

Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
kichik ilmiy hodim
E-mail: berdiyev@iplt.uz
UO`K 678.744.72

**PVS ASOSIDAGI NONOKOMPAZIT PROTON ALMASHINUVI
MEMBRANALARNING FAZAVIY TAHLILI.**

U.F. Berdiyev

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti Дурмон Йули 33, 100125, Ташкент, Ўзбекистан

Annotatsiya. Ushbu tadqiqotda polivinil spirti (PVS) asosidagi nanokompozit proton almashinuvi membranalarining strukturaviy xossalari rentgen difraksion tahlil orqali o'rganildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, nanoto'ldiruvchilar qo'shilishi membranalar strukturasi yaxshilanishiga olib keladi. Murakkab kompozitsiyali NDK membranada PVS nanokristallari, amorf SiO_2 va UNN gibrid holatda uchraydi, murakkab difraksion ko'rinish hosil qiladi. Umuman olganda, nanoto'ldiruvchilar kiritilishi kristallik darajasi va difraksion cho'qqilar intensivligini oshirib, membranalarining mexanik, termik, suvni ushlab qolish va proton o'tkazuvchanlik xossalarini yaxshilashi aniqlangan.

Kalit so'zlar: Polivinil spirt, Nafion, yantar kislotasi, uglerod nanonaylari, kremniy oksidi.

Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies
Junior Researcher
E-mail: berdiyev@iplt.uz

**SPECIFIC ANALYSIS OF NANOCOMPOSITE PROTON
EXCHANGE MEMBRANES BASED ON PVS.**

U.F. Berdiyev

Abstract. In this study, the structural properties of nanocomposite proton exchange membranes based on polyvinyl alcohol (PVS) were studied by X-ray diffraction analysis. According to the results of the study, the addition of nanofillers leads to an improvement in the structure of the membranes. In the complex composite NDK membrane, PVS nanocrystals, amorphous SiO_2 and UNN occur in a hybrid state, forming a complex diffraction pattern. In general, the introduction of nanofillers has been found to increase the degree of crystallinity and

the intensity of diffraction peaks, improving the mechanical, thermal, water retention and proton conductivity properties of the membranes.

Keywords: Polyvinyl alcohol, Nafion, Succinic acid, carbon nanotubes, silicon oxide.

Kirish.

Hozirgi kunda energiya saqlash va uni samarali yetkazib berish muammosi global miqyosda dolzarb hisoblanadi. Bu boradagi izlanishlar energiya saqlovchi manbalarni arzon va samarali materiallar asosida ishlab chiqishga qaratilgan. Ayniqsa, vanadiy redoks oqim batareyalari (VRFB) uchun ion almashinuvi membranalar (IEM) muhim ahamiyatga ega bo'lib, ular protonlarni selektiv tashish va vanadiy ionlarini to'sish vazifasini bajaradi.

Adabiyotlar tahlili

Ko'plab tadqiqotlar Nafion tarkibiga nanofillerlar kiritish orqali membrana xossalarini yaxshilashga qaratilgan bo'lsa-da, uning yuqori narxi va ekologik muammolari sabab muqobil materiallarga ehtiyoj ortib bormoqda [1,6]. Shu sababli, sulfonatlangan uglevodorodlar asosida yaratilgan nanokompozit membranalar iqtisodiy va ekologik jihatdan maqbul yechim sifatida o'rganilmoqda [2–5]. PVA asosidagi materiallar ham yuqori gidrofillik va modifikatsiyalash imkoniyati tufayli istiqbolli deb hisoblanadi [2,8].

So'nggi ishlarda PVA membranalar turli oksidlar (SiO_2 , ZrO_2 , SnO_2), kalsiy titanat, VSPAES yoki grafen oksidi yordamida modifikatsiyalangan hamda ular yuqori termal va mexanik barqarorlik, proton o'tkazuvchanligi va ion selektivligi kabi ko'rsatkichlar bilan ajralib turgani aniqlangan [3–5,7–9]. Shu bilan birga, yangi yondashuvlar, masalan, RAFT polimerizatsiyasi orqali yaratilgan PSU-g-SPVA membranalar, an'anaviy PEMFClarga nisbatan samaradorligini oshirgan [11–15].

Ushbu tadqiqotda polivinil spirti (PVA) biologik parchalanadigan, istiqbolli polimer sifatida tanlanib, nanozarrachalar (CNT, SiO_2) va funksional guruhlar bilan modifikatsiya qilinadi. Kompozit materialning fazaviy xossalarini o'rganish orqali uning VRFB tizimlarida qo'llanish imkoniyatlari baholanadi.

