

ISKANDAROV SHUXRAT CHORIYEVICH

**VANADIY OQIM AKKUMULATORLARI UCHUN QAYTA
ISHLANGAN V_2O_5 ASOSIDAGI ELEKTROLITLAR VA
NANOQATLAMLAR BILAN MODIFIKATSIYALANGAN
ELEKTRODLAR**

01.04.12 – Nanomateriallar fizikasi va texnologiyasi

Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по техническим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on technical sciences**

Iskandarov Shuxrat Choriyevich

Vanadiy oqim akkumulatorlari uchun qayta ishlangan V_2O_5 asosidagi elektrolitlar va nanoqatlamlar bilan modifikatsiyalangan elektrodlar.....	5
---	---

Искандаров Шухрат Чориевич

Электролиты на основе переработанного V_2O_5 и модифицированные с нанослоями электроды для ванадиевых проточных аккумуляторов.....	23
--	----

Iskandarov Shuxrat Choriyevich

Recycled V_2O_5 based electrolytes and nanolayer-modified electrodes for vanadium flow batteries.....	45
--	----

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ List of published works.....	49
---	----

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH
ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI**

ISKANDAROV SHUXRAT CHORIYEVICH

**VANADIY OQIM AKKUMULATORLARI UCHUN QAYTA
ISHLANGAN V_2O_5 ASOSIDAGI ELEKTROLITLAR VA
NANOQATLAMLAR BILAN MODIFIKATSIYALANGAN
ELEKTRODLAR**

01.04.12 – Nanomateriallar fizikasi va texnologiyasi

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent—2025

Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2025.1.PhD/T5212 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya O'zR FA Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezume)) Ilmiy kengash veb- sahifasida (www.iplt.uz) hamda "ZiyoNet" axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Ashurov Xatam Baxronovich
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Alimov Umarbek Kadirberganovich
texnika fanlari doktori, professor

Maxmanov Urol Qudratovich
fizika–matematika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti

Dissertatsiya himoyasi Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 raqamli ilmiy kengashning 2025-yil " **26** " **sentabr** soat **14:30** dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100125, Toshkent shahri, Do'rmon yo'li ko'chasi, 33-uy. Tel./faks: (99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz, Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti majlislar zali)

Dissertatsiya bilan Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№ **9** raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100125, Toshkent shahri, Do'rmon yo'li ko'chasi, 33-uy. Tel: (99871) 262-31-69.)

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil " **17** " **sentabr** kuni tarqatildi.
(2025-yil " **17** " **sentabr**dagi № **9** raqamli reyestr bayonnomasi)



X.B. Ashurov
Ilmiy daraja beruvchi
Ilmiy kengash raisi, texnika
fanlari
doktori, professor

I.D. Yadgarov
Ilmiy daraja beruvchi
Ilmiy kengash ilmiy kotibi,
f-m.f.d., professor

U.K. Maxmanov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash
qoshidagi ilmiy seminar raisi
f-m.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiya annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va ahamiyati. So‘nggi vaqtlarda ijtimoiy hayotning va jahon iqtisodiyotining jadallik bilan o‘sishi, elektr energiyaga bo‘lgan talabni sezilarli darajada oshirdi. Butun dunyo bo‘ylab ishlab chiqariladigan elektr energiyaning 80% qayta tiklanmaydigan qazib olinadigan yoqilg‘idan, ya‘ni 28,9% ko‘mirdan, 21,4% tabiiy gazdan va 31,1% neftdan olinadi. Energiya manbalarining qayta tiklanmaydigan (qazilma boyliklar) turini cheklanganligi va salbiy ta‘siri hammaga ma‘lum. Qayta tiklanuvchi energiya resurslari (gidroelektr, shamol, quyosh, geotermal, issiqlik va to‘lqin energiya) toza energiya manbalari hisoblanadi. Ammo, qayta tiklanuvchi energiya manbalaridan olinadigan elektr energiya doimiy emasligi (tabiat hodisalariga bog‘liqligi) katta hajmli energiya saqlash texnologiyalariga bo‘lgan ehtiyojni ortishiga olib kelmoqda.

Energiya saqlash texnologiyalari asosan ikki turga: mexanik va elektrokimyoviy energiya saqlash usullarga bo‘linadi. Mexanik usullar katta geografik sharoitlarni talab qiladi. Kimyoviy energiya saqlash usullarining ko‘p turlari mavjud bo‘lishiga qaramasdan katta hajmli energiya saqlash uchun to‘liq vanadiy oksidlanish-qaytarilish oqim batareyalari (ing. vanadium redox flow battery VRFB) juda qulay. Mazkur akkumulatorlarning zaryad va razryad tezligi, ekologik xavfsizligi, qulay moslashuvchanligi va uzoq muddat foydalanish imkoniyati sababli istiqbolli texnologiya hisoblanadi. Ammo, VOA elektrolitlarining energiya zichligini oshirish ustida ko‘plab ishlar qilinishiga qaramasdan, elektrolitlarning energiya zichligi va yuqori narxi tufayli VOAlar keng miqyosidan foydalanishni sezilarli darajada cheklamoqda.

Odatda hamma ishlab chiqaruvchilar VOA larida o‘ta toza, 99,99 % li V_2O_5 dan tayyorlangan standart elektrolitlar ishlatiladi. Buning natijasida tannarx bilan bog‘liq muammo yuzaga keladi. Ushbu muammolarni hisobga olgan holda, qayta ishlangan vanadiy besh oksiddan elektrolit sifatida foydalanish mumkin. Shuning uchun ham qayta ishlangan vanadiy besh oksidini (V_2O_5) kelajakda vanadiy elektrolitlari sifatida ishlatish imkoniyati ko‘rib chiqish juda dolzarb. Katalizator sifatida foydalanilgan V_2O_5 oksididan, vanadiy oqim akkumulatorlari uchun elektrolit sifatida foydalanish, atrof-muhitning ekologik xavfini kamaytirish bilan birga VOA elektrolitlarning tannarxini birmuncha pasaytirish imoniyatini beradi.

Sulfat kislota ishlab chiqarishda vanadiy besh oksidi (V_2O_5), SO_2 oksidni SO_3 oksidga aylantirish reaksiyasida katalizator sifatida keng qo‘llaniladi. Butun dunyoda sulfat kislota ishlab chiqarish hajmi 2020-yilda 284,4 million metrik tonnani tashkil etgan bo‘lsa, 2026-yilga kelib 311 million metrik tonnaga yetishi mumkin. Xususan, O‘zbekistonda ham hozirgi vaqtda yiliga 3 million tonna sulfat kislota ishlab chiqarilmoqda. Ushbu mahsulotlarni ishlab chiqarish uchun 180 tonna katalizatorga ehtiyoj bor. Sulfat kislota ishlab chiqarishda foydalanib bo‘lingan katalizator chiqindilari inson hayoti va atrof-muhit uchun zaharli bo‘lganligi sababli ekologik muammolarga sabab bo‘lmoqda. Foydalanib bo‘lingan V_2O_5 oksidini utilitatsiya qilish ham iqtisodiy ham ekologik muammodir.

Ushbu tadqiqot ishi O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi “2022–2026-yillarda yangi O‘zbekistonni rivojlantirish strategiyasi

to'g'risida"gi PF-60-sonli Farmoni, 2017-yil 17-fevraldagi "Fanlar akademiyasi faoliyatini yanada takomillashtirish, ilmiy-tadqiqot ishlarini tashkil etish, boshqarish va moliyalashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-2789-sonli Farmoni va 2019-yil 22-avgustdagi "Xo'jalik va maxsus sohalarida energiya samaradorligini oshirish, energiyani tejash texnologiyalarini joriy etish va qayta tiklanadigan energiya manbalarini rivojlantirish bo'yicha tezkor choralar to'g'risida"gi PF-4422-sonli Farmonlarida belgilangan vazifalarning amalga oshirilishiga ma'lum darajada hissa qo'shadi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur dissertatsiyaning tadqiqot ishlari O'zbekiston Respublikasida ilm-fan va texnologiyalar rivojlanishining "Fizika, astronomiya, energetika va mashinasozlik" yo'nalishlariga muvofiq amalga oshirildi.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Zamonaviy redoks oqim batareyasi (RFB) birinchi marta 1970-yillarda Milliy Aeronavtika va Koinot Boshqarmasi (NASA) xodimi Lourens Taller tomonidan taqdim etilgan. Birinchi redoks oqim batareyasi musbat yarim kamerada $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ galoid elektrolit eritmasidan va manfiy yarim kamerada $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ galoid elektrolit eritmasidan foydalangan. Afsuski, tizimning aylanish muddati membrana bo'ylab faol ionlarning tarqalishi tufayli ikkita yarim hujayra elektrolitlarining o'zaro ifloslanishi, shuningdek, zaryadlash paytida salbiy elektrodda ortiqcha H_2 hosil bo'lishi bilan jiddiy cheklangan edi.

Skyllas-Kazakos va uning hamkasblari Yangi Janubiy Uels universiteti (UNSW), Avstraliya 1980-yillarning o'rtalarida birinchi vanadiy oksidlanish qaytarilish batareyani yangi vanadiy oqim akkumulatorlarini (VOA) ishlab chiqdi va reaksiya mexanizmlari, elektrod va membranani o'zgartirish, elektrolitlarni optimallashtirish va ishlab chiqarish, hujayra nazorati, modellashtirish va simulatsiyalar bo'yicha bir qancha tadqiqotlar olib bordi. 1990-yillarning o'rtalarida guruh Tailanddagi quyosh uyini va elektr golf aravasini quvvatlantirish uchun VOA ning birinchi sinov jarayonlarini ham o'tkazdi.

So'nggi 30 yil davomida har xil turdagi oqim batareyalar ishlab chiqilayotgan bo'lsa-da, VOA eng istiqbolli hisoblanmoqda, chunki anolit va katolit bir xil elementni, ya'ni vanadiyni bir necha oksidlanish darajasiga (V^{5+} dan V^{2+} gacha) ega. Elektrolitlar VOA tizimida buzilmaydigan komponent bo'lsa-da, elektrolitning iqtisodiy qiymati umumiy iqtisodiy ulushining taxminan 30–40 % ni tashkil qiladi. Elektrolitlar ishlab chiqarishda yuqori tozalikdagi vanadiy xomashyosidan foydalanish ham VOA narxini oshirishiga sabab bo'ladi. Ushbu muammolarni hal qilishning iqtisodiy jihatdan samarali usullaridan biri elektrolitlar ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida pastroq tozalikdagi yoki qayta ishlangan vanadiyni qo'llash orqali hal qilish mumkin.

Bundan tashqari VOAlarini yana bir muhim qismlaridan biri bu elektrodlardir. VOA tizimlari uchun 1987-yilda Avstraliyalik, Yangi Janubiy Uels universiteti (UNSW), olimlari M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos turli elektrod materiallari bo'yicha birinchi bo'lib ilmiy tadqiqotlarini e'lon qildi. Ushbu tadqiqot vaqtida grafit ijobiy yarim hujayraning oksidlovchi muhiti ostida parchalanishga moyilligi

ma'lum bo'lib, bu ijobiy elektrolitda uglerod suspenziyasining shakllanishiga olib keladi.

2015-yilda (Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul): Janubiy Korealik, K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim olimlar elektrodlar va reaksiya mexanizmlari bo'yicha ilmiy maqola chop etdilar, unda VOA ilovalari uchun uglerod va metall asosidagi elektrodning rivojlanishi muhokama qilindi. Ular ko'rib chiqilgandan so'ng, VOA uchun metall elektrokatalizatorlarni ishlab chiqarish va ishlashi bo'yicha yangi tadqiqot ishlari nashr etila boshladi. Shu bilan birga, metall oksidi elektrokatalizatorlaridan foydalanishga bo'lgan qiziqish keskin oshdi. Shunday qilib, bunday elektrodning katalitik ish faoliyatini yaxshilash, ularning o'tkazuvchanligini oshirish va elektrod yuzasiga foydali funksional guruhlarni kiritish maqsadida uglerod asosidagi substratlarga bir nechta metall va metall oksidi elektrokatalizatorlari qo'shildi.

Carnegie Mellon University (Pittsburgh, Pennsylvania, AQSh) olimlar Kozbial va boshqalar. Grafit yuzasining gidrofobligi atmosfera muhitida gidrofobik organik ifloslantiruvchi moddalarning (ya'ni, uglevododlar) adsorbsiyasi bilan bog'liqligini va agar adsorbsiyalangan organik ifloslantiruvchi moddalar olib tashlansa, grafit yuzasi gidrofil bo'lishi mumkinligini xabar qildi.

Bundan tashqari, Université de Montpellier (Fransiya) universiteti olimlari Le, T.X., Bechelany, M., Cretin M. kislorod o'z ichiga olgan funksional guruhlarning grafit namat yuzasiga biriktirilishi uning gidrofilligi va elektrokimyoviy faolligini samarali oshirishi mumkinligini ko'rsatdi. Yuqoridagi muammolardan kelib chiqib, dissertatsiya ishi Elektrod sifatida foydalaniladigan grafit namatni yemirilishi va elektroaktivligini oshirish uchun grafit namat yuzasini atom qavat o'stirish (ALD) usulida TiO_2 nanoqoplama qoplash tadqiqotlariga bag'ishlangan.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan ilmiy tadqiqot muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya ishi Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutining ilmiy-tadqiqot ishlar rejasiga muvofiq,

ΦА-Аtex-2018-45 "Mahalliy xomashyo asosida vanadiy oqim akkumulatorini ishlab chiqish" loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi: Vanadiy oqim akkumulatori uchun qayta ishlangan vanadiy besh oksididan (V_2O_5) elektrolit sifatida foydalanish imkoniyatini o'rganish hamda elektrod yuzasiga atom qavat o'stirish (ALD) usulida TiO_2 nanoqoplamalar qoplash orqali elektrod samaradorligini oshirish va yemirilishini oldini olish.

Tadqiqotning vazifalari. Yuqorida keltirib o'tilgan maqsaddan kelib chiqqan holda, quyidagi vazifalar belgilab olindi:

- Sulfat kislota ishlab chiqarishda katalizator sifatida foydalanilgan vanadiyli texnogen chiqindini qayta ishlab, V_2O_5 ni tozalash usulini ishlab chiqish;

- qayta ishlangan V_2O_5 kukunining bir qancha usullar bilan tarkibini o'rganish;

- qayta ishlangan V_2O_5 kukunidan elektrolit tayyorlash hamda tayyorlangan elektrolit va elektrodni sinovdan o'tkazish uchun bir yacheykali membrana elektron blok (MEB) laboratoriya modelini yaratish;

- tayyorlangan elektrolitni zaryad va razryad jarayonlarini va energiya samaradorligini aniqlash;

-elektrod namat sirtiga ALD usulida turli qalinlikdagi TiO_2 li modifikatsiyalangan qatlam o‘stirish hamda uning xususiyatlarini o‘rganish;

-zaryad va razryad siklidan keyin elektrod sirtidagi yemirilish omillarini aniqlash;

-vanadiy oqim akkumulator MEB uchun mustahkam, ishlov berish qulay materiallardan foydalanib, bipolyar plastinkaning yangi texnologik yechim ishlab chiqish.

Tadqiqotning obyekti. Navoiy kon-metallurgiya kombinatida sulfat kislota ishlab chiqarishda katalizator sifatida ishlatilgan V_2O_5 kukunini qayta ishlab, yana sulfat kislota ishlab chiqarish uchun foydalaniladi. Qayta ishlangan V_2O_5 kukunini yangi soha Vanadiy oqim akkumulatorlari uchun arzon elektrolit sifatida foydalanish va yupqa qatlamli TiO_2 bilan uglerod namat sirtini modifikatsiyalash.

Tadqiqot predmeti – Vanadiy oqim akkumulatorlarda energiya sig‘im vazifasini bajaruvchi elektrolitlarni tarkibidagi vanadiy birikmalarning oksidlanish darajasini o‘zgarishi, shuningdek, elektrod tizimini modifikatsiyalangandan keyingi xususiyatlaridir.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsion ishni bajarishda qayta ishlangan V_2O_5 kukunining tarkibini SEM va Elektron zond mikroanalizator yordamida EDS tahlili hamda uning fazaviy holatini Rentgen nurlari difraksiyasi (XRD), molekular tebranishini esa Raman spektroskopiyasi (RS) va elektrolitlarni oksidlanish darajasini Ultrabinafsha spektroskopiyasi (UV–1280 UV–Vis spectrophotometer) tahlil usullari tanlab olindi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

- ilk bor modifikatsiyalangan nanoqoplamali elektrodni sinovdan o‘tkazish maqsadida bir yacheykali membrana elektron blok (MEB) laboratoriya modeli ishlab chiqildi;
- ilk bor ALD usulida uglerod namat yuzasiga nanoqoplamali TiO_2 qoplash orqali 50 nm qalinlikda o‘stirilgan TiO_2 li elektrodning zaryadlanish vaqti 1,5-martagacha kamayishi va optimal qalinlik 50 nm ekanligi aniqlandi;
- ilk bor TiO_2 bilan modifikatsiyalangan katod elektrodlarida yemirilish 2,3 martagacha kamayishi aniqlandi. Bundan tashqari katod elektrodlaridagi yemirilish TiO_2 nanoqoplama qalinligiga bog‘liq etmasligi aniqlandi;
- ilk bor vanadiy oqim akkumulatorlar MEB uchun yangi turdagi bipolyar plastinkalar texnologiyasi yechimi taklif qilindi. (№ FAP 02314. 31.07.2023)

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Sulfat kislota ishlab chiqarishda katalizator sifatida foydalanilgan vanadiyli texnogen chiqindini qayta ishlab, V_2O_5 ni tozalash usulini ishlab chiqildi. Qayta ishlangan V_2O_5 kukunidan tayyorlangan elektrolitni hamda modifikatsiyalangan nanoqoplamali elektrodni sinovdan o‘tkazish maqsadida bir yacheykali membrana elektron blok (MEB) laboratoriya modeli ishlab chiqildi.

ALD usulida, uglerod namat yuzasiga nano qoplamali TiO_2 qoplash orqali, 50 nm qalinlikda, gidrofillik va katalitik xususiyatini to‘liq namoyon qilib, 50 nm

optimal qalinlik ekanligi aniqlandi. Ko'p qatlamli vanadiy oqim akkumulatorlar MEB uchun yangi turdagi bipolyar plastinkalar texnologiyasi yechimi taklif qilindi.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Tadqiqotning ishonchliligini zamonaviy standartlashtirilgan usullar va qo'shimcha tadqiqot usullarini qo'llash, yuqori aniqlikdagi asboblardan foydalanish, shuningdek, aniq statistik natijalar olish uchun eksperimental ma'lumotlarni kerakli darajada ta'minlanadi. Zamonaviy eksperimental texnologiyani qo'llash va olingan natijalar va boshqa mualliflarning ma'lumotlari bilan mos kelishiga asoslanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining *ilmiy ahamiyati* sulfat kislota ishlab chiqarishda ishlatilgan V_2O_5 ni tozalash usulini yaratish va uni tozaligini tekshirib, VOA uchun elektrolit tayyorlash hamda elektrod materiali sifatida foydalaniladigan grafit namat sirtini TiO_2 bilan nanoqoplama qoplab, elektrodning yemirilish jarayonini oldini olish. Qayta ishlangan V_2O_5 dan elektrolit tayyorlab, modifikatsiyalangan elektrodni xususiyatlarini o'rganish uchun bir yacheykali MEB yig'ish, bu esa vanadiy elektrolitlarini oksidlanish jarayoni va modifikatsiyalangan elektrodni tabiatini chuqurroq tushunchaga ega bo'lish uchun keng qamrovli nazariy tadqiqotlar o'tkazish imkonini beradi.

