

Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies
Senior Researcher
E-mail: berdiyev@iplt.uz
Бердиев Усмонжон Фармонович
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова
Старший научный сотрудник
E-mail: berdiyev@iplt.uz
Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
katta ilmiy hodim

SYNTHESIS OF PROTON EXCHANGE NANOCOMPOSITE MEMBRANE

U.F. Berdiyev

Abstract. Developing efficient and cost-effective proton exchange membranes (PEMs) is crucial for the development of next-generation electrochemical energy storage and conversion systems. In this work, nanocomposite proton exchange membranes were synthesized based on cross-linked poly(vinyl alcohol) (PVA) modified with sulfonic acid groups and reinforced with inorganic nanofillers such as silica nanoparticles (SiO_2) and carbon nanotubes (CNTs). The introduction of nanofillers improved the structural stability, proton conductivity, and ion selectivity of the membranes while reducing the cross-section of vanadium ions. FTIR spectroscopy was used to study the functional groups, molecular interactions, and permeation behaviors of the prepared membranes. The results indicate that the optimized nanocomposite PEMs can be used as competitive membranes with the pristine Nafion membrane.

Key words: Proton exchange membrane, Nanocomposite, Poly(vinyl alcohol), Silica nanoparticles, Carbon nanotubes, Vanadium redox flow battery.

СИНТЕЗ ПРОТОНОБМЕННОЙ НАНОКОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ

У.Ф. Бердиев

Аннотация. Разработка эффективных и экономичных протонообменных мембран (ПЭМ) имеет решающее значение для разработки электрохимических систем хранения и преобразования энергии нового поколения. В данной работе были синтезированы нанокompозитные протонообменные мембраны на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС), модифицированного сульфокислотными группами и армированного неорганическими нанонаполнителями, такими как наночастицы кремния (SiO_2) и углеродные нанотрубки (УНТ). Введение нанонаполнителей улучшило структурную стабильность, протонную проводимость и ионную селективность мембран, одновременно

снизив сечение ионов ванадия. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, был использованы для изучения функциональных групп, молекулярных взаимодействий и свойств проницаемости полученных мембран. Результаты свидетельствуют о том, что оптимизированные нанокompозитные ПЭМ могут использоваться в качестве конкурентоспособных мембран с исходной мембраной Nafion.

Ключевые слова: протонообменная мембрана, нанокompозит, поливиниловый спирт, наночастицы диоксида кремния, углеродные нанотрубки, ванадиевая проточная окислительно-восстановительная батарея.

PROTON ALMASHINUVCHI NANOKOMPOZIT MEMBRANA SINTEZI

U.F. Berdiyev

Annotatsiya. Samarali va tejamkor proton almashishi membranalarini (PAM) ishlab chiqarish keyingi avlod kimyoviy energiyani saqlash va konversiyalash tizimlarini elektr ta'minoti uchun juda quvvat. Ush nanokompозит proton ishlab chiqarish membranalarini sulfonik kislotalar bilan o'zgartirilgan va silika nanopartikullari (SiO_2) va uglerod nanonaylari (UNN) kabi noorganik nanoto'ldiruvchilar bilan mustahkamlangan o'zaro bog'langan polivinil spirit (PVS) asosida sintez sintez. Nanoto'ldiruvchilarning kiritilishi vanadiy ionlarining kesishishi bilan birga membranalarining strukturaviy tuzilishini, proton o'tkazuvchanligini va ion selektivligini yaxshilaydi. Tayyorlangan membranalarining molekulyar o'zaro ta'siri va o'tkazuvchanligi uchun IR tekshiruvini o'rganishni o'z ichiga olgan keng qamrovli fizik-kimyoviy tavsiflar qo'llanildi. Natijalar shuni ko'rsatishi, optimallashtirilgan nanokompозит PEMlar toza Nafion membranasi bilan muammolibardosh membrana sifatida qo'llanilishi mumkin.