Tadqiqod metodologiyasi.

Bu ishda, Polivinil spirt (C_2H_4O)_n, bo'lib suvda yaxshi eriydigan, hidsiz, rangi oq bo'lgan polimer hisoblanadi. PVS ning zichligi $1270 \div 1300 \text{ kg/m}^3$, erish harorati $225 \div 230^\circ$, parchalanish harorati esa $170 \div 230^\circ$ oralig'ida bo'ladi. Mm 85,000-124,000, 99+% gidrolizlangan – membrananing asosiy tarkibiy qismi bo'lib, uning gidrofilik xususiyatlari va mexanik mustahkamligi ta'minlanadi. U ko'plab organik erituvchilarga, oksidlovchi moddalarga, neft mahsulotlariga, suyultirilgan kislotalarga va ishqorlarga chidamli. C_2H_5OH , tozaligi 96,5 %. TEOS ni texnik kremniydan sintezlash jarayonida erituvchi sifatida ishlatilgan. Etil spirtini "Absolyut etil spirti olish" qurilmasida 99,97 % tozalikka etqazib beradi.

Organik payvandlovchi sifatida yantar kislotasidan foydalanilgan. Yantar kislotasi ($HOOCCH_2CH_2COOH$) 70%li eritmasi – tarkibida COOH guruhlari va PVA strukturasida OH guruhlari orasidagi efirlanish reaksiyasi hisobiga gidrofob polimer strukturasini hosil qilish uchun ishlatiladi, bu esa membrananing mexanik mustahkamligi va kimyoviy barqarorligini oshiradi.

Nanoto'ldiruvchilar sifatida esa SiO_2 va uglerod nanonaychalaridan foydalanilgan. Kremniy oksidi nanozarralari (SiO_2) membrananing mexanik xususiyatlarini yaxshilaydi, termal barqarorligini oshiradi va proton o'tkazuvchanligiga ta'sir qiladi [16]. Uglerod nanonaychalari, IPLT instituti "Amaliy nanotxnalogiyalari" laboratoriyasida sintez qilingan (UNT) – o'tkazuvchanligini oshirish va mexanik mustahkamlikni yaxshilash uchun ishlatiladi [17].

Tahlillar va natijalar

Polivinil spirt (PVS) asosida yantar kislotasi (suksin kislotasi) bilan tiklangan proton almashinuvi membranalariga turli qo'shimchalar kiritilishi ularning tuzilishi va xossalariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Xususan, kremniy dioksidi (SiO_2) nanozarralari va uglerod nanonaychalari (UNN) kabi noorganik qo'shimchalar, shuningdek, sulfolovchi agentlar, masalan, alkilbenzosulfon kislota (ABSK) membrananing fazaviy xususiyati, tarkibi, suv ushlab turish qobiliyati hamda proton o'tkazuvchanligini o'zgartirishiga sabab bo'ladi. Ushbu bo'limda PVS–yantar kislotasi asosida tayyorlangan to'rtta turdagi nanokompozit

membranalarning (O, N, DK va NDK) difraktogramma (XRD) tahlil natijalari keltirilgan.

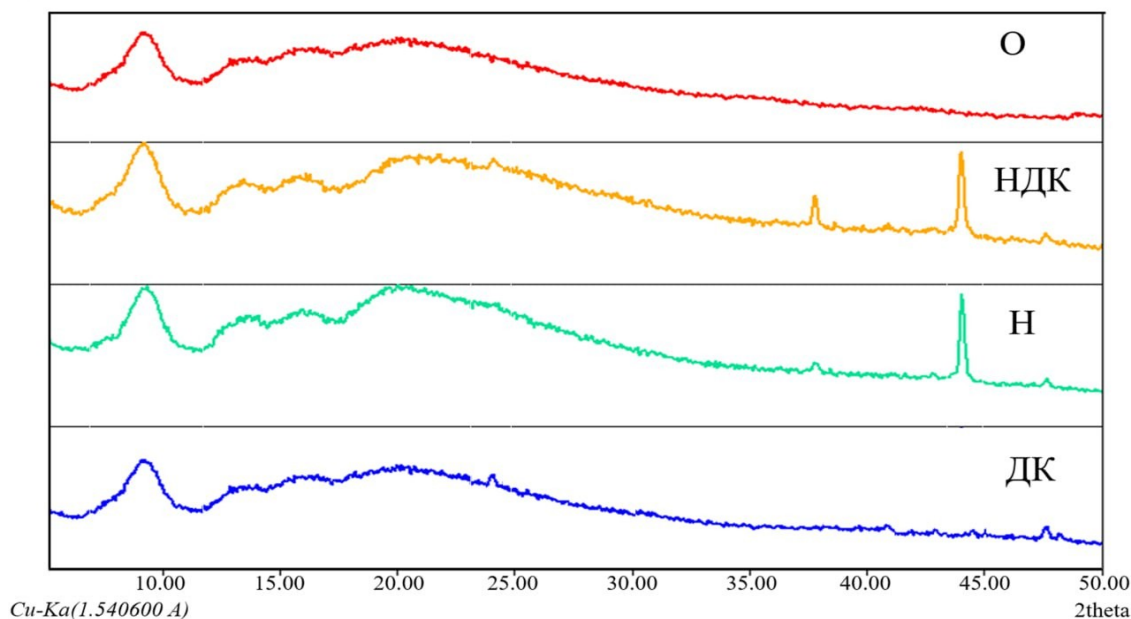
Yuqorida keltirilgan membranalarning difraktometr qurilmasi yordamida rentgen faza tahlil qilinib, har birining strukturasi kristallik va amorflik xususiyatlari, kristallitlarining o'lchamlari aniqlandi.

