



UDK: 53.023

Javohir QODIROV,

Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti talabasi

Sadriddin CHORIYEV,

Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti talabasi

Ishmumin YADGAROV,

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti professori, fizika-matematika fanlari doktori

Shahnozaxon MUMINOVA,

Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti dotsenti, PhD

O'tkir O'LJAYEV,

Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti dotsenti, PhD

E-mail: utkir.uljaev@outlook.com

TTESI dotsenti A.Ulukmuradov taqrizi asosida

PD VA NI BILAN MODIFIKATSIYALANGAN UGLERODLI NANOTRUBKALARDA VODOROD ADSORBSIYASI: MD TAHLIL

Аннотация

Ushbu tadqiqotda (8,0) indeksli bir qavatli uglerod nanotrubkalarining (BQUNT) ichki qismiga turli miqdorda ($n = 0, 1, 4, 10, 18$) nikel (Ni) va palladiy (Pd) atomlari joylashtirilgan holatda vodorodning fizik adsorbsiyasi molekulyar dinamika usulida tahlil qilindi. ReaxFF kuch maydonidan foydalangan holda olib borilgan hisoblashlar natijasida aniqlanishicha, o'rtacha metal atomlarining kiritilishi (4 va 10 atom) holatlarida vodorodni saqlash samaradorligi sezilarli darajada ortadi. Ni kiritilgan tizimlar Pd ga nisbatan yuqoriroq gravimetrik zichlik (maksimal 3,18 wt.%) va kuchliroq elektron o'zaro ta'sirlarni namoyon etdi. Shuningdek, metal atomlarining yanada ko'proq kiritilishi (18 atom) adsorbsiyani kamaytiruvchi sterik to'siqlar hosil qilishi mumkinligi ko'rsatildi. Natijalar BQUNT asosidagi metall-kiritilgan nanomateriallarning vodorod energetikasida istiqbolli ekanini tasdiqlaydi.

Kalit so'zlar: uglerod nanotrubkasi, fizik adsorbsiya, vodorod saqlash, ReaxFF, molekulyar dinamika, endoedral metal, vodorod energetikasi.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ PD И NI: АНАЛИЗ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Аннотация

В данном исследовании была проведена молекулярно-динамическая оценка физической адсорбции водорода в одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ) с хиральностью (8,0), эндоэдрально модифицированных различным количеством атомов никеля (Ni) и палладия (Pd) ($n = 0, 1, 4, 10, 18$). Расчёты, выполненные с использованием потенциала ReaxFF, показали, что при среднем вводе атомов металла (4 и 10 атомов) эффективность хранения водорода значительно возрастает. Системы с Ni продемонстрировали более высокую гравиметрическую плотность (максимум 3,18 wt.%) и более сильные электронные взаимодействия по сравнению с Pd. Кроме того, увеличение количества атомов металла до 18 может создавать стерические препятствия, снижающие адсорбцию. Полученные результаты подтверждают перспективность металл-допированных ОУНТ на основе ОУНТ для водородной энергетики.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, физическая адсорбция, хранение водорода, ReaxFF, молекулярная динамика, эндоэдральный металл, водородная энергетика.

HYDROGEN ADSORPTION IN PD AND NI MODIFIED CARBON NANOTUBES: A MOLECULAR DYNAMICS ANALYSIS

Annotation

In this study, the physisorption of hydrogen was investigated via molecular dynamics in single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with chirality (8,0), endohedrally doped with varying amounts of nickel (Ni) and palladium (Pd) atoms ($n = 0, 1, 4, 10, 18$). Calculations using the ReaxFF force field revealed that moderate metal doping (4 and 10 atoms) significantly enhances hydrogen storage efficiency. Ni-doped systems exhibited higher gravimetric density (up to 3.18 wt.%) and stronger electronic interactions compared to Pd-doped systems. Moreover, higher metal loading (18 atoms) may create steric hindrances, reducing adsorption. The results confirm the potential of SWCNTs based metal-doped nanomaterials for hydrogen energy applications.

