



Aziza ERGASHEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

O'zR FA Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti muhandisi

E-mail: azizaabdujabborqizi@gmail.com

Kamoliddin MEHMONOV,

O'zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti stajyor tadqiqotchisi

E-mail: mehmonov94@mail.ru

Turg'unali AHMADJANOV,

O'zbekiston Milliy universiteti fotonika kafedrası mudiri

E-mail: t.akhmadjanov@nuu.uz

Umedjon XALILOV,

O'zR FA Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti bosh ilmiy xodimi

Belgiya, Antverpen Universiteti, Plasmant tadqiqot guruhi

E-mail: umedjon.khalilov@uantwerpen.be

O'zR FA, Bioorganik kimyo instituti professori, k.f.d J. M. Ashurov taqrizi asosida

ENDOEDRAL KARBIN KATALITIK SINTEZIDA KISLOROD EFFEKTI

Annotatsiya

Yangi uglerod nanostrukturalaridan biri karbin so'ngi yillarda o'zining g'ayritabiiy fizik xususiyatlari tufayli zamonaviy nanotexnologiyada ko'plab tadqiqotlar mavzusiga aylana boshladi. Garchi karbin turli usullar yordamida samarali sintez qilinayotgan bo'lsada, endoedral karbinning uglerod gazlariga bog'liq katalitik sintezi mexanizmlari haligacha to'liq tushunilmadi. Ushbu modellashirishga asoslangan ishda, (5,5)@(10,10) ikki qavatli uglerod nanonaychasi ichida nikel Ni₅ katalizatori ishtirokida endoedral karbinning C va CO radikallarga bog'liq sintez jarayonlari tadqiq etildi. Xususan, natijalar Ni₅@(5,5)@(10,10) model tizim ichiga C atomlarini kiritish orqali uzun uglerod zanjirini hosil bo'lishini ko'rsatsada, CO radikali yordamida esa dastlabki bosqichlardagi karbin zanjirining ilk nukleatsiyasidan so'ng kislorod atomlari nikel klasterini oksidlashi (ya'ni, katalizatorning zaharlanishi) tufayli uglerod zanjiri o'sishdan to'xtashi mumkinligini ko'rsatdi. Olingan natijalar mavjud nazariy, modellashirish va eksperimental natijalar bilan solishtirilib tahlil qilindi. Ushbu tadqiqot ertangi kun nanotexnologiyasi uchun yangi uglerod strukturalari, xususan, karbinga asoslangan nanoqurilmalar sintezi bo'yicha foydali ma'lumotlar beradi.

Kalit so'zlar: endoedral karbin, uglerodli nanonaycha, nikel katalizatori, katalitik sintez, kislorod effekti, molekulyar dinamika.

КИСЛОРОДНЫЙ ЭФФЕКТ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КАРБИНОВ

Аннотация

В последние годы карбин, являющийся одной из новых углеродных наноструктур, стал предметом многочисленных исследований в области современных нанотехнологий из-за его необычных физических свойств. Хотя карбин был успешно синтезирован различными методами, механизмы исходно-зависимого каталитического синтеза эндоэдрального карбина до сих пор полностью не изучены. В этой работе, основанной на моделировании, был исследован синтез эндоэдрального карбина в присутствии никелевого катализатора Ni₅ внутри двустенных углеродных нанотрубок (5,5)@(10,10) из радикалов C и CO. В частности, результаты показали образование длинной углеродной цепи за счет внедрения атомов C в модельную систему Ni₅@(5,5)@(10,10). Однако в случае радикала CO рост углеродной цепи прекращается за счет окисления кластера никеля атомами кислорода после зарождения карбиновой цепи. Полученные результаты сравнились с имеющимися теоретическими, модельными и экспериментальными результатами. Это исследование дает полезную информацию о синтезе новых углеродных наноструктур, особенно наноустройств на основе карбина для нанотехнологий завтрашнего дня.

Ключевые слова: эндоэдральный карбин, углеродная нанотрубка, никелевый катализатор, каталитический синтез, кислородный эффект, молекулярная динамика.

