

TEMIR-LITIY FOSFATLI QOPLAMALARNING XUSUSIYATLARI

Tuxtamurodova Zilola Xamidjon qizi
Jizzax politexnika instituti, magistrant;
Xaqberdiyeva Gulandom Xasan qizi;
Jizzax politexnika instituti, talaba;
Vaqqosov Sobir Sayfullayevich
Jizzax politexnika instituti, katta o`qituvchi
www.sobirvak@mail.ru

Annotatsiya: Galvanik qoplamalar aniq kristalli tuzilishga ega, shuning uchun metallarni katodli tiklash jarayoni elektrokristallanish deb ataladi. Ko'pgina tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, qoplamaning tuzilishi qanchalik zichroq va kichikroq bo'lsa, ularning xususiyatlari shunchalik yuqori bo'ladi. Elektrokristallanish jarayoni kinetikasi ikki asosiy parametrlar bilan ifodalanadi: kristallanish markazlari yoki kristallar shakllantirish tezligi, bir vaqtning o'zida bir sirt ustida yuzaga keladigan va ularning o'sishining chiziqli tezligi. Eritmaning qattiq fazasini kristallashda kristallarning paydo bo'lish tezligini belgilovchi omil-bu uning supersaturasiyasi darajasidir. Har bir kristall tanasi kristallitlar deb ataladigan ko'plab kristallardan yoki 10^{-5} - 10^{-3} chiziqli o'lchamlari bo'lgan donalardan iborat bo'lib, har bir dona - kristallit qo'shni kristallarning o'sishiga to'sqinlik qiladigan tartibsiz shaklga ega bo'lgan kristaldir.

Kalit so'zlar: Galvanik qoplamalar, elektrokristallanish, kristallit, fosfatlash, polianion birikmalar, olivin, yog'sizlantirish, neytrallashtirish, demontaj.

Fizik-mexanik xususiyatlar metall qoplamaning to'qimalariga ham bog'liq. To'qimalar kristallarning bir yoki bir necha yo'nalishda ustunligini anglatadi. To'qimalarining paydo bo'lishidan oldin, metall bir xil turdagi hosil bo'lgan kristallardan iborat, ammo fazoda turli yo'llar bilan yo'naltirilgan. To'qimalar paydo bo'lganda, ko'plab kristallarning yo'nalishi to'qimalarning o'qi deb ataladigan ba'zi yo'nalishga parallel bo'ladi [1].

Asosiy metall strukturasi yo'naltiruvchi ta'siri, shuningdek, yuqori oqim zichliklarini qo'llashda ham yo'qoladi, chunki ko'p miqdorda tasodifiy yo'naltirilgan kristallar paydo bo'ladi yoki cho'kindi metalning o'ziga xos yo'nalishi yaratiladi. Misol uchun, bir sayqallangan latunli plastinka ustida rux cho'kma birinchi tasodifiy joylashgan kristall bilan mayda kristalli cho'kma, keyin umumiy yo'nalish o'qi bilan rux kristallari bir qismi katta miqdorda o'sadi [2].

Shu bilan birga, polikristalli qoplamlarning izotropik xususiyatlarini olish uchun to'qimalarni maxsus davolash bilan bartaraf etish odatiy hol emas. Hozirgi vaqtda elektrokimyoviy vositalar yordamida olingan qoplamlarning xususiyatlariga qo'yiladigan turli talablar tufayli to'qimalarning qiymati aniq bo'ladi. Temir-litiiy fosfatli qoplamlarning katod materiallari Li^+ ning qaytariladigan kiritilishi/chiqarilishiga qodir bo'lishi kerak. Ushbu birikmalarning Li^+ qazib olish/qabul qilish potentsiallari suv elektrolitlarining barqarorligini ta'minlaydigan kislorod chiqishi potentsialidan past bo'lishi kerak. Biroq, energiya zichligini oshirish uchun ushbu potentsialni oshirish kerak. Ushbu mulohazalar bilan turli xil katod materiallari, shu jumladan oksidlar (LiMn_2O_4 , MnO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), polianion birikmalar (LiFePO_4 , FePO_4 , LiMnPO_4 va boshqalar) [3].