Tadqiqot natijalarining *amaliy ahamiyati*, qayta ishlangan V_2O_5 dan tayyorlangan elektrolit hamda modifikatsiyalangan elektrodlar VOA uchun arzon elektrolit va zaryad/razryad jarayonida yemirilishga chidamli elektrod sifatida qo'llanilishi mumkin. Ushbu dissertatsiya doirasida olingan natijalar qayta tiklanuvchi energiya manbaidan olingan energiyani saqlash sohasida ya'ni VOA uchun qo'llanilishi mumkin.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi

Vanadiy oqim akkumulatorlari uchun qayta ishlangan V_2O_5 asosidagi elektrolitlar va nanoqatlamlar bilan modifikatsiyalangan elektrodlar bo'yicha tadqiqot natijalariga ko'ra:

Ko'p yacheykali MEB uchun O'zbekiston Respublikasi Intellektual mulk agentligi tomonidan foydali modelga patent olindi (№ FAP 02314, №-31.07.2023-y.). Natijada, ko'p yacheykali MEB yig'ishda yuqa (2–3 mm) grafit plitalardan foydalaniladi. Grafit materiali mo'rtligi uchun ko'p yacheykali grafit plitalarni yig'ish jarayonida grafit plitani sinish ehtimoli yuqori. Shu sababli ushbu patentda grafit plita materialini o'rniga arzon, ishlov berish qulay mustahkam materiallardan foydalanish taklif etilgan.

Qayta tiklanuvchi energiya manbalaridan olinadigan energiyani saqlash va iste'molga yo'qotishsiz yetkazib berishda, katta hajmli energiya saqlash texnologiyalarning ulushi katta. Qayta tiklanuvchi energiya manbalaridan foydalanishda yaqin kelajakda eng istiqboli texnologiyalardan biri hisoblanayotgan vanadiy oqim akkumulatorlarini imkoniyati mavzusidagi maqolamizga: “*Solving the Problem of Energy Storage for Solar Photovoltaic Plants (Review)*” quydagi xorijiy tadqiqotchilar (Physical Review Letters. 2020. V.124. №19. p.196402, IF=9.185; Applied Solar Energy. 2024. V.60. p.357–369, IF=1.6; Membranes. 2021. V.11. №11. p.867, IF=4.2; Applied Solar Energy. 2022. V.58. p.444–457, IF=1.6)

har xil turdagi katta hajmli energiya saqlash akkumulatorlarining yutuq va kamchiliklarini taqqoslashda keng foydalangan.

Tadqiqot natijalarining aprobatyasi. Mazkur tadqiqotning natijalari 14 ta xalqaro ilmiy-texnik va ilmiy amaliy anjumanlarda aprobatyadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.

Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 20 ta ilmiy ish chop etilgan, jumladan 1 ta O'zbekiston Respublikasi patent va O'zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya Komissiyasi tomonidan tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda, dissertatsiya ishining asosiy ilmiy natijalari 5 ta maqola, shulardan 3 ta respublika va 2 ta xorijiy ilmiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiya tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, 4 ta bob, xulosa, 113 ta adabiyotlar ro'yxati, 40 ta rasm va 5 ta jadvaldan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 100 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning kirish qismida dissertatsiya mavzusining ahamiyati va dolzarbligi asoslab berilgan. Tadqiqotning maqsadi va vazifalari shakllantirilgan, tadqiqot obyekti, predmeti va usullari haqida ma'lumot berilgan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasi fan va texnikani rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi aniqlangan. Olingan natijalarning ilmiy yangiligi va ilmiy-amaliy ahamiyati ta'riflangan. Ushbu natijalarning ishonchliligi, ularning amaliyotga tatbiq qilinishi, ishning aprobatiya natijalari hamda dissertatsiya tuzilishi haqida ma'lumot berilgan.

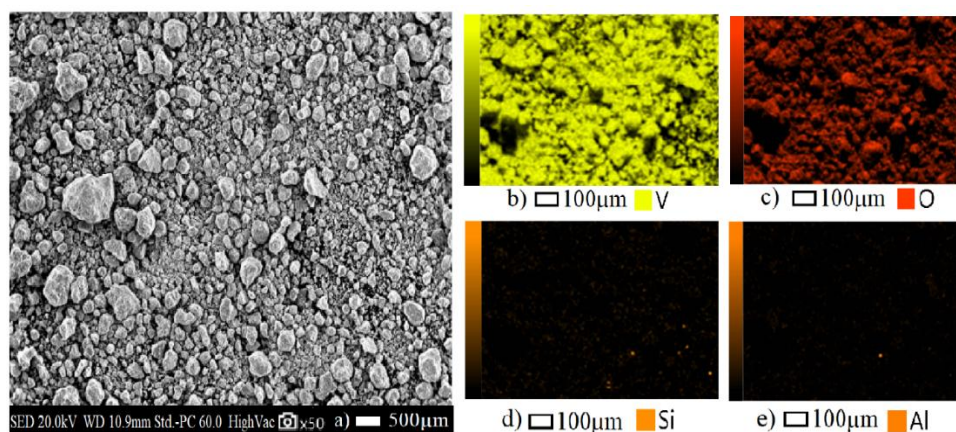
Dissertatsiyaning birinchi bobida zamonaviy adabiyotlar asosida qayta tiklanuvchi energiya manbalarini rivojlanishida katta hajmli energiya saqlash texnologiyalarining ahamiyati va turlari haqida batafsil ma'lumotlar keltirib o'tilgan. Yaqin kelajakda eng istiqbolli energiya saqlash texnologiyalari va ularning yutuq va kamchiliklari va sohasidagi ilmiy tadqiqotlarning holati tahlil qilingan, shuningdek, ushbu sohadagi mavjud muammolar bayon etilgan.

Ikkinchi bob "Vanadiy oqim akkumulator elektrolitlari uchun ikkilamchi V_2O_5 kukunini tozalash usuli va namunalarni analitik tahlili" dissertatsiyada ishlatilgan asosiy boshlang'ich materiallarning xususiyatlari haqida ma'lumot beradi: texnogen chiqindilar — Navoiy kon-metallurgiya kombinatida sulfat kislota ishlab chiqarishda katalizator sifatida ishlatilgan V_2O_5 kukunini qayta ishlab, qayta ishlangan V_2O_5 kukunining bir qancha usullar bilan tarkibini o'rganish tavsiflangan.

Qayta ishlangan V_2O_5 kukunida elektrolit tayyorlash usullari bilan tanishib afzal usul tanlab olinib vanadiy oqim akkumulatorlari uchun elektrolit tayyorlash haqida ma'lumotlar berilgan. Tayyorlangan elektrolitimizni tajriba sinov jarayonlaridan o'tkazish uchun bir yacheykali membran elektron blok yig'ilib elektrolit va elektrodlarni sinov qurilmalari haqida qisqacha ma'lumotlar keltirib o'tilgan

Uchinchi bob "Qayta ishlangan vanadiy besh (V_2O_5) oksidini vanadiy oquvchan akkumulator elektrolitlari uchun foydalanish imkoniyati" qayta ishlangan vanadiy oksid tarkibidagi qo'shimcha elementlar mavjudligini tekshirish

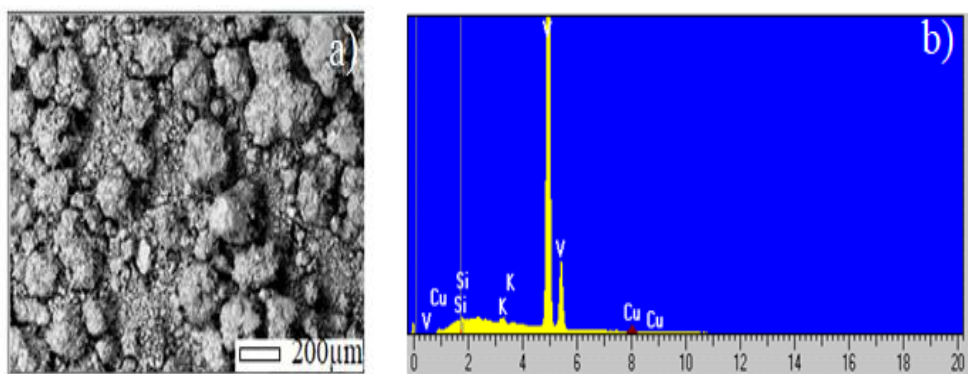
uchun biz ikki xil usuldan foydalandik. Birinchi usul JSM–IT200 markali Scanning Electron Microscopy (SEM) yordamida tekshirildi. 1-a)-rasmda 500 μm o'lchamdagi (V_2O_5) kukunning umumiy ko'rinishi tasvirlangan. Ushbu tasvirdagi b) rasmda vanadiy elementi butun sir bo'yicha taqsimlangan va c) rasmdan esa kislorod elementi butun yuza bo'yicha taqsimlangan. Bundan ko'rinadiki namunamizning asosiy miqdorini butun hajm bo'ylab kislorod va vanadiy tarqalgani ko'rinib turibdi.



1-rasm. (V_2O_5) kukuni SEM da tasviri. a) vanadiy oksidini umumiy tasviri, b) vanadiy, c) kislorod d) kremniy e) aluminiy elementlarining ko'rinishi

d) rasmdagi namuna yuzasining ma'lum joylarida kichkina nuqtachalar shaklida kremniy elementini namoyon bo'lgan, xuddi shunday tasvirni e) rasmda aluminiy elementini kuzatishimiz mumkin. Ushbu rasmlarni hammasi 100 μm o'lchamdagi tasviri.

Ushbu (V_2O_5) kukuni tarkibini aniqlash uchun ikkinchi usul JXA–8800R Elektron zond mikroanalizator (Jeol, Yaponiya) yordamida amalga oshirildi.



2-rasm. JXA-8800R Elektron zond mikroanalizator yordamida olingan tasvir va elementlar grafigi keltirilgan

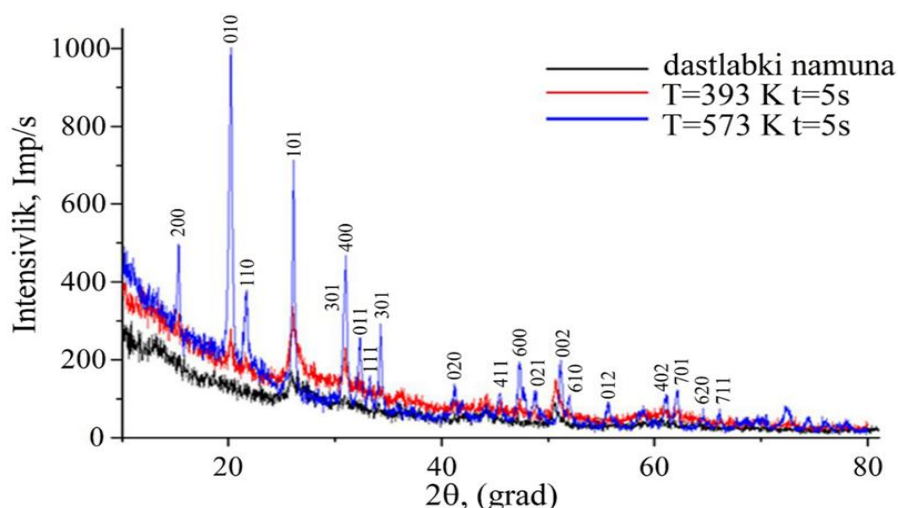
2-rasmda a) tasvirda vanadiy oksidi kukunining 200 μm o'lchamdagi tasviri keltirilgan, namunaning qora rangda bo'lishining sababi, qurilma (JXA-8800R) namuna yuzasida kislorod elementi evaziga ekranda tasvirni ko'rish imkoniyati yo'qoladi. Qurilmadan tushayotgan nurni to'liq yutilishi uchun yuqorida aytib o'tilgan vakuum-yoy usuli yordamida namuna yuzasiga 3–4 nm qalinlikda uglerodli qatlam o'stirildi. b) namunamizning tarkibidagi elementlarning piklari keltirilgan. Ushbu grafigimizdan ko'rinib turibdiki namunamiz tarkibida, vanadiy elementining piki intinsivligi yuqori buning sababi namunaning tarkibiy qismini asosan vanadiy elementidan iboratligidadir. Ushbu rasmda ko'rinib turibdiki, fonoviy rejimda Mis (Cu), Kremniy (Si), Kaliy (K) elementlarini ham kuzatishimiz mumkin. Mis (Cu) elementni bo'lishiga sabab biz taglik sifatida latundan foydalandik, ushbu taglik hisobiga 0.98% Mis (Cu) piki nomoyon bo'lgan.

Skannerlovchi elektron mikroskop yordamida aniqlangan V_2O_5 kukuni tarkibida namoyon bo'lgan Aluminiy (Al) elementi kuzatilishiga sabab etalon taglik fondan ayirib tashlanmagani hisobiga ekanligi aniqlandi.

Ushbu keltirilgan ikki usulda ham V_2O_5 kukuni tarkibidagi elementlar bir-birini takrorlaydi. Qayta ishlangan V_2O_5 kukunining tozalik darajasi yuqori (SEM) 99.61% (JXA-8800R Jeol) 98.37% V_2O_5 kukuni mavjudligi va konsentratsiyasi bir-birini takrorlashi aniqlandi.

Qayta ishlangan V_2O_5 kukunining fazaviy analizini XRD rentgen difraktometr yordamida aniqlandi. 3- rasmda (V_2O_5) kukunining termik ishlov berilmagan dastlabki namuna grafigi hamda $T=393$ K va $T=573$ K temperaturada termik ishlov berilgandagi difraktogrammasi solishtirilgan.

Rasmdan ko'rinadiki, qora chiziq bilan ko'rsatilgan cho'qqilar dastlabki ishlov berilmagan V_2O_5 kukunining difraktogrammasi, bunda bir nechta yondosh elementlarining kukun tarkibida mavjudligi evaziga qo'shimcha fon hosil bo'lgan (asosan suv molekullari hisobiga). Bu dastlabki namuna difraktogrammasidagi $2\theta=26,41$; $2\theta=44,13$; $2\theta=50,58$; burchaklarida chiqqan cho'qqilar intensivligi sezilarli darajada yuqori emas. Buning sababi kukunning namligi va shu bilan bir qatorda amorf xususiyatga ega ekanligi hisobiga yondosh fonli cho'qqilar hosil bo'lishi kuzatildi.



3- rasm. Qayta ishlangan V_2O_5 oksid kukuni difraktogrammasi

Dastlabki V_2O_5 namunadagi namlikni yo'qotish maqsadida kukunga termik ishlov berildi. Ushbu namunamizga SNOL – markali qizdiruvchi pechka yordamida $T=393$ K temperaturada $t=5$ soat davomida termik ishlov berildi. Termik ishlov berilgan kukunni difraktogrammasi rasmdagi qizil chiziq bilan ko'rsatilgan. Namunaga termik ishlov berilgandan so'ng V_2O_5 kukunida bir qancha intensivligi yuqori bo'lgan cho'qqilar hosil bo'lishini kuzatildi. Bunga sabab yuqorida aytib o'tganimizdek kukun tarkibidagi namlikni kamayishi va yengil elementlarning kukun tarkibidan uchib ketishi oqibatida yuzaga keladi. Bunda cho'qqilar $2\theta=14,96$; $2\theta=20,19$; $2\theta=26,02$; $2\theta=30,93$; $2\theta=44,21$; $2\theta=47,31$; $2\theta=50,65$; burchaklarda namoyon bo'ladi. Cho'qqilar intensivligi amorflikning kamayishi hisobiga oshishi kuzatiladi.

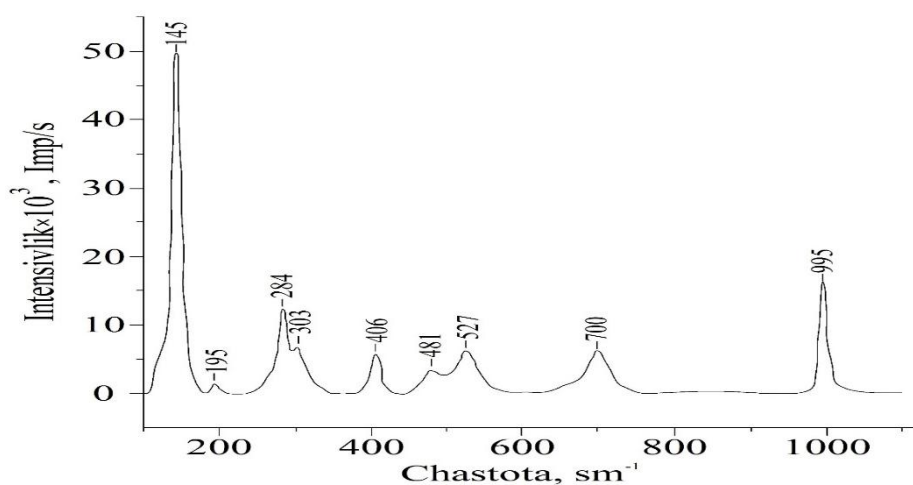
SNOL – markali qizdiruvchi pechka yordamida yanada yuqoriroq $T=573$ K temperatura bilan $t=5$ soat davomida termik ishlov berildi. Buning natijasida $T=573$

K temperaturada termik ishlov berilgan namunamizda esa mutlaqo kristallikka ega bo'lgan, kristallik fazaviy guruhi Pmmn bo'lgan ortorombik xususiyatli kristall panjaraga ega V_2O_5 kukuniga olindi, bir nechta yangi cho'qqilar yuzaga kelishi va kukun tarkibida namlik yo'qolishi kuzatildi. Bu namunamizda $2\theta=15,32$; $2\theta=20,19$; $2\theta=21,66$; $2\theta=26,07$; $2\theta=30,98$; $2\theta=32,37$; $2\theta=33,26$; $2\theta=34,21$; $2\theta=41,17$; $2\theta=54,51$; $2\theta=47,26$; $2\theta=48,65$; $2\theta=51,17$; $2\theta=51,99$; $2\theta=55,56$; $2\theta=58,89$; $2\theta=61,02$; $2\theta=62,07$; $2\theta=64,54$; $2\theta=66,06$; burchaklarda V_2O_5 kukuni cho'qqilari kuzatildi. 573 K temperaturada ishlov berilgan kukunning kristall panjara tugunlarida joylashuvi 5-rasmda Kristall panjara markazida vanadiy va atrofida kislorodni tutib turgan kristallashuv ko'rsatilgan, kiristallashish ortorombik ideal xususiyatni nomoyon qilishi kuzatildi.

Ushbu natijalar asosida shuni ta'kidlash mumkinki, dastlabki ishlov berilmagan namunaga nisbatan, 393 K, 593K temperaturalarda termik ishlov berilgan namunalarining cho'qqilar sonining geometrik progressiya asosida ko'payib borishi aniqlandi.

Natijalar shuni ko'rsatadiki, 593 K temperaturada termik ishlov berilgan namuna intensivligi, dastlabki ishlov berilmagan namuna intensivlikdan 5 baravarga va 393 K temperaturada termik ishlov berilgan namunadan esa 2,8 baravarga oshishi kuzatildi.

Raman spektrlari xona haroratida InVia Raman spektrometri yordamida V_2O_5 kukunining molekular bog'lanishi o'rganildi. Raman spektroskopik o'lchovlar ichki va tashqi rejimlarga mos keladigan yuqori va past to'lqin soni sohalarda joylashgan ($3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$) ruxsat etilgan rejimlarning shakli va chastotasi yordamida muhokama qilindi. Ichki rejimlar $500-1000\text{ cm}^{-1}$ to'lqin uzunligi oralig'ida V-O elastik (cho'zilish) tebranishlaridan iborat va tashqi rejimlar $100-500\text{ cm}^{-1}$ to'lqin uzunliklari oralig'idagi V-O-V egilish tebranishlarini o'z ichiga oladi.