Keywords: carbon nanotube, physisorption, hydrogen storage, ReaxFF, molecular dynamics, endohedral metal, hydrogen energy.

Kirish. An'anaviy qazib olinadigan yoqilg'ilarning kamayishi va atrof-muhitga zarari toza energiya manbalariga, xususan, vodorod energetikasiga bo'lgan qiziqishni oshirmoqda. Vodorod yuqori energiya zichligi va ekologik tozaligi (yonish mahsuloti faqat suv) tufayli transport va elektronika sohalari uchun eng istiqbolli nomzod hisoblanadi. Biroq, vodoroddan keng foydalanishdagi asosiy to'siq - uni xavfsiz va tejamkor saqlash tizimlarining yo'qligidir [1]. Uglerod nanotrubkalari (UNT) katta

sirt maydoni, yuqori mexanik mustahkamligi va fizik va kimyoviy adsorbtsiya orqali vodorod sorbsiyasini kuchaytirish qobiliyati tufayli vodorodni saqlash uchun potentsial materiallar sifatida keng o'rganilgan [2]

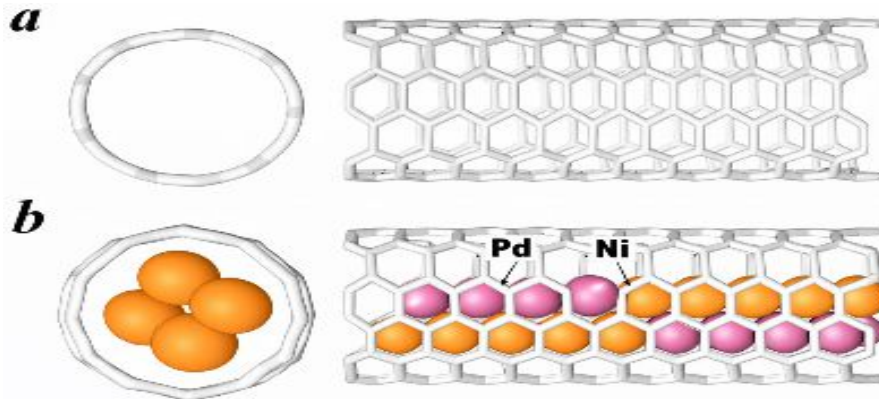
So'nggi yillarda UNTlarni turli xil elementlar (Ni, Pt, Pa, Co, Fe) kiritishgan holda vodorodni samarali saqlash bo'yicha eksperimental va nazariy tadqiqotlar olib borilmoqda. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, bir qavatli UNTlar (BQUNT) yuzasida vodorodni saqlash imkoniyatini endoedral metall atomlari yordamida o'rganish yanada samarali va amaliy vodorod saqlash texnologiyalarini ishlab chiqishda sezilarli yutuqlarga olib kelishi mumkin. Biroq, endoedral metall atomlarining haroratga bog'liq bo'lgan UNT asosidagi vodorodni saqlashga ta'siri hali sinchkovlik bilan o'rganilmagan. Ushbu metall atomlari orasida Ni va Pd vodorod adsorbtsiyasini kuchaytirish uchun eng ko'p o'rganilgan metallar qatoriga kiradi [3].

Ushbu ishda Ni va Pd kabi endoedral metallarning vodorod adsorbtsiyasiga ta'sirini atom darajasida va kimyoviy reaksiyalarini batafsil o'rganish uchun reaktiv molekulyar dinamika (MD) simulyatsiyalaridan foydalanildi.

Modellashtirish usullari. Endoedral metal (Ni, Pd) atomlari bo'lgan BQUNTLarda vodorodni saqlash jarayoni LAMMPS paketi yordamida reaktiv MD simulyatsiyalari yordamida tekshirildi [4]. Tizimdagi atomlararo o'zaro ta'sirlarni tavsiflash uchun ReaxFF potentsialidan foydalanildi [5].

