

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS  
TA‘LIM VAZIRLIGI**

**TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT INSTITUTI**

**O‘LJAYEV O‘TKIR BOYMAMATOVICH, YUSUPOV ERKIN  
XURRAMOVICH**

**UGLERODLI NANOMATERIALLAR (uglerodli nanotrubka,  
uglerodli grafen) DA VODORODNI SAQLASH MEXANIZMLARI**

**Toshkent – 2025**

**UDK: 544.723:620.22:546.11**

**KBK: 22.313**

**O 31**

**O'ljayev O'.B, Yusupov E.X. Uglerodli nanomateriallar (uglerodli nanotrubka, uglerodli grafen) da vodorodni saqlash mexanizmlari. Monografiya. Termiz, TERMIZ PUBLISHING CENTER, 105-bet**

### **Taqrizchilar:**

- Reyimbayev Sh.B** DTPI instituti, “Umumiy fizika va qurilish muhandisligi” kafedrasida katta o‘qituvchi, PhD.
- Ulukmuradov A.N** TTYeSI instituti, “Tabiiy fanlar” kafedrasida mudiri, dotsent

**Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti kengashining 28.10.2025 yildagi 3-sonli majlis bayoniga asosan nashrga tavsiya etilgan.**

**ISBN: 978-9910-624-19-3**

**© O'ljayev O'.B, Yusupov E.X.**

**© TERMIZ PUBLISHING CENTER, 2025-yil**

## Muqaddima

Jahon miqyosida vodorod energetikasi eng istiqbolli qayta tiklanuvchi energiya manbalaridan biri sifatida ko‘rilmoqda. Bu yo‘nalishda nafaqat vodorodni turli usullar bilan ishlab chiqarish, balki uni turli xil strukturalarda, jumladan, uglerodga asoslangan nanostrukturalarda saqlash texnologiyalarini rivojlantirishga ham alohida e‘tibor qaratilmoqda. Ayniqsa, uglerodli nanomateriallarda adsorbsiya asosida vodorodni saqlash ilm-fan va muhandislikning turli sohalarida katta qiziqish uyg‘otmoqda. Matematik modellashtirish usullari esa eksperimental tadqiqotlarni boyitib, uglerodli nanostrukturalarda vodorodni saqlash mexanizmlarini chuqurroq o‘rganishga imkon bermoqda.

So‘nggi yillarda xalqaro miqyosda turli o‘lchamdagi uglerodli nanonaycha va grafen strukturalarida vodorodni saqlash jarayonlarini aniqlash bo‘yicha sezilarli ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Nuqsonsiz va nuqsonli grafen hamda uglerodli nanonaychalarda vodorodni saqlash jarayonlarini modellashtirish ustuvor yo‘nalishlardan biri hisoblanadi. Shu bilan birga, uglerodli nanonaycha va grafenda vodorodni fizisorbsiya asosida saqlash mexanizmlarini o‘rganish, uni normal sharoitda uzoq muddat davomida saqlab turish imkoniyatlarini tadqiq etish ham fundamental, ham amaliy nuqtai nazardan muhim vazifa bo‘lib qolmoqda.

O‘zbekistonda qayta tiklanuvchi energiya manbalarining samaradorligini oshirishga xizmat qiladigan yangi texnologiyalarni ishlab chiqish, shuningdek, uglerodli nanonaychalar va grafen kabi istiqbolli nanostrukturalarda vodorod saqlash samaradorligini oshirish mexanizmlarini o‘rganish bo‘yicha keng ko‘lamli tadqiqotlar olib borilmoqda. Ushbu maqsadlarga erishish uchun vodorodni uzoqroq muddat energiya tashuvchi sifatida saqlash imkonini beruvchi yangi materiallarni yaratish hamda saqlash mexanizmlarini o‘rganishga oid eksperimental va nazariy tadqiqotlarni yanada kengaytirish muhim hisoblanadi.

## KIRISH

Jahonda bugungi kunda qayta tiklanuvchi energiya manbalaridan biri vodorod energetikasi bo'lib, bu sohada vodorodni turli xil usullarda ajratib olish va uni turli xil strukturalarda, jumladan, uglerodli nanostrukturalarda saqlashga alohida e'tibor qaratilmoqda. Ayniqsa uglerodli nanomateriallarda adsorbsiya usulida vodorodni saqlash ilm-fan va muhandislikning turli sohalari uchun katta qiziqish uyg'otmoqda. Bu borada matematik modellashtirish usullari eksperimental tadqiqotlar asosida olingan natijalarni yetarli darajada boyitadi va uglerodli nanostrukturalarda vodorodni saqlash mexanizmlarini tadqiq etishda muhim rol tutadi.

Jahonda so'nggi yillarda turli o'lchamdagi uglerodli nanonaycha va grafen strukturalarida vodorodni saqlash jarayonlarini aniqlash bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Uglerodli nanostrukturalarda, shuningdek, nuqsonsiz va nuqsonli grafen hamda uglerodli nanonaychalarda vodorodni saqlash jarayonlarini modellashtirish bo'yicha tadqiqotlar ustuvor hisoblanmoqda. Shu bilan birga uglerodli nanonaycha va grafenda vodorodni fizosorbsiya usulida saqlash jarayonlari mexanizmlarini o'rganish, uni normal sharoitda uzoqroq vaqt davomida saqlab turish ham fundamental, ham amaliy nuqtai-nazardan dolzarb vazifalar sifatida qaralmoqda.

Respublikamizda tiklanuvchi energiya manbalaridan keng foydalanish va ularning samaradorligini oshirishga xizmat qiladigan yangi texnologiyalarni yaratish bo'yicha tadqiqotlar o'tkazish, shuningdek, uglerodli nanonaychalar, grafen kabi istiqbolli uglerodli nanostrukturalarda vodorod saqlash ko'rsatgichini oshirish mexanizmlarini ishlab chiqish va ularni amaliyotga joriy qilish bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda. Ushbu vazifalarni amalga oshirishda, qayta tiklanuvchi energiya manbalari, xususan, vodoroddan gazidan uzoqroq vaqt energiya sifatida foydalanishda uni saqlab turish uchun kerak bo'ladigan yangi turdagi materiallarni ishlab chiqish, hamda saqlash mexanizmlarini o'rganish jarayonini son va sifat jihatdan ko'paytirish muhim hisoblanadi. Shu bilan birga, ushbu yo'nalishda yaratiladigan innovatsion texnologiyalar nafaqat mamlakatimiz energiya mustaqilligini

ta'minlashga, balki global ekologik muammolarni hal qilishga ham xizmat qiladi. Kelajakda vodorod energetikasi bo'yicha erishilgan natijalar sanoat tarmoqlarida keng qo'llanishi kutilmoqda.

### SHARTLI QISQARTMALAR RO'YXATI

Molekulyar dinamika	MD
Monte Carlo	MC
Reaktiv ta'sir potentsiali	ReaxFF
Massaviy zichlik	wt.%
Hajmiy zichlik	Vt
Uglerodli nanonaycha	UNN
Bir qavatli uglerodli nanonaycha	BQUNN
Ikki qavatli uglerodli nanonaycha	IQUNN
Ko'p qavatli uglerodli nanonaycha	KQUNN
Grafen	G
Nanometr	nm
Angstrom	Å
Nanosekund	ns
Pikosekund	ps
Femtosekund	fs

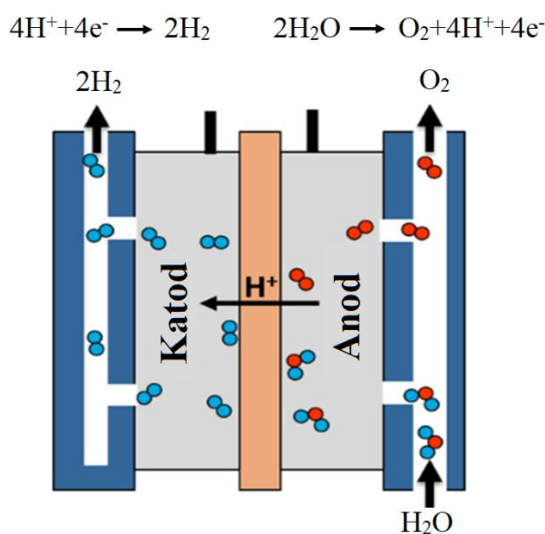
## I-BOB. DISSERTASIYA MAVZUSI BO‘YICHA ADABIY MANBALAR TAHLILI. VODORODNI AJRATIB OLIISH VA MATERIALLARDA SAQLASH.

Vodorod - ideal yoqilg‘i bo‘lib, u borliqdagi eng keng tarqalgan element sanaladi. Uning yonishida katta miqdorda energiya (120 MJ/kg) hosil bo‘ladi va biror-bir zararli gazlar ajralib chiqmaydi, faqat toza suv hosil bo‘ladi [1]. Yoqilg‘i xujayralarida vodorod kimyoviy energiyani to‘g‘ridan-to‘g‘ri elektr, issiqlik va suvga aylantiradi. So‘nggi o‘n yil ichida vodorodni ajratib olish va saqlash uchun gravimetrik va yuqori hajmli imkoniyatlarga ega materiallar ishlab chiqildi. Hozirgi vaqtda vodorodning tarkibi bilan eng yaxshi desorbsion/absorbsiya kinetikasiga ega bo‘lgan tizim hosil qiladigan vodorodni saqlash materiali ustida tadqiqotlar olib borilmoqda.

Vodorod energetikasi asosan 3 ta yo‘nalish mavjud bo‘lib, vodorodni ajratib olish, uni saqlash va energiya sifatida foydalanish.

### 1.1-§. Vodorodni ajratib olish usullari.

Vodorodni ajratib olishning bir nechta usullari mavjud bo‘lib, hozirgi kunda eng ko‘p qo‘llanilayotganlari Elektroliz, Termokimyoviy va Fotoelektrokimyoviy usullar hisoblanadi. **Elektroliz usulida vodorod ajratib olish.** Elektroliz suvni ( $H_2O$ ) vodorod gaziga ( $H_2$ ) va kislorod gaziga ( $O_2$ ) ajratish uchun elektr tokidan foydalanadigan jarayondir [2].



1.1- rasm. Elektroliz usulida vodorod ajratib olish jarayoni [3].

Agar elektr energiyasi quyosh yoki shamol kabi qayta tiklanadigan

manbalar tomonidan ishlab chiqarilsa, hosil bo'lgan vodorod ham qayta tiklanadigan hisoblanadi va ko'plab emissiya afzalliklariga ega bo'ladi. Bu usulning avzalligi shundaki, vodorod ajratib olinganda yon mahsulot sifatida faqat H<sub>2</sub>O chiqadi. Quyidagi 1.1-rasmda elektroliz usulida suvdan vodorod ajratib olish jarayoni tasvirlangan. 1.1-rasmdan ko'rinadiki, yoqilg'i xujayralari singari, elektrolizatorlar elektrolit bilan ajratilgan anod va katoddan iborat. Turli elektrolizatorlar, asosan, elektrolitlar moddasining har xil turi va u o'tkazadigan ion turlari tufayli turli yo'llar bilan ishlaydi.

Ushbu usulda Polimer elektrolit membranasi (PEM) elektrolizatorli elektrolit qattiq maxsus plastik materialidan foydalanilgan bo'lib, vodorod ajratib olish reaksiyasi quyidagicha:

1. Suv anodda reaksiyaga kirishib, kislorod va musbat zaryadlangan vodorod ionlarini (protonlar) hosil qiladi.

2. Elektronlar tashqi kontaktlarning tarmoqqa olib o'tadi va vodorod ionlari tanlab PEM bo'ylab katodga o'tadi.

3. Katodda vodorod ionlari tashqi kontaktlarning tarmoqqa olib keladigan elektronlar bilan birlashib, vodorod gazini hosil qiladi.

**Anod reaksiyasi:** Elektrolitdagi H anodni o'ziga tortadi va anodga o'tadi hamda suv va kislorod elektronlariga aylanadi va uning kimyoviy reaksiyasi quyidagicha.