1-Jadval.

PVS-yantar kislotasi asosida tayyorlangan nanokompozit membranalar (O, H, DK va HDK) ning rentgen difraktomet qurilmasida olingan natijalarning tahlili.

№	Nanokompozit membranalar nomi	Amorflik darajasi (%)	Kristallik darajasi (%)	Nanokompozit kristallitlarning o'rtcha o'lchami (nm)
1	O	92,8	7,2	43,4
2	N	87,5	12,5	26,8
3	DK	90,4	9,6	52
4	NDK	89,3	10,7	31.3

Dastlabki namuna (qizil chiziq) PVS polimeri payvandlovchi yantar kislota bilan polimer to'rini hosil qilgan, hech qanday nanoto'ldiruvchi qo'shilmagan. Dastlabki namuna ya'ni PVS-yantar kislota matritsasiga uglerod nanonaylar (UNN) kiritilgan (yashil chiziq). Dastlabki namunaga kremniy dioksidi (SiO_2) nanozarralari kiritilgan (ko'k chiziq) ba bir vaqtning o'zida UNN va SiO_2 nanoto'ldiruvchilari kiritilgan (sariq chiziq).



Rasm 1-. Sentizlangan PVS nanokompozit membranalar difraktogrammasi.

PVS asosidagi dastlabki membrana (O) difraksion spektrida $2\theta \approx 9^\circ$, 16° , 21° va 24° oralig'ida keng, ammo past intensivlikdagi cho'qqilar kuzatildi. Bu uning yarim kristall tuzilishga ega ekanini va yantar kislotasi ta'sirida amorflik ortganini ko'rsatadi. Asosiy (100) va (101) fazalar mavjud bo'lib, umumiy kristallik darajasi 7,2% ni tashkil etdi.

Uglerod nanonaychalar qo'shilgan membrana (N) spektrida yuqoridagi PVS cho'qqilariga qo'shimcha tarzda $2\theta \approx 26^\circ$ (002) va $44,3^\circ$ (100) da UNN ga xos cho'qqilar paydo bo'ldi. Bu nanonaychalar kristall fazalarning tartibini buzib, amorf faza ulushini oshirganini ko'rsatadi. Ayniqsa, $2\theta \approx 9^\circ$ va 21° dagi PVS cho'qqilarining pasaygani bu jarayonni tasdiqlaydi.

SiO_2 bilan to'ldirilgan membrana (DK) spektrida esa amorflik belgilari yaqqolroq. $2\theta \approx 20\text{--}30^\circ$ oralig'ida keng yoyilgan past intensivlikdagi cho'qqilar amorf SiO_2 fazasiga tegishli bo'lib, PVSning kristallik darajasi kamaygan (taxminan 9,6%). PVS cho'qqilari biroz saqlanib qolgan bo'lsa-da, ularning shakli va intensivligi sezilarli darajada o'zgargan.

Kombinatsiyalangan nanoto'ldiruvchilar (NDK) kiritilgan membrananing difraktogrammasi murakkab ko'rinishda: $2\theta \approx 9\text{--}24^\circ$ da PVS, $20\text{--}30^\circ$ da SiO_2 va $\approx 28^\circ$, $44,6^\circ$ atrofida UNN cho'qqilari aniqlangan. Barcha cho'qqilar keng va past intensivlikda bo'lib, bu nanokristallik va amorf fazalarning aralashgan holatini

bildiradi. PVS zanjirlari kuchli tartibsizlikda bo'lib, ikki nanoto'ldiruvchining birgalikdagi ta'siri bilan kristallanadigan segmentlar fragmentatsiyaga uchragan.