4-rasm.
 V_2O_5 kukuni
Raman
spektri

V_2O_5 kristall kukuni ($3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$) Raman aktiv rejimlarni namoyish etdi va bu mos ravishda 4-rasm piklar 145, 195, 284, 303, 406, 481, 527, 700 va 995 cm^{-1} diapazonlardagi to'lqin uzunligida aniqlandi. Ushbu piklar V_2O_5 ning mikrokristall kukunlari uchun olingan natijalarning intinsivligi va to'lqin soni bo'yicha mosligi aniqlandi. 4-rasmda V_2O_5 kristall kukunining Raman spektri keltirilgan. 995 cm^{-1} diapazondagi pik V=O bog'ning elastikligini xarakterlaydi. 700 cm^{-1} dagi ikkinchi pik burchak kislorodidan kelib chiqadigan ikki karrali

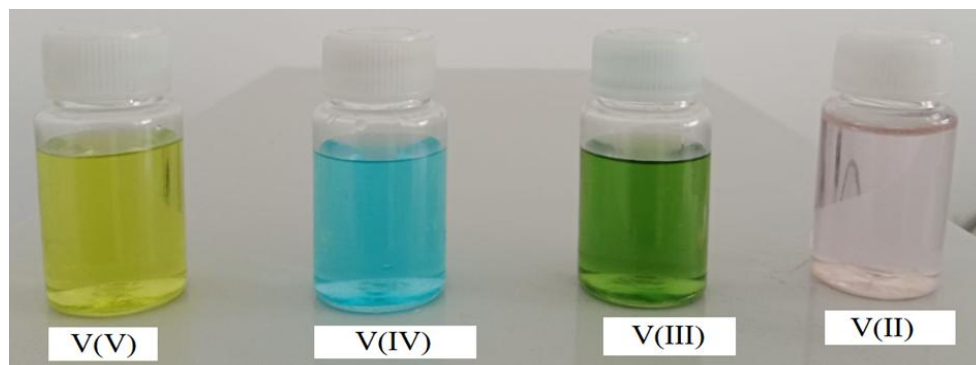
koordinatsiyalangan kislorod (V_2-O_B) elastik rejimiga to'g'ri keladi. 527 cm^{-1} dagi uchinchi pik uch karrali koordinatsiyalangan (V_3-O_C) bilan bog'liq. 406 cm^{-1} dagi pik mos ravishda uch koordinatali kislorod (V_3-O_C) va $V-O_B-V$ bog'lanishlarining egilish tebranishlarini bildiradi. 284 cm^{-1} dagi pik O_C-V-O_B bog'ining egilish tebranishi bilan bog'liq. 145 cm^{-1} va 193 cm^{-1} da yana ikkita Raman piklari ko'rsatilgan, ular panjara tebranishlariga mos keladi.

Natijalar shuni ko'rsatadiki, qayta ishlanga vanadiy oksid kukuni, 406 cm^{-1} (V_3-O_C) va $V-O_B-V$ ko'rinishida kislorod bilan egilish tebranishini yuzaga keltiradi. 995 cm^{-1} to'lqin uzunligida elastiklik (cho'zilish) xususiyatini yuzaga keltiradi va vanadiy qirralarida kislorod bilan birikadi.

Shunday qilib, olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, qayta ishlangan V_2O_5 kukuni tarkibi elektrolit sifatida ishlatishda salbiy ta'sir qiluvchi elementlar yaniy Cu va Na kuzatilmadi. Xulosa qilib aytganda, qayta ishlangan V_2O_5 kukunimizning tozalik darajasi yuqori va tarkibidagi qo'shimcha elementlar elektrolit sifatida ishlatilishiga sezilarli ta'sir qilmaydi. Shunday qilib, qayta ishlangan V_2O_5 kukunida VOA uchun elektrolit tayyorlash mumkin degan xulosaga kelamiz.

Ikkilamchi V_2O_5 dan tayyorlangan elektrolitlarni sinov tahlili. Zaryadlash jarayonida elektrolitni V(III)/V(II) aniolit va V(V)/V(IV) katiolitlardagi zaryad holatiga qarab (Open-circuit potential) OCP–0.8 V zaryadsiz holatda va OCP–1.42 V zaryadlangan holatda namunalar oldik.

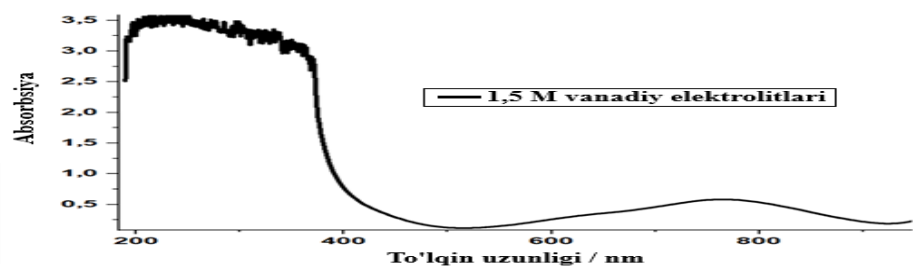
Vanadiy ionlarning ajoyib xususiyatlaridan biri, ularning oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan o'zlarida turli xil ranglarni namoyon qiladi va V(II) (binafsha), V(III) (yashil), V(IV) (ko'k) va V(V) (sariq) ko'rinishda bo'ladi (5- rasm).



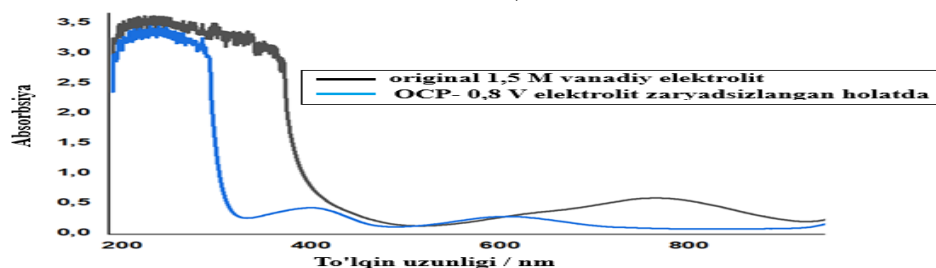
5-rasm. Turli oksidlanish darajasiga ega vanadiy elektrolitlarning ko'rinishi

Zaryad va razryadlangan elektrolitdan 0.013 M eritma tayyorlab oldik. Tayyorlangan eritmani UV-1280 spektrofotometr yordamida yutilish spektrlari olindi. Quyidagi rasmlarda UV-1280 spektrofotometrdan foydalanib olingan natijalar keltirilgan.

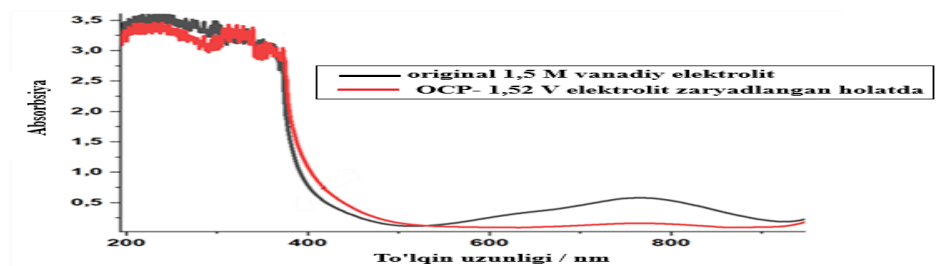
6-a-rasmda keltirilgan UV spektridan ko'rinadiki V(II), V(III), V(IV) va V(V) ionlarining asosiy yutilish cho'qqilari mos ravishda 855 nm, 610 nm, 765 nm va 390 nm to'lqin uzunligida kuzatilgan. Bu esa adabiyotlarda ko'rsatilgan natijalar bilan mos keladi. Keyingi 6-b-rasmda esa ajralishlar namoyon bo'lishini kuzatishimiz mumkin, bu spektrdagi 400 va 600 nm va to'lqin uzunligida manfiy elektrodda mos ravishda V(III) ionlari hosil bo'lganidan dalolat beradi.



a)

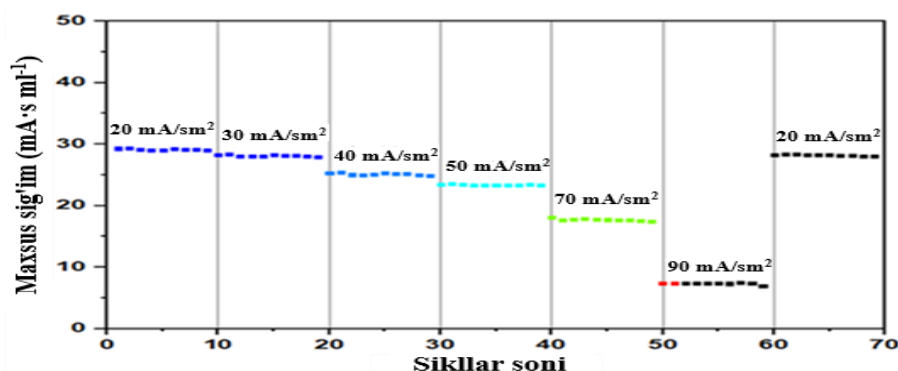


b)



c)

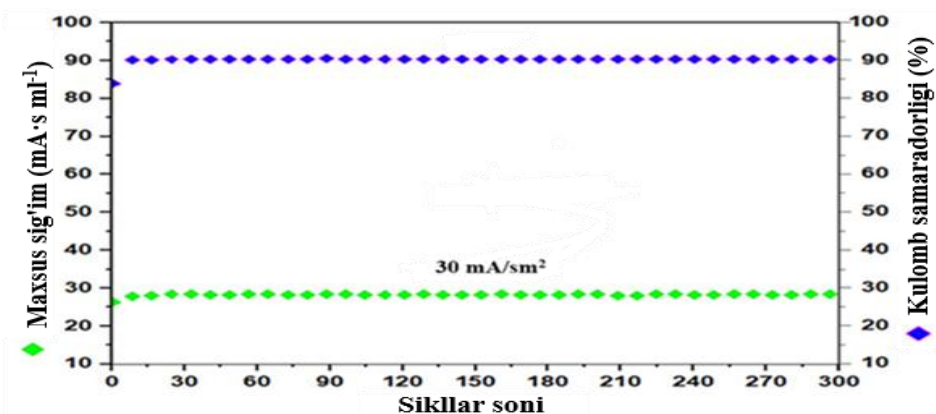
Keyingi 6 - c-rasmda, kationdagi jarayon spektri keltirilgan, rasmdan ko'rinadiki, 390 nm da V(V) ionlari va 765 nm da V(IV) ionlarining yutilish spektrini ko'rish mumkin. Shunday qilib, qayta ishlangan V_2O_5 kukunidan tayyorlangan elektrolit, zaryad va razryad holatida vanadiy ionlarining o'zgarish jarayoni to'laligicha bajarilganini isbotlaydi.



7-rasm.

Zaryadlash va razryadlash sikl sinovlari doimiy tok zichligi $\pm 20-90 \text{ mA/sm}^2$ da sig'imga bog'liqlik grafigi.

Ushbu 7-rasmda bir yacheykali vanadiy oqim akkumulatorlari laboratoriya modelida har xil, ya'ni $\pm 20-90 \text{ mA/sm}^2$ tok zichliklarida tajribalar olib borildi. Grafikdan ko'rinadiki har 10 ta siklda doimiy tok zichligini oshirish mobaynida zaryad sig'imi kamayib borishi kuzatiladi. ($20 - 30 \text{ mA/sm}^2$ doimiy tok zichligida, elektrolit sig'im ($29 - 28 \text{ mA} \cdot \text{s ml}^{-1}$) deyarli o'zgarish sezilmadi. Lekin 20 mA/sm^2 doimiy tok zichligida bilan zaryad razryad qilganimizda ko'proq vaqt talab etilishini hisobiga, 30 mA/sm^2 doimiy tok zichligini maqbul rejim sifatida tanlab olindi.



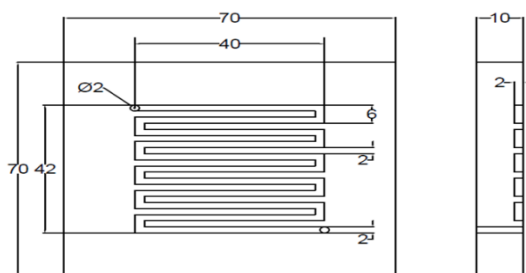
8-rasm. 30 mA/sm² doimiy tok zichligi bilan 300-sikl davomida zaryad va razryadlash grafigi

8-rasmdan ko‘rinadiki tayyorlagan elektrolitimizni optimal rejim 30 mA/sm² doimiy tok zichligi bilan 300-sikl davomida zaryad va razryadlaganimizda energiya sig‘ım 28 mA·s ml⁻¹, kolumbik effektivlig 90 % barqaror ishlash rejimini namoyish etdi.

Dissertatsiyaning to‘rtinchi bobida “Vanadiy oqim akkumulator elektrod tizimini modifikatsiyalash” yuqori bosim ostida grafit plitadan tayyorlangan, elektrod materiallari uchun grafit bipolyar plita tayyorlandi.

Buning uchun biz, yuqori bosim ostida tayyorlangan nanozarrali grafit plitasidan, ikkita bir xil grafit bipolyar plita yasadik. (Zibo Ouzheng Carbon Co.,Ltd. Xitoy) Ushbu grafit plitamizning fizik xususiyatlari 1-jadvalda keltirilgan.

Grafrit plitalarning texnik xususiyatlari		
Uglerod tarkibi	S	99,9%
Umumiy zichligi	g/cm ³	1,96
Elektr qarshiligi	μΩ.m	9
Bukulish kuchi	MPA	54
Siqilish kuchi	MPA	99

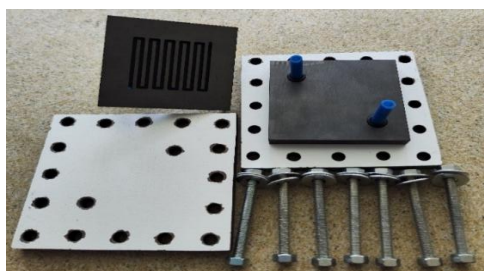


9-rasm. Grafit bipolyar plitani serpantin usulida sxematik chizmasi

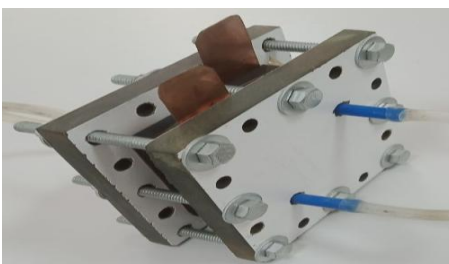
Grafitli bipolyar plitaning har ikkalasining qalinligi 10 mm, eni va bo‘yi 70 mm o‘lchamda (70x70x10 mm) tayyorlab oldik. Elektrolit oqishini yaxshilash maqsadida, MEB ning ishchi yuzasini bo‘yi 42 mm, eni 40 mm o‘lchamda, serpantin usulida kanofka chiziqlari chuqurligi 2 mm, kengligi 2 mm devorlar orasi ham 2 mm o‘lchamda oqim maydoni hosil qilindi. 9-rasmda sxematik chizmasi keltirilgan.

MEB ni yig‘ish uchun tayyorlangan grafit bipolyar plastinkani o‘rtasida ajratuvchi sifatida Nafion – 117 membranadan foydalandik. Grafit bipolyar plitaning siquvchi rezina sifatida 2 mm qalinlikda silikon rezina va rezina orasini bo‘yi 42 mm va eni 40 mm ishchi yuzasini kesib olib, o‘rniga 3 mm qalinlikdagi xuddi shu o‘lchamli ikkita bir xil elektrod sifatida uglerod namat (Zibo Ouzheng Carbon Co.,Ltd. Xitoy) joylashtirib bir yacheykali MEBni yig‘amiz. Grafit bipolyar plitani sinib ketishini oldini olish va bir xil kuch bilan siqish maqsadida HP panellari yordamida tashqi siquvchi qolip yasab olindi. Bu HP panel grafit plitani sinishdan asrashi bilan birga elektrodlarda oksidlanish qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil

bo'lgan elektronlarni olib chiqish uchun grafit plita va HP paneli orasiga, qalinligi 0,5 mmli mis listdan kollektor sifatida foydalanildi. Hosil bo'lgan bir yacheykali MEB ni bir-biriga boltlar orqali mahkamlandi. Quyidagi 10- rasmda esa bir yacheykali MEB kerakli detallari va umumiy yig'ilgan ko'rinishi tasvirlangan.



a)



b)

10-rasm. a) bir yacheykali MEB detallari va b) bir yacheykali MEB umumiy ko'rinishi

Tayyorlangan elektrolitni kislotali bo'lganligi uchun kislotaga chidamli kimyoviy mustahkam 6 mm plastmassa quvurlar va silikon naylardan foydalanildi. Reaksiya ketadigan ishchi yuzaga elektrolitni haydab berish uchun BT103S Speed-Variable Peristaltic Pump markali 2 ta peristaltik nasosdan ishlatildi.

Sinovlardan oldin elektrod ma'lum haroratda ishlov berilgan va membrana 5-soat davomida deionlashgan suvda cho'ktirilgan. Manfiy va musbat tomoniga 20 ml aniolit va 20 ml katiolit vanadiy elektrolitlari saqlash idishlariga solinib tajriba olib borildi.

Ushbu tajriba qurilmasi yig'ilgandan keyin vanadiy elektrolitlarining elektrokimyoviy o'lchash ishlarini Corrtest Instruments ni Potentiostat/Galvonastat Model: CS350M qurilmasi yordamida Galvanostatic zaryad/razryad sinovlari olib borildi. 11- rasmda qurilmaning umumiy ko'rinishi tasvirlangan.



11-rasm. Bir yacheykali laboratoriya modelining quvvatlash jarayonidagi tajribalarning umumiy ko'rinishi

Zaryadlash va razryadlash sinovlari 16 sm² faol maydon uchun bir yacheykali laboratoriya modelida CS350M EIS Potentiostat /Galvanostat (Wuhan LandCo. Ltd., Wuhan, Xitoy) qurilmasi yordamida amalga oshirildi. Zaryadlash va razryadlash sinovlari oqim tezligi 20 Orpm da, manfiy va musbat rezervuarlarda 20 ml vanadiy elektrolitlarida olib borildi. Zaryadlash va razryadlash sikl sinovlarining maqbul rejimini aniqlash uchun doimiy tok zichligi $\pm 20-90\text{mA/sm}^2$ oralig'ida tajribalar olib borildi. Zaryadlash uchun yuqori chegara kuchlanishi 1,6 V, pastki chegara kuchlanish 0,8 V kuchlanishda amalga oshirildi.