THE EFFECT OF OXYGEN IN THE CATALYTIC SYNTHESIS OF ENDOHEDRAL CARBYNE

Abstract

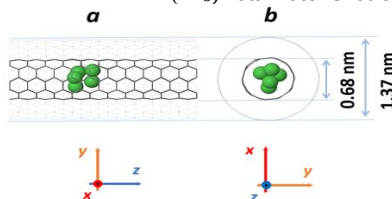
In recent years, carbyne, which is one of the new carbon nanostructures, has become the subject of much research in modern nanotechnology due to its unusual physical properties. Although carbyne has been successfully synthesized by various methods, the mechanisms of the feedstock-dependent catalytic synthesis of an endohedral carbyne are still not fully understood. In this simulation-based work, the synthesis of the endohedral carbyne in the presence of a Ni₅ nickel catalyst inside (5,5)@(10,10) double-walled carbon nanotubes from C and CO radicals was investigated. In particular, the results showed the formation of a long carbon chain by inserting C atoms into the Ni₅@(5,5)@(10,10) model system. However, in the case of CO radical, the carbon chain terminates growing due to the oxidation of the nickel cluster by oxygen atoms after the nucleation of a carbyne chain. The obtained results were compared with available theoretical, simulation and experimental outcomes. This study provides useful information on the synthesis of new carbon nanostructures, especially carbyne-based nanodevices for tomorrow's nanotechnology.

Keywords: endohedral carbyne, carbon nanotube, nickel catalyst, catalytic synthesis, oxygen effect, molecular dynamics.

Kirish. Uglerodga asoslangan nanomateriallar (karbin, grafen, uglerod nanonaychasi va h.k) zamonaviy nanotexnologiyaning asosiy obyektlaridan biri hisoblanadi [1]. Xususan, karbin (uglerodning sp^3 gibridlangan allotropik shakli [2] polin va kumulin ko'rinishda bo'lib, u mos ravishda almashinib keluvchi yakka va uch bog' ($\dots C-C \equiv C-C \equiv \dots$) yoki qo'shbog' ($\dots C=C=C \dots$) shaklida bog'langan C atomlaridan iborat zanjir hisoblanadi [3,4]. U so'ngi yillarda o'zining ajoyib fizik va kimyoviy xususiyatlari [5-8], jumladan, mustahkamligi (ya'ni, u grafen va uglerod nanonaychalariga qaraganda 2 barobar, olmosdan esa qariyb 3 barobar qattiqroq [9]), yuqori issiqlik o'tkazuvchanligi ($80 \text{ kW/m}^2\text{K}$ [10]) tufayli ko'plab tadqiqotlar mavzusiga aylanmoqda. Karbin, ayniqsa, mikroelektronika [11] hamda vodorod saqlash sohalarida (ya'ni, uning gravimetrik saqlash sig'imi $8 \text{ wt.}\%$ dan oshadi [12]) istiqbolli nanomaterial sifatida qaralmoqda.

Karbin grafitni lazer bilan changlatish [13,14], grafitni elektr yoyi bilan changlatish [15-17], elektrokimyoviy sintez [18], sirtida sintez [19,20] va grafendan uglerod atom zanjirlarini olish [21] kabi usullar yordamida sintez qilinishi mumkin. Ammo, karbin kimyoviy jihatdan o'ta reaktiv va beqaror [22-24] bo'lganligi uchun bu usullar ko'pincha uzun karbin zanjirini sintez qilish imkonini bermaydi. Ko'p qavatli uglerod nanonaychasi (KQUNN) ichki qismi uzun karbin sintezi uchun ideal muhit ekanligi aniqlangandan so'ng, uglerod zanjiri uzunligini oshirish bo'yicha tadqiqotlarda sezilarli o'sish kuzatildi [25-27]. Xususan, Zao va uning hamkasblari KQUNN da 100 ta [15], Shi va boshqalar esa ikki qavatli uglerod nanonaychasi (IQUNN)da rekord darajadagi uzun 6000 uglerod atomlaridan iborat uglerod zanjiri o'stirishganini ma'lum qilishdi [24]. Endoedral karbin sintezida uglerodli birikmalar va katalizatorning roli ham muhim [28,29]. Xususan, bu parametrlar uning o'sish mexanizmiga va fizikaviy xususiyatlariga ta'sir qilishi mumkin [30]. Endoedral karbinning katalitik sintezi bo'yicha izchil tadqiqotlar olib borilayotgan bo'lsa-da [31-34], uglerodning kislorodli birikmalari (C_xO_y) yordamida karbinning katalitik sintezi mexanizmlari shuningdek, kislorodning karbin o'sishidagi xususiy roli bo'yicha savollar ochiqliciga turibdi. Shu sababli, biz bu ishda, endoedral karbinning IQUNNda nikel katalizatori hamda uglerod (C) atomi va uglerod oksidi (CO) radikallari ishtirokidagi sintez jarayonlarini molekulyar dinamika (MD) usuli orqali tadqiq etdik.