2-Jadval.

PVS–yantar kislotali asosida tayyorlangan nanokompozit membranalar (O, N, DK va NDK) mavjud xalqaro karta raqamlariga muvofiqdagi.

No	2θ (°)	d (Å)	Intensivlik (nisbiy)	Manba (fazaviy)	JCPDS №
1	9.1	9.68	100%	PVS kristall fazasi (monoklinik)	49-2218 (PVS)
2	15.9	5.55	~50%	PVS kristall fazasi (monoklinik)	49-2218 (PVS)
3	21.0	4.23	~95%	PVS kristall fazasi (101)	49-2218 (PVS)
4	24.2	3.67	~85%	PVS kristall fazasi yoki amorf SiO ₂	49-2218 / 29-0085
5	26–28	~3.1–3.4	~40% (keng)	UNN grafitsimon (002) yoki amorf SiO ₂	41-1487 (C) / 29-0085 (SiO ₂)
6	32.0	2.79	~15% (keng)	Amorf SiO ₂ (halosimon)	29-0085 (SiO ₂)
7	43.9	2.06	~45%	UNN grafitsimon (100)	41-1487 (C)

Shunday qilib, keltirilgan 2θ qiymatlar har xil membranalarda biroz siljishi mumkin. Intensivliklar nisbiy bo'lib, ularning foizlari eng baland cho'qqi – $\sim 9.1^\circ$ dagi PVS cho'qqiga nisbatan berilgan. JCPDS raqamlari tegishli fazaning standart rentgen difraksiya ma'lumotnomasiga mos keladi, masalan, 49-2218 – PVS polimerining monoklinik kristall fazasi uchun ma'lumotnoma, 29-0085 – amorf kremniy(IV) oksidi uchun, 41-1487 esa UNN uchun mos keladi. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, PVS polimerining Kristall fazasi asosan $2\theta \approx 9-25^\circ$ oralig'idagi cho'qqilar orqali namoyon bo'ladi. Amorf SiO₂ esa aniq cho'qqilar bermaydi, balki $2\theta \approx 21-32^\circ$ atrofida keng va past amplitudali qiya chiziq shaklida difraksiya

qilgani uchun, ushbu diapazondagi keng cho'qqilar aynan SiO_2 borligini tasdiqlagan. Uglerod nanonaychalari uglerod tuzilmasiga o'xshash $2\theta \approx 26-28^\circ$ atrofida va $2\theta \approx 43^\circ$, $44,6^\circ$ va $47,6^\circ$ da o'ziga xos cho'qqilar beradi. Aynan mana shu joylarda cho'qqilarning paydo bo'lishi UNN qo'shimchasi kiritilgan membranalarda kuzatiladi va bu nanonaychalar mavjudligini tasdiqlovchi muhim ko'rsatkich hisoblanadi. O'xshash cho'qqilarning namoyon bo'lishi polimer asosiga tegishli ekanligi aytish mumkin.

Xulosa

PVS asosidagi nanokompozit proton almashinuvi membranalar tarkibiga nanoto'ldiruvchilar kiritilishi, ularning rentgen difraksion spektrlari ma'lumotlariga ko'ra, nanokompozit membrananing strukturasi yaxshi shakllanganligini ko'rsatadi. Monoklin PVS panjarasiga xos difraksion $2\theta \approx 9-24^\circ$ namoyon bo'lgan cho'qqilarda (O) membrana qisman kristall bo'lib,. Uglerod nanonaychalar qo'shilganda N membrananing kristallik darajasi sezilarli darajada ortadi, ammo difraktogrammada UNNga xos yangi cho'qqilar $2\theta \approx 26-28^\circ$ va $44^\circ-47,6^\circ$ da paydo bo'ladi. SiO_2 qo'shilgan membrana DK esa asosan amorf tuzilmaga ega bo'lib, polimer cho'qqilari $2\theta \approx 20-30^\circ$ atrofida amorf SiO_2 fazasi kuzatiladi. NDK membranada esa nanozarrachalarning o'lchamlari kichiraydi va PVS nanokristallar, amorf SiO_2 va UNN gibrid holatda birga uchrab, difraktogrammada bir necha cho'qqilarni hosil qiladi. XRD tahlili shuni ko'rsatadiki, qo'shimchalarsiz membranaga nisbatan nanoto'ldiruvchilar kiritilgan membranalarda kristallik darajasi ortadi, cho'qqilar intensivligi ortadi, ma'lum bir nano-fazalar, masalan, UNNga xos va PVSga xos cho'qqilarda o'zgarishlar kuzatiladi. Bu struktura membranalarning mexanik mustahkamlik, termik barqarorlik, suvni ushlab qolish va proton o'tkazuvchanlik kabi xossalari yaxshilanishiga sezilarli ta'sir ko'rsatishi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Brahma, K., Nayak, R., & Verma, S. K. (2024). Recent advances in development and application of polymer nanocomposite ion exchange membrane for high performance vanadium redox flow battery. *Journal of Energy Storage*, 97, 112850.

2. Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S., Daud, W. R. W., Lim, K. L., Khalid, M., & Walvekar, R. (2020). Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: a review. *Polymer reviews*, 60(1), 171-202.
3. Sreenath, S., Sreelatha, N. P., Pawar, C. M., Dave, V., Bhatt, B., Borle, N. G., & Nagarale, R. K. (2023). Proton conducting organic-inorganic composite membranes for all-vanadium redox flow battery. *Membranes*, 13(6), 574.
4. Yuan, C., & Wang, Y. (2020). Synthesis and characterization of a crosslinked membrane based on sulfonated poly (aryl ether sulfone) and sulfonated polyvinyl alcohol applied in direct methanol fuel cells. *Journal of Polymer Research*, 27(11), 329
5. Moly, P. P., Jeena, C. B., Elsa, P. J., Ambily, K. J., & Joy, V. T. (2018). High performance polyvinyl alcohol/calcium titanate nanocomposite anion-exchange membranes as separators in redox flow batteries. *Polymer Bulletin*, 75, 4409-4428
6. Wu, Y. (2020). Dually Crosslinked Composite Membrane as Cation Conducting Solid Electrolyte for Electrochemical Energy Conversion and Storage System (Master's thesis, University of Waterloo)
7. Wang, W., Xu, M., Wang, S., Xie, X., Lv, Y., & Ramani, V. (2014). Bifunctional Cross-Linking Agents Enhance Anion Exchange Membrane Efficacy for Vanadium Redox Flow Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(44), 49446-49453.
8. Sánchez Ballester, S. C. (2017). *Synthesis and characterization of new polymer electrolytes to use in fuel cells fed with bio-alcohols* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València)
9. Yuan, C. Y., Li, Q., Dong, Y. F., Mao, Z. P., He, W. D., Yan, C. Q., ... & Cheng, P. (2025). Synthesis and characterization of a novel graft polymer based hydrophobic polysulfone main chain and hydrophilic sulfonated polyvinyl alcohol side chain as proton exchange membrane for DMFC. *Journal of Polymer Research*, 32(1), 25
10. Dong, Y., Feng, C., Xie, H., He, Y., Costa, C. M., Lanceros-Mendez, S., ... & He, W. (2024). A composite proton exchange membrane with three-dimensionally-reinforced hydrogen bonding network for durable hydrogen fuel cells. *Inorganic Chemistry Frontiers*
11. Chen, Z., Huang, H., Shi, T., Peng, X., & Feng, J. (2023). Efficiency improvement and Thermo-economic analysis of proton exchange membrane fuel cell system with energy recovery for both air and hydrogen. *Applied Thermal Engineering*, 233, 121114
12. Sanz i López, V. (2022). Modelling and control of high-temperature proton exchange membrane fuel cells for combined heat and power comfort applications.
13. Parnian, M. J., Rowshanzamir, S., & Gashoul, F. (2017). Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of

- sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*, 125, 614-628.
14. Lee, J. W., Yi, C. W., & Kim, K. (2012). The electrochemical properties of the porous Nafion membrane for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(5), 1788-1790.
 15. Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., & Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of membrane science*, 229(1-2), 95-106
 16. Berdiev, U. F., Khudaykulov, I. K., Iskandarov, S. C., Amirova, A. J., & Ashurov, K. B. (2025). Influence of SiO₂ Nanoparticles on the Characteristics of a Polyvinyl Alcohol-Based Proton Exchange Composite Membrane. *East European Journal of Physics*, (1), 265-271.
 17. Abdisaidov, I. J., Gulomjanova, S. G., Khudaykulov, I. K., & Ashurov, K. B. (2024). The Low-Temperature Growth of Carbon Nanotubes Using Nickel Catalyst. *East European Journal of Physics*, (3), 355-358.