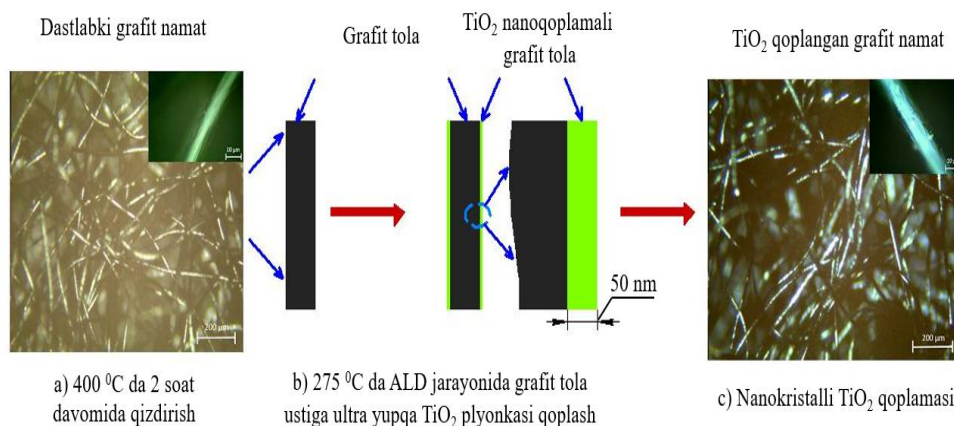
Vanadiy oqim akkumulator elektrod tizimini nanoqoplama qoplash orqali yemirilishini oldini olish. GF (grafit namat) yuqori o'ziga xos sirt maydoni va ajoyib elektr o'tkazuvchanligi, moslashuvchanligi, korroziyaga chidamliligi va

elektrokimyoviy barqarorlik kabi ko‘plab ajoyib xususiyatlarga ega bo‘lgan, uch o‘lchovli (3D) g‘ovakli tuzilishga ega. Shu sababli, u energiya va atrof-muhitni muhofaza qilish uchun elektrodlar sifatida keng o‘rganilgan, ular orasida vanadiy oksidlanish qaytarilish oqim batareyalari (VRFBs), super kondensatorlar, mikrobial yonilg‘i hujayralari (MFC) bioyoqilg‘i hujayralari (BFC) va boshqalar.

Turli xil sharoitlarda grafit namat sirtini o‘zgartirish uchun bir qancha usullar muvaffaqiyatli qo‘llanilgan, jumladan plazma bilan ishlov berish, kimyoviy tozalash, termal ishlov berish, nitrogenizatsiya bilan ishlov berish, uglerod nanomateriallari asosidagi modifikatsiya, nanostrukturaviy metallar va metall oksidlari bilan ishlov berish mumkin.

Umuman olganda, grafit namat sirtini o‘zgartirish uchun tegishli usul quyidagi talablarni o‘z ichiga olishi kerak. Birinchidan, tez zaryad o‘tkazish reaksiyalari uchun modifikatsiyalangan grafit namat-asosidagi elektrod va elektrolitlar o‘rtasida past interfeys qarshiligini (past zaryad o‘tkazuvchanligi, R_{ct}) olish uchun usul grafit namat sirtini gidrofobik xususiyatdan gidrofillik xususiyatga o‘zgartirishi kerak. Ikkinchidan, o‘zgartirilgan grafit namat past ekvivalent seriyali qarshilikni (R_s) olish uchun original grafit namatning boshlang‘ich mukammal o‘tkazuvchanligini saqlab turishi kerak. Grafit namatning elektrokimyoviy faolligini yaxshilash uchun yuqoridagi barcha xususiyatlarni bir vaqtning o‘zida namoyon bo‘lishi kerak. Va nihoyat, modifikatsiyalangan grafit namat uzoq muddatli gidrofillik barqarorligini va vanadiy redoks oqim batareyalari (VRFB), aluminiy-ionli batareyalar va boshqalar kabi elektrokimyoviy qurilmalarning korroziyaviy elektrolitlarini saqlab turish uchun mukammal kimyoviy barqarorlikni saqlab turishi kerak.

Ushbu ishda grafit namat yuzasida nanoqoplamali TiO_2 plyonkasi grafit namat sirtini o‘zgartirish uchun atom qavat o‘stirish (ALD) orqali va H_2 termal ishlov berish jarayonisiz o‘stiriladi. TiO_2 ajoyib kimyoviy barqarorlikka ega tabiiy gidrofil materialdir. Shunday qilib, grafit namatning gidrofobik sirtini TiO_2 plyonkalari bilan qoplash orqali gidrofil yuzaga o‘zgartirish mumkin va TiO_2 – modifikatsiyalangan grafit namat elektrokimyoviy qurilmalarga qo‘llanilganda, TiO_2 sirt qoplamasi kuchli korroziyasiga bardosh bera oladi. Buning uchun biz quyidagi ishlarni amalga oshirdik.



12-rasm.
Uglerod namatning optik mikroskopda olingan tasviri. a) dastlabki namuna; b) namat tolalariga TiO_2 qoplangandan keyin.

Elektrod sifatida uglerod namatdan foydalanildi. Keltirilgan rasmda uglerod namatining dastlabki va ALD usulida titan oksidi qoplangan tasviri keltirilgan. 12-a rasmda (chapda) dastlabki ishlov berilmagan uglerod namat tolalari aks etgan. Bu

tolalar och yashil rangga ega bo'lib, yupqa va bir-biriga yonma-yon joylashgani ko'rinadi.

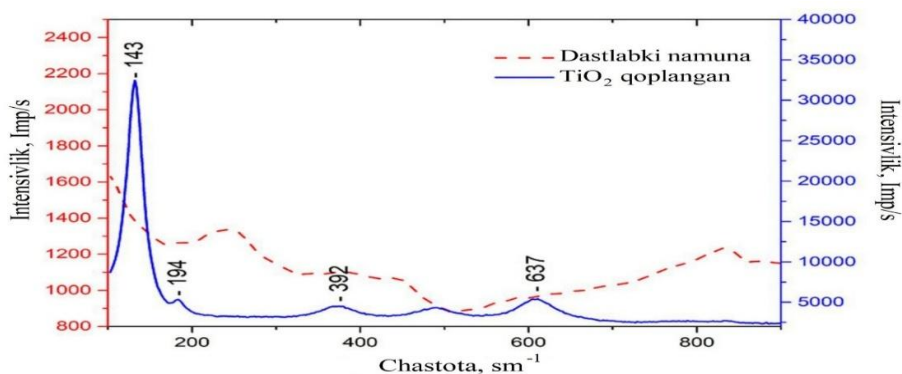
12 b-rasmda (o'ngda) ALD (Atomic Layer Deposition – Atom-qavat o'stirish) usulida titan dioksid (TiO_2) qoplangan namuna keltirilgan. Bu yerda tolalarning rangi o'zgargani va tashqi ko'rinishida yorqinlik ortganini kuzatishimiz mumkin. Titan dioksidi yuzasiga tushayotgan nurlarning yorug'lik tarqatish xususiyatlari o'zgarishi hisobiga bu optik effekt kuzatiladi. Shuningdek, bu jarayon tolalarni mustahkamlash va ularning optik hamda elektronika xossalarini yaxshilashga xizmat qilishi mumkin.

ALD usulida titan dioksidi qoplangandan so'ng, tolalarning rangi o'zgargani tasvirlardan ko'rinib turibdi. Bu hodisa nurlarning yuza bilan o'zaro ta'siri, titan dioksidining nur sindirish ko'rsatgichi va optik dispersiyasi bilan bog'liq.

Dastlabki namunada uglerod namat tolalari nurni kamroq qaytarishi, nisbatan past optik kontrast ko'rsatadi.

Titan dioksidi yuqori refraksiya indeksiga ega bo'lgani uchun tolalarning yorug'lik tarqatish qobiliyati ortib, ular yorqinroq ko'rinadi. Yuqoridagi rasmda ko'rinib turibdi, dastlabki uglerod namat va ALD usulida titan oksidi qoplangan uglerod namatning farqini vizual tarzda ham kuzatish mumkin.

Ammo biz uglerod namat yuzasiga haqiqatdan ham TiO_2 ALD usulida qoplanganini tekshirish uchun yana bir metod Raman spektroskopiya usuli bilan tekshirish amallarini olib bordik. Ushbu analizimiz natijalari 13-rasmda keltirilgan. Qizil uzuq uzuq chiziqli dastlabki hech qanaqa ishlov berilmagan uglerod namatning raman spektri keltirilgan. Ko'k chiziqli esa TiO_2 bilan yupqa qatlam o'stirilgan ya'ni modifikatsiyalangan uglerod namatning raman spektri keltirilgan.



13-rasm.

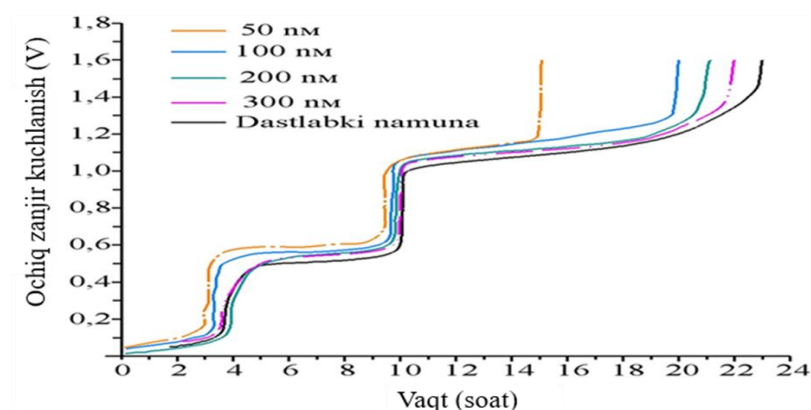
Uglerod namat sirtiga TiO_2 nanoqoplamasi qoplangan va qoplanmagan holatdagi Raman spektrlari

Bu grafikdagi qizil uzuq uzuq chiziqlardagi dastlabki namunani xarakterlaydigan piklarda intensivligi yaqqol ajralib turadigan cho'qqilar kuzatilmagan. Ammo ko'k chiziqli TiO_2 bilan qoplangan ya'ni modifikatsiyalangan elektrodda xarakterli raman cho'qqilarni kuzatishimiz mumkin. Bu yerda 143 cm^{-1} (asosiy cho'qqi) – bu TiO_2 ning anataz fazasiga xos bo'lib, uglerod namat sirtida nanostrukturali TiO_2 ning mavjudligini ko'rsatadi. Qolgan 194 cm^{-1} , 392 cm^{-1} , 637 cm^{-1} chastotadagi cho'qqilar ham TiO_2 nanohajmli strukturalari bilan bog'liq bo'lib, ularning fonon tebranish xususiyatlarini aks ettiradi. Yuqoridagi optik mikroskopida olingan tasviri va Raman spektri natijalaridan aniq xulosa qilib ayta olamiz, uglerod namat sirtiga TiO_2 anataz holatda qoplangan.

Shunday qilib, uglerod namat sirtiga TiO_2 qoplama qoplab ya'ni modifikatsiyalangan elektrodimizni sinash maqsadida bir yacheykali vanadiy oqim akkumulatorlarining laboratoriya modelini yig'ib oldik. TiO_2 qoplama qoplagan elektrodimizni zaryad va razryad jarayonlariga bardoshlilikini tekshirish uchun bir qancha sinov tajribalar o'tqazdik.

Bizda ham birinchi zaryadlash jarayoni yuqoridagi mexanizm bo'yicha vanadiy ionlarining oksidlanish darajasi kuzatildi. Biz tajribalarimizni turli xil qalinlikda modifikatsiyalangan elektrod materiallarini sinovda o'tkazdik. Har xil qalinlikda modifikatsiyalangan elektrodimizni zaryadlash jarayonidagi, ochiq zanjir kuchlanish egri chizig'ini vaqt bo'yicha o'zgarish mexanizmi quyidagi 14-rasmda ko'rsatilgan.

Birinchi zaryadlanish jarayonida ochiq zanjirning kuchlanish egri chizig'i va vaqtga bog'liq diagrammasi keltirilgan. Yuqorida aytganimizdek, ALD usulida uglerod namat sirtiga 50–300 nm qalinlikda TiO_2 qoplamasini, dastlabki namunaga nisbatan solishtirib o'rganildi. Rasmda ko'rinadiki, dastlabki namunada zaryadlanish vaqti 23 soatni tashkil etadi. 50 nm qalinlikdagi modifikatsiyalangan elektrod esa zaryadlanish vaqti 15.2 soatga (1.5 barobar) qisqarishi kuzatildi. 100, 200 va 300 nm da esa zaryadlanish vaqti deyarli dastlabki namunaning zaryadlanish vaqtiga yaqinlashib bormoqda.



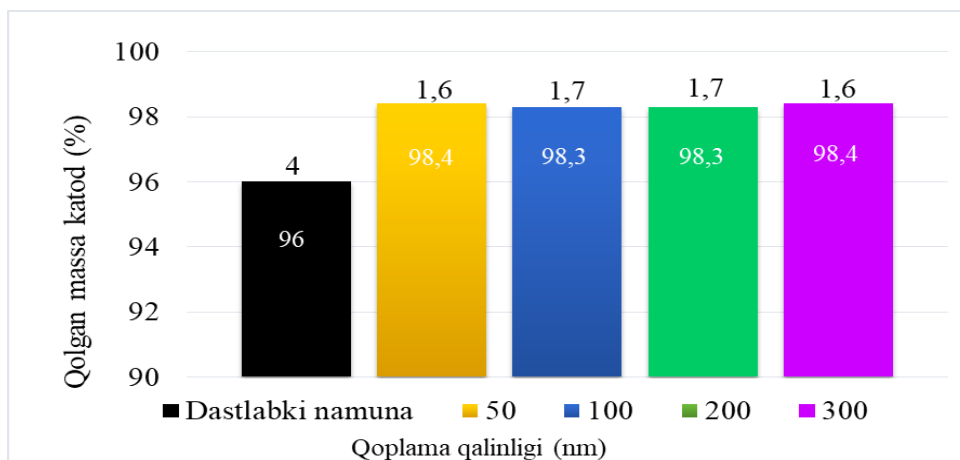
14-rasm. Birinchi zaryadlanish jarayonida ochiq zanjir kuchlanishining har xil qalinlikdagi TiO_2 qoplamali elektrodlarning zaryadlanish vaqtiga bog'liqlik grafigi.

Buning sababi 50 nm qalinlikda modifikatsiyalangan elektrodda TiO_2 o'zining katalitik va gidrafillik xususiyatini to'liq namoyon qiladi. 100, 200 va 300 nm da esa elektronlarning harakatiga to'sqinlik yuzaga keladi. Bu esa o'z navbatida zaryadlanish vaqtini cho'zilishiga sabab bo'ladi.

Bundan tashqari tadqiqotlar bir necha marta amalga oshirildi va har bir tadqiqotdan so'ng elektrodlarning massasi o'lchab borildi. Dastlab 50 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm qalinlikda TiO_2 qoplama qoplangan namunalar tanlab olinib, 300 ta sikl davomida har bir namunaning anod va katoddagi massa yo'qotilishi (yemirilishi) o'lchab borildi. Katodda dastlabki va qoplama qoplangandan so'ng katod elektrodida massa yo'qotilishi keltirilgan.

Tadqiqot natijalari 15-rasmda keltirilgan. Unga ko'ra, qoplama qilinmagan dastlabki namuna katod elektroliz jarayonida 4 % massa yo'qotgan. TiO_2 qoplamasi qo'llangan namunalarda esa massa yo'qotilishi keskin kamaygan va taxminan 1.6 – 1.7% oralig'ida bo'lgan. TiO_2 qoplamasining kimyoviy barqarorligi tufayli elektrod yuzasini korroziyadan himoya qiladi. Qoplamasi bo'lgan namunalarda passivlashuv

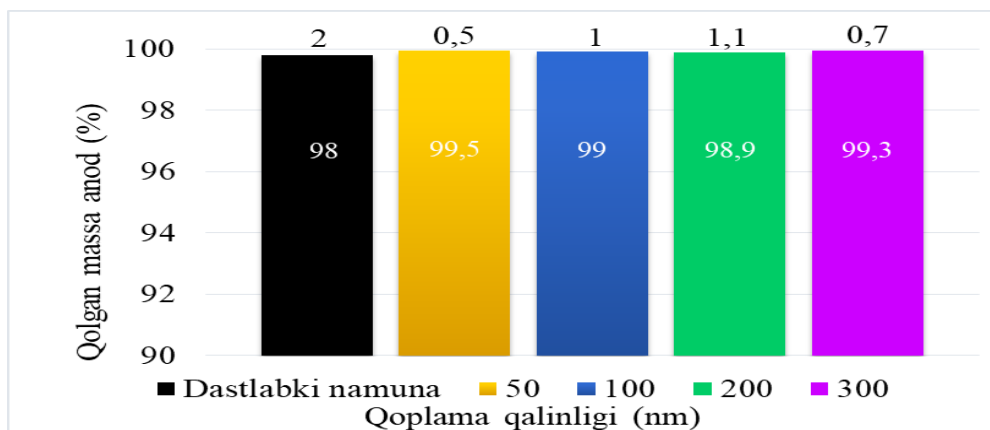
hosil bo'lishi bu esa hal etilishi mumkin bo'lgan materialning elektrolit bilan reaksiyaga kirishishini cheklaydi. Qoplama qalinligi 50 nm bilan 300 nm qoplama orasida katta farq kuzatilmagani bu esa uglerod namat yupqa qatlamli TiO₂ bilan samarali himoya qilganini ko'rsatadi.



15-rasm.
Zaryadlanish
siklidan keyin
katod materialini
yemirilish ulushi

Shunday qilib, titan dioksidi bilan qoplangan katod elektrodleri massa yo'qotilishini 2,3 - marta kamaytirish imkonini berdi. Qalinlik ortib borilsa elektrod sirtidan elektronlar chiqishiga to'sqinlik qilishi mumkin. 50 nm qalinlikdagi TiO₂ qoplamasining elektrod materiallarini himoya qilishda samarali ekanligini tasdiqlaydi. Keyingi 16 - rasmda esa anod elektrod tizimida yuqoridagi jarayon kabi tajribalar o'tkazilgan.

17-rasmdan ko'rinib turibdiki, vanadiy oqim akkumulatorlarida anod tizimida massa yo'qotilishi juda kam – dastlabki namunada 2%, TiO₂ qoplamasi qo'llangan holatlarda esa 0,5–1,1% oralig'ida.



16-rasm.
Zaryadlanish
siklidan keyin
anod
materialini
yemirilish
ulushi

Vanadiy oqim akkumulatorlarida anod jarayoni, odatda, V²⁺ - V³⁺ reaksiyasi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayon odatda katta moddiy yo'qotishga olib kelmaydi, chunki elektron almashinuv anod elektrodining tuzilishini sezilarli darajada o'zgartirmaydi.

Anoddagi potensial katodga nisbatan pastroq bo'lgani uchun oksidlanish jarayoni kamroq ro'y beradi. Bu esa uglerod namat tolalarining tuzilmasini barqaror saqlashga yordam beradi. Bundan tashqari TiO₂ qoplamasi anod elektrodining kimyoviy va mexanik barqarorligini oshiradi. Bu qoplamalar elektrod yuzasini elektrolit ta'siridan himoya qilib, yemirilishni kamaytiradi. Qoplamasi bo'lgan

namunalarda yemirilish 50 nm (0,5%) va 300 nm (0,7%) o'rtasida minimal farq bilan kuzatilgani, himoya mexanizmi barcha holatlarda samarali ekanligini ko'rsatadi. Anodda uglerod materialining elektrolit bilan o'zaro ta'siri katodga qaraganda kamroq bo'ladi, chunki katoddagi reaksiyalar ko'proq miqdoriy yemirilishga olib keladi.

Anod elektrodida massa yo'qotilishi nisbatan kichikligi V^{2+}/V^{3+} reaksiyasining kam ta'sirchanligi, titan dioksidi qoplamasining himoya ta'siri va anod potentsiali past bo'lgani bilan izohlanadi. Bu esa vanadiy oqim akkumulatorlari anodida uzoq muddatli barqarorlikni ta'minlaydi.