Modellashtirish usuli va tafsilotlari. Tadqiqotda jarayonlarni modellashtirish reaktiv molekulyar dinamika (MD) ga asoslangan LAMMPS dasturiy to'plam [35] orqali amalga oshirildi. Atomlarning o'zaro ta'sirini ifodalash uchun ReaxFF potentsialining [36] Zou va boshqalar [37] tomonidan ishlab chiqilgan parametrlaridan foydalanildi. Tanlangan $Ni_5@ (5,5)@ (10,10)$ tizimdagi IQUNNning (1-rasm) ichki va tashqi diametrlari mos ravishda 0.68 va 1.37 nm bo'lib, bu qiymatlar eksperimental tadqiqotlarda xabar qilingan IQUNN ning ichki va tashqi devor diametrlari (ya'ni, ichki nanonaycha diametri 0.63 nm dan 0.79 nm gacha va tashqi nanonaycha diametri 1.3 nm dan 1.6 nm gacha) bilan mos keladi [38]. Modellashtirish fazosining o'lchamlari $10.0 \times 10.0 \times 2.7 \text{ nm}^3$ sifatida tanlandi. Eksperimentlarda olinadigan juda uzun nanonaychaga taqlid qilish maqsadida, model nanonaycha uzunligi (z o'qi yo'nalishi) bo'yicha davriy chegara shartlari qo'llanilgan. IQUNN ichiga 5 ta Ni atomidan iborat nanoklaster (Ni_5) katalizator sifatida kiritildi.

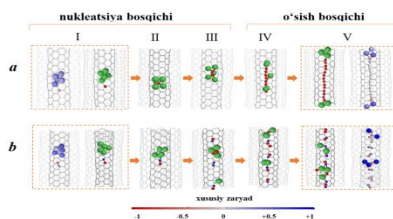


1-rasm. $Ni_5@ (5,5)@ (10,10)$ model tizimining (a) yondan va (b) tepadan ko'rinishi. Rasmda IQUNNdagi uglerod atomlari ko'rsatilmay, nanonaychaning tashqi va ichki devorlari mos ravishda ochroq va to'qroq rangli bog'lar sifatida, shuningdek, Ni atomlari yashil rangda tasvirlangan.

Dastlab, termodinamik tizim energiyasi keskin tushish va birlashgan gradient usullarini navbatma-navbat qo'llash orqali minimallashtirildi. Keyin, Berendsen termo/barostatida [39] NpT ansamblda 1 K/ps tezlik bilan 1700 K haroratgacha qizdirilib, NVT ansamblda Bussi termostati [40] orqali termodinamik muvozanatda ushlab turildi. So'ngra, tanlangan C va CO birikmalar IQUNN ichiga 250 ps interval bilan kiritilib, kiritilgan gazlarning tezliklari yo'nalishi tasodifiy va moduli 1700 K haroratdagi o'rta kvadratik tezligiga mos holda tanlandi. C va CO gazlari uchun zarba oqimi $0.687 \text{ nm}^2\text{ns}^{-1}$ (ya'ni, vaqt birligida birlik yuzaga uriluvchi atomlar soni) bo'lib, gaz bosimlari [41] mos ravishda 37.6 va 56.8 kPa ga teng ekanligi aniqlandi. Jarayonni modellashtirish davomida IQUNN ichidagi gaz muhitidagi molekullar bosimini muvozanatda saqlab turish maqsadida desorbsiyalangan O_2 molekullar har 10^6 MD qadamida (ya'ni, 0.25 ns da) termodinamik tizimdan chiqarib turildi [42]. MD modellashtirishlarda vaqt qadami 0.25 fs sifatida tanlanib, jarayonlar davomiyligi 4.5 ns tashkil etdi. Olingan natijalarni o'rtaqchalash maqsadida har bir holat 10 martadan takrorlandi.