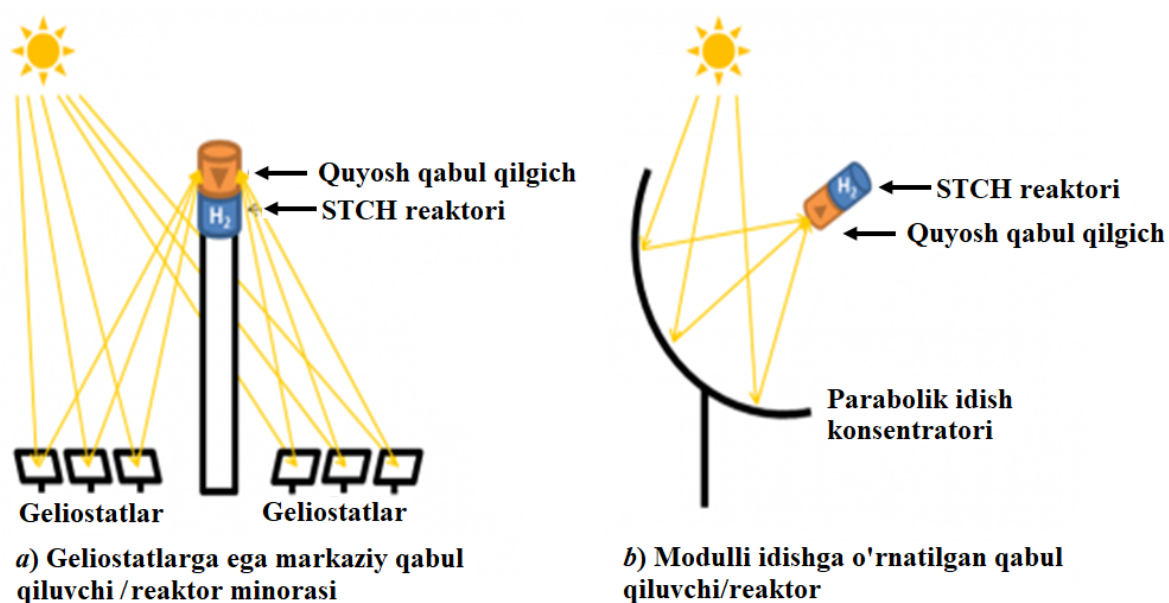


**Katod reaksiyasi:** Elektrolitdagi H<sup>+</sup> (suv ionlanishidan keyin hosil bo'ladi) katod tomonidan jalb qilinadi va katod tomon harakatlanib, vodorodni cho'ktirish (molekula bo'lib birlashishi) uchun elektronlarni qabul qiladi va uning kimyoviy reaksiyasi quyidagicha:



**Termokimyoviy usulda vodorod ajratib olish.** Termokimyoviy usul quyosh konsentratorlari yoki yadro reaktorlari tomonidan ishlab chiqarilgan yuqori haroratlarda yordamida vodorod ishlab chiqarish uchun suvni parchalaydigan kimyoviy reaksiyalar bilan kechadigan jarayon [4,5] bo'lib, kimyoviy reaksiyalarni amalga oshirish uchun yuqori haroratli issiqlikdan (500° - 2000° C) foydalaniladi. 1.2-rasmda, ko'zgu "geliostatlar" maydonidan foydalangan holda quyosh nurini reaktor

minorasiga jamlash holati ko'rsatilgan.

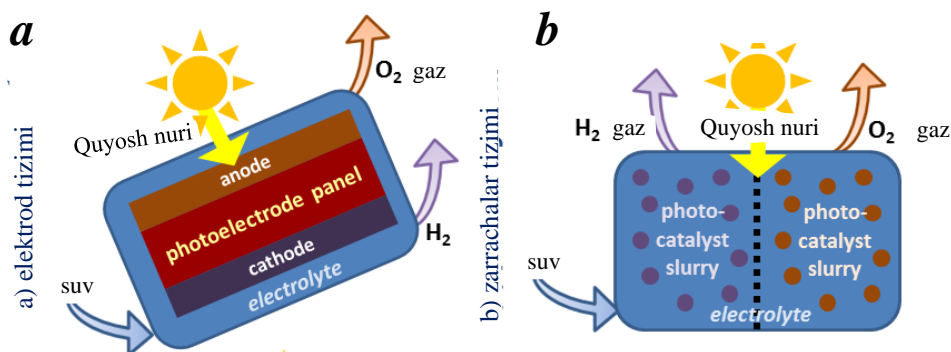


## 1.2-rasm. Quyosh nuri yordamida suvni termokimyoviy parchalash usullari.

Vodorod ishlab chiqarish uchun ko'plab "quyosh termokimyoviy suvni ajratish" sikllari o'rganilgan bo'lib, ularning har biri turli xil ish sharoitlari, muhandislik muammolari va vodorod ishlab chiqarish imkoniyatlariga ega. Bu usulning avzalligi, quyosh va yadroviy yuqori haroratli termokimyoviy suvni ajratish sikllari suv va quyosh nuri energiyasidan foydalangan holda nolga yaqin issiqxona gazlari emissiyasi bilan vodorod ishlab chiqaradi. Biroq, tijorat maqsadlarida foydalanish mumkin bo'lgan termokimyoviy sikllar va reaktorlarni tadqiq qilish, ishlab chiqish va namoyish etishda quyidagi qiyinchiliklar saqlanib qolmoqda: Termokimyoviy aylanish uchun reaktiv materiallarning samaradorligi va chidamliligini oshirish kerak, Yuqori harorat va issiqlik aylanishiga mos keladigan samarali va mustahkam reaktor konstruktsiyalarini ishlab chiqish kerak, Quyosh termokimyoviy tizimlari uchun konsentratsion oyna tizimlarining narxini kamaytirish kerak.

**Fotoelektrokimyoviy (FEK) usulda vodorod ajratib olish.** Bu usulda suvni vodorod va kislorodga bo'lish uchun quyosh nuri va maxsus materiallardan foydalaniladi [6]. Ushbu usul yordamida vodorod olish bilan bog'liq tadqiqotlar halqaro miqyosda jadal olib borilayotgan bo'lib,

asosiy e'tibor yuqori samarador, arzon, sodda va uzoq muddat barqaror ishlay oladigan tizimlarni yaratishga qaratilgan [7]. FEK usulida suvning bo'linishi-bu quyoshdan vodorodga o'tishning istiqbolli yo'li bo'lib, tejamkor nozik plyonkali yarimo'tkazgichli materiallardan foydalangan holda past haroratlarda yuqori konversiya samaradorligini ta'minlaydi (1.3-rasm).



1.3-rasm. FEK quyosh vodorod ishlab chiqarish reaktorlariga ikki xil yondashuv ko'rsatilgan: (a) tekis plitali fotovoltaiik panellarga o'xshash elektrod tizimlari va (b) FEK yarimo'tkazgich zarralari shlamalaridan tashkil topgan zarrachalar tizimlari [8].

So'nggi yillarda bu samarali usullardan tashqari jahonda vodorod olish bo'yicha quyidagi ustuvor yo'nalishlar bo'yicha ham ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda: Yarim o'tkazgichli fotokatalizatorlar yordamida yuqori energiyali fotonlar bilan suvdan vodorodni ajratib olish, Uglerod nanostrukturalari yordamida piroliz usuli bilan vodorod olish, O'lchamlari boshqariladigan nanog'ovakli va membranali materiallar yordamida vodorod olish.

## 1.2-§. Vodorodni saqlash texnologiyalarining bugungi kundagi holati.

Vodorod saqlash texnologiyalarining bugungi kundagi holati 1-jadvalda AQSH energetika departamenti ma'lumotlari asosida berilgan [9]. Bu jadvaldan ustivor maqsad sifatida gravimetrik va volumetrik sig'imlarni oshirish qo'yilganligi ko'rinib turibdi. Bundan tashqari, sistemani vodorod bilan to'ldirish vaqti, ayrim moddalarda (murakkab gidridlar) toza vodorod olish muammosi ham ustuvor maqsadlardandir. AQSh energetika departamentining 1.1-jadvalda

ko‘rsatilgan maqsadlari tizim darajasidagi (xuddi avgtomobil gaz baloniga o‘xshash tizim) vodorod saqlash sistemasidir. Shuning uchun, vodorod saqlash materiallarining og‘irligiga qo‘shimcha ravishda, saqlash tanki, klapanlar, quvurlar, nazorat qilish tizimi kabi qo‘shimcha elementlarining muvozanatini ham hisobga olish kerak. Qoida shundayki, AQSh departamentining maqsadlariga erishish uchun materialning gravimetrik saqlash hajmi tizim darajasidagi maqsadlardan kamida ikki baravar ko‘p bo‘lishi kerak [10].

1.1-Jadval. Bortda vodorod saqlash texnologiyalarining bugungi kundagi holati.

Parametr	birligi	2020	Yakuniy
gravimetrik sig‘im	KgH <sub>2</sub> /kg	0,055	0,075
volumetrik sig‘im	kg H <sub>2</sub> /l	0,040	0,070
ishchi harorat	°C	-40/60	-40/60
min/max yetkazib berish harorati	°C	-45/85	-40/85
ishchi sikl soni	marta	1500	1500
tizimni to‘ldirish vaqti	Min	3,3	60
yoqilg‘i tozaligi	%	99,7	2,5

Departamentning avvalgi yillarda gravimetrik vodorod saqlash sig‘imi birligi sifatida wt.% dan foydalangan bo‘lsa, bugunga kelib H<sub>2</sub>/kg birligidan foydalanmoqda. Shunga qaramasdan, tadqiqotlarning aksariyat qismida vodorod saqlashning gravimetrik sig‘imi birligi sifatida hali ham wt.% ishlatilmoqda.

$$wt\% = \frac{\text{sistemada saqlangan vodorod massasi}}{\text{sistemaning massasi} + \text{saqlangan vodorod massasi}} \times 100\% \quad (1.3)$$

Agar sistema vodorod saqlaydigan materiallarni (vodorod saqlashning kimyoviy usullari asosida) o‘z ichiga olsa, sistemaning massasiga vodorod tutuvchi yoki saqlashga yordam beruvchi modda massasi ham qo‘shilishi kerak. Ushbu tadqiqot ishida gravimetrik vodorod saqlash sig‘imining har ikki birligi (kg H<sub>2</sub>/kg va wt.%) dan ham foydalaniladi. Vodorod saqlash texnologiyalarining bugungi kundagi holati 1.2-jadvalda ham

atroflicha tahlil qilingan [10]. Turli texnologiyalarning vodorod saqlash sig'imi turlicha bo'lib, ular 1,9 dan 6,8 gacha (gravimetrik sig'im) va 13 dan 39 g/L gacha (volumetrik sig'im) o'zgaradi. Jadvaldandan ko'rishimiz mumkinki, volumetrik sig'im ko'rsatkichlariga erishishdan ko'ra gravimetrik sig'im ko'rsatkichlariga erishish ancha murakkabroq.

Qattiq holda vodorod saqlovchi materiallar vodorod saqlash ko'rsatkichlari bo'yicha eng past qiymatlarga ega. Ususan, murakkab gibriddlar uchun vodorod saqlashning gravimetrik sig'imi 1,9-2,5 wt.% orasida bo'lsa, C-sorbent (faollashgan uglerod sorbent) fizisorbsion materialning gravimetrik sig'imi esa 3 wt.% ga teng. Vodorodni kimyoviy saqlashda ishtirok etadigan materiallar qattiq holda saqlovchi materiallarga nisbatan yuqori sig'imga ega. Ularning sig'imi 2,6 dan 3,5 wt.% gacha bo'lib, 70 MPa gacha siqilgan vodorodni saqlay oladigan tankning gravimetrik sig'imi esa 4,5 wt.% ga teng.

Yuqoridagi ma'lumotlardan shu xulosaga kelish mumkinki, eng yaxshi gravimetrik sig'imga vodorodni suyultirish yoki o'ta yuqori bosimda siqish orqali erishish mumkin.