Ushbu ishda ikki xil metallar nikel (Ni) va palladiy (Pd) bilan endoedral ravishda qo'shilgan (8,0) xiraliklik BQUNT larining tashqi yuzasida vodorod fizik adsorbtsiyasini o'rganish uchun amalga oshirilgan. (1-rasm) [6]. BQUNTLarning diametri 6,86 Å ni tashkil etadi, bu eksperimental va modellashtirish asosida olingan nanotubka diametrlari (6,3-7,9 Å) oralig'ida joylashgan [7]. Tadqiqot jarayonida model tizimlari energiyasi konjugatsiyalangan gradient (cg) usuli orqali minimallashtirilib, Berendsen termostati va barostati yordamida NpT ansamblida (300 K) muvozanat holatiga keltirildi. Tanlangan isitish tezligi (ya'ni, 5 K/ps) ilgari ma'lum qilingan qiymatlar oralig'iga (0,1 - 10,0 K/ps) to'g'ri keladi Yakuniy bosqich (1000 ps) uchun Bussi termostati va vodorodning tez tebranishlarini hisobga oluvchi 0,1 fs vaqt bosqichi qo'llanilib, harorat barqarorligi ±5 K oralig'ida saqlandi.

Simulyatsiyalarda tizimdagi H₂ molekularining bosimi $p = J^2 MRT / N_A$ sifatida hisoblanadi, bu yerda J - to'qnashuv oqimi ($\text{nm}^{-2} \text{ns}^{-1}$), N_A - Avagadro soni, R - universal gaz doimiysi, M - H₂ molekulasining molyar massasi ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) va T (tizimning harorati). NVT simulyatsiyasi davomida H₂ molekulari nanotrubka yuzasini (~ 5,62 nm²) o'rab turgan muhitga 10 ps vaqt oralig'ida kiritiladi.



1.1-rasm. (a) Toza BQUNN(8,0) va (b) palladiy (nikel) atomli BQUNN(8,0) ning yuqori va yon tomondan ko'rinishi. Uglerod va palladiy (nikel) atomlari mos ravishda oq va qizil (sariq) ranglarda ko'rsatilgan.

Har bir kiritilgan H₂ molekulasini va model tizimi orasidagi masofa kamida 12 Å (ya'ni, o'zaro ta'sir potentsialining kesish radiusi) bo'lishi uchun tanlanadi. Ushbu masofani tanlashdan maqsad, ikki molekula orasidagi o'zaro ta'siri nolga teng bo'lishini ta'minlash. Bunday sharoitda sodir bo'lgan H₂ gazining (600 H₂ molekulasidan iborat) to'qnashuv oqimi 18,70 nm⁻¹ns⁻¹ ni tashkil qiladi va uning mos keladigan bosimi taxminan 0,348 MPa ni tashkil qiladi. H₂ fizik adsorbtsiya jarayoni uchun umumiy simulyatsiya vaqti 6 ns davom etadi. Barcha MD simulyatsiyalarida 0,1 fs vaqt qadami qo'llaniladi.

Bo'sh (N₀ va Pd₀) va Ni_n (Pd_n) ((1) va (2)) bilan to'ldirilgan BQUNNlarda adsorbtsiyalangan vodorod atomlarining gravimetrik zichligi Ni va Pd ga mos ravishda quyidagi formula bo'yicha hisoblandi:

$$wt. \% (Ni(Pt)) = (m_H N_H \times (m_H N_H + m_C N_C + m_{Ni(Pt)} N_{Ni(Pt)}))^{-1} \times 100\% \quad (1)$$

Simulyatsiyalar har bir o'rganish holati uchun 5 marta takrorlandi va yakuniy natijalar individual jismoniy miqdorlarni o'rtacha hisoblash yo'li bilan olindi.

Natijalar va muhokama.