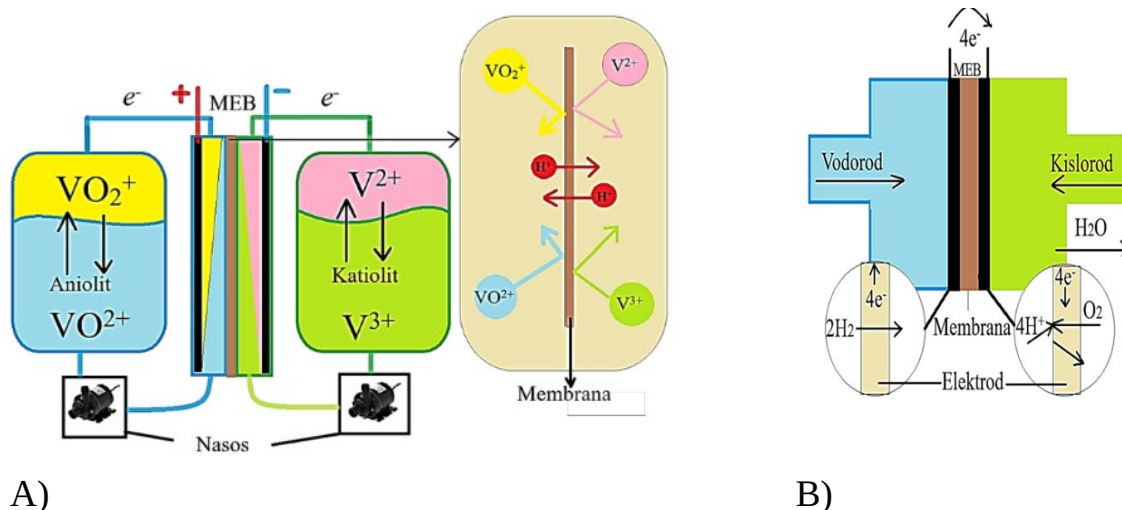
Kalit so'zlar: Proton almashinuvi membrana, nanokompозит, poli(vinil spirti), kremniy dioksidi nanozarralari, uglerod nanonayri, vanadiy redoks oqimi batareyasi.

Kirish

Proton almashinuvchi membranalar (PAM) hozirgi davrda elektrokimyoviy energiya tizimlari, ayniqsa qayta tiklanuvchi energiya manbalari asosidagi texnologiyalar uchun muhim ahamiyat kasb etmoqda. Jahonda ekologik toza va barqaror energiya manbalariga bo'lgan talabning ortib borishi sababli, PAM texnologiyalari yuqori samaradorlikka ega bo'lgan energiya saqlash va ishlab chiqarish qurilmalarini yaratishda asosiy vosita sifatida keng qo'llanilmoqda. Xususan, PAM asosidagi vanadiy oqim batareyalari, yonilg'i elementlari, to'g'ridan-to'g'ri metanolli yonilg'i elementlari, vodorod generatorlari, dializ membranalarini, suvni tozalash kabi qurilmalarda yuqori ion o'tkazuvchanlik, proton

selektivligi hamda kimyoviy va mexanik barqarorlik talab etiladi. Bu talablarni to'liq ta'minlay oladigan membranalarni yaratish uchun polimer asoslarni modifikatsiya qilish, nanokompozit materiallarni joriy etish va ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarini optimallashtirish nanofizikaning eng muhim va dolzarb vazifalaridan biri sanaladi.

VRFB lar qayta tiklanuvchi energiya manbalari uchun energiyani saqlash tizimi sifatida muhim ahamiyatga ega [1], yuqori elektr energiya yuklanishlari davrida, moslanuvchanligi tufayli energiya manbalarini ishlatish uchun miqyoslanadigan tizimni ta'minlaydi [2]. Ular mavjud Li-ion akkumulyatorlariga nisbatan quyidagi ustunliklarga ega. Elektr energiyasini saqlash uchun suvli elektrolitlardan foydalanganligi tufayli, akkumulyatorning sig'imi boshqarilish imkoniyatiga ega bo'lib, tashqi elektrolit saqlanuvchi idishlar hajmini oshirish orqali miqyoslanishi mumkin. VRFB lar 12,000 dan ortiq sikllarning ishlash davomiyligiga ega[3], bu esa xo'jalikda ishlatiladigan qurilmalarda Li-ion akkumulyatorlarining 5,000 sikl davomiyligi bilan taqqoslanadi [4]. Suvli elektrolitlardan foydalanilganligi tufayli, hujayra texnik nosozlik yuz berganda yong'in sodir bo'lish xavfi yo'q, Li-ion akkumulyatorlarida esa bu kamchilik mavjud [5]. Shular bilan birgalikda, VRFB larning bir nechta kamchiliklari ham mavjud. Ion o'tkazuvchi membrana orqali vanadiy ionlarining o'tishi tufayli, VRFB lar vaqt o'tishi bilan o'z-o'zidan razryadlanishga moyil [6]. Qo'llaniladigan elektrolitlar kuchli kislota konsentratsiyalari tufayli xavflidir. Erituvchanlik cheklovlari tufayli [7], sulfat kislotali VRFB elektrolitlarining energiya zichligi $\sim 20-30 \text{ Wh L}^{-1}$ [8] bilan cheklangan, bu esa odatiy Li-ion akkumulyator majmuasida energiya zichligi $200-500 \text{ Wh L}^{-1}$ [9] bo'lgan taqqoslanadi. VRFB larga tegishli tadqiqotlarning katta qismi proton almashinuv membranalarning xususiyatlarini yaxshilashga qaratilgan bo'lib, ularning maqsadi ishlash samaradorligini oshirish va o'z-o'zidan razryadlanishni kamaytirishdir [10].



Rasm 1. Vanadiy oqim akkumulyatori (A) va yonilg'i elementlarida (B) proton almashinuvchi membrananing qo'llanilishi.