Vodorod saqlash texnologiyalarini uchta asosiy turga (1.4-rasm) ajratish mumkin [11]: (1) fizikaviy usullar [12], (2) kimyoviy usullar [13] va (3) gibridd ya'ni aralash [14] usullar. Fizikaviy usullarga vodorod gazini yuqori bosim ostida saqlash va vodorodni suyultirilgan holda saqlashni, kimyoviy usullarga metall gidritlarini misol qilib keltirish mumkin. Saqlashning gibridd usuli krio-adsorbsiya bo'lib, bu holda ham fizik ham kimyoviy usullardan foydalaniladi.

Vodorodni fizik usullarida saqlashda vodorod uni saqlovchi muhitlar bilan o'zaro ta'sirlashmaydi. Kimyoviy usullarda esa vodorod uni saqlovchi muhitlar bilan kuchli kovalent/ion bog'lar hosil qiladi yoki kuchsiz van der Vaals kuchlari bilan ta'sirlashadi.

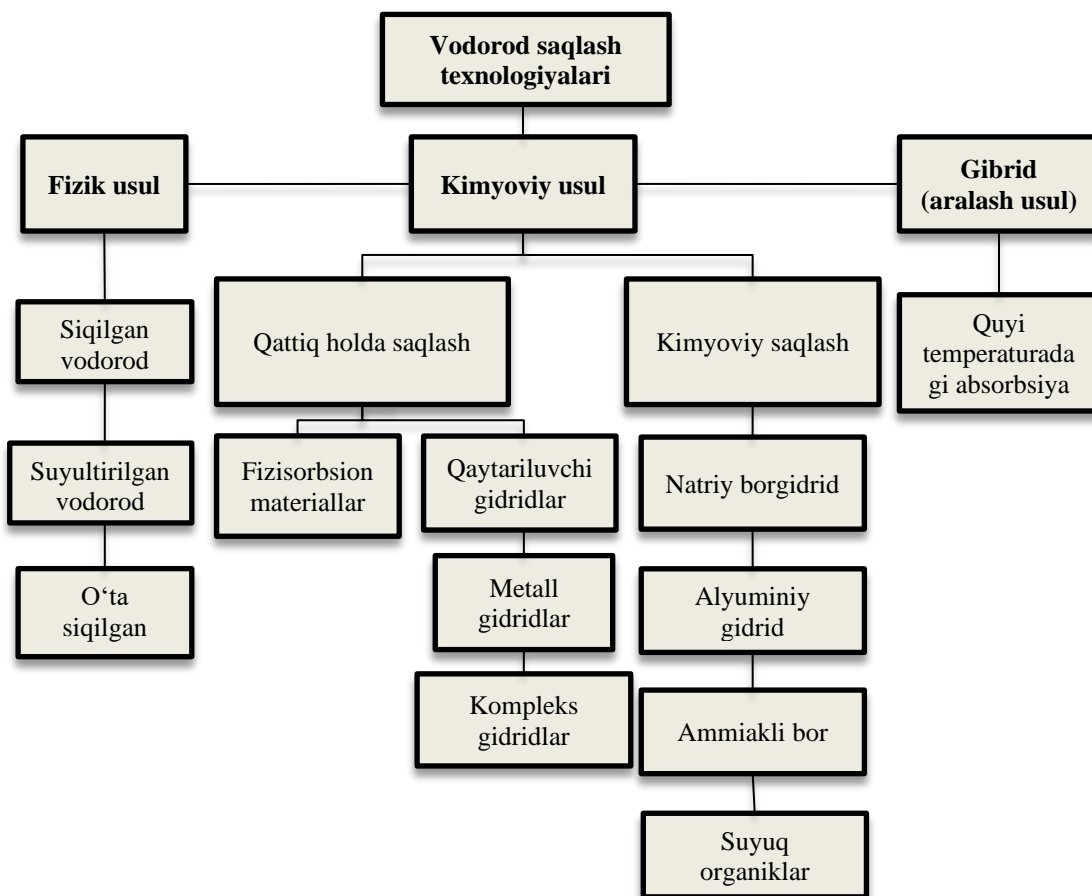
1.2-Jadval. Vodorod saqlash texnologiyalarining bugungi kundagi holati.

vodorod saqlash usuli		gravimetrik sig'im, wt.%	volumetrik sig'im, g/l
fizik usul	siqilgan (350 bar)	2,8-3,8	16-18
	siqilgan (700 bar)	2,6-4,4	19-25

	bar)		
	Suyuq	4,8-6,8	31-39
kimyoviy usul	murakkab gidrid	1,9-2,5	16-28
	uglerod (g'ovakli)	2,9-3,1	13-15
	kimyoviy gidrid	2,6-3,5	22-29
gibrid usul	krio-siqilgan	5,0-5,8	28-38
Maqsad	2022	5,2	40
	Yakuniy	7,0	70

Ya'ni, bu usulda vodorod uni saqlovchi materiallar bilan kuchli yoki kuchsiz bog' hosil qilib saqlanadi. 2000-yillarga kelib vodorod saqlashning fizik usullaridagi kamchiliklari yaqqol namoyon bo'la boshladi. Natijada, vodorod saqlashning kimyoviy usullarini rivojlantirishga katta ehtiyoj sezilib, asosiy e'tibor shu yo'nalishga qaratila boshlandi. Vodorod saqlashning kimyoviy usullari asosan 2 turga bo'linadi: (I) qattiq holda saqlash va (II) kimyoviy saqlash.

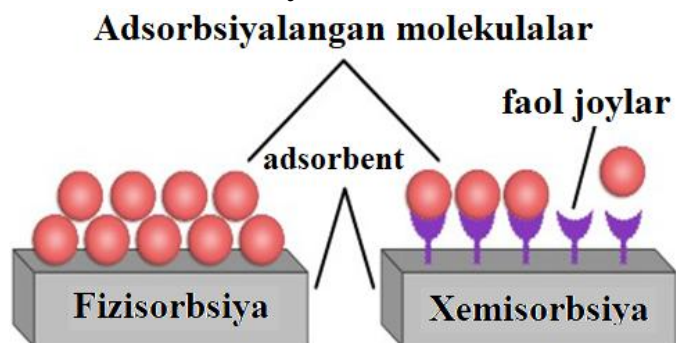
Qattiq holda saqlash (qayta tiklanadigan gidridlar va h.k.) va kimyoviy saqlash (suyuq organiklar va h.k.) orasidagi asosiy farq shundan iboratki qattiq holdagi materiallarni *bortning o'zida qayta ishlash* mumkin, kimyoviy saqlashda ishtirok etadigan materiallar esa markazlashtirilgan maxsus joylarda, ya'ni bortdan tashqarida qayta ishlanadi. Bortda qayta tiklanadigan materiallar vodorodning avtomobil yonilg'isi sifatida bozorga kirishi uchun asosiy element sifatida ko'rsatilgan [15].



1.4-rasm. Vodorod saqlash texnologiyalari klassifikatsiyasi.

### Vodorod adsorbsiyasi mexanizmi.

Adsorbsiya - sirtida qattiq yoki suyuq massalar o'rniga molekulyar turlarning to'planish jarayonidir [16]. Adsorbsiya paytida gaz yoki suyuqlikning molekullari yoki atomlari yoki ionlari sirtga yopishadi. Vodorod atom yoki molekullari sirtga 2 xil usulda, fizisorbsiya va kimyosorbsiya yo'li bilan adsorbsiya bo'lishi mumkin (1.5-rasm).



1.5- rasm. Sirtida adsorbsiyalangan vodorod atom va molekulyalar.

Sirtga fizosorbsiyalangan yoki tog‘ridan-to‘g‘ri adsorbsiyalangan molekulalar esa, keyinchalik material sirtiga yoki ichiga xemisorbsiya yo‘li bilan adsorbsiyalanishi mumkin.

**Fizosorbsiya** fizik adsorbsiya deb ham atalib, bu ekzotermik jarayon hisoblanadi (1.5-rasm, chap tomon). Uning adsorbsion entalpiyasi past bo‘lib, deyarli 20-40 kJ/mol [17]. Odatda fizosorbsiyada (gaz) molekulalar zaif kuch tufayli qattiq sirtida to‘planadi va bu van-der Vaals kuchlari deb ataladi (1.3-Jadval, chap tomon). fizosorbsiya o‘ziga xos xususiyatga ega emas, chunki berilgan sirtidagi adsorbent (sirt yoki adsorbsiya jarayoni sodir bo‘lgan material) hech qanday maxsus gazni ko‘rsatmaydi. U teskari (qaytarilish) tabiatga ega, ya’ni gazning qattiq moddaga fizosorbsiyasi gaz bilan qattiq holatga aylanishi mumkin.



Fizosorbsiyaga vodorod, azot va boshqa gazlarning ko‘mir kabi adsorbent yuzasida past haroratda adsorbsiyalanishini misol qilib olsak bo‘ladi [18]. Fizosorbsiya adsorbentning sirt maydoniga bog‘liq bo‘lib, sirt maydoni ortishi bilan adsorbsiya darajasi ham ortadi. Masalan, mayda bo‘lingan metallar va g‘ovakli moddalar katta sirt maydoniga ega. Shuning uchun ular yaxshi adsorbent hisoblanadi. Bu adsorbatning tabiatiga ham bog‘liq.

Qattiq moddalar va vodorod molekulalari orasidagi o‘zaro ta’sir energiyasini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$E = \alpha_{H_2} \alpha_{\text{substrate}} / R^6 \quad (1.4)$$

bu yerda  $\alpha$  - qutblanish qobiliyati va  $R$ -o‘zaro ta’sir masofasi.

Bu yerda vodorodning qutblanish qobiliyati belgilangan, shuning uchun o‘zaro ta’sir energiyasini oshirishning yagona yo‘li yuqori polarizatsiyalanadigan materiallarni tanlashdir.

**Xemisorbsiya** kimyoviy adsorbsiya deb ham ataladi (6-rasmga qarang, o‘ng tomon). Xemisorbsiyada adsorbsiya kimyoviy bog‘lar bilan ushlab turilgan adsorbsiyalangan moddada sodir bo‘ladi. Xemisorbsiya jarayoni faqat adsorbent va adsorbat o‘rtasida kimyoviy bog‘lanish mavjud bo‘lganda sodir bo‘ladi. Xemisorbsiya qaytarilmas xususiyatga ega va u

yuqori bosimga ham yordam beradi. Kimyoviy bog‘lanish tufayli kimyosorbsiyaning adsorbsiya entalpiyasi yuqori bo‘lib, taxminan 80 kJ/mol dan 240 kJ/mol gacha [19]. Pastroq haroratda adsorbsiyalangan gazning fizosorbsiyasi yuqori haroratda kimyosorbsiyaga aylanishi mumkin (1.3-jadvalga qarang, o‘ng tomon).

Xemisorbsiya ham fizosorbsiya kabi sirt maydoniga bog‘liq. Adsorbent sirtining kattalashishi bilan kimyosorbsiya ham ortadi. Xemisorbsiyaga misol qilib, vodorod, azot va boshqalarning yuqori haroratda temir katalizatori kabi adsorbent yuzasiga adsorbsiyasini keltirish mumkin.