Natijalar va ularning tahlili. 2-rasmda Ni katalizatori ishtirokidagi endoedral karbinning C (a) va CO (b) radikallari yordamida sintez jarayoni nukleatsiya (I, II, III) va o'sish (IV, V) bosqichlariga bo'lingan holda keltirilgan. C holati uchun natijalar shuni ko'rsatdiki, IQUNN ichiga kiritilgan C atomi, dastlab, nikel klasteri ustiga adsorbsiyalanadi ($E_{\text{ads}}=0.29 \text{ eV}$). C atomining elektromanfiyligi ($\chi_C=2.55$) Ni atomining elektromanfiyligi ($\chi_{Ni}=1.91$) dan katta ekanligi IQUNN ichki devori C atomlari xususiy zaryadining manfiy ($\delta=-1.49e$), endoedral Ni atomlari xususiy zaryadining esa musbat ($\delta=+1.63e$) bo'lishiga sabab bo'ladi. IQUNN ichiga kiritilgan C atomi musbat Ni atomlari ta'sirida induksiyalanib, manfiy xususiy zaryad ($\delta=-0.14e$) hosil qiladi (2a-rasm, I) va natijada elektrostatik kuchlar ta'siri tufayli nikel klasteriga bog'lanadi (2a-rasm, II). So'ngra, bu endoedral C atomi Ni klasteri sirtida diffuziyalanib (ya'ni, $E_{\text{diff}} \approx 0.4 \text{ eV}$ [43]) energiya to'sig'idan o'tib, IQUNN ichiga kiritilgan va Ni sirtiga adsorbsiyalangan boshqa C atomi bilan birikishi ($E_{\text{bog}}=0.1 \text{ eV}$ [30]) natijasida IQUNN ichida ilk karbinsimon struktura (ya'ni, uglerod dimeri) hosil bo'ladi (2a-rasm, III). Bu hodisaga uglerod zanjiri (karbin) ning nukleatsiya jarayoni deb ataladi. Nukleatsiya jarayonidan so'ng, o'sish bosqichi boshlanib, Ni atomlaridan iborat klaster shakllanayotgan zanjirning ikki uchiga taqsimlanadi hamda butun o'sish bosqichi davomida zanjirning ikki chetiga bog'langan holda turadi (2a-rasm, IV-V). Hisoblashlar Ni atomi karbin zanjirining o'rta qismidan chetki qismiga o'tganda termodinamik tizim energiyasi 1.3 eV ga kamayganligini, shuningdek, Ni atomlarining zanjirning ikki chetida turishi butun zanjir bo'ylab taqsimlanishiga qaraganda energetik jihatdan barqaror bo'lishini ko'rsatdi. Bu holatni zanjir chetlaridagi uglerod atomlarining valent elektronlari mavjudligi

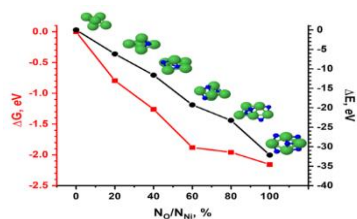
orqali tushuntirish mumkin. Xususan, karbinda C atomlari ikki tomonidan yakka va uchbog' yoki qo'shbog' shaklida bog'lanishi zanjirning o'rta qismidagi C atomlari bilan Ni atomi orasidagi kimyoviy bog' hosil bo'lishining oldini oladi. Natijada, Ni atomi karbin zanjiri bo'ylab nisbatan oson harakatlanib (ya'ni, $E_{dif} \approx 0.1$ eV energiya to'sig'idan o'tib) karbinning chetki C atomlari bilan birikadi yoki chetki C atomlariga birikkan Ni atomlariga bog'lanadi.