VRFB lar uchun hozirda judayam keng qo'llaniladigan tijoriy namuna Nafion (Du Point, AQSH) bo'lib, uning keng miqyosda qo'llanilishiga sabab yuqori kimyoviy barqarorligi va yuqori proton o'tkazuvchanligi tufayli, hisoblanadi [11- 12]. PAM lar oqim akkumulyatorlar uchun ham, yonilg'i elementlari uchun ham deyarli bir xil maqsadda qo'llaniladi (1-rasm).

PVS birinchi marta German va Xexnel tomonidan 1924-yilda etanolda polivinil atsetatning kaliy gidroksidi bilan gidrolizi orqali tayyorlangan. PVSning tijoratda ishlab chiqarilishi atsetatni metanol bilan angidridi natriy metilat yoki suvli natriy gidroksidi yordamida efir almashuvi orqali gidroliz qilishga asoslangan. PVS hidsiz, toksik bo'lmagan, yorug'lik o'tkazuvchi, oq rangdagi kukun. Bu turli xil bog'lovchi agentlar bilan osongina gel hosil qiluvchi reaksiyaga kirishadigan suvda eriydigan polimerdir[13].

Bu materiallarda kiritilgan funktsional guruhlar asosiy zaryad tashuvchilar hisoblanadi. PVS membranalar spirtli suv arlashmalari uchun xususan spirt-suv azeotropalarida spirtni degidratatsiyalash agenti sifatida ham qo'llaniladi. Uning suvdan spirtga yuqori tanlanmaligi tufayli, u to'g'ridan-to'g'ri metanol yoqilg'i hujayralarida metanol o'tishini samarali ravishda kamaytiradi. Shuning uchun, PVS asosidagi kompozit membranalar to'g'ri optimallashtirilsa, VRFB qo'llanishlari uchun istiqbolli alternativ polimer membranalar sifatida xizmat qilishi mumkin.

Tadqiqod metodologiyasi.

Membranalarning yakuniy xususiyatlariga nanoto'ldiruvchilarning ta'sirini baholash uchun tarkibi bir biridan farq qiladigan 4 xil turdagi membrana tayyorlandi. Membranalar reagentlar bo'yicha tarkibi 1-jadvalda keltirilgan.

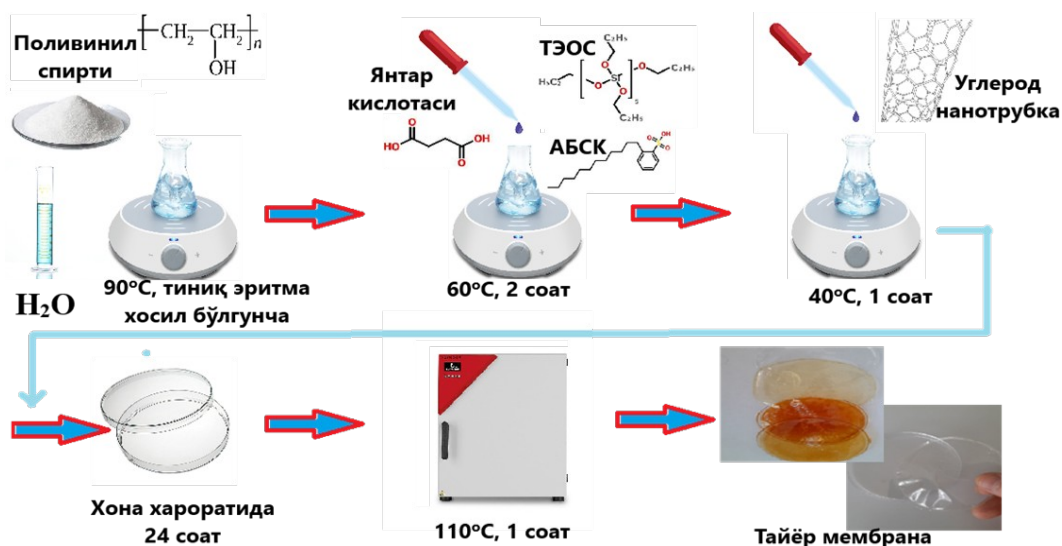
Mazkur ishda proton o'tkazuvchanligi yuqori, barqaror va samarali ion selektiv xossalarga ega bo'lgan nanokompozit proton o'tkazuvchi membranalarni sintez qilish uchun PVS asos sifatida tanlandi. PVS polimeri yaxshi suvda eruvchanligi, kimyoviy va mexanik barqarorligi hamda membrana shakllanishi uchun qulay fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgani sababli asosiy komponent sifatida qo'llanildi.

1- Jadval.

Membranalarning reagentlar bo'yicha tarkibi.