BQUNN yordamida vodorodni fizik adsorbtsiya orqali saqlash, uni keyinchalik energiya manbai sifatida oson ajratib olish imkonini beradi. H₂ molekulasini markazi bilan nanotrubka atomi orasidagi masofa 3 Å deb belgilandi. Bu Lennard-Jons potentsialiga asoslangan fizik adsorbtsiya oralig'iga (2.7–3 Å) mos keladi.[8]. Uglerod atomlarining joylashuvi, nanotrubka diametri hamda uning metall yoki yarimo'tkazgichlik xususiyatiga bog'liqdir. Ushbu effektlarga qo'shimcha ravishda, bizning simulyatsiya natijalarimiz fizik adsorbtsiya BQUNN ning endoedral metall atomlari (Ni, Pd) ga ham bog'liqligini aniq ko'rsatadi. Xususan, Ni yoki Pd ning nanotrubkaga kiritilishi BQUNN va H₂ orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi, qisman zaryad va nihoyat gravimetrik zichligini solishtirish imkonini berdi.

O'zaro ta'sir energiyasi.

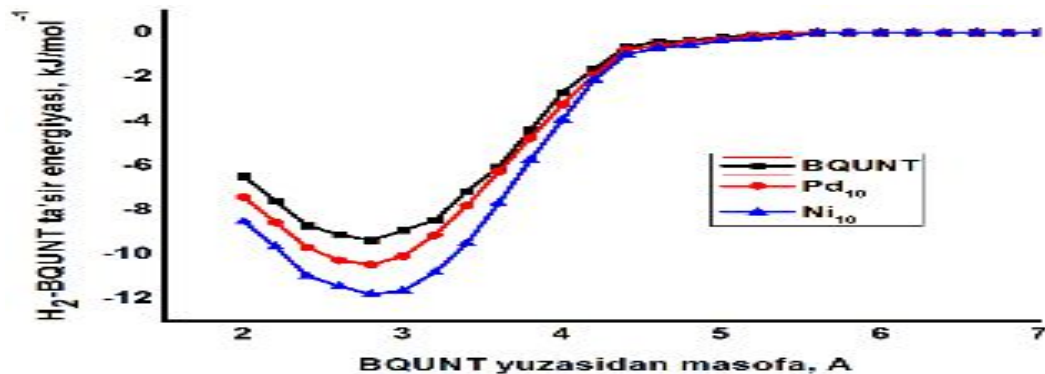
Fizik adsorbtsiyalangan H₂ molekulari uchun BQUNN sirtidan kesishgan o'zaro ta'sir masofasini (d_{cut}) aniqlash uchun H₂ molekulasining o'rtacha kinetik energiyasi va uning BQUNN bilan o'zaro ta'sir qilish energiyasi teng bo'lgan energiya nuqtasidan foydalanildi. H₂ molekulasining o'rtacha kinetik energiyasi ($5/2 \cdot k_B T$) 300 K temperaturalarga mos ravishda taxminan 6,23 kJ·mol⁻¹ ekanligi aniqlandi (2-rasmdagi kesik chiziqqa qarang). Bu qiymat BQUNNda H₂ adsorbtsiya energiyasi uchun

eksperiment ($\sim 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), kvant-mexanik hisoblash ($6,56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), hamda modellashtirish asosida olingan natijalar tomonidan bildirilgan qiymatlarga juda yaqin [6,8].

Bitta H_2 molekulasining BQUNN bo'lgan toza Ni_0 (yoki Pd_0) yoki endoedral metalli (Ni_n yoki Pd_n), ($n = 0, 1, 4, 10$ va 18) bilan bog'lanmagan o'zaro ta'sir energiyasi 2-rasmga tasvirlangan va quyidagicha hisoblangan [9]:

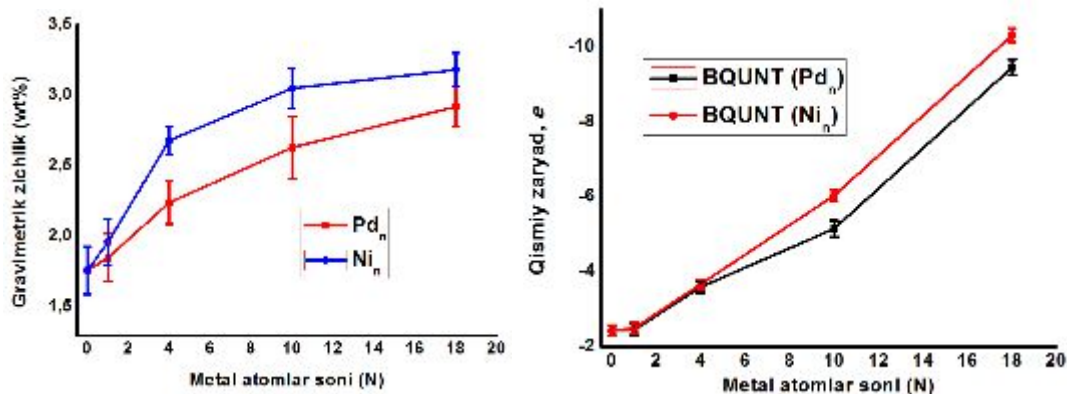
$$E(\text{Ni}(\text{Pd})) = E_{\text{H}_2} + N_{\text{in}}(\text{Pd}_n) @ \text{BQUNN} - (E_{\text{H}_2} + E_{\text{Ni}}(E_{\text{Pd}_n}) + \text{BQUNN}) \quad (2)$$

$\text{Me}_n @ \text{BQUNN}$ va H_2 molekulari orasidagi eng past o'zaro ta'sir energiyasi (ya'ni, eng manfiy qiymat) toza BQUNN ($\text{Pd}_0 @ \text{BQUNN}$, $\text{Ni}_0 @ \text{BQUNN}$) va endoedral metalli BQUNN (Pd_1 , Pd_4 , Pd_{10} va Pd_{18} (Ni_1 , Ni_4 , Ni_{10} va Ni_{18}) yuzasidan o'rtacha 3 \AA masofa uchun mos ravishda $-8,92$ ($-8,92$), $-9,13$ ($-9,86$), $-10,07$ ($-11,63$), $-10,42$ ($-11,74$) va $-11,16$ ($-12,45$) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ga teng bo'ldi (2-rasm). Natijalar shuni ko'rsatdiki, Pd_0 (Ni_0) ning Pd_1 (Ni_1) va Pd_4 (Ni_4), Pd_{10} (Ni_{10}) va Pd_{18} (Ni_{18}) holatlari uchun mos ravishda o'zaro ta'sir qilish energiyasi chuqurligi oshdi. Xususan, Pd_0 (Ni_0) holatiga nisbatan Pd_1 (Ni_1) va Pd_4 (Ni_4), Pd_{10} (Ni_{10}), Pd_{18} (Ni_{18}) holatlarida ushbu ko'rsatgich mos ravishda taxminan 1.02 (1.10), 1.13 (1.30), 1.17 (1.32), 1.25 (1.39) marta oshgan. Bu esa, o'z navbatida BQUNN va H_2 molekulari orasidagi o'zaro ta'sirni kuchayishiga olib kelgan. Ya'ni, BQUNN&Pd va BQUNN&Ni orasidagi o'zaro ta'sir energiyalari orasida Pd_1 (Ni_1) va Pd_4 (Ni_4), Pd_{10} (Ni_{10}), Pd_{18} (Ni_{18}) holatlarga mos ravishda 1.08 , 1.15 , 1.13 , 1.12 marta farq mavjud. Bu esa, Ni atomlari Pd atomlariga nisbatan BQUNN sirtiga vodorodni ko'proq tortilishiga sabab bo'lishi mumkin. (2-rasmga qarang). Bu esa, natijada vodorod atom (molekula) larining BQUNN sirti bilan kuchliroq ta'sirlashishiga (Gravimetrik zichlikning ortishiga) sabab bo'lishi mumkin.