Vanadiy oqimli akkumulator uchun korroziyaga chidamli grafit bipolyar plastika ishlab chiqarish usuli, bunda vakuum-yoyni cho'ktirish usulidan foydalangan holda bipolyar plastinkagadagi grafit plita o'rnini bosuvchi aluminiy, temir keramika, shisha yoki polimer materialdan foydalanish imkoniyati tavsiflanadi.

XULOSALAR

1. Ikkilamchi xomashyodan, Vanadiy oqim akkumulator elektrolitlari uchun V_2O_5 ajratib olishning iqtisodiy hamda ekologik jihatdan samarali texnologiyasi ishlab chiqildi.

2. Qayta ishlangan V_2O_5 kukunining SEM va elektron zond mikroanalizator tahlillari asosida tozaligi 99.6 %, Rentgen difraksiya (XRD) tahlillari fazaviy holati termik ishlov berilgandan so'ng kristalligini xarakterlovchi cho'qqilar ~5 barobarga oshganini hamda Raman spektroskopiya natijalari asosida, molekular bog'larning nuqsonsiz ekanligi aniqlandi. Shulardan kelib chiqib, qayta ishlangan V_2O_5 ni vanadiy oksidlanish qaytarilish oqim akkumulatorlari uchun elektrolit sifatida foydalanish imkoniyati tasdiqlandi.

3. Ilk bor modifikatsiyalangan nanoqoplamali elektrodslarni hamda qayta ishlangan V_2O_5 kukunidan tayyorlangan elektrolitni sinovdan o'tkazish maqsadida bir yacheykali membrana elektron blok (MEB) laboratoriya modeli ishlab chiqildi.

4. Qayta ishlangan V_2O_5 kukunidan tayyorlangan elektrolit va elektrodslar uchun optimal doimiy tok zichligi 30 mA/sm² ekanligi aniqlanib, 300 zaryad va razryad sikl davomida 90% kolumbik effektivlik (CE) hamda 28 mA·s ml⁻¹ energiya sig'imda barqaror ishlashi aniqlandi.

5. Ilk bor ALD usulida uglerod namat yuzasiga 50–300 nm qalinlikdagi TiO_2 nanoqoplamali katod elektrodi olindi. Dastlabki namunaga nisbatan 50 nm qalinlikda o'stirilgan TiO_2 elektrod qo'llanilganda, qoplamaning gidrofillik va katalitik xususiyatlari yaxshilanganligi tufayli akkumulatorning zaryadlanish vaqti 1,5-martagacha kamayishi va 50 nmli nanoqoplama, optimal qalinlik ekanligi aniqlandi.

6. Ilk bor TiO_2 nanoqoplamalari bilan modifikatsiyalangan elektrodslarda korroziyaga chidamlilik, dastlabki elektrod namunaga nisbatan 2,3 marta ortishiga erishildi. Shuningdek, katod materiali yemirilishida TiO_2 nanoqoplamalar qalinligiga bog'liq emasligi aniqlandi.

7. Ilk bor vanadiy oqim akkumulatorlar MEB uchun yangi turdagi bipolyar plastinkalar texnologiyasi yechimi taklif qilindi. (№ FAP 02314. 31.07.2023)

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSC.02/30.12.2019.FM/T.65.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-
ПЛАЗМЕННЫХ
И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

ИСКАНДАРОВ ШУХРАТ ЧОРИЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТАННОГО V_2O_5 И
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ С НАНОСЛОЯМИ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ
ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

01.04.12- Физика и технология наноматериалов

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам**

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и исследований Республики Узбекистан за номером № B2025.1.PhD/T5212.

Диссертация выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице по адресу www.iplt.uz и на Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный руководитель:

Ашуров Хатам Бахронович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Алимов Умарбек Кадирберганович
доктор технических наук, профессор

Махманов Урол Кудратович
доктор физико-математических наук,
профессор

Ведущая организация:

**Национальный университет
Узбекистана имени Мирзо Улугбека**

Защита диссертации состоится « **26** » **сентября 2025 г.** в **14:30** часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 по присуждению учёных степеней при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз (адрес: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (99871) 262–32–54, e-mail: info@iplt.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № **9**). Адрес: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел.: (99871) 262–31–69).

Автореферат диссертации разослан « **17** » **сентября 2025** года
(Реестр протокола рассылки № **9** от « **17** » **сентября 2025** года)



Х.Б. Ашуров
председатель Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.т.н., профессор

И.Д. Ялгаров
учёный секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., профессор

У.К. Махманов
председатель научного семинара при Научном
совете по присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и значимость темы диссертации. В последнее время быстрый рост общественной жизни и мировой экономики значительно увеличил спрос на электроэнергию. 80% электроэнергии, производимой в мире, получают из невозобновляемых ископаемых видов топлива, а именно 28,9% из угля, 21,4% из природного газа и 31,1% из нефти. Ограничения и негативные последствия невозобновляемых (ископаемых) источников энергии хорошо известны. Возобновляемые источники энергии (гидроэлектроэнергия, энергия ветра, солнца, геотермальная, тепловая и волновая энергия) считаются чистыми источниками энергии. Однако изменчивость электроэнергии из возобновляемых источников энергии (зависимость от природных явлений) привела к увеличению потребности в крупномасштабных технологиях хранения энергии.

Технологии хранения энергии в основном делятся на два типа: механические и электрохимические методы хранения энергии. Механические методы требуют больших географических условий. Хотя существует много типов химических методов хранения энергии, полностью ванадиевые окислительно-восстановительные проточные батареи (VRFB) очень подходят для крупномасштабного хранения энергии. Эти батареи считаются перспективной технологией из-за их быстрой зарядки и разрядки, экологической безопасности, удобной гибкости и долгосрочного использования. Однако, несмотря на большую работу по увеличению плотности энергии электролитов ванадиевая редокс-проточная батарея, плотность энергии и высокая стоимость электролитов значительно ограничивают широкое использование ванадиевой редокс-проточной батареи.

Обычно все производители используют в своих ванадиевых редокс-проточных батареях стандартные электролиты из высокочистого 99,99% V_2O_5 . Это приводит к проблеме стоимости. Учитывая эти проблемы, в качестве электролита может использоваться переработанный пентаоксид ванадия V_2O_5 . Поэтому весьма актуально рассмотреть возможность использования переработанного пентаоксида ванадия V_2O_5 в качестве ванадиевых электролитов в будущем. Использование оксида V_2O_5 , используемого в качестве катализатора в качестве электролита для ванадиевых проточных батарей, одновременно снижая экологический риск для окружающей среды, дает возможность несколько снизить стоимость электролитов ванадиевой редокс-проточной батареи.

Пентаоксид ванадия (V_2O_5) широко используется в производстве серной кислоты в качестве катализатора в реакции преобразования оксида SO_2 в оксид SO_3 . Мировое производство серной кислоты составило 284,4 млн метрических тонн в 2020 году и, как ожидается, достигнет 311 млн метрических тонн к 2026 году. В частности, в настоящее время Узбекистан производит 3 млн тонн серной кислоты в год. Для производства этой продукции необходимо 180 тонн катализатора. Отходы катализатора, используемые при производстве серной

кислоты, токсичны для жизни человека и окружающей среды, вызывая экологические проблемы. Утилизация использованного оксида V_2O_5 является как экономической, так и экологической проблемой.

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует реализации задач, поставленных в Указах Президента Республики Узбекистан №УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № УП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательских работ» и №УП-4422 от 22 августа 2019 года «Об оперативных мерах по повышению энергоэффективности хозяйственной и специальной сфер, внедрению технологии энергосбережения и развития возобновляемых источников энергии».

Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан – II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Степень изученности проблемы. Современная окислительно-восстановительная батарея (RFB) была впервые представлена в 1970-х годах Lourens Taller из Национального управления по авиации и исследованию космического пространства (НАСА). Первая окислительно-восстановительная проточная батарея использовала раствор электролита галогенида Fe^{2+}/Fe^{3+} в положительной полужайке и раствор электролита галогенида Cr^{2+}/Cr^{3+} в отрицательной полужайке. К сожалению, срок службы системы был сильно ограничен перекрестным загрязнением электролитов двух полужаек из-за диффузии активных ионов через мембрану, а также образованием избытка H_2 на отрицательном электроде во время зарядки.

Skyllas-Kazakos и его коллеги из Университета Нового Южного Уэльса (UNSW), Австралия, разработали первую ванадиевую окислительно-восстановительную батарею, или ванадиевую проточную батарею (ВПА), в середине 1980-х годов и провели несколько исследований механизмов реакции, модификации электродов и мембран, оптимизации и изготовления электролита, управления ячейками, моделирования и симуляции. В середине 1990-х годов группа также провела первые тестовые запуски ванадиевой редокс-проточной батареи для питания солнечного дома и электрического гольф-кара в Таиланде.

Хотя за последние 30 лет были разработаны различные типы проточных батарей, ВПА считается наиболее перспективным, поскольку анолит и католит содержат один и тот же элемент — ванадий — в нескольких степенях окисления (от V^{5+} до V^{2+}). Хотя электролиты являются неразлагаемым компонентом в системе ВПА, экономическая ценность электролита составляет примерно 30–40 % от общей экономической доли. Использование высокочистого ванадиевого сырья при производстве электролитов также

увеличивает стоимость ВПА. Одним из экономически эффективных способов решения этих проблем является использование ванадия низкой чистоты или переработанного ванадия в качестве сырья для производства электролитов.

Кроме того, еще одной важной частью ВПА являются электроды. В 1987 году ученые M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos из Университета Нового Южного Уэльса (UNSW) в Австралии впервые опубликовали свои исследования различных электродных материалов для систем ВПА. В ходе этих исследований было обнаружено, что графит имеет тенденцию разлагаться в окислительной среде положительной полужайки, что приводит к образованию углеродной суспензии в положительном электролите.

В 2015 году (Корейский институт науки и технологий (КИНТ), Сеул): южнокорейские ученые K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim опубликовали научную статью об электродах и механизмах реакций, в которой обсуждалась разработка электродов на основе углерода и металлов для приложений ВПА. После их обзора начали публиковаться новые исследовательские работы по производству и эксплуатации металлических электрокатализаторов для ВПА. В то же время резко возрос интерес к использованию электрокатализаторов на основе оксидов металлов. Таким образом, в углеродные субстраты было добавлено несколько металлических и оксидных электрокатализаторов с целью улучшения каталитических характеристик таких электродов, повышения их проводимости и введения полезных функциональных групп на поверхность электрода.

Ученые Университета Карнеги-Меллона (Питтсбург, Пенсильвания, США) Козбиал и др. сообщает, что гидрофобность поверхности графита связана с адсорбцией гидрофобных органических загрязнителей (т. е. углеводородов) в атмосферной среде, и что поверхность графита может быть гидрофильной, если адсорбированные органические загрязнители удаляются.

Кроме того, ученые Университета Монпелье (Франция) Le, T.X.; Bachelary, M.; Cretin, M. было показано, что присоединение кислородсодержащих функциональных групп к поверхности графитового войлока может эффективно повысить его гидрофильность и электрохимическую активность. Исходя из вышеперечисленных проблем, диссертационная работа была посвящена исследованиям нанесения нанопокртия TiO_2 методом атомного напольного культивирования (ALD) поверхности графитового войлока для увеличения разрушаемости и электроактивности графитового войлока, используемого в качестве электрода.

Связь темы диссертации с планами научно- исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа в соответствии с планом научно-исследовательской работы института ионно-плазменных и лазерных технологий, выполнено в рамках проекта ФА-Атех-2018-45 "Разработка ванадиевого проточного аккумулятора на основе местного сырья".

Цель исследования: Изучение возможности использования переработанного пятиоксида ванадия (V_2O_5) в качестве электролита для

ванадиевого проточного аккумулятора, а также повышение эффективности электродов и предотвращение их коррозии за счёт нанесения наноразмерных покрытий TiO_2 методом атомно-слоевого осаждения (ALD).

Задачи исследования: на основании указанной цели были определены следующие задачи:

разработка метода очистки V_2O_5 путем переработки техногенных отходов, содержащих ванадий, которые образуются при производстве серной кислоты (в качестве катализатора);

исследование состава переработанного порошка V_2O_5 с использованием ряда аналитических методов;

приготовление электролита из переработанного V_2O_5 и создание лабораторной модели мембранно-электродного блока (МЭБ) с одной ячейкой для испытаний электролита и электродов;

определение характеристик зарядно-разрядных процессов и энергоэффективности полученного электролита;

нанесение на поверхность электродного материала модифицированных слоёв TiO_2 различной толщины методом ALD и изучение их свойств;

выявление факторов коррозии поверхности электродов после циклов заряда-разряда;

разработка новой технологической конструкции биполярной пластины для МЭБ ванадиевого проточного аккумулятора с использованием прочных и технологичных материалов;

Объект исследования отработанный порошок V_2O_5 , использовавшийся в качестве катализатора при производстве серной кислоты на Навоийском горно-металлургическом комбинате, который после переработки повторно применяется в производстве серной кислоты. Исследуется возможность использования переработанного порошка V_2O_5 в новой сфере - в качестве дешевого электролита для ванадиевых проточных аккумуляторов, а также модификация поверхности углеродного войлока тонкослойным TiO_2 .

Предмет исследования изменение степени окисления ванадиевых соединений в составе электролитов, выполняющих функцию накопления энергии в ванадиевых проточных аккумуляторах, а также свойства модифицированной электродной системы.

Методы исследования При выполнении диссертационной работы были выбраны следующие методы анализа: Определение состава переработанного порошка V_2O_5 с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного спектроскопического анализа (EDS) Анализ фазового состояния методом рентгеновской дифракции (XRD) Исследование молекулярных колебаний методом Рамановской спектроскопии (RS) Определение степени окисления электролитов методом UV-спектроскопии (UV-1280 UV-Vis спектрофотометр)

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые разработан лабораторный модель одноячейного мембранного электронного блока (МЭБ) для испытания модифицированных нанопокрытых электродов;

впервые установлено, что время заряда электрода TiO_2 , выращенного до толщины 50 нм путем покрытия поверхности углеродного войлока нанопокрытием TiO_2 методом ALD, сократилось в 1,5 раза, а оптимальная толщина составила 50 нм;

впервые установлено, что коррозия в катодных электродах, модифицированных TiO_2 , сократилась в 2,3 раза. Кроме того, установлено, что коррозия в катодных электродах не зависит от толщины нанопокрытия TiO_2 ;

впервые предложен новый тип решения технологии биполярных пластин для ванадиевых проточных аккумуляторов МЭБ. (№ FAP 02314 от 31.07.2023)

Практические результаты исследования: Был разработан метод очистки V_2O_5 путем переработки техногенных отходов, содержащих ванадий, который использовался в качестве катализатора при производстве серной кислоты. Лабораторная модель одноячейного мембранного электронного блока (МЕБ) была разработана с целью тестирования электролита, изготовленного из переработанного порошка V_2O_5 , а также модифицированных электродов с нанопокрытием.

В методе ALD путем нанесения нанопокрытия TiO_2 на поверхность углеродного войлока было обнаружено, что при толщине 50 нм он имеет оптимальную толщину 50 нм, полностью проявляя свои гидрофильные и каталитические свойства. Предложено новое решение по технологии биполярных пластин для многослойных ванадиевых проточных батарей МЕБ

Достоверность результатов исследования. Надежность исследования обеспечивается применением современных стандартизированных методов и дополнительных методов исследования, применением высокоточных приборов, а также необходимостью получения точных статистических результатов экспериментальных данных. Он основан на применении современной экспериментальной технологии и согласовании полученных результатов с данными других авторов.

Научная и практическая значимость результатов исследования

Научная значимость разработан метод очистки V_2O_5 , использовавшегося в производстве серной кислоты, с последующей проверкой его чистоты и применением в качестве электролита для ванадиевых проточных аккумуляторов (ВПА). Проведена модификация поверхности графитового войлока нанопокрытием TiO_2 , что позволило значительно снизить коррозию электродов. Создана однокамерная модель мембранно-электродного блока (МЭБ) для изучения свойств электролита из переработанного V_2O_5 и модифицированных электродов.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что электролит, изготовленный из переработанного V_2O_5 , а также модифицированные электроды могут использоваться в качестве недорогого электролита для ВПА и устойчивого к разрушению электрода в процессе

заряда/разряда. Результаты, полученные в рамках этой диссертации, могут быть применены в области хранения энергии, полученной из возобновляемых источников энергии, то есть для ВПА.

Внедрение результатов исследований.

По результатам исследований электролитов на основе вторичного V_2O_5 и электродов, модифицированных нанослоями для ванадиевых проточных аккумуляторов:

Получен патент на полезную модель Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на многоячеистую МЭБ (№FAP 02314, 31.07.2023). В результате при сборке многоячеистых МЭБ используются тонкие (2-3 мм) графитовые пластины. Из-за хрупкости графитового материала существует высокая вероятность поломки графитовой пластины при сборке многоячеистых графитовых пластин. Поэтому в данном патенте предлагается использовать вместо материала графитовых пластин недорогие, легкообрабатываемые прочные материалы.

Масштабные технологии накопления энергии играют важную роль в хранении энергии из возобновляемых источников и доставке ее потребителям без потерь. Наша статья о возможности ванадиевых проточных аккумуляторов, которые считаются одной из наиболее перспективных технологий в ближайшем будущем в использовании возобновляемых источников энергии: «Решение проблемы накопления энергии для солнечных фотоэлектрических установок (обзор)» широко использовалась следующими зарубежными исследователями (Physical Review Letters. 2020. V.124. №19. с.196402, IF=9,185; Applied Solar Energy. 2024. V.60. с.357–369, IF=1,6; Membranes. 2021. V.11. №11. с.867, IF=4,2; Applied Solar Energy. 2022. V.58. с.444–457, IF=1,6) для сравнения преимуществ и недостатков различных типов аккумуляторов большой емкости.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были апробированы на 14 международных научных, научно-технических и научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования.

По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 1 патент Республики Узбекистан, а также в научных изданиях, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан, основные научные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях, из них 3 в отечественных и 2 в зарубежных научных журналах.

Структура и объем диссертации.

Структура диссертации состоит из введения, 4 глав, заключения, списка из 113 источников, 40 рисунков и 5 таблиц. Объем диссертации составляет 100 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** к диссертации обосновывается значимость и актуальность темы диссертации. Сформулированы цели и задачи исследования, дана

информация об объекте, предмете и методах исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и техники Республики Узбекистан. Описана научная новизна и научно-практическая значимость полученных результатов. Дана информация о достоверности этих результатов, их применении на практике, результатах апробации работы, а также структуре диссертации.

В первой главе диссертации приводятся подробные сведения о значении и видах крупномасштабных технологий хранения энергии в развитии возобновляемых источников энергии на основе современной литературы. Анализируются наиболее перспективные в ближайшем будущем технологии хранения энергии и их достижения и недостатки, а также состояние научных исследований в этой области, а также излагаются существующие проблемы в этой области.

Вторая глава «Метод очистки вторичного порошка V_2O_5 для электролитов ванадиевых проточных аккумуляторов и аналитический анализ образцов» содержит информацию о свойствах основных исходных материалов, использованных в диссертации: техногенные отходы-переработка порошка V_2O_5 , используемого в качестве катализатора при производстве серной кислоты на Навоийском горно-металлургическом комбинате, описывается изучение состава переработанного порошка V_2O_5 несколькими методами.