No	Reagent/Membrana	Membrana O	Membrana N	Membrana DK	Membrana NDK
1	Polivinil spirti (mass.%)	5	5	5	5
2	Yantar kislota (mass.%)	2.5	2.5	2.5	2.5
3	Alkilbenzosulfo kislota (mass.%)	3	3	3	3
4	TEOS (mass.%)	-	-	2.5	2.5
5	Uglerod nanonaylari (mass.%)	-	1	-	1
6	Membranalar qalinligi (mkm)	115	120	136	142

Birinchi bosqichda, 5% li PVS eritmasi tayyorlandi. Buning uchun polivinil spirti kerakli miqdorda distillangan suvga solinib, magnitli aralashtirgich yordamida 90–95°C haroratda to'liq eriguncha aralashtirildi. PVS eritmasi bir xil va shaffof holatga kelgach, keyingi bosqichga o'tildi.



Rasm 2. Proton almashinuvchi membranalarining sintez jarayoni.

Polimer zanjirlarini mustahkamlash va membrananing suvda eruvchanligini kamaytirish maqsadida payvandlovchi modda sifatida polimer massasiga nisbatan 2.5 mass.% yantar kislotasi ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$) qo'shildi. Shu bilan birga, proton o'tkazuvchanlikni oshirish maqsadida sulfonlovchi modda 3 mass.% ABSK eritmaga solindi. Eritma magnitli aralashtirgichda bir xil holga kelguncha aralashtirildi.

Sintez jarayonida nanoto'ldiruvchi sifatida SiO_2 nanozarralari "in situ" usulda polimer eritmasida hosil qilindi. Buning uchun 2.5 mass.% TEOS polimer eritmasiga quyilib, PVS asosidagi matritsada kolloid SiO_2 dispersiyasi shakllantirildi. TEOS qo'shilgandan so'ng, eritma 60°C bir muddat reaksiyaga ketishi uchun aralashtirildi.

Membrananing mexanik barqarorligini oshirish va elektron-yon transportiga ijobiy ta'sir ko'rsatish maqsadida eritmaga oldindan tayyorlangan UNN dispersiyasi 1mass.% miqdorda qo'shildi. Dispersiya PVS asosidagi eritmaga tomchilatib solinib, magnitli aralashtirgichda uzluksiz 500 ayl/min tezlikda 40°C haroratda 1 soat aralashtirildi. Natijada, nanoto'ldiruvchilari bir xil taqsimlangan kompozitsion eritma hosil qilindi.

Tahlillar va natijalar

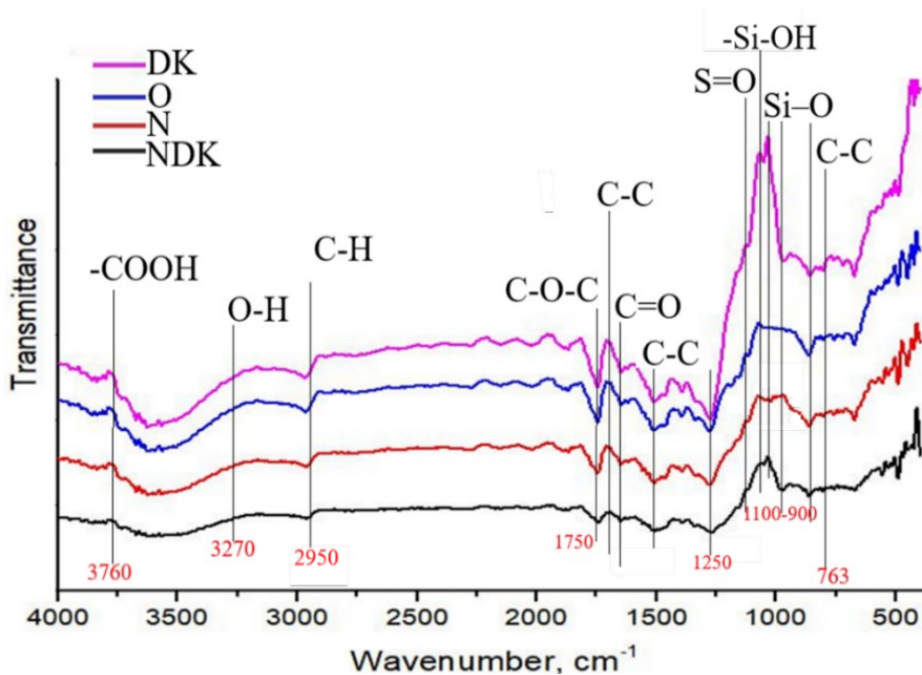
3-rasmda har to'rtala membranalariga tegishli FTIR spektrlari keltirilgan bo'lib, asosiy yutilish cho'qqilari quyidagicha tafsiflanadi bunda, taxminan 3300