2-rasm. IQUNN ichidagi Ni katalizatori ishtirokidagi endohedral karbinning C (a) va CO radikal (b) yordamidagi sintez jarayoni bosqichlari. Bu yerda Ni, C va O atomlari mos ravishda yashil, qizil va ko'k ranglarda tasvirlangan. IQUNNdagi uglerod atomlari ko'rsatilgan. Shtrix chiziqli bilan ajratilgan qismda ayni strukturada xususiy zaryadlarning taqsimlanishi ham ko'rsatilgan.

Shuningdek, Ni atomlarining zanjir ikki chetida turishi uglerod zanjirining nanonaycha ichki devori bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida IQUNN ichki devorida nuqson hosil qilishini [17] oldini olib, katalizator sifatida uzun uglerod zanjirlari hosil bo'lishi uchun yangi uglerod atomlarining zanjirga tezroq qo'shilishiga yordam beradi [30]. Hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, karbin zanjiri uzunligi bitta uglerod atomiga ortganda karbin zanjiri energiyasi -7.05 eV ga kamayib, ushbu qiymat kvant-mexanik hisoblash natijalariga (-5.77 eV dan -7.67 eV gacha) mos keladi [9,13,44].

IQUNN ichiga kiritilgan CO radikali C atomlariga o'xshab, dastlab, nikel klasteri sirtiga $E_A=1.2$ eV energiya bilan adsorbsiyalanadi (2b-rasm, II) va bu adsorbsiya energiyasining qiymati experimentda olingan qiymat (ya'ni, $E_A=1.1$ eV [45]) ga juda yaqin. Modellastirish natijalari shuni ko'rsatdiki, IQUNNga kiritilgan radikal katalizatorga kislorodli tomoni bilan bog'lanadi. Buning sababini atomlarning xususiy zaryadlari orqali tushuntirish mumkin. Xususan, C ning elektromanfiyligi ($\chi_C=2.55$) Ni ning elektromanfiyligidan ($\chi_{Ni}=1.91$) kattaligi IQUNN ning ichki devoridagi C atomlari xususiy zaryadining manfiy ($\delta=-2.03e$), katalizator sifatida kiritilgan Ni atomlarining xususiy zaryadining musbat ($\delta=+2.28e$) bo'lishiga sabab bo'ladi. Boshqa tomondan, O ning elektromanfiyligi ($\chi_O=3.44$) C ning elektromanfiyligidan ($\chi_C=2.55$) kattaligi CO radikalida C atomining xususiy zaryadi musbat ($\delta=+0.15e$), O atomini esa manfiy ($\delta=-0.40e$) bo'lishiga sabab bo'ladi (2b-rasm, I). Natijada, musbat Ni atomlari bilan manfiy O atomlari o'zaro elektrostatik kuchlari tufayli CO radikal katalizatorga o'zining kislorodli tomoni bilan bog'lanadi. So'ngra, katalizator sirtida diffuziyalangan (ya'ni, $E_{dif}=0.2$ eV energiya to'sig'idan o'tib) CO radikalda C-O bog'lar Ni atomlari ta'sirida uziladi ($E_{dis}=2.5$ eV). Xususan, nikel katalizatori C-O bog'larning katalizatorsiz dissotsiyalanish energiya to'sig'ini ($E_{dis}=9.04$ eV) taxminan 3.6 martaga kamaytiradi. CO ning parchalanishidan hosil bo'lgan C atomi o'zidan avvalgi dissotsiyalangan C atomiga bog'lanib ($E_{bog'} \approx 0.1$ eV), uglerod dimerini hosil qiladi (2b-rasm, III). Bu jarayon CO holat uchun karbin o'sishining nukleatsiya bosqichini tashkil etadi. O'z navbatida, O atomlari o'zaro birikib ($E_{bog'}=5.4$ eV) O₂ molekulasida nanoklaster sirtini tark etadi yoki Ni-Ni bog'ning uzilishi ($E_{dis}=2.4$ eV) natijasida kuchli Ni-O bog'ni ($E_{bog'}=3.9$ eV) hosil qiladi. Nukleatsiyadan keyingi o'sish bosqichida (2b-rasm, IV-V), Ni-Ni bog'larning bosqichma-bosqich uzilishi va Ni-O bog'larning hosil bo'lishi natijasida nanokatalizator jadal oksidlanib, hosil bo'layotgan Ni_xO_y nanoklasterining energiyasi muttasil kamayib boradi (3-rasm).