Turli bosqichlarda katod materiallari batareyaning aylanishi paytida cheklangan o'ziga xos sig'im va katta quvvatni yo'qotganligini ko'rsatdi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, maxsus sig'imning cheklanishi (1) H^+ ning strukturaga qo'shilishi, (2) Li^+/H^+ aylanish jarayonida almashinuv, (3) suvning strukturaga kirib borishi va (4) suv elektrolitlarida faol materiallarning erishi bilan bog'liq. Katodli birinchi hujayra prototipi LiMn_2O_4 , 1,5 V o'rtacha kuchlanish va 75 Vt/s/kg energiya zichligi bilan nikel-kadmiy va qo'rg'oshin-kislota batareyalari bilan raqobatlasha oladigan sezilarli o'zgarishlarni ko'rsatdi. Katodli materiallarning samarali zaryadini ta'minlash uchun ma'lum bir pH qiymatiga ega elektrolitni tanlash muhim. Chunki litiiy ionlarini LiMn_2O_4 dan chiqarish jarayonida yuqori pH qiymatida O_2 chiqishi mumkin, bu esa siklning ishlashini



yomonlashtiradi. pH ning elektrokimyoviy reaksiyalarga ta'siri bo'yicha keyingi tadqiqotlar LiMn_2O_4 shuni ko'rsatdiki, past pH qiymati H^+ ning kiritilishi H^+ va Li^+/H^+ almashinuvi bo'lishi mumkin, shuning uchun suvli LiMn_2O_4 katodlarining ishonchli ishlashi va elektrolitning ma'lum pH qiymatini saqlash juda muhimdir.

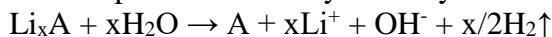
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) muqobil nuqtai nazar sifatida katod material sifatida joriy etildi. NCM ning barqarorlik eritmasi pH bog'liq. pH 7 va 9 da elektrolitda salbiy reaksiyalar yuzaga kelishi, H^+ ning NCM elektrodiga kiritilishi va pH 11-13-da ushbu material barqaror ishlashi aniqlandi. NCM ni polipirrol qoplamasi bilan sintez qildi va LiV_3O_8 ni anod va 5m LiNO_3 yordamida elektrolitlar sifatida elektrokimyoviy xususiyatlarini o'rgandi. NCM polipirrol qoplamali NCM birinchi tushirish siklida 70 ma/g ni namoyish etadi, 150 sikldan keyin 55 ma/g saqlanadi.

Qoplash uchun LiFePO_4 katod sifatida olivin ishlatiladi. Bir qator elektrokimyoviy sinovlardan so'ng, olimlar LiFePO_4 elektrokimyoviy oksidlanishi FePO_4 hosil bo'lishi bilan suvsiz tizimlarga o'xshashligini aniqladilar.

Olivinga o'xshash FePO_4 , 2010 yilda suvli Li eritmalari uchun potentsial katod sifatida tekshirildi. XRD tahliliga asoslanib, FePO_4 olivin LiFePO_4 hosil bo'lishi bilan sodir bo'lganligi aniqlandi. Bu shuni ko'rsatdiki, suvli LiOH elektrolitidagi FePO_4 uchun oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi mexanizmi LiOH suvsiz elektrolitlari bilan bir xil. FePO_4 elektrod birinchi chiqarish sikli bo'yicha o'rtacha 0.5 V (nisbatan rux anod) bilan 65 ma-h/g imkoniyatlar ishlab chiqaradi.

Temir-litliy fosfatli qoplamalarning anod materiallar sifatida quyidagi moddalar taklif qilindi: oksidlar ($\text{VO}_2(\text{B})$, shpinel ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$), qatlamli $\gamma\text{-LiV}_3\text{O}_8$, paramorf VO_2 , V_2O_5 va anataz TiO_2), polianion birikmalar (pirofosfat TiP_2O_7 va $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) kabi Super o'tkazgichlar, ularning redoks reaksiyalari vodorod chiqishi potentsiali yaqinida sodir bo'ladi [4].

Dastlabki tadqiqotlar asosida ko'pgina anod materiallari elektrokimyoviy reaksiya paytida sezilarli darajada pasaygan va an'anaviy litiy-ion batareyalariga nisbatan amaliy potentsialni cheklagan. Anod materiallarni tadqiq qilish past potentsialni saqlab qolish sabablarini aniqladi: (1) faol birikmalarning erishi; (2) qaytarilmas tarkibiy o'zgarishlar, ehtimol protonning kiritilishi va (3) LiOH (suvli eritma) va vodorod hosil bo'lishiga olib keladigan litiy o'rnini bosuvchi birikmalardan spontan ekstraksiya reaksiyasi boradi



So'nggi tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, anodning elektrokimyoviy xususiyatlari elektrolitlar yordamida aniq nazorat qilinadigan pH, litiy tuzining turi va konsentratsiyasi, qoldiq O_2 va faol materiallarning sirt qoplamasi bilan sezilarli darajada yaxshilanishi mumkin.

