	590

(Korthauer, 2018,p.58)

الجدول (3): مقارنة من إذ كثافة الطاقة بين الأنواع المختلفة لمواد الكاثود

Table 3. Volumetric and gravimetric energy density for 4 different types of Li-ion batteries and the comparison to USABC requirements.					
Energy Density	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiNiO ₂	LiFePO ₄	USABC
Volumetric (WhL ⁻¹)	305	330	450	220	300
Gravimetric (Whkg ⁻¹)	180	100	170	130	200

(Wang & Huang, 2011,p.3)

الجدول (4): مقارنة من إذ التكلفة والاستقرار الحراري بين الأنواع المختلفة لمواد الكاثود

Table 4. Thermal stability characteristics and other factors in cost and environmental issues for battery materials.				
Characteristic	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiNiO ₂	LiFePO ₄
Exothermic peak temperature(°C)	367	302	348	289
Exothermic heat flow (Wg ⁻¹)	20	7	33	-6
Environmental pollution	toxic Co	good	heavy metal Ni	good
Battery cost	expensive	moderate	cheap	cheap
Storage of transition metal (×10 ⁶ ton)	8.3	99.7	48000	160000

(Wang & Huang,2011,p.10)

الجدول (5): مقارنة من إذ الشكل البلوري والسعة النوعية والجهد بين الأنواع المختلفة لمواد الكاثود

Table 5. Characteristics of commercially used state of the art LIB cathodes				
Cathode compound	Acronym	Materials system	Practically achieved specific capacity (mAh/g)	Average potential vs Li/Li ⁺ (V)
LiCoO ₂	LCO	Layered	140	3.9
Li(Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂	NCA	Layered	200	3.8
Li(Ni _x Mn _y Co _{1-x-y})O ₂	NCM	Layered	160*	3.8*
LiMn ₂ O ₄	LMO	Spinel	120	4.1
LiFePO ₄	LFP	Olivine	160	3.6

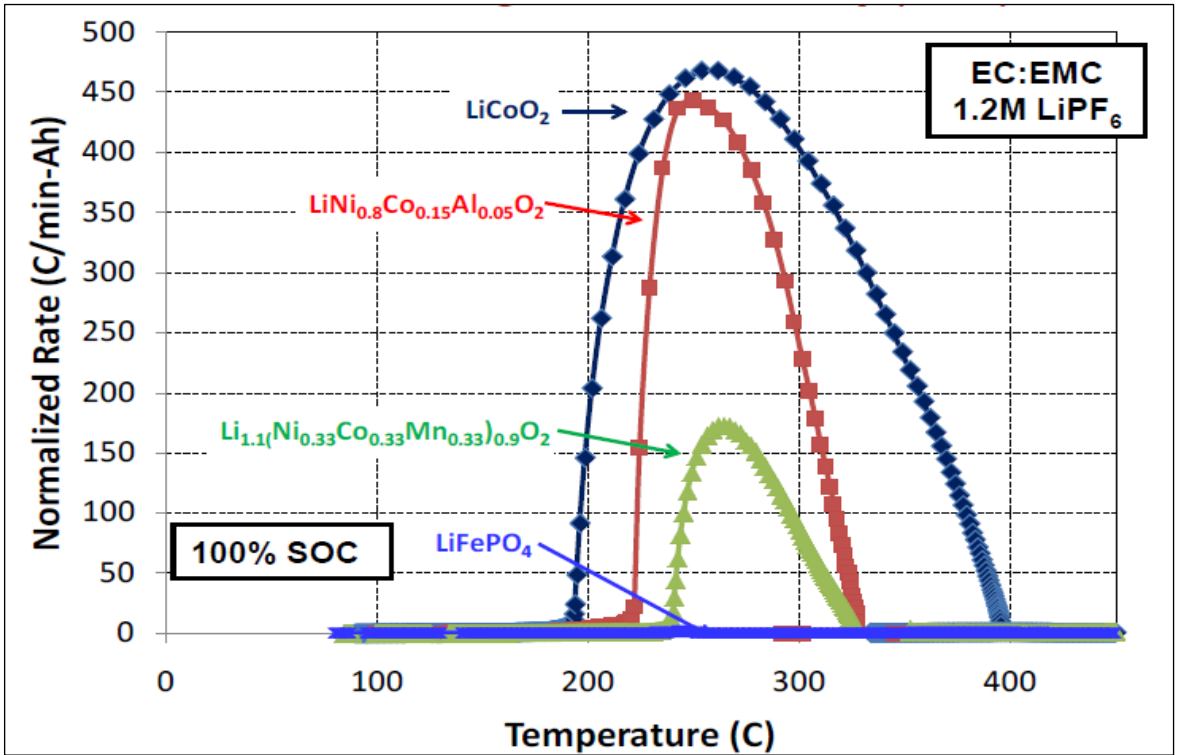
الفعالة

(De & Gamarra, 2019,p.28) (Julien et al., 2014,p.2) (Sukkurji, 2021,p.23)

الشكل (2) الاستقرار الحراري لأنواع المختلفة لمواد الكاثود

(European Batteries, 2012,p.11)

من المخطط السابق نجد أن المركب LFP هو الأكثر استقراراً من الناحية الحرارية



2. القسم العملي

1. الأجهزة والمواد المستعملة

يبين الجدول (6) المواد المستعملة في البحث ومصادرها ومواصفاتها، إذ كانت جميع المواد المستعملة ذات نقاوة عالية ومناسبة للأعمال البحثية ومن درجة GR، كما يبين الجدول (7) الأجهزة المستعملة في إنجاز هذا البحث.

الجدول (6): المواد المستعملة في البحث ومصادرها ومواصفاتها

المواصفات properties	المصدر Source	الاختصار Abbreviation	اسم المادة باللغة الإنكليزية English Material name	اسم المادة باللغة العربية Arabic Material name
SSA* 63m ² /g	Nanografi	CCB	Carbon Black	الكربون الأسود
SSA=0.18m ² /g	Tob New Energy	LCO	Lithium Cobalt Oxide	ليثيوم أكسيد الكوبالت
SSA=10m ² /g	Tob New Energy	LFP	Lithium Iron Phosphate	ليثيوم فوسفات الحديد
النقاوة ≥99.5%	Nanografi	PVDF	Polyvinylidene	بولي فينيلايتدين
النقاوة 99.9%	Tob New Energy	NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidone-	ن-ميثيل بيروليديون
TDS=0	محلي	DW	Deionized Water	ماء منزوع الشوارد
النقاوة 99%	Nanografi	G	Graphite Powder	غرافيت
النقاوة 99.7%	Tob New Energy	CMC-Na	Sodium Carboxy Methylcellulose	كربوكسيل ميثيل سليلوز الصوديوم
المحتوى الصلب 40%	Tob New Energy	SBR	Styrene-Butadiene Rubber	مطاط بوتادايين ستايرين
النقاوة ≥99.9%	Tob New Energy	CF	Copper Foil	شريحة النحاس
النقاوة ≥99.9%	Tob New Energy	AF	Aluminum Foil	شريحة ألومنيوم
السماكة 25 ميكرومتر المسامية 42%	Tob New Energy	PP	Poly Propylene Separator	فاصل البولي بروبيلين
النقاوة 99%	Macklin	EC	Ethylene Carbonate	كربونات الإيثاين