sm^{-1} atrofidagi keng cho‘qqi gidroksil guruhlarining tebranishiga mos keladi. Bu tebranishlar PVS zanjiridagi $-\text{OH}$ guruhleri, shuningdek qisman reaksiyaga kirishmagan karborsil yoki sulfonik kislotalar ($-\text{COOH}$ yoki $-\text{SO}_3\text{H}$) bilan bog‘liq. Bu cho‘qqining kengligi vodorod bog‘lanishlari mavjudligini bildiradi. Toza PVS da bu cho‘qqi odatda 3290 sm^{-1} da joylashadi. Tikilish jarayonidan so‘ng ushbu cho‘qqi intensivligi kamayadi va tebranish chastotasi biroz yuqoriroqqa, ya‘ni kuchliroq bog‘lar sababli $3300\text{--}3350 \text{ sm}^{-1}$ ga siljiydi. Bu esa PVS ning gidroksil guruhlarining bir qismi yantar kislotasi bilan eterifikatsiya orqali reaksiyaga kirishganligini ko‘rsatadi [14]. C–H cho‘zilishi ($\sim 2920 \text{ sm}^{-1}$): Taxminan 2920 sm^{-1} da joylashgan cho‘qqi PVS va alkilbenzen sulfonatdagi metil ($-\text{CH}_2-$) guruhlarining simmetrik cho‘zilishiga mos keladi. Shuningdek, $\sim 2850 \text{ sm}^{-1}$ da biroz zaifroq cho‘qqi ham kuzatilishi mumkin, bu $-\text{CH}_2-$ guruhlarining simmetrik tebranishlariga tegishlidir. Bu cho‘qqilar polimer karkasining saqlanib qolganligini bildiradi.

Tikilmagan PVS da bunday cho‘qqi kuzatilmaydi [15]. Bu cho‘qqi aynan efir bog‘ining ($-\text{COO}-$) mavjudligini bildiradi va PVS ning $-\text{OH}$ guruhleri bilan yantar kislotaning $-\text{COOH}$ guruhleri orasida eterifikatsiya reaksiyasi sodir bo‘lganini tasdiqlaydi. Uglerod guruhlarining 1730 sm^{-1} atrofida joylashuvi tarmoq strukturasi muvaffaqiyatli hosil bo‘lganini ko‘rsatadi. Ba’zi hollarda, agar to‘liq reaksiyaga kirishmagan $-\text{COOH}$ guruhleri mavjud bo‘lsa, bu cho‘qqi yonida kenglik yoki yelka ko‘zga tashlanishi mumkin. C–O va O–H deformatsion tebranishlar (~ 1420 va 1080 sm^{-1}): 1420 sm^{-1} atrofidagi cho‘qqi $-\text{OH}$ guruhlarining ichki deformatsiyasiga, 1080 sm^{-1} atrofida esa OH- guruhdagi C–O bog‘larining cho‘zilishiga tegishlidir. Toza PVS da bu C–O cho‘qqisi $\sim 1085 \text{ sm}^{-1}$ da aniq ifodalangan bo‘ladi. “O” membranadagi ushbu cho‘qqilar esa, tikilish tufayli intensivlik jihatdan o‘zgaradi.

Sulfo guruhlar ($\text{S}=\text{O}$) cho‘zilishlari (~ 1140 va $\sim 1030 \text{ sm}^{-1}$): Bu cho‘qqilar ABSKdagi sulfo kislota guruhining tebranishlariga mos keladi. $\sim 1140 \text{ sm}^{-1}$ dagi cho‘qqi $\text{S}=\text{O}$ guruhining assimetrik cho‘zilishiga, $\sim 1030 \text{ sm}^{-1}$ dagi esa simmetrik cho‘zilishiga tegishlidir [16]. Bundan tashqari, $\sim 830 \text{ sm}^{-1}$ atrofida S–O tebranishiga

oid past intensivlikdagi cho‘qqi ham kuzatiladi. Bu cho‘qqilarning mavjudligi – SO_3H guruhlarining membranada mavjudligini va proton tashish uchun zarur bo‘lgan kislotali markazlar borligini ko‘rsatadi. Aromatik halqa tebranishlari (~ 740 va 700 cm^{-1}): ABSKdagi aromatik halqa (benzol) deformatsion tebranishlari ushbu diapazonda joylashgan. Bu cho‘qqilar benzol halqasi biror bitta guruh bilan o‘rnini bosgan holatga mos keladi. Aromatik $\text{C}=\text{C}$ tebranishlari esa taxminan $1490\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ oralig‘ida bo‘lishi mumkin, lekin bu sohada PVS yoki efir guruhlarining signallari bilan qoplanib ketgan bo‘lishi mumkin.



Rasm 3. Proton almashinuvchi membranalar IQ spektrlari.

Umuman olganda, “O” membranasi FTIR spektrida tikilgan PVS zanjiri (efir cho‘qqisi, zaiflashgan O–H cho‘qqisi) va aromatik sulfo qo‘shimchasi, $\text{S}=\text{O}$ cho‘qqilari va aromatik C–H tebranishlari aniq namoyon bo‘lgan. Bu funktsional guruhlar ($-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COO}-$) membrananing gidrofilligi va proton tashish xossalari uchun muhim hisoblanadi. Ayniqsa, keng O–H cho‘qqisi membrananing gidrofil xususiyatiga, ya’ni suvni ushlab qolish qobiliyatiga, bevosita bog‘liq. Bu esa membrananing yuqori proton o‘tkazuvchanligini ta’minlovchi asosiy omildir.