Dastlab, $\gamma\text{-LiV}_3\text{O}_8$ an'anaviy eritmalar uchun mumkin bo'lgan katod moddasi sifatida kiritildi, suvli LEADA anod moddasi sifatida keyinchalik Kohler va boshqalar tomonidan taklif qilingan. $\gamma\text{-LiV}_3\text{O}_8$ elektrokimyoviy sinovlari $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ning termodinamik barqarorligini ko'rsatadi, chunki redoks reaksiyasining potentsiali (standart vodorod elektrodiga nisbatan -100 mV) pH 6.2 (standart vodorod elektrodiga nisbatan -366 mV) da vodorodni ajratish potentsialidan yuqori. Shunga qaramay, material past ishlashga ega (sig'imi 45÷90 ma/g, organik elektrolitda 230 ma/g va boshlang'ich sig'imdan 100 sikldan keyin faqat 25-40% saqlanadi). 2007-2008 yillarda Vang LiV_3O_8 anodning elektrokimyoviy xattiharakatlarini shpinel, qatlamli oksidlar, yuqorida sanab o'tilgan polianion birikmalar kabi turli katod materiallari bilan o'rgangan. Shuningdek, u neytral muhitda 100 sikldan keyin 50% dan past bo'lgan suv tizimlarida 70 ma ch h/g sig'imi haqida xabar berdi. Keyinchalik, $\gamma\text{-LiV}_3\text{O}_8$ ning past ishlashining sababi aylanish jarayonida kristal tuzilishining yomonlashishi ekanligi aniqlandi.

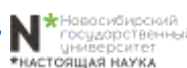
LiMn_2O_4 shpinelini suvli LIADA anodik material sifatida taqdim etdi. LiMn_2O_4 tushirish profilining -100 mV (standart vodorod elektrodiga nisbatan) kuchlanish platosiga ega ekanligi ko'rsatildi. Ushbu anodlarning siklik xususiyatlari bir nechta yondashuvlar bilan yaxshilandi. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ning barqarorligini yaxshilash uchun suvning parchalanishini bartaraf etuvchi neytral pHni saqlab qolish muhimligini ko'rsatdi.

Temir-litliy fosfatli qoplamalar olish uchun quyidagicha texnologik tizim ishlab chiqildi:

1-jadval



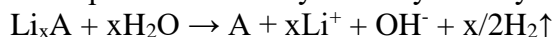
№	Jarayon nomi va tartibi	Uskuna nomi	Moddalar	Kon-sen-tra-siya, g/l	Haro-rat, °S	Tok zi A/d
1.	Fosfatlash uchun detallarni barabanga yuklash	Avtomat AAX -42				
2.	1-vannada kimyoviy yog'sizlantirish	Qizdirgichli vanna	NaOH KOH Na ₂ CO ₃ Na ₃ PO ₄ Suyuq shisha	60-100 30-40 15-20 2-4	60-90	6-8
3.	2-vannada kimyoviy yog'sizlantirish	Qizdirgichli vanna	NaOH KOH Na ₂ CO ₃ Na ₃ PO ₄ Suyuq shisha	60-100 30-40 15-20 2-4	60-90	6-8
4.	2-vannada kimyoviy yog'sizlantirish	Qizdirgichli vanna	NaOH KOH Na ₂ CO ₃ Na ₃ PO ₄ Suyuq shisha	60-100 30-40 15-20 2-4	60-90	6-8
5.	Yuvish	Barbotajli vanna	Issiq oqar suv		60-90	
6.	Yuvish	Barbotajli vanna	Sovuq oqar suv			
7.	Yedirish		HCl	150-375	15-30	
8.	Yuvish	Barbotajli vanna	Sovuq oqar suv		15-30	
9.	Yuvish	Barbotajli vanna	Sovuq oqar suv		15-30	
10.	Neytrallovchi soda eritmasi	Vanna	Kalsinasiya-langan soda			
11.	Yuvish	Barbotajli vanna	Iliq oqar suv		40-60	
12.	Siqilgan havo aralashmasi bilan AF-13 faollashtiruvchi eritmasida ishlov berish	Barbotajli vanna	AF-13 faollashtiruvchieritma	0.5-1.0	30-40	
13.	Yuvish	Barbotajli vanna	Iliq oqar suv		40-60	
14.	Fosfatlash	Qizdirgichli vanna	KPM – 2 konsentratining 2-tarkibi	100	65-80	
15.	Yuvish	Barbotajli vanna	Sovuq oqar suv		15-30	
16.	Yuvish	Barbotajli	Issiq oqar suv		60-90	