المواصفات properties	المصدر Source	الإختصار Abbreviation	اسم المادة باللغة الإنكليزية English Material name	اسم المادة باللغة العربية Arabic Material name
النقاوة 99%	Kuerhaxue	LiPF6	Lithium Hexafluorophosphate	سداسي فلورو فوسفات الليثيوم
النقاوة 99%	Macklin	DEC	Diethyl Carbonate	ثنائي إيثيل كربونات
Average Particle Size=10μm	Tob New Energy	NMC532	Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide	ليثيوم نيكل كوبالت أكسيد المنغنيز

SSA: Specific surface area*

الجدول (7): الأجهزة المستعملة في إنجاز البحث

الشركة المصنعة Abbreviation	الموديل Model	اسم الجهاز Device Name
Xiamen Tmax	Tmaxhocho120	Electronic Digital Balance
Tob New Energy	Tob-Xjb-500	Mixer Machine
TOB NEW ENERGY	TOB-VFC-800	Coating Machine
TOB NEW ENERGY	TOB-VS-40A	Ultrasonic Welding Machine
TOB NEW ENERGY	TOB-CT-4008-5V6A-S1	Battery Tester
TOB NEW ENERGY	TOB-SFZ-200	Vacuum Sealer

2. تحضير الكاثود

لدراسة تأثير المواد الكاثودية المختلفة على الأداء الكهروكيميائي لخلايا أيون الليثيوم، استُعمل LCO، NMC532، LFP لتحضير كاثودات تتكون من المواد المذكورة والكربون الأسود والمادة الرابطة PVDF بنسبة وزنية 8:5:87 على التوالي، ثم صُنعت خلايا مكونة من هذه الكاثودات السابقة مع أنودات مكونة من 87% غرافيت+8% كربون أسود موصل+8% رابط مكون من (CMC و SBR بنسبة 1:1 ودراسة الخصائص الكهروكيميائية لتلك الخلايا.

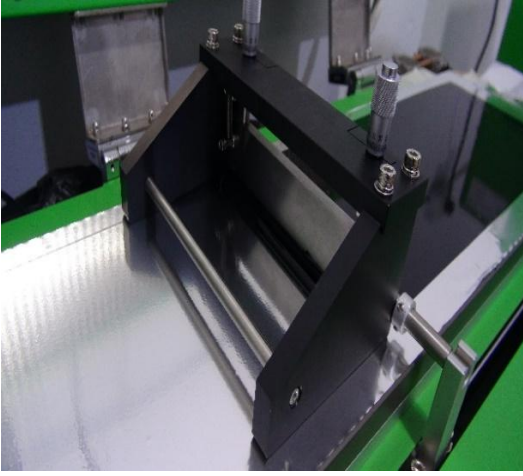
1.2 الخطوات:

- تُحضّر محاليل للمادة الرابطة بولي فينيلأثدين PVDF في ن-ميثيل بيروليدون بتركيز 10%.
- تُحضّر خلطات (مادة فعالة - كربون أسود - مادة رابطة) وفق النسب الآتية:

الجدول (8): تراكيب الكاثود المُصنعة

رقم العجينة	المادة الفعالة %	الكربون الأسود %	الرابطة %
1	87% NMC532	5	8
2	87% LFP	5	8
3	87% LCO	5	8

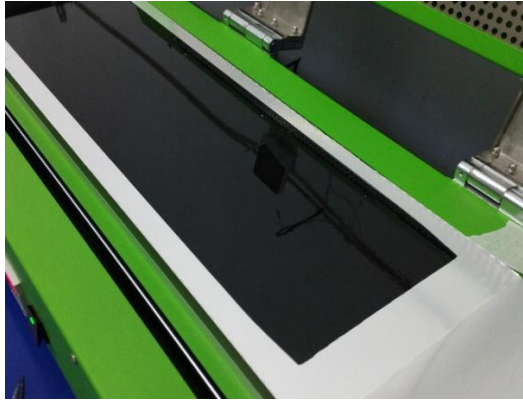
- بهذه الحالة يصبح لدينا 3 تراكيب (تركيبية واحدة باستعمال كل مادة كاثود).
- لتحضير الكاثود تُمزج المكونات بعضها مع بعض باستعمال الخلاط الميكانيكي وبسرعة دوران متوسطة 200 rpm حتى التجانس التام (60 دقيقة) مع إضافة الكمية المناسبة من المذيب عند الحاجة، بإذ يصبح قوام العجينة مناسباً للطلاء وتُسجل النسبة النهائية للمواد الصلبة والمذيب في العجينة (يفضل أن تكون نسبة المواد الصلبة في العجينة من 65-75%).
- تُطلى العجينة على رقائق النحاس باستعمال آلة الطلاء الخاصة TOB-VFC- 800 بسماكة 200 ميكرومتر.
- تحضير أنود مكون من الغرافيت، كربون أسود و SBR&CMC بالنسب الآتية 10:5:85 على التوالي وفق الخطوات السابقة نفسها المتبعة في تحضير الكاثود.



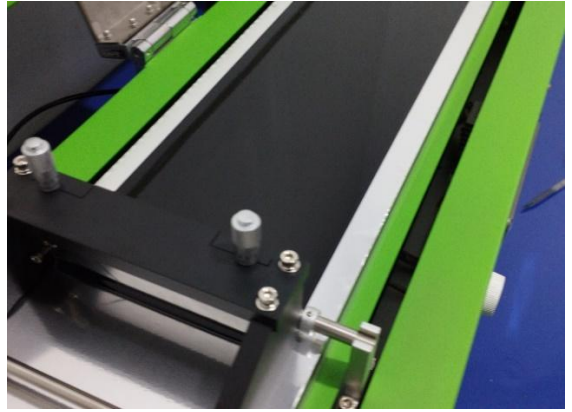
الشكل (4) عملية طلاء مادة الكاثود على مجمع التيار



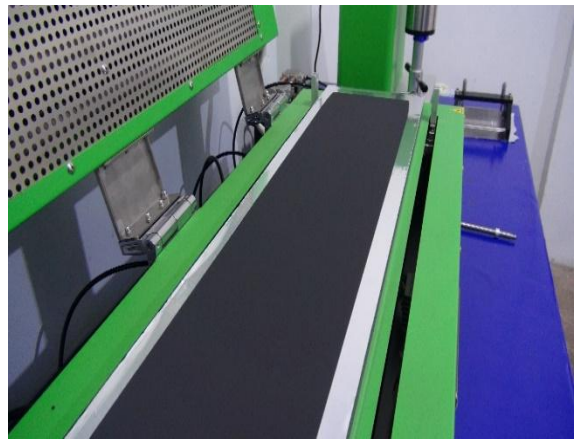
الشكل (3) سكب عجينة الكاثود على أداة الطلاء