1.3-jadval. Fizosorbsiya va xemisorbsiya yo‘li bilan adsorbsiyalanish parametrlari

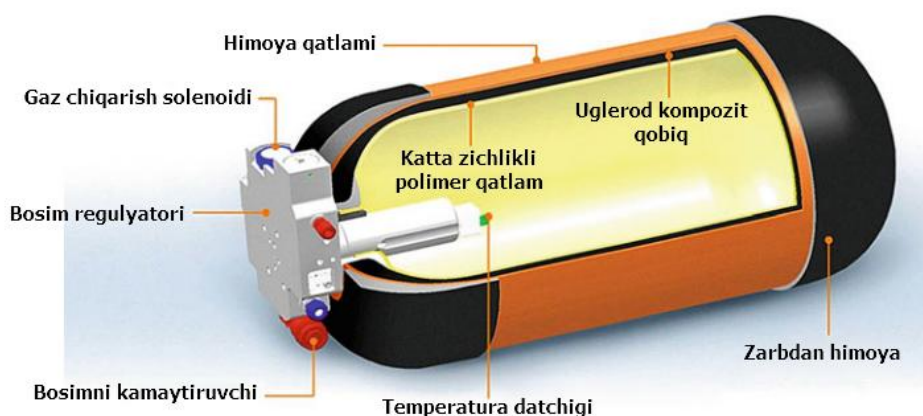
<b>Fozosorbsiya yo‘li bilan adsorbsiyalanish parametrlari</b>	<b>Xemisorbsiya yo‘li bilan adsorbsiyalanish parametrlari</b>
Molekulyar van der Vaals kuchlari tufayli yuzaga keladi	Kimyoviy bog‘lanish hosil bo‘lishidan kelib chiqadi
Gazning tabiatiga bog‘liq. Oson suyultiriladigan gazlar osongina adsorbsiyalanadi	Fizosorbsiyaga qaraganda ancha aniqroq
Adsorbsiya issiqligi kichik (taxminan 5 kkal mol <sup>-1</sup> )	Adsorbsiya issiqligi katta (20 - 100 kkal mol <sup>-1</sup> )
Qaytariladigan	Qaytarib bo‘lmaydigan
Past haroratda tez sodir bo‘ladi, harorat oshishi bilan kamayadi	Haroratning oshishi bilan kuchayadi
Bosimning oshishi adsorbsiyani oshiradi, bosimning pasayishi desorbsiyani keltirib chiqaradi	Bosimning o‘zgarishi bunday ta’sirga ega emas
Adsorbent yuzasida ko‘p molekulyar qatlamlar hosil qiladi	Unimolekulyar qatlam hosil qiladi

### 1.3-§. Vodorodni saqlash usullari.

Vodorod neft va gaz o‘rnini bosadigan istiqbolli, muqobil va qayta tiklanuvchi yoqilg‘ilardan biri hisoblansada, uni saqlash hanuzgacha bu sohada dolzarb muammolardan biri bo‘lib qolmoqda [20]. Vodorod saqlashning asosan 2 xil usuli mavjud bo‘lib, fizik va kimyoviy usul. Vodorodni atom va molekulalarini saqlash ko‘rsatgichini (miqdorini) baholash uchun asosan gravimetrik ( $\text{kgH}_2/\text{kg}$  yoki wt.%) ya’ni massaviy va hajmiy ( $\text{kg H}_2/\text{l}$ ) birligidan foydalaniladi.

#### 1.3.1. Vodorod saqlashning fizik usullari

**Vodorod gazini siqilgan holda saqlash.** Vodorodni gaz holda saqlash eng qulay va keng tarqalgan usullardan biri. Bunday usulda, odatda vodorod 15-20 MPa bosim ostida silindrsimon po‘lat tanklarda saqlanadi. Vodorodni bunday silindrsimon po‘lat tanklarda saqlashda gravimetrik va volumetrik saqlash koeffitsiyentlari mos ravishda 1,5 wt% va  $10\text{-}12 \text{ kg/m}^3$  ga yetishi mumkin [21]. So‘nggi yillarda  $5,5 \text{ kg H}_2/\text{kg}$  ( $\sim 5,2 \text{ wt.}\%$ ) gravimetrik va  $40 \text{ kg/m}^3$  volumetrik sig‘imlarga erishish maqsad qilingan. Bunday maqsadga erishish uchun albatta yuqori bosim talab qilinadi.



1.6-rasm. Kvant texnologiyali IV tur (III turdagi tankdagi metall qoplamadan farqli o‘laroq kompozit qoplama materialidan foydalanishni nazarda tutadi) siqilgan gazsimon vodorod saqlash idishi [22].

Lekin masalani vodorod qamaladigan tank ichidagi bosimni oshirish

bilangina hal qilib bo'lmaydi. Sababi gaz bosimini oshirish gaz saqlanadigan po'lat tank qalinligini oshirishga va bu esa o'z navbatida sistema massasining ortishiga olib keladi. Undan tashqari, masalan, tank ichidagi gaz bosimini 15-20 MPa dan 70 MPa ga oshirishda sistemaning gravimetrik sig'imi kamayishi kuzatiladi [21]. Shuning uchun yuqorida qo'yilgan maqsadga erishish uchun yengil va mustahkam saqlash tanklari zarur bo'ladi. 1.6-rasmda ko'rsatilgan zamonaviy siqilgan gazsimon vodorod tanklari uglerod tolasi bilan mustahkamlangan kompozit tanklar hisoblanadi.

Ular ikki xil bosim darajasi, ya'ni 35 va 70 MPa bosim uchun ishlab chiqilgan. Yakuniy foydalanuvchi talablarini qondirish uchun odatdagi vodorod yoqilg'isi bilan ishlaydigan avtomobil benzin/dizel bilan ishlaydigan transport vositalariga teng ravishda 300 milya masofani bosib o'tishi kerak. Buning uchun avtomobilning o'lchamiga qarab bortda 4-7 kg vodorod saqlash kerak bo'ladi [23].

Siqilgan vodorod gazini saqlovchi tankning asosiy tarkibiy qismlari quyidagilardan iborat:

**Qatlam.** Vodorod juda kichik o'lchami ko'plab materiallardan osongina sizib o'tishi imkonini berishi mumkin. Xavfsizlik nuqtai nazaridan, birinchi navbatda, saqlash tankning vodorod o'tkazuvchanligini yo'q qilish, yani qatlam vodorodning o'tishiga to'sqinlik qilishi kerak. Shuning uchun vodorod saqlashda, asosan, bunday qatlamlar sifatida yuqori zichlikdagi polimer materiallardan foydalaniladi. Odatda, polimer materialli qatlamlar metal qatlamlariga nisbatan yengil bo'ladi.

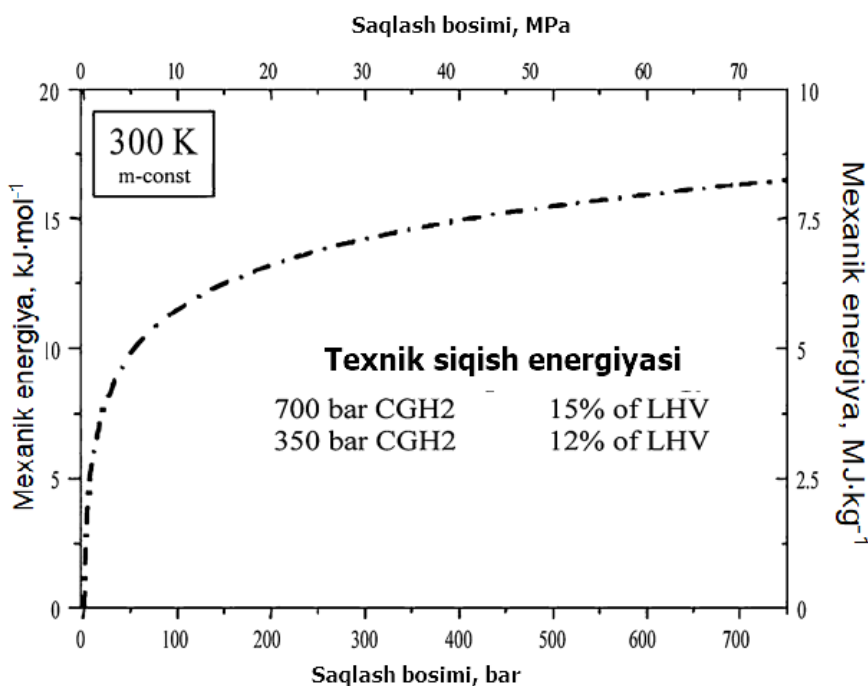
**Qobiq.** Qobiq - saqlash tankining yuk ko'taruvchi komponenti hisoblanadi. Zamonaviy saqlash tanklari yuqori bosimlarga bardosh berishi va yuqoridagi maqsadlariga erishish uchun uglerod tolasi bilan mustahkamlangan kompozit qobiqlardan tayyorlanadi. Bu kabi uglerod tolalaridan iborat qobiqlarning yuqori mexanik xususiyatlari va past zichligi vodorodni yuqori sig'imlarida saqlay olish imkonini beradi. Ammo, uglerod tolasi siqilgan gazsimon vodorod saqlash tizimining eng qimmat qismi hisoblanib tizim narxining ~65% qismini tashkil etadi [12]. Bu kabi qobiqlarning umumiy tizim narxidagi qiymati katta ekanligi tufayli ishlab chiqarish harajatlarini kamaytirish maqsadida ko'pgina

tadqiqot dasturlari ishlab chiqilgan.

**Himoya qatlami.** Vodorod saqlovchi tankning eng tashqi qobig‘i himoya qatlamidir. Ushbu komponent tashqi zarb kuchini kamaytirish, unga qarshilik qilish uchun kiritilgan.

**Boshqa muhim komponentlar.** Vodorod saqlash tanklarida yuqorida keltirilgan komponentlardan tashqari bosim regulyatori, bosim o‘chirish moslamasi, bosim datchiklari, harorat datchigi, elektr sistemasi interfeysi, avtomobil interfeysi braketi, shamollatish liniyasi portlari, yoqilg‘i quyish porti, to‘ldirish liniyasi nazorat valfi va tosh qalqon kabi komponentalar ham mavjud bo‘ladi.

Bir litr suyuq vodorod normal bosim va haroratda 780 l hajmi egallaydi. Vodorodning qaynash temperaturasi bosimga bog‘liq bo‘ladi, ya’ni 1 atm bosimda 20.2 K, 70 mbar bosimda 13 K, 12,7 bar bosimda esa 33 K ni tashkil etadi.



1.7-rasm. Vodorodni siqishda bajariladigan ishning bosimga bog‘liqligi.

Vodorodning solishtirma bug‘lanish issiqligi 445 J/g. Uning qovushqoqligi suvnikidan taqriban 70 marta kichik. 35 va 70 MPa sig‘imli saqlash tanklarining texnik baholashlari shuni ko‘rsatdiki, ikkala turdagi tanklar

ham yakuniy maqsadlarini qondira olmaydi. Shuni ta'kidlash joizki, 35 MPa (5,5 wt.%) tizim 70 MPa (5,2 wt.%) tizimiga qaraganda yuqori gravimetrik quvvatga ega bo'lsa, 70 MPa tizimi ( $26,3 \text{ kg/m}^3$ ) 35 MPa ( $17,6 \text{ kg/m}^3$ ) tizimiga qaraganda ancha yuqori hajmli quvvatga ega bo'ladi [12]. Siqilgan gazsimon vodorodni saqlashning kamchiliklaridan biri bu siqish ishining miqdoridir. Xususan, 35 va 70 MPa vodorod bosimiga erishish uchun zarur bo'lgan siqish ishlari mos ravishda vodorodning quyi isitish qiymatining 12 va 15% ini tashkil qiladi. 1.7-rasm ko'rsatilganidek, bosim oshgani sayin siqish uchun bajariladigan ish kamayib boradi.