2-rasm. Yagona H_2 molekulasini va metal (Pd_{10} , Ni_{10}) o'rtasidagi o'zaro ta'sir energiyasining taqsimlanishi.

Gravimetrik zichlik. 3-rasm fizik adsorbsiyalangan H_2 molekularining gravimetrik zichligi BQUNN ichidagi endoedral Ni atomlarining hajmiy ulushiga qarab qanday o'zgarishi ko'rsatilgan (chap tomon). Metalsiz (Pd_0 , Ni_0) BQUNNda fizik adsorbsiyalangan H_2 molekularining gravimetrik zichligi $1,75 \text{ wt}\%$ ni tashkil qiladi. Metal atomlar Pd_1 (Ni_1) va Pd_4 (Ni_4), Pd_{10} (Ni_{10}) va Pd_{18} (Ni_{18}) bo'lgan holatlar uchun gravimetrik zichlik mos ravishda $1,85$ ($1,96$) $\text{wt}\%$, $2,24$ ($2,68$) $\text{wt}\%$, $2,63$ ($3,05$) va $2,92$ ($3,18$) $\text{wt}\%$ gacha ko'tarilgan bo'lib, toza BQUNNga nisbatan $1,06$ ($1,12$), $1,28$ ($1,53$), $1,50$ ($1,74$) va $1,67$ ($1,82$) marta yuqori. Natijalardan shuni ko'rish mumkinki, Ni_n holatlarida gravimetrik zichlik Pd_n holatlariga nisbatan biroz yuqoriroq. Xususan, Ni_{18} holatida Pd_{18} holatiga nisbatan ushbu ko'rsatgich 1.09 marta ($0.26 \text{ wt}\%$) yuqori bo'lgan. Ushbu ($\sim 9\%$) farq Ni_{18} foydasiga bo'lib, Van der Waalsning kuchliroq o'zaro ta'siri bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Ya'ni, Ni d orbitalari BQUNN π -elektronlari bilan yaxshi gibridlanib, tashqi yuzada vodorod molekularining adsorbsiyasi uchun induktiv markazlar hosil qiladi [10]. Buning natijasida gravimetrik zichlik ($\text{wt}\%$) qiymatlari Ni bilan yuqoriroq bo'ldi. Ushbu jarayonni qisman qisman zaryad orqali ham tushuntirish ham mumkin (3-rasm, o'ng tomon).



3-rasm. Pd/Ni atomlarining sonining funktsiyasi sifatida fizisorblangan H_2 molekularining o'rtacha gravimetrik zichligi (chap tomon). Fizik adsorbsiyalangan H_2 molekulari soni (chap) hamda BQUNNdagi bitta C atomiga to'g'ri keluvchi qisman zaryad (o'ng) ning Ni (Pd) atomlari soniga bog'liqligi (o'ng tomon)

Ya'ni, H_2 molekulari fizik adsorbsiya ko'rsatkichining ortishini BQUNNdagi uglerod (C) atomlari qisman zaryadlarining ortishi orqali tushuntirilishi mumkin. Chunonchi, BQUNNdagi Ni (Pd) atomlarining ortishi ularning musbat qisman zaryadlari ortishiga, bu esa BQUNNdagi C atomlarining manfiy qisman zaryadlarining ortishiga olib keladi (3-rasm, o'ng tomon). Umumiy natijalar shunga dalolat qiladiki, metal (Pd va Ni) atomlari tufayli BQUNN dagi C atomlari qisman zaryadlarining ortishi, o'z navbatida, qisman musbat zaryadli H_2 molekularining BQUNN sirtiga ko'proq tortilishiga sabab bo'ladi (3-rasm, b). Ni atomlari