الشكل (6) الكاثود بعد الطلاء وقبل التجفيف



الشكل (5) وصول أداة الطلاء لنهاية الشوط



الشكل (8) عملية لف الكاثود بعد الجفاف

الشكل (7) الكاثود بعد الجفاف



الشكل (9) الأنود المصنع باستعمال الـ CMC&SBR مادة رابطة

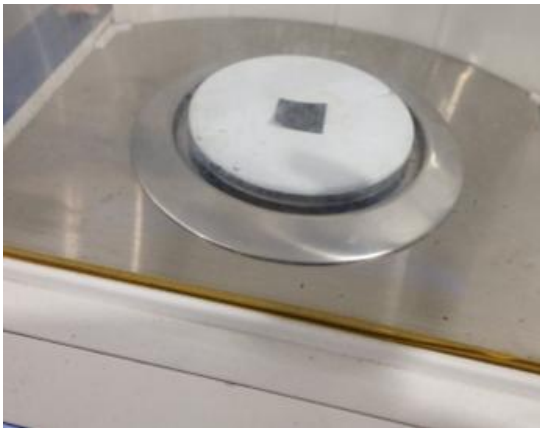
- تُجفف الأقطاب المحضرة عند درجة حرارة 110 مئوية لمدة 3 ساعات.
- تُقَص الأقطاب بشكل مستطيل اعتماداً على نوع الخلية المصنعة والتجفيف تحت الفاكيوم عند الدرجة 110 لمدة 12 ساعة.
- كان التصاق الأقطاب التي استعملنا فيها الـ LFP مادة كاثودية أضعف من باقي الأقطاب المصنعة إذ حصل تقشير للقطب عند التعرض لإجهاد معين، بالمقابل وجدنا نعومة فائقة لسطح القطب الكهربائي الذي استعمل الليثيوم فوسفات الحديد.

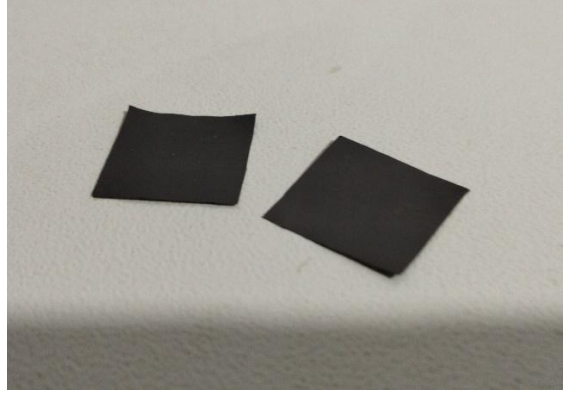
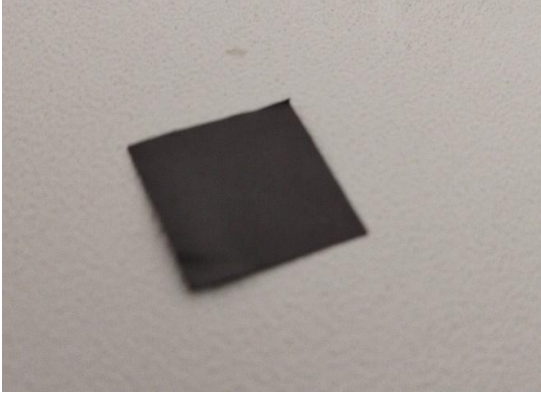
3. الاختبارات Tests

1.3 تحديد كثافة التحميل السطحية للمادة الفعالة على مجمع التيار بوحدة g/cm^2

وهذا لجميع الأقطاب المصنعة وذلك كما يأتي:

1. قص شرائح من الأقطاب الجاهزة بأبعاد نظامية وتحديد مساحة السطح بوحدة cm^2 .
2. وزن هذه الشرائح وتسجيل الأوزان بوحدة gr .
3. وزن مساحة مكافئة من مجمعات التيار بوحدة gr .
4. تحديد كثافة التحميل السطحية بوحدة gr/cm^2 .





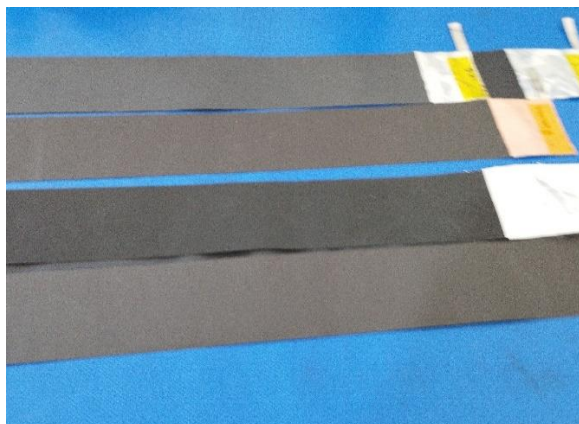
الشكل (10) تظهر الشرائح المستعملة في حساب كثافة التحميل للمادة الفعالة تحديد وزن المادة الفعالة المستعملة وذلك عن طريق ضرب كثافة التحميل مع مساحة سطح القطب المستخدم في التجربة وضرب الكل بنسبة المادة الفعالة وهي 87%.
الجدول (8): نتائج كثافة التحميل السطحية ووزن المادة الفعالة لكل كاثود

وزن المادة الفعالة في الأنود-gr	وزن المادة الفعالة في الكاثود-gr	كثافة التحميل الوزنية للكاثود $^2\text{g/cm}$	مساحة السطح ^2cm	عرض الكاثود cm	طول الكاثود Cm	نوع المادة الفعالة للأنود-gr	نوع المادة الفعالة للكاثود	رقم الخلية
4.41	5.295358736	0.018169013	335	5	67	غرافيت	LFP	1
4.4622	5.394483092	0.01850912	335	5	67	غرافيت	NMC532	2
4.488	3.748400004	0.012861211	335	5	67	غرافيت	LCO	3

- تُخزن جميع المواد قبل الاستعمال عند الدرجة 60 .
- قص الأنود والكاثود وفق الأبعاد المحددة (كل الأقطاب بالأبعاد نفسها بمساحة سطحية 120سم²) تلحم أسطرة النيكل على كل قطب ثم تُجمع الخلية.