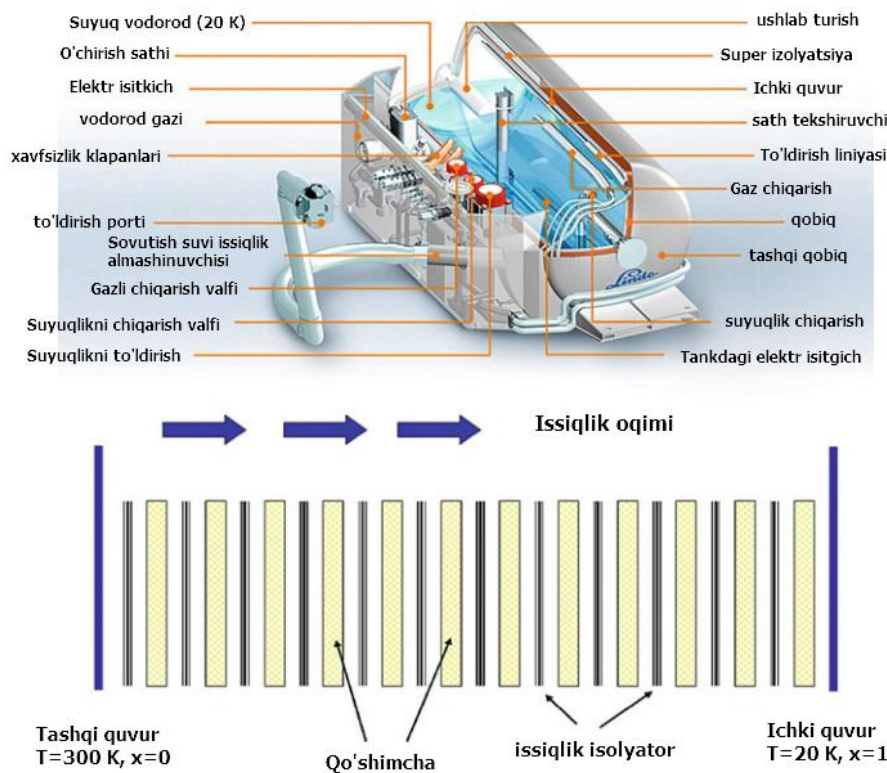
Siqish paytida harorat va bosimni xavfsiz darajada ushlab turish, shuningdek, tankni iloji boricha to'ldirish uchun idish sovutilishi kerak. Sovutish jarayoni ham qo'shimcha energiya talab qiladi. Siqish va sovutishga sarflangan energiya birgalikda hisobga olinsa, vodorodni suyultirish narxidan yuqori bo'lishi mumkin [24]. Shuni ham ta'kidlash kerakki, siqilgan gazsimon vodorodni saqlash texnologiyalari vodorodni xona haroratida saqlashni nazarda tutadi. Vodorodni kriyogenik haroratda va yuqori bosimda ushlab turadigan boshqa texnologiyalar mavjud bo'lib, ular bilan yuqori saqlash hajmiga erishish mumkin.

***Vodorodni suyultirilgan holatda saqlash.*** Saqlash usullaridan yana bir suyultirilgan vodorodni saqlashdir. Avtor va boshqalar ko'rsatilganidek, bu usul yordamida yuqori gravimetrik va hajmli zichlikka erishish mumkin.

Suyultirilgan vodorodni saqlovchi tankdagi bosim siqilgan vodorodni saqlovchi tankdagi bosim (ya'ni, 35 yoki 70 MPa) bilan solishtirganda ancha past ( $<1 \text{ MPa}$ ). Bu esa siqilgan vodorod saqlashda ishlatiladigan uglerod tolasi bilan mustahkamlanadigan kompozit material bilan bog'liq yuqori xarajatlarni bartaraf etadi. Boshqa tomondan esa suyultirishdagi va qaynab ketishdagi energiya yo'qotishlari ushbu saqlash usulining kamchiliklari hisoblanadi. Oddiy suyuq vodorod saqlash idishi va uning turli komponentlari hamda vakuumli super izolyatsiyasi 8-rasmda ko'rsatilgan [25].

Suyuq vodorod saqlash tanklari ikki devorli idishlar bo'lib, ular orasida izolyatsiya mavjud. Atrof-muhit (300 K) va suyuq vodorod (20 K)

o'rtasidagi sezilarli harorat farqi tufayli ichki quvur atrof muhitdan issiqlik olishni minimallashtirish uchun metall folga va plomba materialining o'zgaruvchan qatlamlaridan iborat ko'p qatlamli izolyatsiya (vakuumli super izolyatsiya deb ham ataladi) bilan o'raladi. Ko'p qatlamli izolyatsiyani loyihalash 8-rasmda (pastdagi) ko'rsatilgan. Izolyatsiya samaradorligini oshirish uchun quvurlar orasidagi bo'shliq ham evakuatsiya qilinadi [25].



1.8-rasm. Linde tomonidan taklif qilingan suyuq vodorod tankining dizayni (yuqorida) va vakuumli super izolyatsiya (pastda).

Suyuq vodorod saqlovchi tankdagi eng muhim komponent bu izolyatsiyadir. Tankni loyihalashda barcha issiqlik uzatish usullarini (o'tkazuvchanlik, konveksiya va nurlanish) hisobga olish kerak. Ammo bular orasida o'tkazuvchanlik va nurlanish muhimroq hisoblanadi. O'tkazuvchanlik quvurlar, portlar va montajlar orqali sodir bo'ladi va nurlanish issiqlik almashinuvi atrof-muhit bilan suyuq vodorod o'rtasida samarali bo'ladi.

Suyuq vodorod tankining termal dizaynidagi yana bir muhim jihat - bu

tankning shakli. Issiqlik oqimini minimallashtirish uchun sirt va hajm nisbati minimallashtirilishi kerak va bu silindrsimon tanklar bilan eng yaxshi tarzda amalga oshirilishi mumkin. Boshqa tomondan, silindrsimon tanklar hozirgi avtomobil dizaynlarida juda ko‘p joy egallaydi (xuddi shu muammo siqilgan vodorod gazini saqlash uchun ham amal qiladi). Shuning uchun, ba’zi hollarda mos keladigan boshqa shakldagi tanklar afzalroq bo‘ladi. Biroq, mos keladigan tanklar odatda silindrsimon tanklarga nisbatan pastroq termal ishlash qobiliyatini ko‘rsatadi. Bundan tashqari, aynan mos keladigan tankni ishlab chiqarish ko‘proq mehnat talab qiladi, buning natijasida esa uning narxi qimmatlashadi [22].

Vakuimli super izolyatsiya bilan ham suyuq vodorod idishiga issiqlik kirishini butunlay cheklab bo‘lmaydi. Shuning uchun tank ichidagi vodorod doimiy ravishda issiqlik kirishi tufayli bug‘lanadi va natijada tank ichidagi bosim doimiy ravishda oshadi. Tank ichidagi vodorod bosimi taxminan 1 MPa ga yetgandan so‘ng, ortiqcha vodorodni atmosferaga chiqarib tashlash kerak [23]. Bu suyuq vodorod saqlashdagi kamchiliklardan biri hisoblanadi.

Shunga qaramasdan, suyultirilgan vodorodni saqlash boshqa saqlash usullari orasida eng yaxshi gravimetrik va hajmli saqlash usullaridan biri hisoblanadi. Hozirgi vaqtda suyuq vodorodni saqlash yuqorida aytib o‘tilgan cheklovlar tufayli ulardan faqat kosmik aparatlar bilan bog‘liq sohalarda ishlatilmoqda.

***Vodorodni krio-siqilgan holda saqlash.*** Vodorod saqlash usullaridan yana biri “krio-siqilgan vodorod saqlash usuli” bo‘lib bu usul vodorodni yuqori bosim va kriogen haroratlarda ( $T < 77$ ) saqlashga asoslangan. Bu usul siqilgan vodorod gazini saqlash va suyultirilgan vodorod saqlash texnologiyalarining eng muhim kamchiliklarini bartaraf etadi. Masalan, siqilgan vodorod gazini saqlashdagi asosiy kamchiliklardan biri hatto yuqori bosimda (70 MPa) ham uning quyi gravimetrik va volumetrik sig‘imidir. Vodorodni yuqori bosim ostida kriogen temperaturagacha sovitish energiya zichligini oshirishga va suyultirish bilan bog‘liq energiya yo‘qotishlarini oldini olishga yordam beradi. Shuningdek, suyuq vodorodni saqlashdagi eng muhim muammolardan biri vodorod qaynashi natijasida bosimni ortishi va ortiqcha bosimni kamaytirish maqsadida

vodorodni chiqarib yuborish hisoblanadi. Bu hodisa uyqu (tinim) davri degan kattalik bilan xarakterlanadi. Yuqori bosimli kriogenik tanklardan foydalanganda uyqu davrini sezilarli oshirish mumkin.

Krio siqilgan vodorod saqlash usuli eng yuqori gravimetrik va volumetrik saqlash sig'implarga ega ekanligi bilan ajralib turadi. Hozirda vodorodni krio-siqilgan holda saqlash istiqbolli saqlash usullaridan biri hisoblanadi.

### **1.3.2. Vodorod saqlashning kimyoviy usullari.**

Vodorodni saqlashning fizik usullari (ya'ni, siqilgan va suyuq vodorodni saqlash) sezilarli cheklovlarga ega ekanligi butun dunyo bo'ylab vodorod saqlashning yaxshiroq usullarini izlashga olib keldi. 2000-yillarga qadar vodorodni saqlashning kimyoviy usullari bo'yicha tadqiqotlar juda cheklangan va asosan metall gidridlarga qaratilgan edi. Asrimiz boshidan, atrof-muhit muammolari haqida xabardorlikning ortishi bilan bir qatorda, vodorodni saqlash bo'yicha tadqiqotlar sezilarli sur'atga ega bo'la boshladi. Vodorod saqlashning kimyoviy usullari (shuningdek, materiallarga asoslangan vodorodni saqlash ham deb ataladi) vodorodni saqlashning fizik usullaridan farqli o'laroq, vodorodning saqlash muhiti (ya'ni, vodorod saqlash materiallari) bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Ushbu o'zaro ta'sirlar kuchsiz (ya'ni, van der Vaals kuchlari) yoki kuchli (ya'ni, ion va kovalent bog'lar) yohud o'rtacha (ya'ni, Kubas o'zaro ta'siri) bo'lishi mumkin [26]. O'zaro ta'sir kuchining kattaligi vodorod saqlash usulining ish sharoitlari (zaryadlash/razryadlash, bosim va boshqalar) ni belgilaydi. Nazariy jihatdan, vodorod siqilgan yoki suyuq vodorodni saqlashga qaraganda ma'lum materiallar ichida ancha samaraliroq saqlanishi mumkin. Masalan, murakkab gidrid bo'lgan  $\text{LiBH}_4$  ning gravimetrik va volumetrik sig'imi mos ravishda 18,4 wt.% va  $121 \text{ kg/m}^3$  ni tashkil qiladi [27].

Shuni alohida ta'kidlash kerakki, vodorod saqlashning kimyoviy usullari qismida agar alohida ta'kidlanmagan bo'lsa, gravimetrik va volumetrik sig'im haqida gapirilganda faqatgina vodorod saqlanadigan material sig'imi haqida gapiriladi. Bunda boshqa komponentalar muvozanatiga, masalan, xavfsizlik xususiyatlari, isitish va sovitish

qismlariga etibor qaratilmaydi [15].

Vodorod saqlashning kimyoviy usullarini 2 turga bo'lish mumkin: 1) qattiq holda saqlash (bortda qayta tiklanadigan) va 2) kimyoviy saqlash (bortda qayta tiklanmaydigan). Bu ikkisi orasidagi asosiy farq shundan iboratki, kimyoviy saqlash materiallari termodinamik yoki kinetik noqulayliklarga, ba'zan esa ikkisiga ham ega bo'lishi mumkin. Shuning uchun kimyoviy saqlash usulida saqlanadigan vodorod borddan tashqarida qayta tiklansa qattiq holda saqlash usulida esa vodorodni bordni o'zida ham qayta tiklash mumkin. Albatta oxirgi usul, ya'ni bordning o'zida qayta tiklangani boshqa usullarga nisbatan avzaltroq va orzonroq bo'ladi. Chunki vodorod bilan to'ldirish oraliq qadamlarni o'z ichiga olmaydi.

***Qattiq holda saqlash.*** Qattiq holda vodorod saqlovchi materiallarni vodorod va material orasidagi o'zaro ta'sir kuchiga qarab 2 katta turga ajratish mumkin: (i) qaytariladigan gidridlar (kuchli o'zaro ta'sirlarga asoslangan) va (ii) fizisorbsion materiallar (zaif o'zaro ta'sirlarga asoslangan). Qaytariladigan gidridlarni ham metall gidridlar va murakkab gidridlar sifatida yana ikkita turga bo'lish mumkin.