Рассмотрены методы приготовления электролита из переработанного порошка V_2O_5 , выбран оптимальный метод и приведены сведения о приготовлении электролита для ванадиевых проточных аккумуляторов. Краткая информация об устройствах для испытания электролита и электродов, собранных в одноэлементный электронный блок для проведения экспериментальных испытаний приготовленного электролита.

Глава третья «Возможность использования переработанного пятиоксида ванадия (V_2O_5) для электролитов ванадиевых проточных аккумуляторов» мы использовали два разных метода, чтобы проверить наличие дополнительных элементов в переработанном оксиде ванадия. Первый метод был проверен с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) марки JSM-IT200. 1-а) - на рисунке показан общий вид порошка размером 500 мкм (V_2O_5). На этом изображении b) на рисунке элемент ванадий распределен по всей глазури, а на рисунке c) элемент кислород распределен по всей поверхности. Из этого видно, что кислород и ванадий распределены по всему объему основного объема нашего образца. d) на рисунке показан кремниевый элемент в виде маленьких точек в определенных местах на поверхности образца, аналогичное изображение e) на рисунке мы можем наблюдать алюминиевый элемент. Все эти изображения имеют разрешение 100 мкм. Второй метод определения содержания этого порошка (V_2O_5) был реализован с помощью электронного зондового Микроанализатора JXA-8800R (Jeol, Япония). На рисунке 2 а) изображение представляет собой изображение порошка оксида ванадия с разрешением 200

мкм, причина, по которой образец черный, заключается в том, что устройство (JXA-8800R) теряет способность видеть изображение на экране в обмен на кислородный элемент на поверхности образца.

Слой углерода толщиной 3-4 нм был выращен на поверхности образца с использованием вышеупомянутого вакуумно-дугового метода для полного поглощения света, падающего с устройства. б) приведены пики элементов, содержащихся в нашем образце.

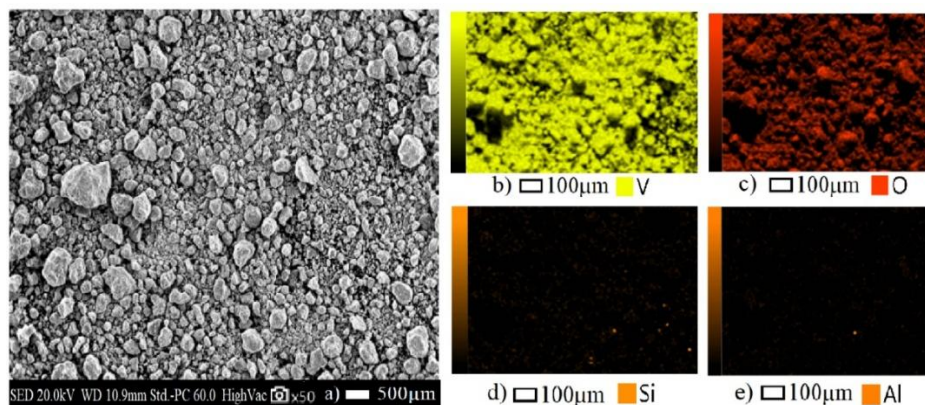


Рис. 1. Показано SEM-изображение порошка (V_2O_5). а) Общий вид оксида ванадия, б) ванадий, в) кислород, г) кремний, д) алюминий, элементы

Как видно из этого графика в нашем образце, Пиковая интенсивность элемента ванадия высока это связано с тем, что компонент образца в основном состоит из элемента ванадия. Как видно на этом рисунке, в фоновом режиме мы также можем наблюдать элементы медь (Cu), кремний (Si), калий (K). Причина, по которой медь (Cu) является элементом, заключается в том, что мы использовали латунь в качестве основы, за счет этой основы был обнаружен пик 0,98% меди (Cu). Было установлено, что присутствие элемента алюминия (Al) в порошке V_2O_5 , обнаруженное с помощью сканирующего электронного микроскопа, обусловлено тем, что стандарт не был вычтен из фона.

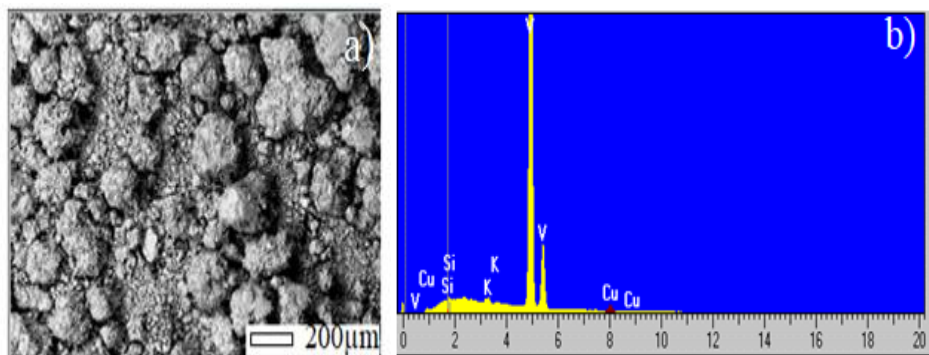


Рис. 2. Показано изображение и элементный график, полученные с помощью электронно-зондового микроанализатора JXA-8800R.

В обоих этих методах элементы в порошке V_2O_5 повторяют друг друга. Было установлено, что переработанный порошок V_2O_5 имеет высокую чистоту (SEM) 99,61% (JXA-8800R Jeol), а наличие и концентрация 98,37% порошка V_2O_5 оказались идентичными.

Пространственный анализ переработанного порошка V_2O_5 проводился с использованием рентгеновского дифрактометра XRD. На рисунке 3 сравниваются график исходного образца порошка (V_2O_5) без термической

обработки и дифрактограмма после термической обработки при температурах $T=393\text{ К}$ и $T=573\text{ К}$.

Как видно из рисунка, пики, обозначенные черной линией, представляют собой дифрактограмму исходного необработанного порошка V_2O_5 , в котором дополнительный фон был создан за счет присутствия в порошке нескольких сопутствующих элементов (в основном за счет молекул воды). Это означает, что интенсивность пиков, возникающих в углах $2\theta=26,41$; $2\theta=44,13$; $2\theta=50,58$ на дифрактограмме исходного образца, не значительно выше. Причина этого заключалась во влажности порошка, а также в том, что он обладал аморфными свойствами.

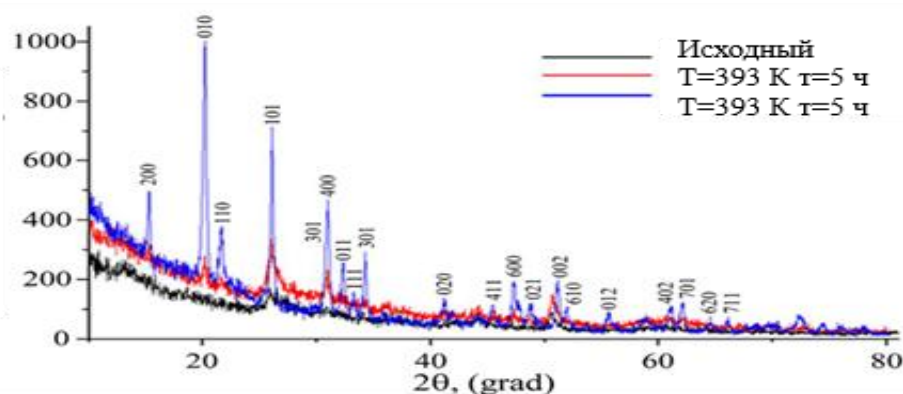


Рис. 3.
Порошковая
дифракционная
картина
обработанного
оксида V_2O_5

Порошок был подвергнут термической обработке для удаления влаги из исходного образца V_2O_5 . Этот образец был подвергнут термической обработке при температуре $T=393\text{ К}$ в течение $T=5$ часов с использованием нагревательной печи марки SNOL. Дифрактограмма термически обработанного порошка показана красной линией на рисунке. После термической обработки образца в порошке V_2O_5 наблюдалось образование нескольких пиков высокой интенсивности. Это вызвано, как мы уже упоминали, уменьшением содержания влаги в порошке и улетучиванием легких элементов из порошка. При этом вершины $2\theta=14,96$; $2\theta=20,19$; $2\theta=26,02$; $2\theta=30,93$; $2\theta=44,21$; $2\theta=47,31$; $2\theta=50,65$; проявляются в углах. Наблюдается увеличение интенсивности пиков за счет уменьшения аморфности.

При еще более высокой температуре $T=573\text{ К}$ с использованием нагревательной печи марки SNOL производилась термическая обработка в течение $T=5$ часов. Это привело к тому, что в нашем образце, подвергшемся термической обработке при температуре $T=573\text{ К}$, был получен порошок V_2O_5 с орторомбической кристаллической решеткой с абсолютной кристаллизацией, пространственной группой кристаллизации $rmnn$, наблюдалось появление нескольких новых пиков и потеря влаги в порошке. В этом примере $2\theta=15,32$; $2\theta=20,19$; $2\theta=21,66$; $2\theta=26,07$; $2\theta=30,98$; $2\theta=32,37$; $2\theta=33,26$; $2\theta=34,21$; $2\theta=41,17$; $2\theta=54,51$; $2\theta=47,26$; $2\theta=48,65$; $2\theta=51,17$; $2\theta=51,99$; $2\theta=55,56$; $2\theta=58,89$; $2\theta=61,02$; $2\theta=62,07$; $2\theta=64,54$; $2\theta=66,06$; в углах наблюдались пики порошка V_2O_5 . Расположение порошка,

обработанного при температуре 573 К, в узлах кристаллической решетки на рисунке 5 показана кристаллизация с ванадием в центре кристаллической решетки и кислородом вокруг нее.

На основании этих результатов можно отметить, что по сравнению с исходным необработанным образцом было обнаружено увеличение числа пиков термически обработанных образцов при температурах 393 К, 593 К на основе геометрической прогрессии.

Результаты показывают, что интенсивность образца, подвергнутого термической обработке при температуре 593 К, увеличилась в 5 раз по сравнению с исходной необработанной образцом и в 2,8 раза по сравнению с образцом, подвергнутым термической обработке при температуре 393 К.

Спектры комбинационного рассеяния молекулярная связь порошка V_2O_5 изучалась с помощью комбинационного спектрометра InVia при комнатной температуре. Комбинационные спектроскопические измерения обсуждались с использованием формы и частоты фиксированных режимов, расположенных в областях с высоким и низким волновым числом ($3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$), соответствующих внутреннему и внешнему режимам. Внутренние режимы состоят из V-O упругих (растягивающих) колебаний в диапазоне длин волн $500-1000\text{ см}^{-1}$, а внешние режимы включают V-O-V изгибающие колебания в диапазоне длин волн $100-500\text{ см}^{-1}$.

Кристаллический порошок V_2O_5 продемонстрировал раман-активные моды ($3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$) которые были идентифицированы в виде пиков при следующих волновых числах: 145, 195, 284, 303, 406, 481, 527, 700 и 995 см^{-1} (рисунок 4). Эти пики по интенсивности и положению полностью соответствуют литературным данным для микрокристаллического порошка V_2O_5 . На рисунке 4 представлен рамановский спектр кристаллического порошка V_2O_5 . Пик при 995 см^{-1} характеризует колебательное растяжение связи V=O. Второй пик при 700 см^{-1} соответствует колебательному режиму дважды координированного кислорода (V_2-O_B), происходящего от углового кислорода.

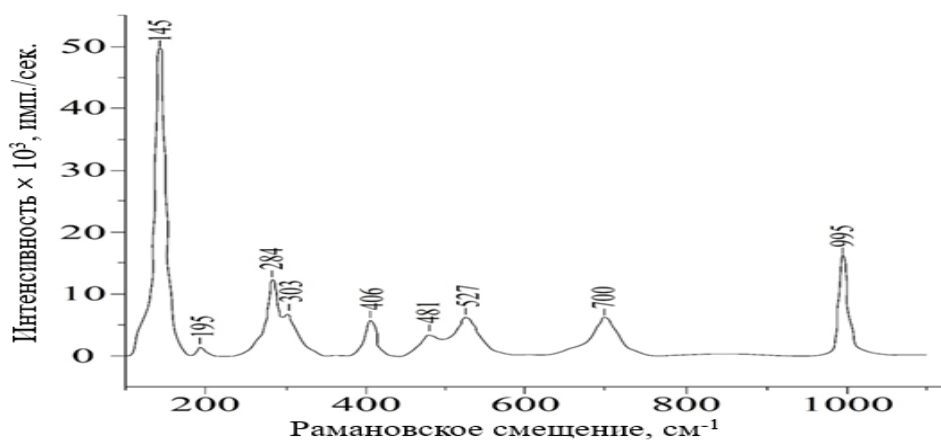


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния порошка V_2O_5

Третий пик при 527 см^{-1} связан с трижды координированным кислородом (V_3-O_C). Пик при 406 см^{-1} отражает деформационные колебания трижды координированного кислорода (V_3-O_C) и связей V- O_B -V. Пик при 284 см^{-1} связан с деформационными колебаниями связи O_C -V- O_B . Также наблюдаются

два дополнительных романовских пика при 145 см^{-1} и 193 см^{-1} , соответствующие колебаниям кристаллической решетки.

Результаты показывают, что переработанный порошок оксида ванадия проявляет деформационные колебания кислорода в формах V_3-O_C и $V-O_B-V$ при 406 см^{-1} , а также демонстрирует характеристическое растяжение при 995 см^{-1} , связанное с краевым кислородом ванадия.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об отсутствии в переработанном порошке V_2O_5 таких элементов, как Cu и Na, которые могли бы отрицательно повлиять на его использование в качестве электролита. В заключение можно констатировать, что степень чистоты нашего переработанного порошка V_2O_5 высока, а присутствующие дополнительные элементы не оказывают существенного влияния на его применение в качестве электролита. Это позволяет сделать вывод о пригодности переработанного порошка V_2O_5 для приготовления электролита ванадиевых проточных аккумуляторов.

Тестовый анализ электролитов из вторичных V_2O_5 . В процессе зарядки мы брали пробы электролита в зависимости от состояния заряда в V(III)/V(II) анолите и V(V)/V(IV) катиолитах (Open-Circuit potential) в незаряженном состоянии OCP $-0,8\text{ В}$ и в заряженном состоянии OCP $-1,42\text{ В}$.

Одним из замечательных свойств ионов ванадия является то, что при изменении степени их окисления они проявляют разные цвета и проявляются в виде V(II) (фиолетовый), V(III) (зеленый), V(IV) (синий) и V(V) (желтый) (рис.5).

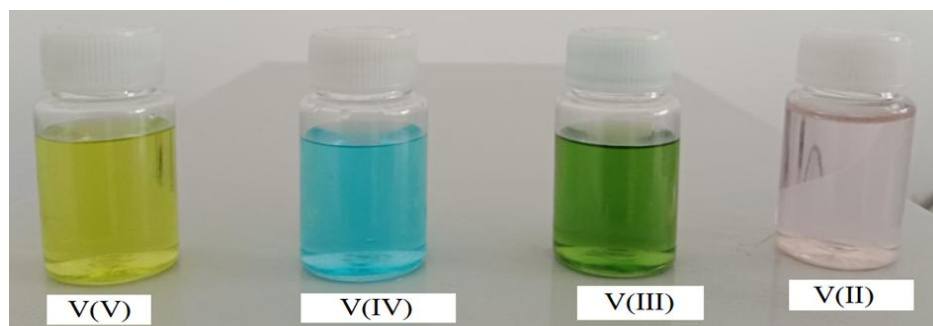
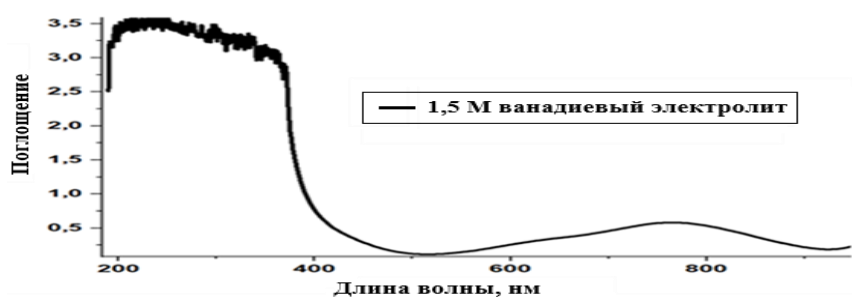


Рис. 5.
Внешний вид
ванадиевых
электролитов с
различной
степенью
окисления

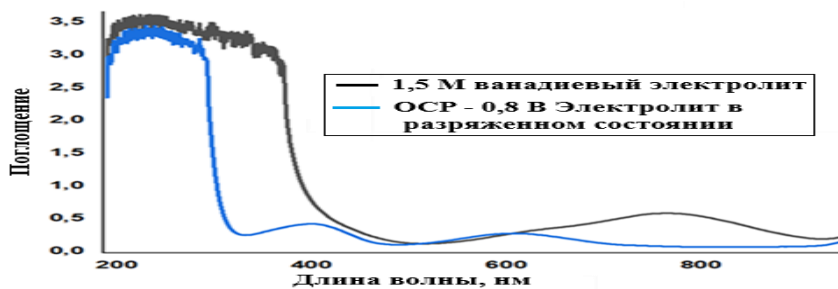
Из заряженного и разряженного электролита приготовили $0,013\text{ М}$ раствор. Спектры поглощения приготовленного раствора получали с помощью спектрофотометра UV-1280. На рисунках ниже показаны результаты, полученные с помощью спектрофотометра UV-1280.

Из UV-спектра, представленного на рисунке 6-а, видно, что основные пики поглощения ионов V(II), V(III), V(IV) и V(V) наблюдались на длинах волн 855 нм , 610 нм , 765 нм и 390 нм соответственно. Это согласуется с результатами, указанными в литературе. Однако на следующем рисунке 6-б мы можем наблюдать проявление диссоциации, что указывает на образование ионов V(III) на отрицательном электроде при 400 нм и 600 нм и длинах волн в спектре соответственно. На следующем рисунке 6-с показан спектр процесса в катионе, как видно из рисунка, спектр поглощения ионов V(V) при 390 нм и ионов V(IV) при 765 нм . Таким образом, электролит, изготовленный из

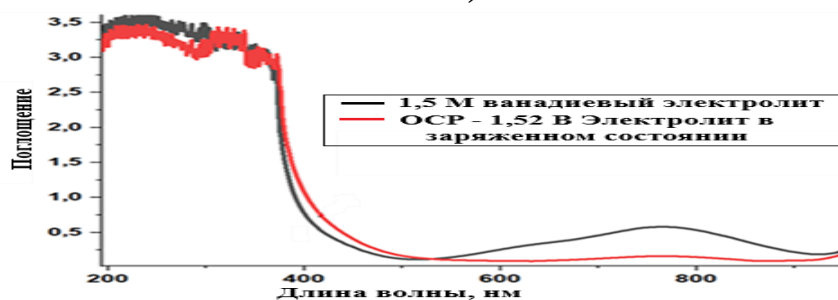
обработанного порошка V_2O_5 , доказывает, что процесс изменения ионов ванадия в состоянии заряда и разряда полностью завершен.



а)



б)



с)

Рис. 6. Спектр поглощения ванадиевых электролитов с концентрацией до 0,013 М в UV-спектрофотометре. а- исходное: б- после полного цикла заряда и разряда на отрицательном электроде; с- после полного цикла заряда и разряда на положительном электроде.

На рисунке 7 эксперименты проводились на лабораторной модели одноэлементной ванадиевой проточной батареи при различных значениях тока, а именно ± 20 -90 mA/cm^2 . График показывает, что зарядная емкость уменьшается с увеличением постоянного тока каждые 10 циклов.