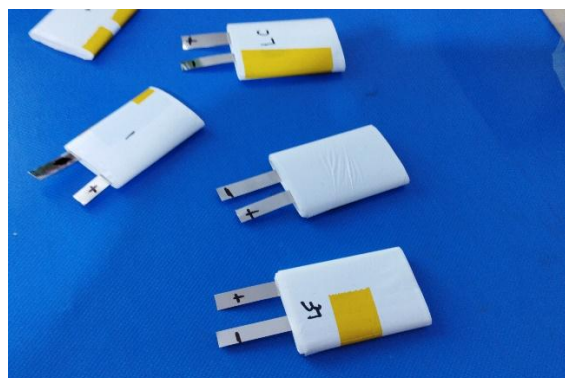
الشكل (12) يوضح الأقطاب والفاصل المسامي



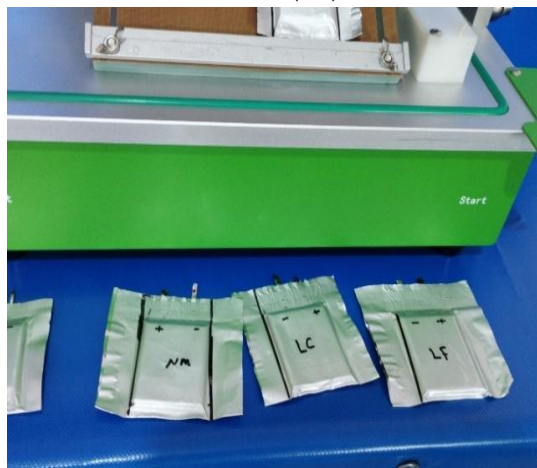
الشكل (11) يوضح الأقطاب



الشكل (14) الخلية قبل التغليف



الشكل (13) الأقطاب بعد اللف



الشكل (15) عملية تغليف الخلية

- يُضاف الإلكتروليت وتُغلق الخلية بشكل نهائي.

2.3 الاختبارات الكهروكيميائية

يتم وصل الخلية مع جهاز الاختبارات ثم ضبط تيار الشحن عند قيمة 70-80 mA الجهد الأعظمي 4.2V, تيار التفريغ 120 mA, الجهد الأصغري 3.4V وعدد الدورات 20 ثم أمر البدء.

الجدول (9): يوضح البيانات المدخلة عند بدء الشحن

البيانات المدخلة عند بدء شحن الخلايا الثلاث (LFP,NMC532,LCO) مأخوذة من برنامج جهاز الاختبارات						
Step Index	Step Name	Step Time(hh:mm:ss.ms)	Voltage (V)	Current(mA)	Cutoff voltage (V)	Cut-off cur (mA)
1	CCCV Chg		4.2	80		15
2	End					

3-2-1 تُدرس تغيرات السعة والكفاءة حتى 15 دورة شحن-تفريغ لكل خلية وتُرسم مخططات المقارنة للخلايا التي تحتوي الكاثودات الثلاثة المختلفة.

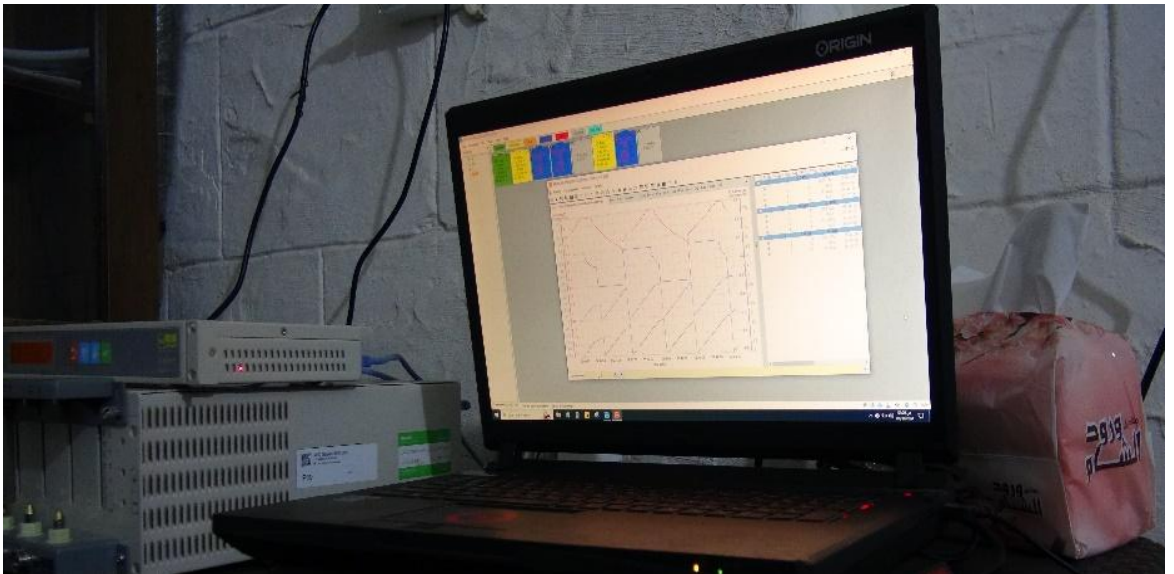
سُخِّضت الخلية LFP لـ 20 دورة شحن-تفريغ بدل 20 لأنها النموذج المرشح للعملية الإنتاجية.

الجدول (10): يوضح البيانات المدخلة عند بدء عملية الدوران للخلايا

البيانات المدخلة عند بدء تدوير الخلايا الثلاث (LFP,NMC532,LCO) مأخوذة من برنامج جهاز الاختبارات						
Step Index	Step Name	Step Time(hh:mm:ss.ms)	Voltage (V)	Current (mA)	Cutoff voltage (V)	Cut-off curr.(mA)
1	CCCV Chg		4.2	120		20
2	Rest	00:01:00.000				
3	CC DChg			120	3.4	
4	Rest	00:01:00.000				
5	Cycle	Start step ID:1	Cycle count:15			
6	CCCV Chg		4.2	120		20
7	End					

2-2-3 بعد انتهاء اختبارا لدورات تُشحن الخلية النهائية بمعدل شحن 120 mA وجهد أعظمي 4.2V وتُحدد السعة الأعظمية.

أُجريت الاختبارات باستعمال الجهاز TOB-CT-4008-5V6A-S .





الشكل (16) صورة واقعية لجهاز الاختبارات TOB-CT-4008-5V6A-S1

استغرق الاختبار الكهروكيميائي أكثر من 200 ساعة متواصلة وبنهاية الاختبار حصلنا على معلومات حول كل من:

1. سعة الشحن Chg. Cap بوحدة ميلي أمبير ساعي mAh .
2. سعة التفريغ DChg. Cap بوحدة ميلي أمبير ساعي mAh .
3. طاقة الشحن والتفريغ DChg. Energy(Wh), Chg. Energy(Wh) .
4. كفاءة الخلية التي تمثل النسبة بين سعة التفريغ إلى سعة الشحن (%) Chg.-DChg. Eff وكثير من المعلومات الأخرى.