		vanna				
17	Passivlashtirish	Qizdirgichli vanna	$K_2Cr_2O_7$ yoki $Na_2Cr_2O_7$	80-100	65-80	
18	Yuvish	Barbotajli vanna	Iliq oqar suv		40-60	
19	Yuvish	Barbotajli vanna	Issiq oqar suv		60-90	
20	Yuvish	Barbotajli vanna	Issiq oqar suv		60-90	
21	Siqilgan havo yordamida quritish					
22	Quritish				100-120	
23	Detallar demontaji		Matoli qo'ldop			
24	Sifat nazorati		Matoli qo'ldop			
25	Bo'yash	Bo'yash cho'tkasi				
26	Detallarni shimdirishga berish		Matoli qo'ldop			

Suv elektrolitli litiy-ion batareyalar uchun elektrod materiallari ko'rib chiqildi. Ikkala katod va anodik oksidlar va polianion birikmalar mavjud. Katod sifatida $LiMn_2O_4$, MnO_2 , $LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $LiFePO_4$, $FePO_4$, $LiMnPO_4$ va boshqalar ko'rib chiqildi. Ushbu materiallardan suv tizimida foydalanishning asosiy muammolari cheklangan o'ziga xos sig'im va batareya aylanishida jiddiy yo'qotish edi. Tajribalar shuni ko'rsatdiki, maxsus sig'imning cheklanishi (1) H^+ ning strukturaga qo'shilishi bilan bog'liq; (2) Li^+/H^+ aylanish jarayonida almashinuv; (3) suvning strukturaga kirib borishi va (4) suv elektrolitlarida faol materiallarning erishi. Ko'pgina tadqiqotlar ushbu masalalarni katodlarni qo'shimchalar yoki qo'shimchalar yordamida o'zgartirish va material/elektrolitning interfeysini barcha turdagi qoplamalar yordamida yoki elektrolitlar tarkibini o'zgartirish orqali hal qildi.

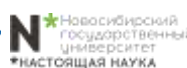
Anod materiali sifatida $VO_2(B)$, shpinel ($Li_2Mn_2O_4$), qatlamli γ - LiV_3O_8 , paramorf VO_2 , V_2O_5 , Anataz TiO_2 va polianion birikmalar TiP_2O_7 va $LiTi_2(PO_4)_3$ tipidagi superior tok o'tkazgichlardan foydalanildi. Ushbu anod materiallarining asosiy muammolari elektrokimyoviy reaksiya paytida sig'imning sezilarli pasayishi va an'anaviy litiy-ion batareyalariga nisbatan amaliy potensialni cheklashi hisoblanadi. Anod materiallarni o'rganish past potensialni saqlab qolish sabablarini aniqladi: (1) faol birikmalarning erishi; (2) qaytmas tarkibiy o'zgarishlar, ehtimol protonning kiritilishi va (3) $LiOH$ (suvli eritma) va vodorod hosil bo'lishiga olib keladigan litiy o'rnini bosuvchi birikmalardan spontan ekstraktsiya reaksiyasi bo'yicha boradi.



Natijalar shuni ko'rsatdiki, anodning elektrokimyoviy xususiyatlari aniq nazorat qilinadigan pH, litiy tuzining turi va konsentratsiyasi, qoldiq O_2 va faol materiallarning sirt qoplamasini himoya qatlamlari bilan elektrolitlar yordamida sezilarli darajada yaxshilanadi.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Pozilov M.N., Aliyeva R.A., Vaqqosov S.S. "Nazariy elektrokimyo" – Jizzax: JizPI, 2022. –236 b.
2. Грилихес, С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. учеб. пособие/ С.Я. Грилихес - Л.: Машиностроение, 2006. - 101 с.
3. Avalboyev A.A., Vaqqosov S.S. "Metall va kompozitsion qoplamalar", Jizzax: JizPI,



2015. - 310 b.

4. Гамбург Ю.Д. «Гальванические покрытия». Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 215 с.

5. Тухтамуродова З.Х., Вакосов С.С., Электрохимическое поведение материалов на основе фосфата железа-лития в водном электролите. *Ishlab chiqarishning texnik, muhandislik va texnologik muammolarining innovatsion yechimlari Xalqaro miqyosidagi ilmiy-texnik anjuman materiallari to'plami-Jizzax: JizPI, 28-29-oktabr 2022-yil. II QISM. 510-513с*