Bortda qayta tiklanadigan vodorod saqlovchi materiallar bo'yicha tadqiqotlarning asosiy qismi qattiq holda vodorod saqlovchi materiallarining muhim qismini tashkil etuvchi murakkab gidridlar [28] va g'ovakli materiallarga [29] qaratilgan. Murakkab gidridlar nisbatan yuqori vodorod saqlash (gravimetrik va volumetrik) qobiliyatiga ega bo'lsada ularda yuqori ish harorati va qaytariluvchanlik kabi kamchiliklar ham mavjud [24]. Fizosorbsiyaga asoslangan g'ovakli materiallar tez kinetikaga va to'liq qaytariluvchanlikka ega bo'lsada, normal temperaturada vodorod va g'ovakli material orasidagi kuchsiz o'zaro ta'sir tufayli ular faqat kriogenik temperaturadagina yaxshi effekt bilan vodorod saqlay oladi [23].

***Vodorodni g'ovakli materiallarda saqlash.*** Halqaro sof va amaliy kimyo birlashmasiga ko'ra g'ovakli materiallar diametriga qarab 3 turga bo'linadi: mikroporlar (<2 nm), mezoporlar (2-50 nm) va makroporlar (>50 nm) [30]. Katta sirt maydoni, kichik g'ovak o'lchamlari, ochiq g'ovaklilik va sirtni qoplash qobiliyati tufayli, mezoporozli (2-50 nm) nanomateriallar boshqa nanomateriallarga nisbatan juda ko'p afzalliklarga ega. G'ovakli

materiallar [31] tartibli (zeolitlar) va amorf (faol uglerod) tuzilmalarga ega bo'lgan keng doiradagi organik va noorganik materiallarni o'z ichiga oladi [32]. G'ovakli materiallar tozalash [33], ion almashinuvi [30], ajratish [34], kataliz [35], gazni saqlash [36], dori vositalarini yetkazib berish [37] va biomateriallar [38] sohalarida keng qo'llaniladi. G'ovakli materiallarni g'ovak o'lchamlari bo'yicha klassifikatsiyalash mumkin.

G'ovakli materiallar tez so'rilish kinetikasi, qaytariluvchanligi va istiqbolli gravimetrik saqlash imkoniyatlari tufayli keng o'rganilgan. Vodorodning g'ovakli materiallar yuqori sirt yuzasida saqlanishi uning g'ovakli material yuzasi bilan o'zaro kuchsiz Van der Waals kuchlari ta'sirida bog'lanishi tufayli amalga oshiriladi [39]. Vodorodning juda kichik molekulalararo kuchlar tufayli g'ovakli materiallar sirtidagi fizosorbsiyasi faqat kriogenik temperaturalarda sodir bo'lishi mumkin. G'ovakli materiallarning xona harorati va normal bosimdagi vodorod saqlash gravimetrik sig'imi 1 wt.% dan ham kamroq bo'ladi [34]. G'ovakli materiallarning adsorbsion entalpiyasi past ( $<6$  kJ/mol). Shuning uchun bu materiallar yordamida xona haroratida vodorodning sezilarli darajada o'zlashtirilishiga erishish uchun adsorbsion entalpiyani yaxshilash kerak (20-40 kJ/mol) [40]. Adsorbsion entalpiyani o'zgartirish yoki xona haroratida vodorodning so'rilishini yaxshilash turli modifikatsiyalash usullari, xususan, g'ovak o'lchamini optimallashtirish, sirt yuzini oshirish orqali amalga oshirilishi mumkin. Shuning uchun ko'plab tadqiqotlar adsorbsion entalpiyani kuchaytirish, sirt yuzini maksimal darajada oshirish, g'ovakli materiallardagi g'ovak o'lchamlarini yaxshilashga qaratilgan [36].

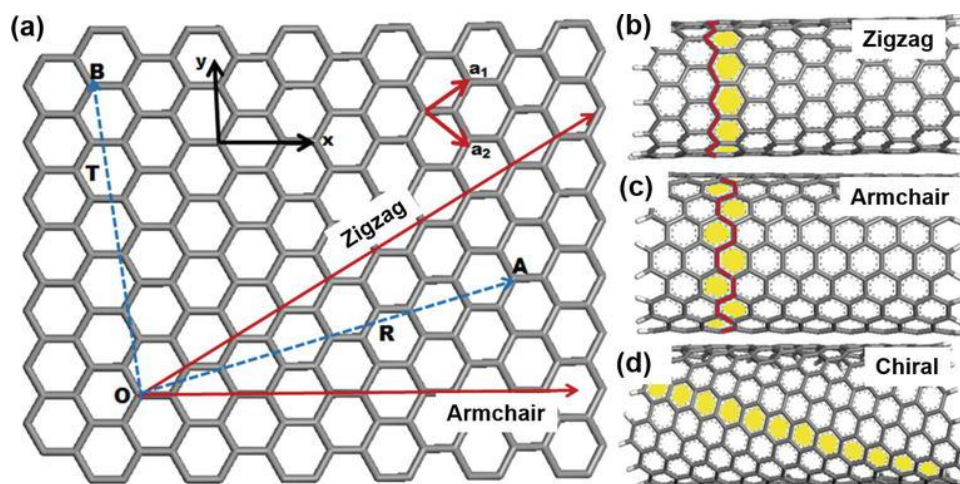
So'nggi vaqtlarda, vodorodni kriogenik suyuqlik va yuqori bosimli idish (tank) larda gaz holatida saqlashdan tashqari, qattiq holatdagi materiallarda, jumladan, uglerod materiallari, metall-organik birikmalar (MOB), kompleks organik birikmalar (COB) va zeolit nanomateriallarida samarali saqlash bo'yicha tadqiqotlar jadal sur'atlarda o'tkazilmoqda [41]. Bunday nanomateriallarda vodorodni saqlash atrof-muhitga yaqin bosim va haroratlarda vodorodni fizik yoki kimyoviy yo'l bilan saqlash qulay bo'lgani uchun keng miqyosda o'rganilmoqda. Texnik jihatdan, qattiq holatdagi materiallarda vodorod saqlash, eng xavfsiz va eng mos usuldir. Qattiq holatdagi

nanomateriallarda vodorodni saqlash uchun kinetika va saqlash sig'imi materialga xos bo'lgan sirt o'zaro ta'siriga, vodorodning qattiq holatdagi material yuzasiga qanday bog'lanishi (fizosorbsiya yoki xemisorbsiya) muhim emas. Qaytariladigan xemisorbsiya uchun materiallar sifatida metall gidridlari qulay bo'lsada, lekin yomon reaksiya kinetikasi tufayli, vodorodni nanomateriallardan ajratib olishda birmuncha qiyinchiliklar tug'diradi.

***Uglerodli materiallarda vodorodni saqlash.*** Yuqori sig'implari, yengil vazni va yuqori barqarorligi bilan ajralib turadigan yangi saqlash tizimlarini qurish va rivojlantirish har doim turli xil texnologik tashabbuslarning, ayniqsa elektronika va harakatlanuvchi transport vositalarining maqsadi bo'lib kelgan [42]. Shunday qilib, kelajakda vodoroddan toza energiya tashuvchisi sifatida foydalanish uchun xavfsiz, samarali va tejamkor saqlash tizimi zarurligi ma'lum bo'ldi. Xavfsizlik nuqtai nazaridan, metall gidridlardan foydalanish ustunlikka ega, ammo tank tizimining umumiy og'irligi hisobga olinsa, aksariyat materiallar uchun muvaffaqiyatsiz bo'ladi. Bunday kamchilikni uglerod materiallaridan foydalanish orqali oldini olish mumkin edi, chunki uning atom og'irligi pastligi va mikrog'ovak tabiati, uning yuzasida van der Vaals kuchlari tomonidan ajratilmagan vodorod molekulalarini adsorbsiya qiladi. Quyida faol uglerod (FU) [43], grafit [44], fulleren [45], uglerodli nanonay (UNN) [46] va uglerodli nanotola (UNT) [47] kabi vodorodni saqlash uchun mos bo'lgan turli shakldagi uglerod materiallarining sintezi, vodorod saqlash va ularning imkoniyatlarini yaxshilash usullari batafsil ko'rib chiqiladi.

***Uglerod nanonaychasida vodorod saqlash.*** Uglerod nanonaychasi (UNN)  $sp^2$  gibridlangan uglerod atomlaridan tashkil topgan silindrsimon nanostruktura hisoblanadi. Boshqa materiallar bilan solishtirganda uglerod nanonaychalari bir qator ajoyib xususiyatlarga ega. Birinchidan, ularning yetarlicha kichik o'lchamlari mikroskopik tadqiqotlarda foydalanish uchun juda qo'l keladi. Ikkinchidan, ularning mustahkamligi juda yuqori bo'lib, uning qiymati eng mustahkam po'lat qotishmalarinikidan ham 20-25 marta katta bo'ladi. Uchinchidan, ular yuqori elektr o'tkazuvchanligiga ega. Masalan, eng yaxshi elektr o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan misdagi tok kuchi 1 million A/sm<sup>2</sup> bo'lganda bu sim yonib ketadi. UNN lar esa 1

milliard  $A/sm^2$  gacha bardosh bera oladi. Bundan tashqari, uning issiqlik o'tkazuvchanligi va tashqi haroratga chidamliligi ham an'anaviy materiallarga qaraganda ancha katta [48]. Shuningdek, uning fizik xususiyatlari geometriyasiga bog'liq ravishda o'zgaradi.



1.9-rasm. UNN turlari va hosil qilinishi [49].

1991-yil Iijimanning sintezi haqidagi maqolasidan so'ng [50], UNN bo'lgan qiziqish yana ham ortdi. Keyinchalik, Dillon va uning hamkasblari UNNlarda vodorod saqlash bo'yicha dastlabki eksperiment natijalarini e'lon qilishdi [51]. Ko'pgina tadqiqot guruhlari ushbu sohada tajribalar o'tkazishni boshladilar va sezilarli yutuqlarga erishildi [52]. Nanonaycha vodorod saqlash sig'iminin UNN devorlari soniga, tashqi temperaturaga va bosimga bog'liqligi tekshirildi. Turli katalizatorlar ishtirokida vodorod saqlash sig'imi oshirildi. Oradan 25 yil o'tgan bo'lsada UNN larda vodorod saqlash bo'yicha tadqiqotlar hali ham davom etmoqda va hali ham dolzarbligini yo'qotmagan.

**UNNning vodorod saqlash hajmi.** UNNlarning vodorodni saqlash sig'imi asosan uning tuzilishiga, dastlabki ishlov berilishiga, geometriyasiga, strukturaviy nuqsonlarga, ish bosimiga, haroratga va boshqa parametrlarga bog'liq. Mumkin bo'lgan vodorodni saqlash joyi nanonayning ichida, nanonayning tashqarisida, qatlamlar orasida (to'plamlar va arqonlar) va qobiqlar orasida (KQUNN) bo'ladi. UNNlarning yana bir avzalligi uning ma'lum uglerod tuzilishidir. Bu jihat eksperimental ma'lumotlarni nazariy farazlar bilan bog'lashda yordam beradi. 1997-yilda Dillon va boshqalar [51] vodorodning UNNda 5 dan 10

wt% gacha adsorbsiyalanishi mumkinligi haqida ma'lum qilishdi. Keyinchalik, 1998-1999-yillarda Rodrigues va uning hamkasblari [53] uglerod nanostrukturalari tomonidan vodorodning absorpsiya/adsorbsiyasining qiymatlarini uglerod atomiga 10-12 tagacha vodorod molekulasini biriktirib olishi haqida xabar qilishdi. Keyin ketma-ket aloqada [53] ular buni uglerod atomiga to'rtta molekulagacha kamaytirdilar.