“N” membranasi — bu “O” membranasi bilan bir xil asosiy tarkibga ega bo‘lib, unga yana UNN qo‘shilgan. Bu nanonaychalar polimer strukturasi fizikaviy yo‘l bilan qo‘shilgan bo‘lib, ularning FTIR spektridagi ta’siri sifat va miqdoriy jihatdan tahlil qilinadi. Spektral jihatdan, “N” membranasi “O”

membranasiga o'xshash bo'lib, UNN qo'shilishi natijasida yangi funktsional guruhlarining paydo bo'lishi kuzatilmaydi. Bu kutilgan holat, chunki UNN sof uglerodli tuzilmaga ega bo'lib, ular infraqizil nurlarga nisbatan IR faol emas hisoblanadi.

“N” membranasining FTIR spektrida kuzatilgan asosiy xususiyatlar quyidagilardan iborat:

“O” membranasidagi asosiy funktsional guruhlarining cho'qqilari masalan, O–H ($\sim 3300\text{ sm}^{-1}$), C–H ($\sim 2920\text{ sm}^{-1}$), C=O ($\sim 1720\text{ sm}^{-1}$), S=O (~ 1140 va $\sim 1030\text{ sm}^{-1}$), va aromatik C–H ($\sim 740\text{--}700\text{ sm}^{-1}$) cho'qqilari “N” membranasida ham kuzatiladi. Bu Esa membrananing asosiy polimer strukturasida payvandlangan PVS va sulfo guruhlarida hech qanday kimyoviy o'zgarish yuz bermaganligini bildiradi;

UNN infraqizil nurlanishni yutadi yoki tarqatadi, shuning uchun bu komponentlar mavjud bo'lgan membranalarda IR spektri bo'yicha umumiy yutilish oshadi. Buning natijasida barcha funktsional guruhlariga tegishli cho'qqilar nisbatan “yassiroq” yoki zaifroq ko'rinadi. Bu esa UNN ning infraqizil nurlarga bo'lgan yutilish qobiliyati tufayli yuzaga keladi va bu holat spektral tahlilda cho'qqilarning kontrasti pasayganini bildiradi;

UNNning o'ziga xos vibratsion modlari mavjud bo'lsa-da, masalan radial tebranishlar, tangensial modlar, ular odatda Raman spektroskopiyasida faol bo'ladi, lekin FTIR spektrida aniq ifodalanmaydi. Agar UNN lar yuzasida funktsional guruhlar masalan, (–COOH, –OH) bo'lganida, u holda 1700 sm^{-1} (uglerodli), 3300 sm^{-1} (gidroksil) diapazonlarida yangi cho'qqilar paydo bo'lishi mumkin edi. Biroq “H” membranasida bunday yangi cho'qqilar kuzatilmaydi, bu esa UNN lar modifikatsiyalanmagan yoki kimyoviy jihatdan faol bo'lmagan holatda qo'shilganligini bildiradi;

UNN lar PVS zanjiri bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkin, ayniqsa agar nanonay yuzasida kislorodli funktsional guruhlar mavjud bo'lsa. Masalan, $\pi\text{--}\pi$ o'zaro ta'siri yoki vodorod bog'lanishlar orqali UNN lar polimer bilan fizikaviy bog'lar orqali bo'lishi mumkin. Bu Esa ayrim IR cho'qqilarining kengayishiga

yoki chastotasining siljishiga olib kelishi mumkin. Biroq ushbu o'zgarishlar "N" membranasida juda kichik bo'lib, ularni aniq ajratib ko'rsatish qiyin. O–H cho'qqisining bir oz kengaygani kuzatilishi mumkin, bu Esa PVS–UNN orasidagi o'zaro ta'sirlar sababli turli darajadagi vodorod bog'lanishlar mavjudligini bildiradi;

Yaxshi dispersiyalangan UNN lar spektrda yengil yutilish fonini yaratadi, ammo hech qanday cho'qqining butunlay yo'qolishiga olib kelmaydi. Agar UNN lar yaxshi tarqalmagan yoki aglomeratsiyalangan bo'lsa, spektrda ko'proq shovqin yoki selektiv sohalarda intensivlik pasayishi kuzatilishi mumkin. Ushbu spektrda Esa barcha asosiy cho'qqilar saqlangan, bu Esa UNN lar ma'lum darajada bir tekis taqsimlanganini ko'rsatadi.