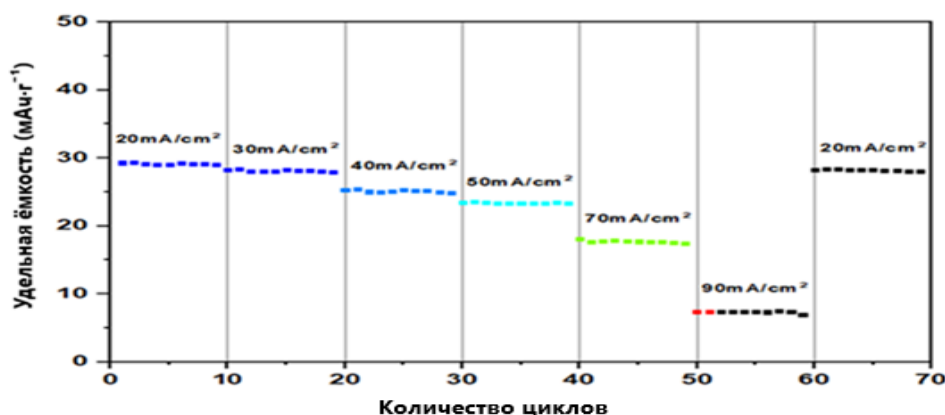


Рис. 7. Циклические испытания зарядки и разряда график зависимости емкости от плотности тока постоянного тока ± 20 -90 mA/cm^2 .

При постоянной плотности тока (20 - 30) mA/cm^2 емкость электролита (29 -28 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{мл}^{-1}$) оставалась практически неизменной. Однако в связи с тем, что заряд и разряд при постоянной плотности тока 20 mA/cm^2 занимают больше

времени, в качестве оптимального режима была выбрана постоянная плотность тока 30 mA/cm^2 .

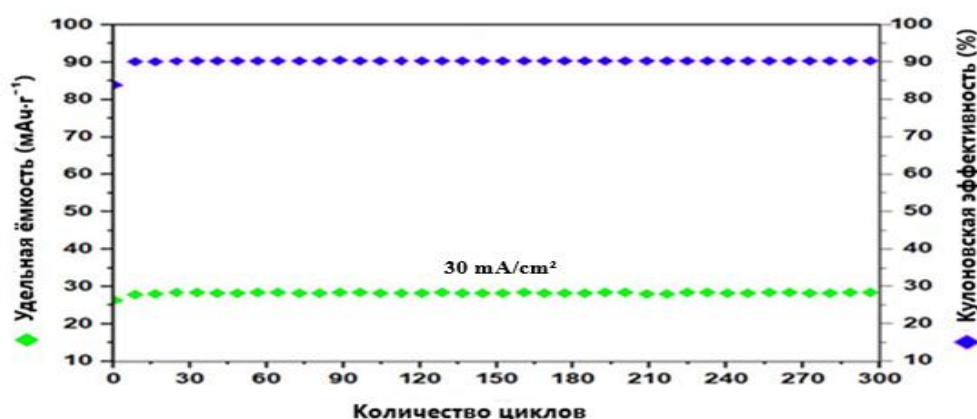


Рис. 8.
График
заряда и
разряда для
300 циклов
при
постоянной
плотности
тока 30 mA/cm^2

Из рисунка 8 видно, что при зарядке и разрядке электролита в течение 300 циклов с плотностью тока 30 mA/cm^2 постоянного тока энергия емкость составляла $28 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{мл}^{-1}$, колумбийская эффективность 90% демонстрировал стабильный режим работы.

В четвёртой главе диссертации "Модификация электродной системы ванадиевого проточного аккумулятора" из графитовой пластины под высоким давлением была изготовлена графитовая биполярная пластина для электродных материалов.

Для этого нами из нанопористой графитовой плиты, изготовленной под высоким давлением, были произведены две идентичные графитовые биполярные плиты (производства Zibo Ouzheng Carbon Co.,Ltd, Китай). Физические характеристики нашей графитовой плиты приведены в таблице 1.

Мы сделали графитовую биполярную пластину толщиной 10 мм, шириной и высотой 70 мм ($70 \times 70 \times 10 \text{ мм}$). Для улучшения течения электролита рабочая поверхность МЭБ была выполнена длиной 42 мм и шириной 40 мм, а поле течения было создано серпантинным методом глубиной 2 мм и шириной 2 мм между стенками. На рисунке 9 показан схематический рисунок.

Технические характеристики графитовых пластин		
Содержание углерода	S	99,9%
Общая плотность	g/cm^3	1,96
Электрическое сопротивление	$\mu\Omega \cdot \text{m}$	9
Прочность на изгиб	МРА	54
Прочность на сжатие	МРА	99

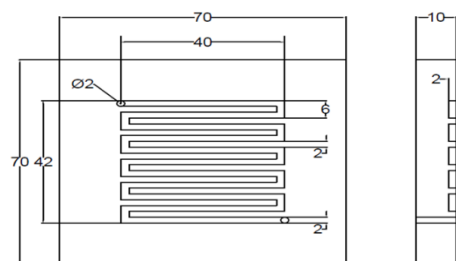


Рис. 9. Схематическое изображение графитовой биполярной пластины, изготовленной методом серпентина.

Для сборки МЭБ в качестве разделителя между подготовленными графитовыми биполярными пластинами использовалась мембрана Нафион-117. Мы собираем одноэлементный МЭБ, вырезая рабочую поверхность длиной 42 мм и шириной 40 мм между силиконовой резиной толщиной 2 мм

и резиной, используемой в качестве компрессионной резины графитовой биполярной пластины, и заменяя ее двумя идентичными электродами того же размера, толщиной 3 мм, изготовленными из углеродного войлока (Zibo Ouzheng Carbon Co., Ltd. Китай). Для предотвращения разрушения графитовой биполярной пластины и ее равномерного сжатия была изготовлена внешняя компрессионная форма с использованием панелей НР. Эта панель НР не только защищает графитовую пластину от поломки, но и использует медный лист толщиной 0,5 мм в качестве коллектора между графитовой пластиной и панелью НР для удаления электронов, образующихся в результате окислительно-восстановительной реакции на электродах. Полученный одноячеистый МЭБ скреплялся между собой болтами. На рисунке 10 ниже показаны необходимые детали и общий вид собранного одноэлементного МЭБ.

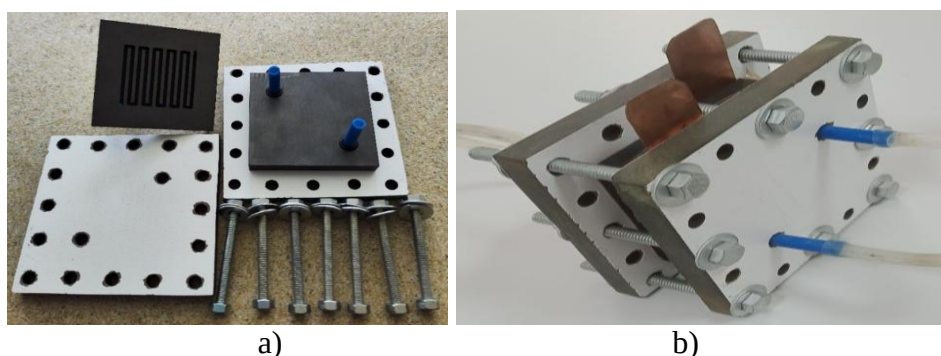


Рис. 10. а) детализация МЭБ с одной ячейкой и б) обзор МЭБ с одной ячейкой

Так как приготовленный электролит был кислым, то использовались кислотостойкие химически стойкие пластиковые трубки диаметром 6 мм и силиконовые трубки. Для перекачивания электролита к реакционной поверхности использовались два перистальтических насоса с переменной скоростью VT103S.

Перед испытаниями электрод обрабатывали при определенной температуре, а мембрану погружали в деионизированную воду на 5 часов. Эксперимент проводился путем помещения 20 мл анионолитного и 20 мл католитного ванадиевого электролита на отрицательную и положительную стороны емкостей для хранения.



Рис. 11. Обзор экспериментов в процессе питания одноячеечной лабораторной модели

После сборки данной экспериментальной установки были проведены электрохимические измерения ванадиевых электролитов с использованием потенциостата/гальваностата Corrtest Instruments, модель: CS350M.

Испытания гальваностатического заряда/разряда. На рисунке 11 показан общий вид устройства.

Испытания на зарядку и разрядку проводились с использованием потенциостата/гальваностата CS350M EIS (Wuhan LandCo. Ltd., Ухань, Китай) на лабораторной модели с одной ячейкой для активной площади 16 см^2 . Испытания на заряд и разряд проводились при скорости потока 20 об/мин в 20 мл ванадиевого электролита в отрицательном и положительном резервуарах. Для определения оптимального режима циклических испытаний заряда и разряда эксперименты проводились в диапазоне постоянной плотности тока $\pm 20\text{-}90 \text{ мА/см}^2$. Верхний предел напряжения зарядки составил 1,6 В, а нижний предел напряжения — 0,8 В.

Предотвращение коррозии системы электродов ванадиевых проточных аккумуляторов путем нанесения на нее нанопокрyтия. Графитовый войлок (GF) имеет трехмерную (3D) пористую структуру с высокой удельной площадью поверхности и многими выдающимися свойствами, такими как отличная электропроводность, гибкость, коррозионная стойкость и электрохимическая стабильность. Поэтому его широко изучали в качестве электродов для энергетики и защиты окружающей среды, включая ванадиевые проточные окислительно-восстановительные батареи (VRFB), суперконденсаторы, микробные топливные элементы (MFC), биотопливные элементы (BFC) и т. д.

Для модификации поверхности графитового войлока в различных условиях успешно использовались несколько методов, включая плазменную обработку, химическую обработку, термическую обработку, азотирование, модификацию на основе углеродных наноматериалов, а также обработку наноструктурированными металлами и оксидами металлов.

В целом, подходящий метод модификации поверхности графитового войлока должен включать следующие требования. Во-первых, для получения низкого сопротивления интерфейса (низкого коэффициента переноса заряда, R_{ct}) между модифицированным электродом на основе графитового войлока и электролитом для быстрых реакций переноса заряда метод должен изменить свойство поверхности графитового войлока с гидрофобного на гидрофильное. Во-вторых, модифицированный графитовый войлок должен сохранять изначальную превосходную проводимость исходного графитового войлока, чтобы получить низкое эквивалентное последовательное сопротивление (R_s). Для повышения электрохимической активности графитового войлока он должен обладать всеми вышеперечисленными свойствами одновременно. Наконец, модифицированный графитовый войлок должен сохранять долговременную гидрофильность и превосходную химическую стабильность, чтобы выдерживать воздействие едких электролитов электрохимических устройств, таких как ванадиевые окислительно-восстановительные проточные батареи (VRFB), алюминий-ионные батареи и т. д.

В данной работе нанопокрyтая пленка TiO_2 выращивается на поверхности графитового войлока методом атомно-слоевого осаждения

(ALD) без процесса термической обработки водородом для модификации поверхности графитового войлока. TiO_2 — природный гидрофильный материал с превосходной химической стабильностью. Таким образом, гидрофобную поверхность графитового войлока можно превратить в гидрофильную поверхность, покрыв ее пленками TiO_2 , а при нанесении графитового войлока, модифицированного TiO_2 , на электрохимические устройства поверхностное покрытие TiO_2 может выдерживать сильную коррозию. Для этого мы сделали следующее.

В качестве электрода использовался углеродный войлок. На изображении выше показан оригинальный углеродный войлок и оксид титана с покрытием ALD.

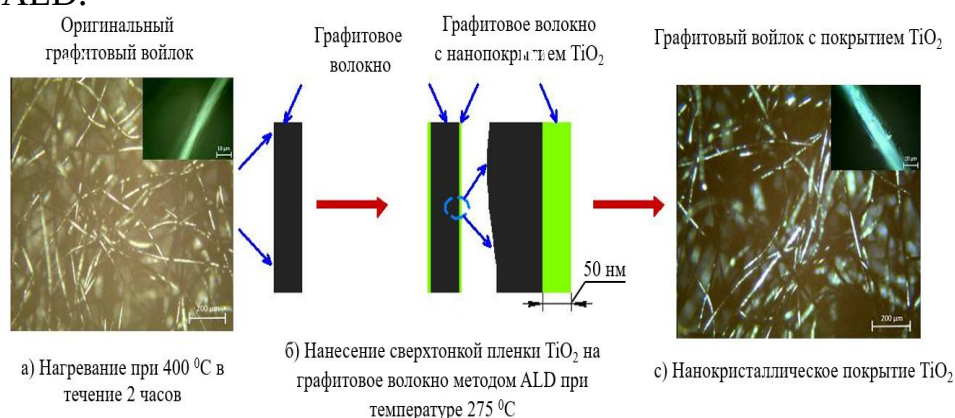


Рис. 12.
Изображение углеродного войлока, полученное в оптический микроскоп. а) исходный образец; б) после нанесения TiO_2 на волокна войлока.

На рисунке 12 а (слева) показаны исходные необработанные волокна углеродного войлока. Эти волокна светло-зеленого цвета, тонкие и расположены рядом друг с другом.

На рисунке 12 б (справа) показан образец, покрытый диоксидом титана (TiO_2) с использованием метода ALD (атомно-слоевого осаждения). Здесь мы можем наблюдать, как волокна изменили цвет и стали выглядеть ярче. Этот оптический эффект наблюдается за счет изменения светорассеивающих свойств лучей, падающих на поверхность диоксида титана. Этот процесс также может служить для укрепления волокон и улучшения их оптических и электронных свойств.

На снимках видно, что цвет волокон изменился после нанесения покрытия из диоксида титана методом ALD. Это явление связано с взаимодействием света с поверхностью, показателем преломления диоксида титана и оптической дисперсией.

В исходном образце волокна углеродного войлока демонстрируют низкую отражательную способность и относительно низкий оптический контраст.

Поскольку диоксид титана имеет высокий показатель преломления, способность волокон рассеивать свет увеличивается, в результате чего они кажутся ярче. Как видно на изображении выше, разницу между исходным углеродным войлоком и углеродным войлоком, покрытым оксидом титана с использованием метода ALD, можно наблюдать визуально.

Красная пунктирная линия на рисунке 13 ниже показывает спектр комбинационного рассеяния исходного необработанного углеродного

войлока. Синяя линия показывает комбинационный спектр модифицированного углеродного войлока, то есть тонкий слой которого был выращен с TiO_2 .

Никаких четко различимых пиков интенсивности, характеризующих исходный образец, не наблюдалось, что показано красными пунктирными линиями на этом графике. Однако на покрытом TiO_2 , т.е. модифицированном, электроде можно наблюдать характерные пики Рамана на синей линии. Здесь 143 см^{-1} (главный пик) характерен для анатазной фазы TiO_2 , что указывает на присутствие наноструктурированного TiO_2 на поверхности углеродного войлока. Остальные пики при 194 см^{-1} , 392 см^{-1} и 637 см^{-1} также связаны с наноструктурами TiO_2 , отражая их фононные колебательные свойства. Из приведенного выше изображения, полученного с помощью оптического микроскопа, и результатов спектра комбинационного рассеяния можно сделать однозначный вывод о том, что поверхность углеродного войлока покрыта TiO_2 в состоянии анатаза.

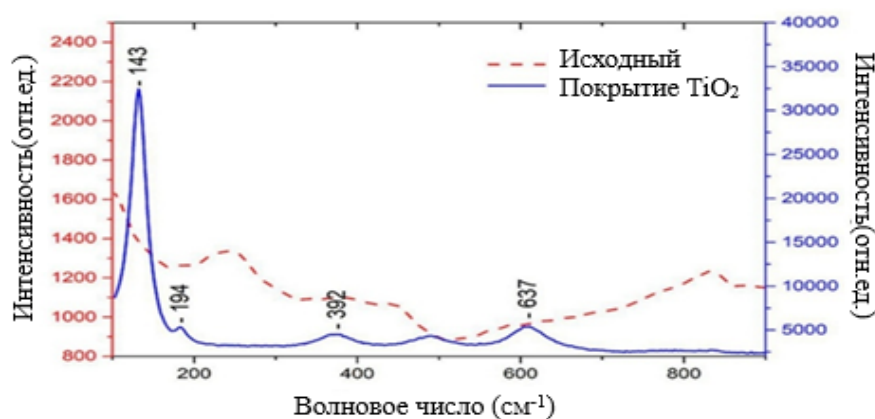


Рис. 13.
Спектры
комбинационного
рассеяния в
состоянии с
нанопокрытием
 TiO_2 на
поверхности
углеродного
войлока и без
него

Никаких четко различимых пиков интенсивности, характеризующих исходный образец, не наблюдалось, что показано красными пунктирными линиями на этом графике. Однако на покрытом TiO_2 , т.е. модифицированном, электроде можно наблюдать характерные пики Рамана на синей линии. Здесь 143 см^{-1} (главный пик) характерен для анатазной фазы TiO_2 , что указывает на присутствие наноструктурированного TiO_2 на поверхности углеродного войлока. Остальные пики при 194 см^{-1} , 392 см^{-1} и 637 см^{-1} также связаны с наноструктурами TiO_2 , отражая их фононные колебательные свойства. Из приведенного выше изображения, полученного с помощью оптического микроскопа, и результатов спектра комбинационного рассеяния можно сделать однозначный вывод о том, что поверхность углеродного войлока покрыта TiO_2 в состоянии анатаза.

Итак, мы собрали лабораторную модель одноэлементной ванадиевой проточной батареи для испытания нашего модифицированного электрода, на поверхность которого было нанесено покрытие TiO_2 из углеродного войлока. Мы провели несколько тестовых экспериментов, чтобы проверить устойчивость нашего электрода с покрытием TiO_2 к процессам заряда и разряда.

Мы также наблюдали уровень окисления ионов ванадия во время первого процесса зарядки в соответствии с вышеописанным механизмом. Мы провели эксперименты по испытанию модифицированных электродных материалов различной толщины. Механизм изменения кривой напряжения холостого хода с течением времени в процессе зарядки нашего модифицированного электрода различной толщины показан на рисунке 14 ниже.

Представлены кривая напряжения холостого хода и диаграмма зависимости от времени во время первого процесса зарядки. Как упоминалось выше, метод ALD использовался для изучения осаждения покрытия TiO_2 толщиной 50–300 нм на поверхность углеродного войлока по сравнению с исходным образцом. На рисунке видно, что время зарядки исходного образца составляет 23 часа. Было отмечено, что модифицированный электрод толщиной 50 нм сокращает время зарядки на 15,2 часа (в 1,5 раза). При 100, 200 и 300 нм время зарядки практически приближается ко времени зарядки исходного образца.

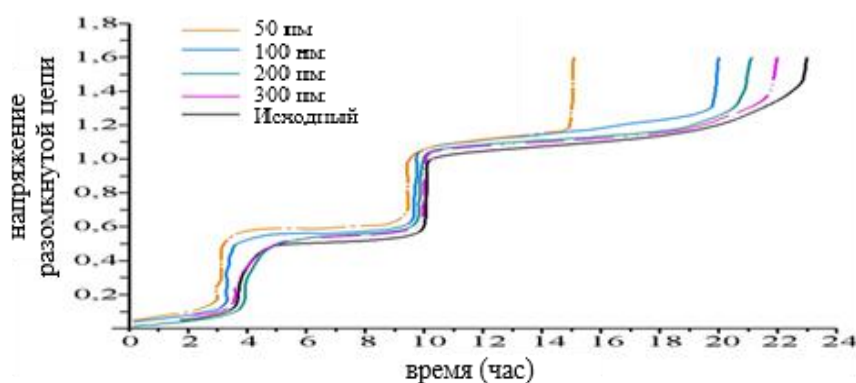


Рис. 14. График зависимости напряжения разомкнутой цепи в процессе первого заряда от времени зарядки электродов с покрытием TiO_2 различной толщины.