4. النتائج Results

الجدول (11): يوضح نتائج عملية الشحن الأولي للخلايا

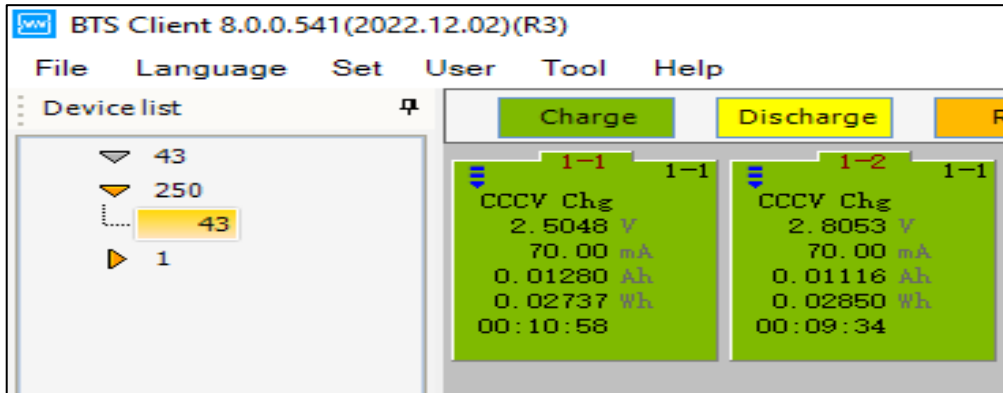
رقم الخلية	نوع المادة للكاتود	نوع المادة للأنود- gr	السعة العظمى mAh	الطاقة العظمى Wh	السعة النوعية mAh/g	الكفاءة بعد 20 دورة شحن وتفريغ %
1	LFP	غرافيت	692	2.6613	157	99.94
2	NMC532	غرافيت	839	2.6435	188	91
3	LCO	غرافيت	944	3.2258	210	97.92

الجدول (12): نتائج الشحن الأول للخلايا الثلاث

Cycle Index	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg. Energy(Wh)
1-NMC532	0.8396	0.0000	2.6435
2-LFP	0.6920	0.0000	2.2531
3-LCO	0.9444	0.0000	3.2258

كما مُثلت القيم الموجودة في الجدول على شكل منحنيات بيانية إذ يظهر منحنى كل من:

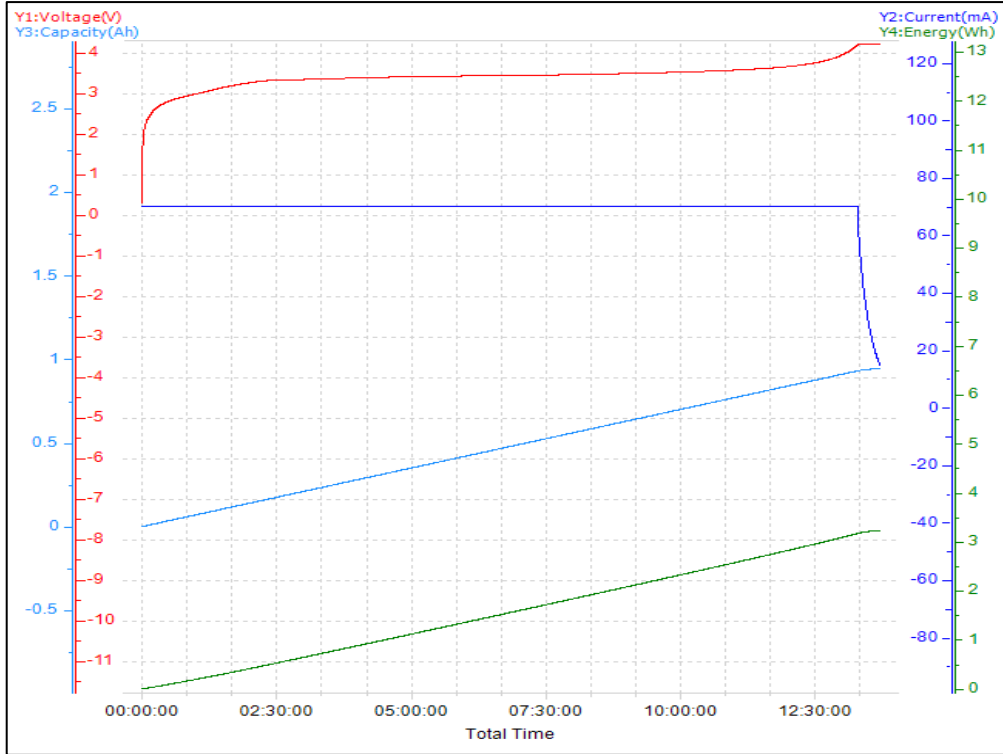
1. جهد الخلية (المنحني باللون الأحمر) بوحدة Volt
2. تيار الشحن (المنحني باللون الأزرق الغامق) بوحدة mAh.
3. سعة الخلية (المنحني باللون الأزرق الفاتح) بوحدة Ah.
4. طاقة الخلية (المنحني باللون الأخضر) بوحدة Wh.



الشكل (17) صورة ملتقطة لواجهة عمل البرنامج في أثناء بدء الشحن للخلايا 3+1 وبعد 10

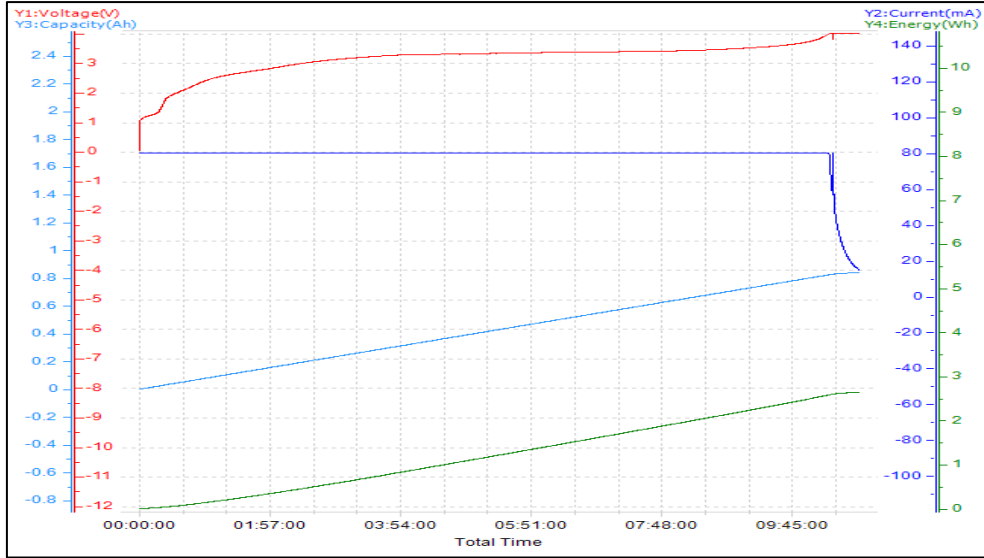
دقائق

ملاحظة: الخلية NMC بعد الخلايا السابقة بيومين سُحنت لأن عملية إدخال البيانات على البرنامج توقفت حتى إصلاح الحاسوب (عند توقف الحاسوب يستمر الجهاز بالعمل والاحتفاظ بالبيانات).