Keyinchalik adabiyotlarda ushbu kuzatuvlarni asoslash uchun turli xil hisobotlar mavjud edi [54] va ularning hech biri kutilgan DOE standartlarini (ya'ni, 7,5 wt%) hech qanday tarzda amalga oshira olmadi.

Schimmel va boshqalarning elastik bo'lmagan neytronlarni sochish tajribalaridan [32] sof uglerod yuzasi vodorod molekulasini faollashtira olmasligini ko'rsatdi, bu vodorod molekulasining barcha turdagi uglerod materiallari uchun deyarli bir xil bo'lgan bog'lanish kuchidan kelib chiqadi va o'zaro ta'sir kattaligi  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ga teng. Chen va boshqalarning eksperimental hisoboti [55] ishqoriy metallar bilan qo'shilgan UNN 653 K va 10 bar da vodorodning og'irligi 20 wt% gacha adsorbsiyalanishi mumkinligini ko'rsatdi.

Biroq, keyinchalik bu natijaga suvning mavjudligi ta'sir qilgan bo'lishi mumkinligi taxmin qilindi. Yang [33] bir xil jarayon bo'yicha doped nanonaychalarni tayyorlash orqali ushbu ma'lumotlarni qayta ko'rib chiqdi va taqqoslanadigan termogravimetrik analizator yordamida adsorbsiya/desorbsiyani o'lchadi. Namlik kilogram ortishini keskin oshirdi va noto'g'ri natijalarga olib keldi. Ammo quruq vodorodda litiy (Li) qo'shilgan nanonaychalar uchun atigi 2,5 wt% va kaliy (K) qo'shilgan nanonaychalar uchun 1,8 wt% og'irlikdagi adsorbsiya kuzatilgan va bu natijalar Pinkerton va boshqalar tomonidan mustaqil ravishda tasdiqlangan [56].

1.4-Jadval. Uglerod nanonaychalarining eksperimental o'lchangan vodorod saqlash sig'imlari

Adsorbent	Vodorod saqlash (wt.%)	Harorat (K)/bosim (MPa)
BQUNN (past	5-10	406/0.04

tozalangan)		
BQUNN (yuqori tozalangan)	3.5-4.5	298/0.04
BQUNN (yuqori tozalangan)	8.25	80/7
BQUNN (50% tozalangan)	4.2	300/10.1
BQUNN (80-90% tozalangan)	7	273/0.04
Tartiblangan BQUNN	4	298/11
Li-dopedKQUNN	20	200-400/0.1
K-doped KQUNN	14	300/0.1
K-doped KQUNN	1.8	<300/0.1

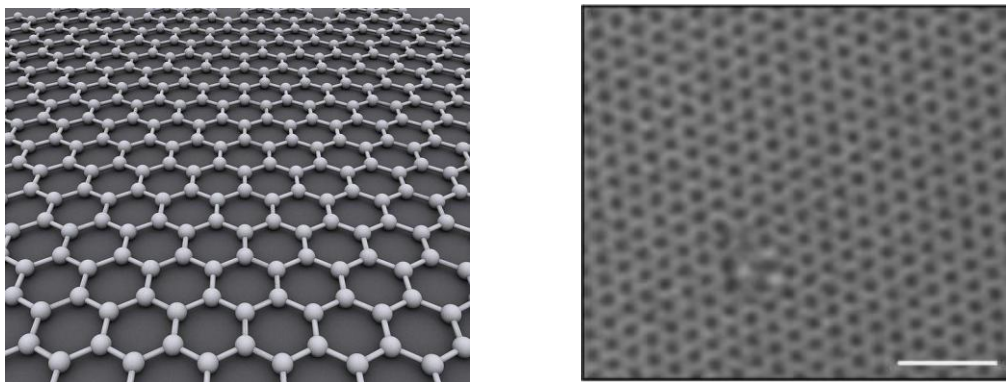
BQUNNlar va KQUNNlar kashf etilgandan so‘ng vodorod saqlash sig‘imlari keng ko‘lamda o‘rganildi va xona haroratida (300K) hamda 4 MPa bosimda, ishlov berilgan va ochiq KQUNNlarda 1,97wt%, katalizator usuli bilan sintez qilingan holatlar uchun 10 MPa va 14,8 MPa da mos ravishda 4 wt% [57] va 6,3 wt% [58] vodorod saqlash hajmiga ega ekanligi aniqlandi.

1.4-jadval turli bosim va harorat oraliqlarida turli xil BQUNNlar va KQUNNlar uchun vodorod saqlash hajmi ko‘rsatilgan. Ko‘rinib turibdiki, vodorodning maksimal 10 wt% dagi saqlash hajmiga BQUNNda eksperimental ravishda erishish mumkin, shu bilan birga 11,2 wt% dagi saqlash hajmi Monte-Karlo simulyatsiyasi orqali ham xabar qilingan. KQUNN esa yuqori vodorod saqlash sig‘imi Li va K doping orqali mos ravishda 20 wt% va 14 wt% gacha erishish mumkin. Bundan tashqari, Yang [33] bir xil ish sharoitlari uchun Chen va boshq [59] tomonidan xabar qilingan 14 wt% saqlash sig‘imi bilan solishtirganda K-doped KQUNN uchun 1,8 wt% bo‘lgsn qarama-qarshi saqlash hajmi haqida xabar bergan. Ma‘lum qilinishicha, og‘irligi 14 wt% ning yuqori miqdori

vodorodda namlik mavjudligi bilan bog'liq bo'lishi mumkin, bu nam vodorod yordamida TGA profili orqali tasdiqlangan. Natijada namlik borligi sababli vodorodni saqlash sig'imini 1,8 dan 21 wt% gacha keskin oshirilgan [55]. Liu va boshq turli xil UNN namunalarini, shu jumladan KQUNNlarda 120 bar va xona haroratida maksimal saqlash sig'imlari 1,7 wt% dan kam bo'lgan natijaga erishishdi. DOE maqsadiga erishish uchun UNNlar bo'yicha qo'shimcha tadqiqotlar olib borilishi kerak. Bu materiallar vodorod saqlash sig'imlari va kinetikasini yaxshilash uchun metall gidridlar va murakkab gidridlar uchun qo'shimcha materiallar sifatida samarali ishlatilishi mumkin.

**Grafenda vodorod saqlash.** Grafen geksogonal panjara hosil qilgan, bitta atom qalinlikdagi uglerod strukturasi hisoblanadi. Hozirgi kunda grafen tadqiqotlarining tezlik bilan o'sib borishining sababi yuqori sifatli grafen olishimizga imkon beradigan laboratoriya jihozlari nisbatan sodda va arzonligi hisoblanadi [60]. Grafen o'zining ko'plab xususiyatlari bilan (g'ayritabiiy mexanik quvvat, juda yuqori elektr va issiqlik o'tkazuvchanlik va boshqa ko'plab ajoyib fizik va kimyoviy xususiyatlari) nanotexnologiyani tez suratlarda rivojlantirayotgan materiallardan biri hisoblanadi. Grafen o'zining noyob xususiyatlari, jumladan elektron tashish, yuqori harakatchanlik va boshqalar tufayli qattiq jismlar fizikasida mutlaqo yangi sohani ochdi. Grafenning metall katalizatorlar yordamida o'sishi hozirgi kunda bir necha guruhlar tomonidan ko'rsatildi [61]. Bunday jarayonlarning asosiy afzalliklari ular normal atmosfera bosimida davom etishi mumkinligi va bu sohada ishlatiladigan metall plyonkalar keng tarqalganligi hisoblanadi. Bu grafenning arzon va yuqori o'tkazuvchanligini oshirish imkonini beradi. Katta sa'y-harakatlarning natijasida, grafen o'sishining yadrolanish bosqichi hali ham ko'pchilikka qiziq bo'lib qolmoqda. Eksperimental usullarda buni o'rganishda yetarlicha imkoniyatlar mavjud emas. Bunday muammolarni o'rganishda kompyuter eksperimentidan foydalanish eksperimentatorlarga grafen o'sishini tushunishda katta yordam bermoqda. Grafenning tajribalar natijasidan aniqlangan ko'plab xususiyatlari (zaryadni yig'ish va saqlash, elektr va issiqlik o'tkazuvchanligi va h,k), boshqa materiallarda aniqlangan

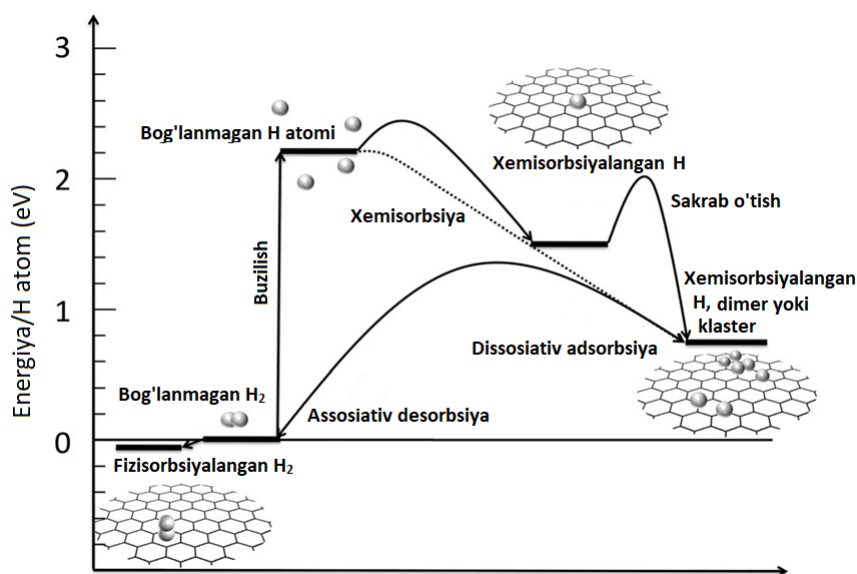
xususiyatlardan yuqori natijalarga yetib borganligi ma'lum bo'ldi. Shuning uchun uning ko'plab ustun xususiyatlari unga "Mo'jizaviy material" nomini berishga olib keldi. Shunday bo'lsada, ushbu xususiyatlarning bir qismigina faqat yuqori sifatli grafenlar (mexanik ravishda olingan grafen) ga tegishli. Turli xil usulardan foydalangan holda tayyorlangan grafenda ko'pgina ekvivalent xususiyatlar hali ham kuzatilmagan bo'lsada bu usullar tez suratlar bilan takomillashtirilib borilmoqda. Turli xil usullarda olinayotgan grafen tadqiqotlari laboratoriyalarda olinayotgan sifatli grafenlar bilan bir xil ko'rsatkichlarga ega bo'lsa, sanoat dasturlari uchun yanada katta qiziqish uyg'otadi [60].



1.10-rasm. Modellashtirish (chapda) va eksperimental (o'ngda) usulda olingan bitta atom qalinligidagi uglerodli grafen.

Vodorod molekulasining grafen nanovaraqlaridagi fizosorbsiyasi 2005-yilda birinchi amaliy namoyishidan beri uzoq vaqt davomida o'rganilgan. Grafen vodorod molekulasining adsorbsiyasi uchun katta sirt maydonini ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ta'minlaydi va mukammal sirt-massa nisbatiga ega, shuning uchun boshqa g'ovakli materiallarda duch keladigan past gravimetrik zichlik bilan bog'liq muammolarni minimallashtiradi [62]. Vodorod asosan grafenga ikki xil usulda adsorbsiyalanishi mumkin: Fizosorbsiya, ya'ni van der Waals (VdW) kuchlari bilan o'zaro ta'sir qilish yoki kimyosorbsiya, ya'ni C atomlari bilan kimyoviy bog'lanish orqali. Fizosorbsiya odatda molekulyar shaklda vodorod bilan sodir bo'ladi.  $\text{H}_2$  bog'lanish energiyasi nazariy jihatdan 0,01-0,06 eV oralig'ida baholandi. Molekulyar vodorod (ya'ni,  $\text{H}_2$ ) ning bog'lanishi juda zaif ekanligi va shuning uchun saqlash ko'rsatgichini oshishini baholash uchun past

harorat va yuqori bosim talab qilinadi. Eng qulay sharoitlarda (yuqori bosim va past harorat) H<sub>2</sub> grafen qatlamida 3,3 wt.% gravimetrik zichlikka to‘g‘ri keladigan bir xil ixcham mono qatlam hosil qilishi mumkinligi oddiy empirik dalillar bilan ko‘rsatilgan. Fizosorbsiyalangan vodorodning bog‘lanish energiyasi grafendan o‘rtacha 3A° masofaga uzoqlashtirilganda 0,015 dan 0,06 eV gacha bo‘lgan qiymatlarni ko‘rsatgan. Molekulyar vodorodning grafenda kimyosorbsiyasi 1,5 eV atrofida baholangan ancha yuqori to‘siqlarni (energiya baryeri) keltirib chiqaradi [63], chunki u H<sub>2</sub> ning dissotsiatsiyasini (dissosiativ adsorbsiyani) talab qiladi.