Это связано с тем, что TiO_2 в полной мере проявляет свои каталитические и гидрофильные свойства в модифицированном электроде толщиной 50 нм. При 100, 200 и 300 нм движение электронов затруднено. Это, в свою очередь, приводит к увеличению времени зарядки.

Кроме того, исследования проводились несколько раз и после каждого исследования измерялась масса электродов. Первоначально были выбраны образцы, покрытые покрытиями TiO_2 толщиной 50 нм, 100 нм, 200 нм, 300 нм и была измерена потеря массы (деградация) каждого образца на аноде и катоде в течение 300 циклов. Показана потеря массы на катодном электроде до и после нанесения покрытия.

Результаты исследования представлены на рисунке 15. Согласно ему, исходный непокрытый образец потерял 4% массы в процессе катодного электролиза. В образцах с покрытием TiO_2 потеря массы резко снизилась и составила примерно 1,6–1,7%. Благодаря химической стабильности покрытия TiO_2 оно защищает поверхность электрода от коррозии. В образцах с покрытием происходит пассивация, которая ограничивает реакцию растворимого материала с электролитом. Существенной разницы между толщиной покрытия 50 нм и 300 нм не наблюдалось, что свидетельствует о том, что углеродный войлок эффективно защищен тонким слоем TiO_2 .

Так, катодные электроды, покрытые диоксидом титана, позволили снизить потерю массы в 2,3 раза. Увеличение толщины может предотвратить выход электронов с поверхности электрода.

Это подтверждает, что покрытие TiO_2 толщиной 50 нм эффективно для защиты электродных материалов. На следующем рисунке 16 эксперименты, аналогичные описанному выше процессу, были проведены в системе анодных электродов. Как видно из рисунка 16, потеря массы в анодной системе ванадиевых проточных аккумуляторов очень мала – 2% в исходном образце и находится в диапазоне 0,5–1,1% в случаях использования покрытия TiO_2 .

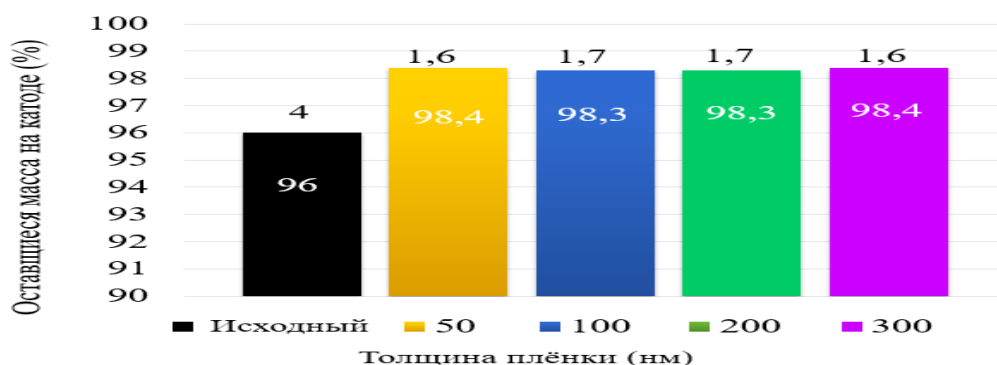


Рис. 15. Процент деградации материала катода после цикла заряда

В проточных ванадиевых батареях анодный процесс обычно происходит посредством реакции $\text{V}^{2+} - \text{V}^{3+}$. Этот процесс обычно не приводит к значительным потерям материала, поскольку электронный обмен не приводит к существенному изменению структуры анодного электрода.

Doctor of Technical Sciences, Professor

Рис. 16. Процент деградации материала анода после цикла заряда

Поскольку потенциал на аноде ниже, чем на катоде, происходит меньшее окисление. Это помогает сохранить структуру волокон углеродного войлока стабильной. Кроме того, покрытие TiO_2 повышает химическую и механическую стабильность анодного электрода. Эти покрытия защищают поверхность электрода от воздействия электролита, уменьшая коррозию. Тот факт, что деградация в покрытых образцах наблюдалась с минимальной разницей между 50 нм (0,5%) и 300 нм (0,7%), свидетельствует о том, что механизм защиты был эффективен во всех случаях. На аноде взаимодействие углеродного материала с электролитом меньше, чем на катоде, поскольку реакции на катоде приводят к более количественной деградации.

Относительно небольшая потеря массы на анодном электроде объясняется низкой чувствительностью реакции $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, защитным эффектом покрытия из диоксида титана и низким анодным потенциалом. Это

обеспечивает долговременную стабильность анода ванадиевых проточных батарей.

Разработан способ изготовления коррозионно-стойких графитовых биполярных пластин для ванадиевых проточных аккумуляторов, в котором описана возможность использования алюминиевых, железокерамических, стеклянных или полимерных материалов для замены графитовой пластины в биполярной пластине методом вакуумно-дугового напыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами диссертации являются:

1. Разработана экономически и экологически эффективная технология извлечения V_2O_5 из вторичного сырья для электролитов ванадиевых проточных аккумуляторов.

2. По результатам анализа с помощью СЭМ и электронно-зондового микроанализатора чистота вторичного порошка V_2O_5 составила 99,6%, рентгенофазовый анализ показал, что пики, характеризующие кристалличность фазового состояния после термической обработки, увеличились в ~ 5 раз, а по результатам рамановской спектроскопии молекулярные связи были бездефектными. На этом основании подтверждена возможность использования вторичного V_2O_5 в качестве электролита для ванадиевых редокс-аккумуляторов проточных.

3. Впервые разработан лабораторный макет одноэлементного мембранного электронного блока (МЭБ) для испытания модифицированных нанопокрытых электродов и электролита, приготовленного из вторичного порошка V_2O_5 .

4. Оптимальная плотность постоянного тока для электролитов и электродов из переработанного порошка V_2O_5 составила 30 мА/см^2 , а также была найдена стабильная работа при 90% колумбовой эффективности (CE) и энергоемкости $28 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{мл}^{-1}$ в течение 300 циклов заряда и разряда.

5. Впервые на поверхности углеродного войлока методом ALD получен катодный электрод с нанопокрытием TiO_2 толщиной 50–300 нм. При использовании электрода TiO_2 , выращенного толщиной 50 нм по сравнению с исходным образцом, время заряда аккумулятора сократилось до 1,5 раз за счет улучшенных гидрофильности и каталитических свойств покрытия, а оптимальной толщиной оказалось нанопокрытие толщиной 50 нм.

6. Впервые коррозионная стойкость электродов, модифицированных нанопокрытиями TiO_2 , была увеличена в 2,3 раза по сравнению с исходным образцом электрода. Также установлено, что коррозия катодного материала не зависит от толщины нанопокровов TiO_2 .

7. Впервые предложен новый тип решения технологии биполярных пластин для ванадиевых проточных аккумуляторов МЭБ. (№ FAP 02314. №-31.07.2023)

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER
TECHNOLOGIES**

INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

ISKANDAROV SHUXRAT CHORIYEVICH

**RECYCLED V₂O₅ BASED ELECTROLYTES AND NANOLAYER-
MODIFIED ELECTRODES FOR VANADIUM FLOW BATTERIES**

01.04.12 – Physics and technology of nanomaterials

**ABSTRACT
of dissertation of the doctor of Philosophy (PhD) on technical sciences**

Tashkent – 2025

The theme of the dissertation of doctor of philosophy (PhD) on technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission of the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under number B2025.1.PhD/T5212

Dissertation has been prepared at the Institute of Ion-plasma and laser technologies.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council (www.iplt.uz) and on Information-educational portal «ZiyoNet» (<http://www.ziynet.uz>).

Scientific supervisor:	Ashurov Xatam Baxronovich Doctor of Technical Sciences, Professor
Official opponents:	Alimov Umarbek Kadirberganovich Doctor of Technical Sciences, Professor Makhmanov Urol Kudratovich Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Leading rganization:	Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan

The defense will take place on « **26** » **September 2025** at **14:30** at the meeting of the Scientific Council number DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 at Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, 33 Durmon yuli street. Phone/fax: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz).

The PhD dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № **9**) (Address: 100125, 33, Durmon yuli str., Tashkent, Uzbekistan. Phone: (+99871) 262-31-69).

The abstract of the dissertation is sent out on « **17** » **September 2025**

(Mailing report № **9** on « **17** » **September 2025**)



Kh.B. Ashurov

Chairman of scientific council on award of scientific degrees, Doctor of Technical Science, professor

I.D. Yadgarov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

U.K. Makhmanov

Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work. To investigate the possibility of using recycled vanadium pentoxide (V_2O_5) as an electrolyte for a vanadium flow battery and to enhance electrode efficiency and prevent corrosion by coating the electrode surface with TiO_2 nanocoatings using atomic layer deposition (ALD).

Objectives of the study: based on the purpose mentioned above, the following tasks were defined.

to develop a method of purification of V_2O_5 by reproducing the man-made waste of vanadium, which was used as a catalyst in the production of sulfuric acid;

study the composition of recycled V_2O_5 powder by several methods;

create a laboratory model of a single-cell membrane electronic block (MEB) for preparing electrolyte from recycled V_2O_5 powder and testing the prepared electrolyte and electrodes;

determine the charging and discharging processes and energy efficiency of the prepared electrolyte;

growing a modified layer of TiO_2 of different thickness in the ALD method on the electrode felt surface as well as studying its properties;

determining the factors of corrosion on the electrode surface after charge and discharge cycles;

developing a new technological solution for a bipolar plate using durable, easy-to-process materials for a vanadium flow battery MEB;

The objectives of the research: The V_2O_5 powder used as a catalyst in sulfuric acid production at Navoi Mining and Metallurgical Complex is being reprocessed and reused for sulfuric acid production. The reprocessed V_2O_5 powder is being utilized in a new field as an inexpensive electrolyte for vanadium redox flow batteries and for surface modification of carbon felt with thin-layer TiO_2 coatings

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, a laboratory model of a single-cell membrane electronic block (MEB) was developed for testing modified nanocoated electrodes;

for the first time, the charging time of a TiO_2 electrode grown to a thickness of 50 nm by coating the surface of a carbon felt with nano-coated TiO_2 using the ALD method was reduced by 1.5 times, with the optimal thickness being 50 nm;

for the first time, it was found that the corrosion rate of cathode electrodes modified with TiO_2 is reduced by a factor of 2.3. In addition, it was found that the corrosion rate of cathode electrodes does not depend on the thickness of the TiO_2 nanocoating;

for the first time, a proposal for a new type of bipolar plate for vanadium flow batteries MEB is presented. (No. FAP 02314. No.-31.07.2023)

Implementation of the research results. According to research results on recycled V_2O_5 -based electrolytes and nanolayer-modified electrodes for vanadium flow batteries:

A utility model patent was obtained by the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan for a multi-cell MEB (No. FAP 02314, No.-31.07.2023). As a result, thin (2-3 mm) graphite plates are used in the assembly of multi-cell MEB.

Due to the fragility of graphite material, there is a high probability of breakage of the graphite plate during the assembly of multi-cell graphite plates. Therefore, this patent proposes the use of inexpensive, easy-to-process durable materials instead of graphite plate material.

In storing energy from renewable energy sources and delivering it to consumers without losses, large-scale energy storage technologies have a significant role. In our article on the possibility of vanadium flow batteries, which are considered one of the most promising technologies in the near future in the use of renewable energy sources: “Solving the Problem of Energy Storage for Solar Photovoltaic Plants (Review)”, the following foreign researchers (Physical Review Letters. 2020. V.124. №19. p.196402, IF=9.185; Applied Solar Energy. 2024. V.60. p.357–369, IF=1.6; Membranes. 2021. V.11. №11. p.867, IF=4.2; Applied Solar Energy. 2022. V.58. p.444–457, IF=1.6) have widely used it to compare the advantages and disadvantages of various types of large-scale energy storage batteries.

Structure and volume of dissertation. The dissertation consists of an introduction, 4 chapters, a conclusion, a list of 113 references, 40 figures and 5 tables. The volume of the dissertation is 100 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I bo'lim (часть I; part I)

M1. Ш.Ч. Искандаров, Х.Б.Ашуров, Т.К.Турдалиев, У.Ф.Бердиев. Изготовления стойкого к коррозиям электрода для ванадиевых проточных аккумуляторов. // Патент-№ FAP 02314. 31.07.2023

M2. Ш.Ч.Искандаров, И.Х.Ашуров, У.Ф. Бердиев, У.Б.Хурсандов, Х.Б. Ашуров. Изготовления электролита из переработанного V_2O_5 для ванадиевых редокс-проточных аккумуляторов и оценка возможностей его применения // Физика и химия обработки материалов № 2, сс.77-82, 2025. DOI: [10.30791/0015-3214-2025-2-77-82](https://doi.org/10.30791/0015-3214-2025-2-77-82)

M3. Iskandarov Shuxrat Choriyevich. Vanadiy oqim akkumulyator elektrod tizimini nanoqoplama qoplash orqali yemirilishini oldini olish. // NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI ILMIY AXBOROTNOMASI. 167-171 bet. 5-son 2025

M4. Sh.Ch. Iskandarov, U.F. Berdiev, M.M. Xoliqov, X.B. Ashurov. Qayta ishlangan vanadiy besh (V_2O_5) oksidini vanadiy oquvchan akkumulyator elektrolitlari uchun foydalanish imkoniyati. // O'zbekiston konchilik xabarnomasi. № 1 (96). 74-78 bet. 2024. DOI:[10.54073/GV.2024.1.96.017](https://doi.org/10.54073/GV.2024.1.96.017)

M5. Ш.Ч. Искандаров, Б.М.Абдурахманов, И.Х.Ашуров, У.Ф.Бердиев, Г.М.Хамдамов, Х.Б.Ашуров. Электролит для ванадиевых проточных аккумуляторов // Uzbek Journal of Physics., Vol.25., No. 2., pp. 19-24. 2023 [//doi.org/10.52304/v25i2.421](https://doi.org/10.52304/v25i2.421)

M6. Kh. B. Ashurov, B.M.Abdurakhmanov, Sh. Ch. Iskandarov, T.K. Turdaliev A. M. Salimboev, M. M. Adilova, I. J. Abdusaidov. Solving the problem of energy storage for solar photovoltaic plants (review) // Applied solar energy. Vol. 55. No.2. pp. 119-125. 2019. DOI:[10.3103/S0003701X19020038](https://doi.org/10.3103/S0003701X19020038)

II bo'lim (часть II; part II)

M7. Sh.Ch.Iskandarov, I.Kh.Ashurov, U.F.Berdiev, Kh.B.Ashurov. Preventing degradation of vanadium flow battery electrodes by modification // The International Conference "New Materials and Solar Technologies" ICNMST-2025. 78-79 bet. 28-30 April, Parkent, Uzbekistan.

M8. Sh.Ch.Iskandarov, T.K.Turdaliev, I.Kh.Ashurov, Kh.B.Ashurov. Raman spectroscopic analysis of recycled vanadium pentaoxide (V_2O_5) // First international conference on low-dimensional advanced materials. ICLDAM-24. February 18-19., 2024. Samarkand. February 21-22, 2024. Tashkent.

M9. Ш.Ч. Искандаров, Х.Б. Ашуров, У.Ф. Бердиев. Ванадий оқим аккумулятор электролитларининг Ўзбекистон шароитидаги истиқболлари. // Зарафшон воҳасини комплекс инноватцион ривожлантриш юутуқлари, муаммолари ва истиқболдари. IV-халқаро илмий-амалий анжуман. 197 б. 16-17 ноябрь 2023 йил. Навоий шаҳар.

М10. Ш.Ч.Искандаров, М.М.Адилов Х.Б.Ашуров. Ванадий асосидаги оқим аккумуляторлари учун электролит тайёрлаш усуллари. Физика ва электрониканинг долзарб муаммолари мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуман. 463-464 б. 3-4 ноябрь 2023 йил. Тошкент ш.

М11. Ш.Ч. Искандаров, Х.Б. Ашуров, Т.К. Турдалиев, У.Ф. Бердиев. Модификация электродов ванадиевых проточных аккумуляторов для повышения их коррозионной устойчивости. // Яримўтказгичли опто ва наноэлектроника, муқобил энергия манбалари ҳамда уларнинг истиқболлари. 271-272 б. 12-13 октябрь 2023 йил. Андижон шаҳар.

М12. Ш.Ч.Искандаров, Х.Б.Ашуров, Т.К.Турдалиев, У.Ф.Бердиев, Ш.Ф.Хазратов. Коррозиестойкие электроды для ванадиевых проточных аккумуляторов // “Энергетика соҳасини ривожлантиришда муқобил энергия манбаларининг роли” мавзусида вазирлик микёсида илмий-амалий конференция материаллари тўплами. 83-84 б. 28-29 апрел 2022 йил. Наманган шаҳар

М13. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, У.Ф. Бердиев, Х.Б. Ашуров. Ванадиевые проточные аккумуляторы как система хранения электроэнергии // Восьмая Международная конференция по Физической Электронике IPES-8. 126-127 стр. 23-24 сентября 2021 года. г.Ташкент

М14. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, У.Б. Бердиев, И.Ж.Абдусаидов, Х.Б. Ашуров. Модификация поверхности электродов проточных аккумуляторов наночастицами оксидов металлов. // Материалы международной научной конференции “Новые материалы и гелиотехнологии” ст.141-113. 20-21 мая 2021 года. г. Паркент

М15. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, У.Ф. Бердиев, Х.Б. Ашуров. Католитные и анолитные электролиты на основе оксидов ванадия для проточного аккумулятора // В международной научной конференции «Наука и инновации» ст.194-196. 26 ноябрь 2020 г. Тошкент

М16. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, Х.Б. Ашуров. Электролит из V_2O_3 для ванадиевых проточных аккумуляторов полученный путем водородного восстановления V_2O_5 . // Международная научная конференция «Тенденции развития современной физики полупроводников: проблемы, достижения и перспективы» Сборник материалов международной научно-рецензируемой онлайн конференции. ст.173-178. 28 май 2020 год. г. Ташкент

М17. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, Х.Б. Ашуров, М.Х. Ашуров, Б.М. Абдурахманов, А.М. Салимбоев, М.М. Адилов, И.Ж. Абдусаидов. Проблемы и перспективы разработки ванадиевых систем хранения энергии // Препринт, Институт ядерной физики АНРУз, № Р-6-01. 2019. г. Ташкент

М18. Sh. Ch. Iskandarov, T.K. Turdaliev, U.F. Berdiev, Kh.B. Ashurov. Electrolytes based on vanadium for flow batteries from local raw materials.// Proceedings of the international conference on integrated innovative development of Zarafshan region achievements, challenges and prospects. p. 292 – 295. 27-28 November 2019. Navoi

М19. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, У.Ф. Бердиев, Х.Б. Ашуров. О возможности использования местного сырья для изготовления электролитов окислительно-восстановительного аккумулятора. // Республиканская научная конференция по физической электроники и фотоники, посвященная 80-летнему юбилею академика У.Х.Расулева 23.10.2019 г.

М20. Ш.Ч. Искандаров, Т.К. Турдалиев, А.М.Салимбоев, И.Х.Ашуров, Т.Ю.Шерматов, И.Ж.Абдисаидов. // Концепция разработки ванадиевого проточного аккумулятора. ИРЕС – 7, с. 92. 2018 г.