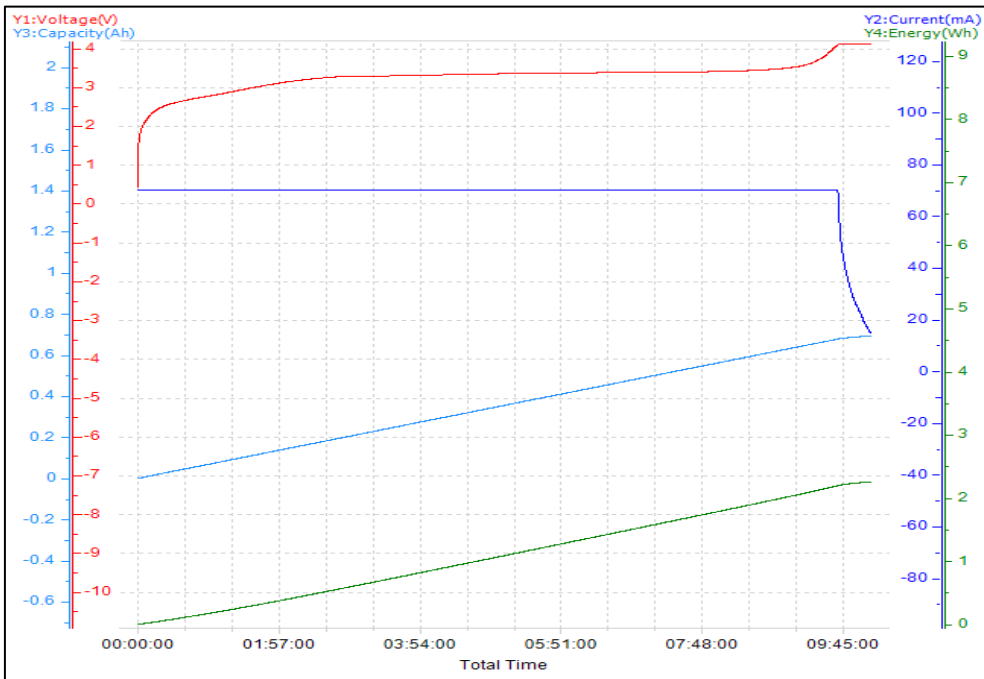


الشكل (18) مخطط بياني لعملية الشحن الأول للخلايا التي استعمل فيها LCO

و من الشكل السابق يظهر أن الشحن المستقر عن طريق التغيرات المنتظمة في بارمترات المخطط كما أن مدة الشحن الأول استغرقت حوالي 13 ساعة لخلايا LCO كما وتظهر القفزة في الجهد الكهربائي عند الاقتراب من 3.8 volt.



الشكل (19) مخطط بياني عملية الشحن الأول للخلايا التي استعمل فيها NMC532
 نلاحظ من الشكل السابق أن الشحن المستقر عن طريق التغيرات المنتظمة في بارمترات المخطط
 مدة الشحن الأول لم تتجاوز 10 ساعات



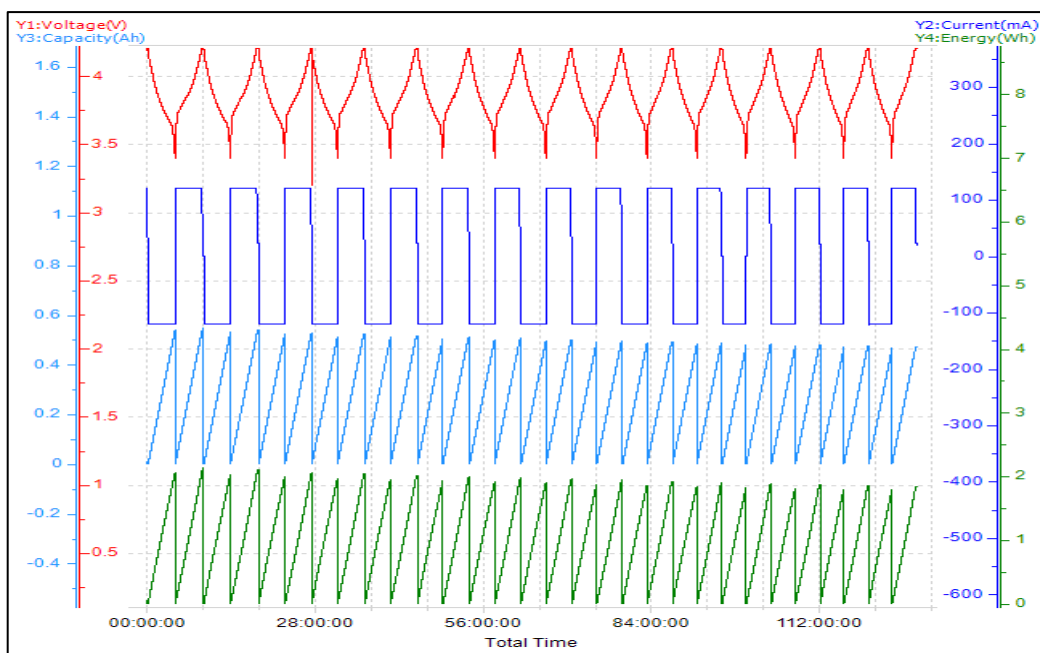
الشكل (20) مخطط بياني عملية الشحن الأول للخلايا التي استعمل فيها LFP

كما نلاحظ من الشكل السابق أن الشحن المستقر عن طريق التغيرات المنتظمة في بارمترات المخطط مدة الشحن الأول لم تتجاوز 10 ساعات، كما وتظهر القفزة الواضحة في الجهد الكهربائي عند تجاوز الـ 3.5V.