"N" membranasining FTIR spektri UNNning polimer strukturasiga fizikaviy tarzda qo'shilganligini tasdiqlaydi. Hech qanday yangi kimyoviy bog'lar yoki funktsional guruhlar yuzaga kelmagan, bu Esa UNN lar membranaga mexanik kuchaytiruvchi va barqarorlashtiruvchi komponent sifatida qo'shilganligini ko'rsatadi. Shuningdek, mavjud proton o'tkazuvchi guruhlar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$) saqlanib qolgan, bu esa membrananing funktsional xossalari, xususan proton o'tkazuvchanligi saqlanganligini bildiradi.

"DK" membranasini - bu "O" membranasini tarkibiga SiO_2 nanozarralari qo'shilgan namunadir. SiO_2 - bu anorganik oksid bo'lib, o'ziga xos infraqizil (IR) vibratsion xususiyatlarga ega va FTIR spektrda kuchli cho'qqilar hosil qilishi bilan ajralib turadi. Mazkur bo'limda "DK" membranasining FTIR spektridagi xususiyatlar "O" membranasini bilan solishtirish orqali tahlil qilinadi. Farqlar SiO_2 ning mavjudligini, uning PVS strukturasini bilan o'zaro ta'sirini va umumiy spektral yondashuvdagi rolini aniqlashga imkon beradi.

2- Jadval

Membranalar IQ spektrlari ma'lumotlar jadvali

Parametr	FTIR orqali aniqlangan xususiyatlar
Funktsional guruhlar	$-\text{OH}$ ($\sim 3300 \text{ sm}^{-1}$), $-\text{SO}_3\text{H}$ ($\sim 1140, 1030 \text{ sm}^{-1}$), $-\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1720 \text{ sm}^{-1}$), $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($\sim 1050 \text{ sm}^{-1}$)
Gidrofil xususiyatlar	Keng O–H cho'qqisi orqali aniqlanadi

Kremniy dioksid ishtiroki	Si–O–Si cho‘qqilari (~ 1050 , ~ 800 sm^{-1}), ehtimoliy Si–OH (~ 900 sm^{-1})
UNN	Bevosita cho‘qqi mavjud emas, lekin IR yutilish fonida sezilarli yassi spektr
Membrana tikilishi (Efir C=O)	Tikilish natijasi sifatida C=O cho‘qqisi (~ 1720 sm^{-1})
Vodorod bog‘lanish tarmog‘i	Keng va kuchli O–H cho‘qqisi orqali baholanadi
Polimer asosi strukturaviy tasdig‘i	CH, C–O, C=O cho‘qqilar mavjudligi orqali polimer karkasi aniqlanadi
Proton tashish uchun markazlar	–SO ₃ H va –OH guruhlar orqali
Termik barqarorlikka ishora	Guruhlarning parchalanish darajasi orqali bilvosita baholash
Gidrofil komponentlar va suv yutilishi	O–H cho‘qqisi kengligi va intensivligi orqali aniqlanadi

“DK” membranasining spektrida eng aniq qo‘shimcha cho‘qqilar - bu SiO₂ tarmog‘iga tegishli tebranishlardir: ~ 1050 sm^{-1} atrofida keng cho‘qqi assimetrik Si–O–Si cho‘zilish tebranishlariga mos keladi. Toza kremniy dioksidda ushbu cho‘qqilar odatda 1000–1100 sm^{-1} diapazonida joylashadi. PVS/C=O/SO₃H/C–O chiziqlari ham ushbu sohada joylashgani uchun, “DK” membranasida bu sohada cho‘qqilar ustma-ust tushadi va keng birikkan cho‘qqilar ko‘rinishida namoyon bo‘ladi. ~ 800 sm^{-1} atrofida cho‘qqi esa simmetrik Si–O–Si tebranishlariga tegishlidir. Kremniy asosli materiallarda bu cho‘qqi juda xarakterli bo‘lib, FTIR spektrda ishonchli sifatlovchi belgi sifatida foydalaniladi. “DK” membrnadagi ushbu ikkita cho‘qqining paydo bo‘lishi kremniy dioksid zarralari polimer strukturasi muvaffaqiyatli joylashtirilganini aniq tasdiqlaydi.

Xulosa

Bu ilmiy maqolada proton almashinuvchi nanokompozit membranalar sintez qilinganligi haqida so‘z boradi. Membranalar energiyani saqlash va konversiya qilish tizimlarida, ayniqsa VRFB uchun muhim ahamiyatga ega. PVA asosidagi membranani sulfon kislota guruhlar bilan o‘zgartirib, SiO₂ nanozarralari va uglerod nanonaychalari kabi noorganik nanoto‘ldiruvchilar bilan mustahkamladi. Bu nanoto‘ldiruvchilar qo‘shilishi membranalarining strukturaviy barqarorligini, proton o‘tkazuvchanligini va ion selektivligini yaxshiladi, shuningdek, vanadiy