3-rasm. Nanokatalizator molyar Gibbs erkin energiyasining (qizil) va potensial energiyasining (qora) uning oksidlanganlik darajasiga bog'liqligi.

Xususan, klasterning oksidlanish darajasi 20, 40, 60, 80 va 100% bo'lganida klasterning oksidlanmagan (0%) holatiga nisbatan tizim potensial energiyasi o'zgarishi mos ravishda -6.2, -11.6, -19.3, -23.3 va -32.2 eV ga, molyar Gibbs erkin energiyasining o'zgarishi esa mos ravishda -0.8, -1.3, -1.9, -2.0 va -2.2 eV ga teng bo'ladi. Umuman olganda, katalizator to'la oksidlangandan keyingi tizim energiyasi va molyar Gibbs erkin energiyalari mos ravishda dastlabki holatdagi energiyalariga nisbatan 33 eV va 2.2 eV ga kamayadi (3-rasm). Energiyalarda bu o'zgarishlar mos ravishda shunga dalolat qiladiki, katalizator oksidlanishga moyil va u oksidlansa avvalgi holatiga nisbatan barqaror bo'ladi. Nanokatalizatorlarning oksidlanishi, o'z navbatida, ularning katalitik xususiyatini yo'qotishiga yoki katalizatorning zaharlanishiga olib kelishi ham mumkin. Aktiv markazlar nazariyasiga muvofiq [46], katalizator zaharlanishi jarayonida zahar (ya'ni, kislorod) katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorbsiyalanib, ularni qoplab qo'yadi. Zaharning katalizator bilan mustahkam kimyoviy bog'lar hosil qilishi tufayli reagentlar (CO) zaharni siqib chiqarib aktiv markazlarga o'tishi juda qiyinlashadi. Natijada, katalizator o'zining katalitik xususiyatini yo'qotadi va CO molekular parchalanmay gaz muhitida qolib ketishiga sabab bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida, uglerodlar ta'minotining uzilishiga va karbinning o'sishdan to'xtashiga olib keladi.

Xulosa. Ushbu ishda endohedral karbinning IQUNNda nikel katalizatori hamda uglerod (C) atomi va uglerod oksidi (CO) radikallari ishtirokidagi sintez jarayonlarini MD usuli orqali tadqiq etildi. Olingan natijalar shuni ko'rsatdiki, Ni nanokatalizatori IQUNN ichiga uglerod atomlari (C) kiritilganda uzun karbin zanjiri hosil bo'lishiga yordam bersada, IQUNN ichiga CO radikal kiritilganda kislorod ta'sirida oksidlanib, o'zining katalitik xususiyatini yo'qotadi. Natijada, bu holda faqat karbin nukleatsiyasi

41. G. Bussi et al., Canonical Sampling Through Velocity Rescaling, The Journal of Chemical Physics 2007, 126, 014101.
42. U. Khalilov et al., Microscopic Mechanisms of Vertical Graphene and Carbon Nanotube Cap Nucleation from Hydrocarbon Growth Precursors, Nanoscale 2014, 6, 9206.
43. U. Khalilov et al., Mechanisms of Selective Nanocarbon Synthesis inside Carbon Nanotubes, Carbon 2021, 171, 72.
44. Y.-H. Shin et al., Carbon Diffusion around the Edge Region of Nickel Nanoparticles, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 043103.
45. A. Timoshevskii et al., Atomic Structure and Mechanical Properties of Carbyne, Phys. Rev. B 2015, 91, 245434.
46. H. H. Madden et al., Interaction of Carbon Monoxide with (110) Nickel Surfaces, J. Chem. Phys. 1973, 58, 3401.
47. A. Bahl, Essentials of Physical Chemistry New Delhi, 2019, S Chand Publishing edition 28,.