الجدول (14): تغيرات السعة والكفاءة للخلايا التي استعمل فيها الـ LCO مادة كاثود فعالة وذلك عند 15 دورة شحن وتفريغ

Cycle Index	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg.-DChg. Eff(%)	Chg. Energy(Wh)	DChg. Energy(Wh)
1	0.0122	0.5399	4423.69	0.0512	2.0572
2	0.5481	0.5306	96.79	2.1382	2.0244
3	0.5393	0.5233	97.03	2.1029	1.9967
4	0.5266	0.5130	97.41	2.0531	1.9573
5	0.5255	0.5109	97.22	2.0484	1.9514
6	0.5172	0.5054	97.71	2.0169	1.9299
7	0.5126	0.5004	97.63	1.9994	1.9123
8	0.5071	0.4954	97.69	1.9774	1.8934
9	0.5011	0.4907	97.93	1.9550	1.8752
10	0.4974	0.4864	97.79	1.9406	1.8598
11	0.4927	0.4820	97.82	1.9219	1.8429
12	0.4874	0.4778	98.04	1.9022	1.8268
13	0.4842	0.4741	97.91	1.8899	1.8134
14	0.4799	0.4699	97.92	1.8728	1.7975
15	0.9478	0.4661	49.18	3.7003	1.7828

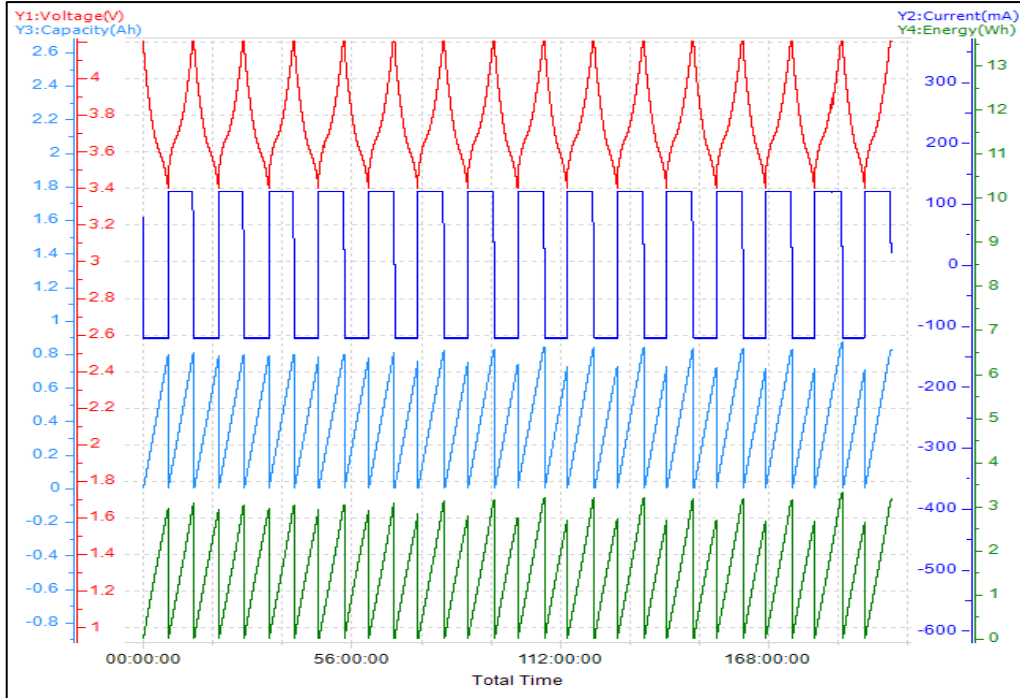
نلاحظ أن متوسط السعة 509 مياًتي أمبير ساعي ومتوسط الكفاءة 97.6% وبعد الدورة الأخيرة سُحنت الخلية فكانت السعة مساوية لـ 481 ميلي أمبير ساعي.



الشكل (21) مخطط بياني يوضح تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استعمل فيها LCO مادة كاثود فعالة وذلك عند 15 دورة شحن وتفريغ متبوعا بشحن للخلية. الجدول (15): تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استعمل فيها NMC مادة كاثودية فعالة وذلك عند 15 دورة شحن وتفريغ

Cycle Index	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg.-DChg. Eff(%)	Chg. Energy(Wh)	DChg. Energy(Wh)
1	0.0032	0.7984	25205.31	0.0133	2.9633
2	0.8083	0.7890	97.60	3.0703	2.9289
3	0.7976	0.7924	99.34	3.0307	2.9423
4	0.7993	0.7865	98.39	3.0338	2.9201
5	0.7968	0.7798	97.87	3.0254	2.8970
6	0.8087	0.7597	93.94	3.0709	2.8214
7	0.8231	0.7489	90.99	3.1255	2.7829
8	0.8307	0.7377	88.80	3.1548	2.7401
9	0.8415	0.7246	86.11	3.1963	2.6928
10	0.8432	0.7293	86.49	3.2030	2.7106
11	0.8401	0.7233	86.10	3.1911	2.6884
12	0.8358	0.7216	86.34	3.1771	2.6820
13	0.8342	0.7149	85.70	3.1702	2.6573
14	0.8280	0.7148	86.33	3.1489	2.6572
15	1.7051	0.7093	41.60	6.4871	2.6362

نلاحظ أن متوسط السعة 822mAh ومتوسط الكفاءة 91%

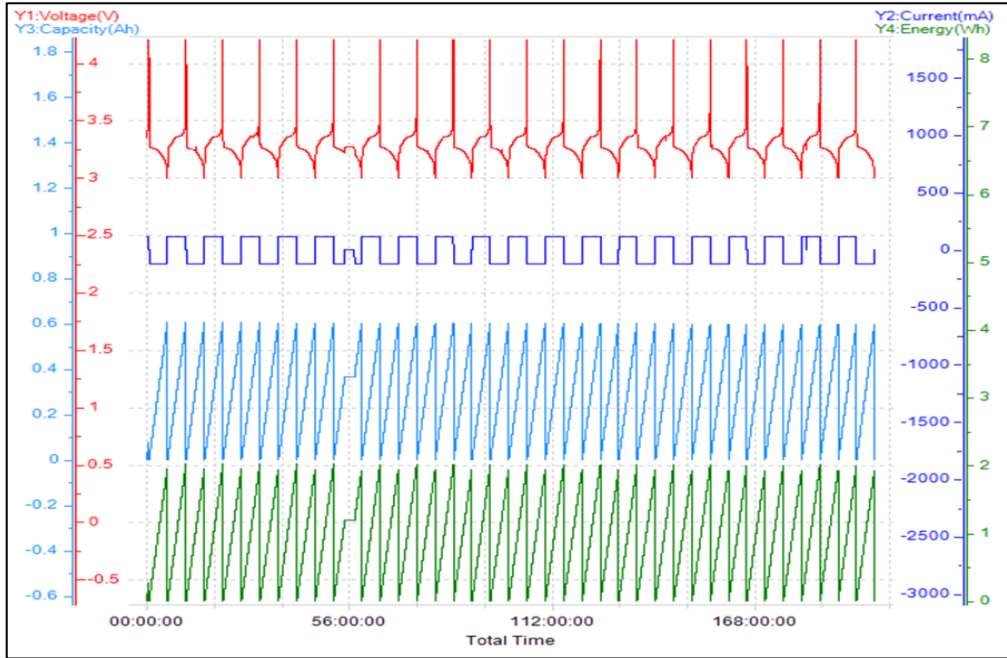


الشكل (22) مخطط بياني يوضح تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استعمل الـ NMC مادة كاثود فعالة وذلك عند 15 دورة شحن وتفريغ متبوعا بشحن للخلية.