ionlarining o'tishini kamaytirdi. FTIR spektroskopiyasi yordamida tayyorlangan membranalarining funksional guruhlari, molekulyar o'zaro ta'sirlari va o'tkazuvchanlik xususiyatlari o'rganildi. Spektrlar PVA zanjirining o'zaro bog'langanligini, shuningdek, sulfon guruhlari, SiO_2 va UNN bir tekis taqsimlanganligini tasdiqladi. Xususan, UNNning qo'shilishi yangi kimyoviy bog'lanishlar yaratmasdan, faqatgina fizikaviy kuchaytiruvchi va barqarorlashtiruvchi komponent sifatida xizmat qilgan. Yakuniy natijalar shuni ko'rsatadiki, optimallashtirilgan nanokompozit proton almashinuvchi membranalar Nafion kabi tijoriy membranalariga raqobatchi bo'la oladi. Bu esa kelajakda yanada samaraliroq va tejamkor energiya tizimlarini yaratishga yo'l ochadi.

Foydalanilgan adabiyotlar

- 1 . Kyle Lourenssen, James Williams, Faraz Ahmadpour, Ryan Clemmer, and Syeda Tasnim. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, 25:100844, October 2019.
- 2 J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *The Chemistry of Redox-Flow Batteries*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 34, <https://doi.org/10.1002/anie.201410823>.
- 3 . Nobuyuki Tokuda, Takahiro Kumamoto, Toshio Shigematsu, Hiroshige Deguchi, Takefumi Ito, Noriyasu Yoshikawa, and Takushi Hara. Development of a redox flow battery system. *SUMITOMO ELECTRIC TECHNICAL REVIEW-ENGLISH EDITION-*, pages 88–94, 1998.
- 4 . Hector Beltran, Pablo Ayuso, and Emilio P´erez. Lifetime expectancy of li-ion batteries used for residential solar storage. *Energies*, 13(3):568, 2020.
- 5 . Yuqing Chen, Yuqiong Kang, Yun Zhao, Li Wang, Jilei Liu, Yanxi Li, Zheng Liang, Xiangming He, Xing Li, Naser Tavajohi, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry*, 59:83–99, 2021.
- 6 . Qingtao Luo, Liyu Li, Wei Wang, Zimin Nie, Xiaoliang Wei, Bin Li, Baowei Chen, Zhenguo Yang, and Vincent Sprenkle. Capacity decay and remediation of nafionbased all-vanadium redox flow batteries. *ChemSusChem*, 6(2):268–274, 2013.
- 7 . Daniela Oboroceanu, Nathan Quill, Catherine Lenihan, Deirdre N´ı Eidhin, Sergiu Petru Albu, Robert Patrick Lynch, and D. Noel Buckley. Stability of catholytes in vanadium redox flow batteries and the kinetics of precipitation of vv. *ECS Meeting Abstracts*, MA2016-02(1):32–32, September 2016.
- 8 Yang Zhao, Le Liu, Xinping Qiu, and Jingyu Xi. Revealing sulfuric acid concentration impact on comprehensive performance of vanadium electrolytes and flow batteries. *Electrochimica Acta*, 303:21–31, April 2019.
- 9 . Mathew Aneke and Meihong Wang. Energy storage technologies and real life applications—a state of the art review. *Applied Energy*, 179:350–377, 2016.
- 10 Bo Jiang, Lantao Wu, Lihong Yu, Xinping Qiu, and Jingyu Xi. A comparative study of nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 510:18–26, 2016.
- 11 Helen Prifti, Aishwarya Parasuraman, Suminto Winardi, Tuti Mariana Lim, and Maria Skyllas-Kazacos. Membranes for redox flow battery applications. *Membranes*, 2(2):275–306, 2012.
- 12 Lorenz Gubler. Membranes and separators for redox flow batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*, 18:31–36, 2019.
- 13 Aruldass, S. & Mathivanan, V. & Mohamed, A.R. & Tye, Ching. (2019). Factors Affecting Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7. 10.1016/j.jece.2019.103238.
- 14 Lyozova, O. S., Zagrebelny, O. A., Krasnopeevea, E. L., Baranchikov, A. S., Shilova, O. A., & Ivanova, A. G. (2021). Development and Research on Ion-Conducting Membranes Based on Cross-Linked Polyvinyl Alcohol. *Glass Physics and Chemistry*, 47, 173-180.

- 15 Karelin, A. I., Pisareva, A. V., Pisarev, R. V., & Dobrovolsky, Y. A. (2018). IR study of a polymer proton-conducting electrolyte based on Poly (vinyl alcohol) and phenol-2, 4-disulfonic acid. *Polymer Science, Series B*, 60, 69-83.
- 16 Erdem, B. E. Y. H. A. N., Erdem, S. E. Z. E. R., Çıtak, A., Yavru, C., & Öksüzoğlu, R. (2017). Preparation, Characterization and Catalytic Properties of SBA-15-SO₃H Supported Tungstophosphoric Acid for Esterification Reaction. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 1041-1044.