qismaniy zaryadlari musbat bo'lib, ular qismaniy zaryadlari manfiy bo'lgan C atomlari bilan bog'lanmagan kuchlar orqali o'zaro ta'sirlashishi orqali tushuntirish mumkin. Undan tashqari, C atomlari BQNN atrofidagi H₂ molekulari bilan ham bog'lanmagan kuchlar orqali o'zaro ta'sirlashib, bu H₂ molekularining BQNN ustida fizik adsorbsiyalanishiga (ya'ni, zaif bog'lanishlar hosil bo'lishiga) olib keladi. Qismaniy zaryadlardagi bu o'zgarishlar H₂ molekulari va BQNN o'rtasidagi bog'lanmagan o'zaro ta'sirga sezilarli darajada ta'sir qiladi. BQNN ichidagi Nikel (Ni) atomlari sonining ortishi Palladiy (Pd) atomlarining soni ortishiga nisbatan qismaniy zaryad o'zgarishi biroz kattaroq bo'lib, bu 2 xil turdagi atomni umumiy solishtirish imkonini beradi.

Xulosa. Tadqiqot shuni ko'rsatdiki, uglerod nanotrubkaning ichki qismiga o'tish metallari kiritma sifatida kiritilishi vodorodning gravimetrik saqlash imkoniyatini sezilarli darajada oshiradi. Ham Ni, ham Pd kiritilgan tizimlarda vodorod adsorbsiyasi (wt.% birlikda) kiritma miqdorining ortishi bilan mutanosib ravishda oshdi va taxminan 10 ta kiritma atomida maksimal qiymatga erishildi. Biroq kiritma sonini 18 taga oshirish esa sezilarli darajada qo'shimcha adsorbsiyaga olib kelmadi, bu esa adsorbsiyada bir turdagi to'yinganlik nuqtasiga yetilganligini bildiradi.

Minnatdorchilik.

Ushbu tadqiqot O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi qoshidagi Denov tadbirkorlik va pedagogika institutida o'tkazildi. Barcha simulyatsiyalar institutning "Fizik jarayonlarni modellashirish" ilmiy laboratoriyasida mavjud bo'lgan yuqori samarali hisoblash tizimlari yordamida amalga oshirildi.

ADABIYOTLAR

1. M. M. Hossain Bhuiyan and Z. Siddique, Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation, *Int. J. Hydrog. Energy* 102, 1026 (2025).
2. U. Uljayev, F. Turaev, A. Ulukmuradov, K. Mekhmonov, and U. Khalilov, Enhanced hydrogen retention in Ni-filled carbon nanotubes at high temperatures, *Chem. Phys. Lett.* 874–875, 142177 (2025).
3. Jung Woo Lee et al., Hydrogen storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 88(14) (2006)
4. Q. Mao, M. Feng, X. Z. Jiang, Y. Ren, K. H. Luo, and A. C. T. van Duin, Classical and reactive molecular dynamics: Principles and applications in combustion and energy systems, *Prog. Energy Combust. Sci.* 97, 101084 (2023).
5. J. E. Mueller, A. C. T. van Duin, and W. A. I. Goddard, Development and Validation of ReaxFF Reactive Force Field for Hydrocarbon Chemistry Catalyzed by Nickel, *J. Phys. Chem. C* 114, 4939 (2010).
6. U. Khalilov, U. Uljayev, K. Mehmonov, P. Nematollahi, M. Yusupov, and E. Neyts, Can endohedral transition metals enhance hydrogen storage in carbon nanotubes?, *Int. J. Hydrog. Energy* 55, 604 (2024).
7. У.Б. Улжаев и др., Моделирование Взаимодействия Углеродных Нанотрубок с Атомами Водорода, «Узбекский физический журнал» 23(3): 24-26 (2021)
8. C. M. Brown, et al., Quantum rotation of hydrogen in single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 329, 311 (2000).
9. C. Jo and J. Il Lee, Magnetism of Fe, Co, and Ni nanowires encapsulated in carbon nanotubes, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 3256 (2008).
10. Y. Huang, S. Li, Z. Zhang, and P. Cui, Synergistic role of p-d hybridization and magnetism in enhanced water splitting on ferromagnetic 1T transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 109, 195414 (2024).