الجدول (16): تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استعمل فيها الـ LFP مادة كاثودية فعالة وذلك عند 15 دورة شحن وتفريغ

Cycle Index	Chg. Cap.(Ah)	DChg. Cap.(Ah)	Chg.-DChg. Eff(%)	Chg. Energy(Wh)	DChg. Energy(Wh)
1	0.0777	0.6069	780.75	0.2699	1.9513
2	0.6062	0.6059	99.94	2.0297	1.9471
3	0.6056	0.6058	100.03	2.0258	1.9477
4	0.6059	0.6043	99.73	2.0300	1.9415
5	0.6040	0.6040	100.00	2.0210	1.9414
6	0.6035	0.6003	99.46	2.0209	1.9286
7	0.6035	0.6034	99.98	2.0195	1.9397
8	0.6031	0.6017	99.78	2.0186	1.9334
9	0.6016	0.6030	100.22	2.0138	1.9388
10	0.6026	0.6014	99.80	2.0162	1.9326
11	0.6011	0.6023	100.20	2.0114	1.9367
12	0.6020	0.6009	99.81	2.0139	1.9313
13	0.6005	0.6013	100.14	2.0099	1.9334
14	0.6011	0.6006	99.91	2.0102	1.9311
15	0.6004	0.5999	99.91	2.0099	1.9282
16	0.5998	0.5995	99.95	2.0060	1.9269
17	0.5988	0.5996	100.12	2.0044	1.9275
18	0.5996	0.5990	99.91	2.0029	1.9262
19	0.5985	0.5981	99.92	2.0049	1.9220
20	0.5983	0.5984	100.02	2.0000	1.9249

نلاحظ أن متوسط السعة 619mAh ومتوسط الكفاءة 99.94%



الشكل (23) مخطط بياني يوضح تغيرات السعة والجهد والتيار للخلايا التي استعمل فيها LFP مادة كاثود فعالة وذلك عند 20 دورة شحن وتفريغ متبوعاً بشحن للخلية. يظهر بشكل واضح عدم الاستقرار عند الجهود الأكبر من 3.4 فولت، إذ نلاحظ القفزة السريعة للجهد الكهربائي عند تجاوز القيمة 3.4 فولت.

بعد انتهاء الدراسة الكهروكيميائية قمنا بفك الخلايا لفحص الأقطاب الكهربائية واختبار تماسكها ومعرفة فيما إذا تعرضت لأضرار معينة، فكانت النتائج ممتازة وقد وجدنا الأقطاب بحالة جيدة ولم يحصل لها أي انهيار عدا حالة التقشير (انفصال طبقات عن مجمع التيار) في الكاثودات التي استعملنا فيها LFP مادة كاثودية.

5. المناقشة Discussion

أظهرت نتائج دراسة الخصائص الكهروكيميائية للخلايا الثلاث أن الطاقة النوعية الأعلى كانت متوافقة مع خلايا NMC532 والخلايا LCO مع تفوق الأولى بالجهد الكهربائي وهذا متوافق مع طبيعة وخصائص المواد المستعملة، أما الخلايا التي استعملنا فيها الليثيوم فوسفات الحديد LFP فقد كانت الأقل من إذ السعة والجهد الكهربائي لكنها الأفضل من إذ استقرار الأداء على

مدى واسع من دورات الشحن والتفريغ، إذ لم يقل الأداء على مدى 20 دورة شحن وتفريغ عن 99.5% وبالتالي استقرار كبير جداً في الأداء.

6. الاستنتاجات Conclusion

وبناء على هذه الدراسة يمكن استخلاص الاستنتاجات الآتية:

- تتقارب عملية الشحن من حيث الزمن لكل الأنواع المدروسة من المواد الكاثودية.
- سطح الأقطاب الكهربائية التي تستعمل ليثيوم فوسفات الحديد كان أكثر نعومة من جميع الأقطاب الأخرى وهذا يساعد في تسهيل عملية اللف وتجنب وجود آثار على سطح القطب الكهربائي تؤثر على استقرار الأداء.
- التصاق المواد الفعالة التي استعمل فيها كل من LCO و NMC أفضل بكثير من المواد التي تعتمد LFP مادة فعالة.
- الأداء الأفضل والأكثر استقراراً كان متوافقاً مع الخلايا التي تستعمل الـ NMC و LCO مادة كاثودية فعالة وهذا متوافق مع الدراسات السابقة.
- أظهرت الخلايا التي استعمل فيها NMC مادة فعالة أكبر جهد كهربائي إضافة إلى استقرار الجهد الكهربائي عند 4.19 فولط.
- بالمقابل كان للجهد الكهربائي لخلايا ليثيوم فوسفات الحديد القيمة الأقل إذ لم يستقر الجهد عند قيمة أعلى من 3.4 فولط.
- تتميز خلايا LFP بكفاءة عالية جداً ومستقرة على مدى الدورات الكثيرة.

7. التوصيات Recommendations

- اعتماد التركيبة NMC532 في عملية تصنيع خلايا أسطوانية من النمط 18650.
- مقارنة أداء الخلايا الأسطوانية المصنعة محلياً مع نماذج عالمية.
- استكمال التجارب باستعمال الليثيوم فوسفات الحديد وزيادة نسبة الرابط في هذه التركيبة إلى 9% لتحسين الالتصاق.

8. المراجع References

1. EuropeanBatteries. (2012). Cell Specification with Cell Data.
2. Julien, C. M., Mauger, A., Zaghib, K., & Groult, H. (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, 2, 132–154. <https://doi.org/10.3390/inorganics2020132>
3. 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>
4. 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>
5. Mekonnen, Y., Sundararajan, A., & Sarwat, A. I. (2016). A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *Conference Proceedings - IEEE SOUTHEASTCON*, 2016-July(1541108), 2–7. <https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639>
6. Sukkurji, P. A. (2021). Advanced Anode and Cathode Materials for Li-ion Batteries : Application to Printing Methodology. 1–169.
7. Wang, Y., & Huang, H.-Y. S. (n.d.). IMECE2011-65663 COMPARISON OF LITHIUM-ION BATTERY CATHODE MATERIALS AND THE INTERNAL STRESS DEVELOPMENT.
8. 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
9. Chen, P., Lin, Z., Tan, T., & Zhang, Y. (2022). Lithium-Ion Battery Development with High Energy Density. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 27, 806–813. <https://doi.org/10.54097/hset.v27i.3849>
10. 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>
11. Ruoyu XU. (2023). Lithium-ion battery modeling and SoC estimation.
12. 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
13. EuropeanBatteries. (2012). Cell Specification with Cell Data.