1.11-rasm. Grafen-vodorod tizimi uchun energiya darajasi diagrammasi [64].

Aksincha, vodorod atomining xemisorbtsiyasi ancha qulay jarayondir: haqiqatan ham H ning bog‘lanish va kimyosorbtsiya to‘siq energiyasi qiymatlari mos ravishda 0,7 eV va 0,3 eV ni tashkil qiladi. Ushbu qiymatlar grafit bo‘yicha bir nechta eksperimental tadqiqotlar va asosan grafit yoki grafenni taqlid qiluvchi model tizimlari bilan zichlik funksional nazariyasiga (DFT) asoslangan nazariy tadqiqotlardan olingan. Quyidagi jadvalda turli xil grafenda turli xil usullar bilan vodorod saqlash natijalari keltirilgan bo‘lib, gravimetrik zichlikning yuqori qiymatlari asosan, past harorat yoki yuqori bosimga tog‘ri keladi.

1.5-Jadval. Grafenda vodorod saqlash bo'yicha natijalar

Funksionallashtirilgan grafen materiali (eksperimental)	H <sub>2</sub> wt%, T (K)/P (bar)
Grafen nanovaraqlari	1.2 wt%, 77 K/10 bar
Hierarchical grafen	4.01 wt%, 77 K/1.07 bar
Xlor sulfat kislota bilan ishlov berilgan grafen	1.6 wt%, 77 K/2 bar
Grafen oleum bilan funksionallashtirilgan	1.4 wt%, 77 K/2 bar
Grafen oksidi	1.4 wt%, 298 K/50 bar
Grafen oksid + KQUNN	2.6 wt%, 298 K/50 bar
Grafen + KQUNN	2.1 wt%, 298 K/50 bar
Pt-funksionallashtirilgan grafen	0.15 wt%, 303 K/57 bar
Pd- funksionallashtirilgan grafen	0.81 wt%, 298 K/40 bar
Ni (0.83 wt%) va B (1.09 wt%) doping grafen	4.4 wt%, 77 K/1.06 bar
N doping qilingan va Pd bilan bezatilgan grafen	2.10 wt%, 298 K/20 bar
Kamaytirilgan grafen oksidi-Mg nanokompoziti	6.5 wt%, 473 K/15 bar
9 wt% grafen bilan Cu-BTC	3.58 wt%, 77 K/43 atm

Bundan tashqari grafenda vodorod saqlashda grafendagi nuqsonlarning ham o'рни katta. Jumladan, bir va ko'p vakansiyali nuqsonlar, (Stone-Thrower-Wales) Stone-Wales nuqsoni, bir o'lchamli nuqsonlar, grafenning chetidagi nuqsonlar, dislokatsiyalar, beshburchak-sakkizburchak-beshburchak (5-8-5) nuqsoni, 555-777 nuqsoni, 5555-6-7777 nuqsoni, uglerod adatomni nuqsonlarida vodorod adsorbsiyasi (vodorod saqlash) bo'yicha turli xil nazariy, eksperiment va modellashtirish ishlari olib borilgan.

***Metal organik birikmalarda (MOF) vodorod saqlash.*** Vodorodni saqlashning istiqbolli materiallaridan biri sifatida MOFlar so‘nggi o‘n yil ichida keng miqyosda o‘rganildi. MOFlar mikroporlar (<2 nm) va kanallarni hosil qiluvchi organik ligandlar bilan bog‘langan metall ionlaridan tashkil topgan kristalli materiallardir [65]. MOFlar metall ionlari va organik qurilish bloklaridan sintez qilinganligi sababli, ramka topologiyasi, g‘ovak hajmi va sirt maydoni molekulyar qurilish bloklarini tanlash orqali osongina sozlanishi mumkin. MOFlar odatda aniq tuzilmalarga, doimiy g‘ovaklikka va yuqori o‘ziga xos sirt maydonlariga ega. Nisbatan kichik va juda katta sirt maydonlariga ega bo‘lgan ko‘plab MOFlar haqida xabar berilgan . MOFlar uchun hozirgacha qayd etilgan eng yuqori H<sub>2</sub> saqlash sig‘imi 56 barda 99,5 mg g<sup>-1</sup> va NU-100 (NU = Shimoli-g‘arbiy universitet) da 77 K, bu umumiy sig‘imi 77 K va 70 bar da 164 mg g<sup>-1</sup> ni tashkil qiladi [36]. Xabar qilingan eng yuqori umumiy H<sub>2</sub> saqlash sig‘imi MOF-210 da 77 K va 80 barda 176 mg g<sup>-1</sup> ni tashkil qiladi. 2003 yilda H<sub>2</sub> ni saqlashning dastlabki ma'lumotlari MOF-5 (77 K va 1 atm da 4,5 og‘irlik) bo‘yicha xabar qilingan, ular benzol-1,4-dikarboksilat (BDC) va Zn (II) tuzidan tayyorlangan Keyinchalik ma'lum bo‘lishicha, H<sub>2</sub> ni maksimal qabul qilish 77 K da 1,3 dan 5,2 ortiqcha og‘irlik% gacha, tayyorlash va ishlov berish sharoitlariga bog‘liq: N<sub>2</sub> atmosferasida tayyorlash va ishlov berish H<sub>2</sub> ni 77 K va 40 barda 7,1 wt% dan ortiq qabul qilishga olib keladi. 77 K va 100 barda og‘irligi 10% va 77 K va 170 barda 11,5 og‘irligi% ga teng. MOF-5 haqida xabar berilgandan beri, g‘ovakli MOFlar haqida ko‘plab hisobotlar bo‘lgan, ularning ko‘pchiligi turli xil ramka topologiyalariga ega va ular nisbatan yuqori H<sub>2</sub> saqlash imkoniyatlarini ko‘rsatdi [66]. Ko‘pgina tadqiqotchilar Zn (II), Cu (II), Mn (II), Cr (III) va lantanidlar (III) kabi turli xil metall ionlari va karboksilatlar, imidazolatlar, triazolatlar, tetrazolatlar kabi turli xil ligandlardan foydalanganlar [67]. So‘nggi yillarda tadqiqotchilar H<sub>2</sub> saqlash hajmini oshirish uchun MOFlarning ko‘rinishi o‘zgartirilmogda [68]. MOFlarni loyihalash va o‘zgartirish strategiyalarida sezilarli yutuqlarga erishilganiga qaramay, amalda qo‘llaniladigan MOFlarda vodorod saqlash ko‘rsatgichini oshirish bo‘yicha hali ham muammolar mavjud.

So‘nggi yillarda, vodorod saqlash materiali sifatida turli xil o‘lchamdagi g‘ovak (void) lari mavjud bo‘lgan nanomateriallarda ham vodorod adsorbsiyasi bo‘yicha tadqiqotlar jadal sur‘atlarda olib borilmoqda. Xususan, alyuminiy

oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [69], titan oksidi ( $\text{TiO}_2$ ) [70], rux oksidi ( $\text{ZnO}$ ) [71] va kremniy oksidi ( $\text{SiO}_2$ ) [72] dan tashkil topgan materiallar o‘zining katta sirt maydoni va g‘ovaklar hajmi tufayli vodorodni saqlash ko‘rsatgichini oshirish mumkin. Bu strukturalar asosidagi g‘ovakli materiallar o‘zlarining zararsiz, arzon va yaxshi termal barqarorligi tufayli ularni samarali vodorod saqlovchi materiallarga istiqbolli nomzodlardan biri sifatida qaralishiga sabab bo‘lmoqda. Masalan,  $\text{SiO}_2$  nanozarralari juda katta sirt maydoni tufayli vodorodni suyuq azot haroratida (77 K) fizosorbsiya orqali 2,5 wt% og‘irlikkacha saqlashi mumkin. Lekin, ushbu strukturalarda vodorodni fizosorbsiya va kimyosorbsiya yo‘li bilan saqlash bo‘yicha turli xil eksperimental va nazariy tadqiqotlar olib borilayotganiga qaramay, normal sharoitda (xona harorati va normal atmosfera bosimida) bu strukturalarning vodorod saqlash ko‘rsatgichlari hali juda past hisoblanadi.

### Qaytariladigan gidridlarda vodorod saqlash

#### *Metal gidridlarda vodorod saqlash.*

$\text{AB}_5$  tipidagi (masalan,  $\text{LaNi}_5$ ) va  $\text{AB}_2$  tipidagi (masalan,  $\text{ZrMn}_2$ ) qotishmalar qaytariladigan gidridlarning nisbatan eski sinflaridan bo‘lib, o‘rganilishi 1960-yillarga borib taqaladi [30]. Keng o‘rganilgan metall gidridlar 1.6-jadvalda keltirilgan. Metall gidridlar vodorod molekulasi metal yuzasida dissotsiatsiyasi va keyinchalik vodorod atomlarining kristall panjaraga ko‘chishi natijasida hosil bo‘ladi [73].  $\text{AB}_2$  va  $\text{AB}_5$  tipidagi metall gidridlar intermetal gidridlar ham deb ataladi, chunki vodorod atomlari metall gidridning kristall panjara oraliq joylarida joylashadi.

1.6-jadval. Keng o‘rganilgan metall gidridlar.

Metallar	Gidridlar	sig‘imi, wt. %	1 bar $\text{H}_2$ uchun temperatura, $^\circ\text{C}$
$\text{LiNi}_5$	$\text{LiNi}_5\text{H}_6$	1,37	12
$\text{ZrMn}_2$	$\text{ZrMn}_2\text{H}_2$	1,77	440
$\text{FeTi}$	$\text{FeTiH}_2$	1,89	-8
$\text{Mg}_2\text{Ni}$	$\text{Mg}_2\text{NiH}_4$	3,59	255
$\text{Mg}$	$\text{MgH}_2$	7,60	279

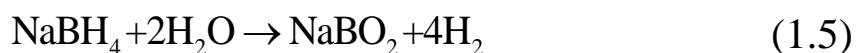
Metall gidridlarning asosiy kamchiliklari ularning past gravimetrik zichligi (masalan,  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ), yuqori ish harorati (masalan,  $\text{MgH}_2$ ) va nodir tuproq metallarining (masalan, lantan-La va titanning-Ti) yuqori narxidir. Bu tipdagi metall gidridlar past gravimetrik zichlikka ega bo'lganligi uchun ularni harakatlanuvchi obyektlar uchun mos emas, ammo yaxshi qaytaruvchanligi tufayli statsionar obyektlarda qo'llash foydali bo'ladi. Metall gidridlar orasida  $\text{MgH}_2$  o'zining yuqori gravimetrik sig'imi (7,6 wt.%) bilan ajralib turadi.  $\text{MgH}_2$  metal gidriddagi kimyoviy bog'lanish ham ion, ham kovalent xususiyatga ega bo'lganligi uchun ham bu gidrid ancha yuqori ish haroratiga ega [28].  $\text{MgH}_2$  bo'yicha tadqiqotlar, asosan, desorbsiya haroratini kamaytirishga qaratilgan [74].

***Murakkab gidridlar (Kompleks gidrid) da vodorod saqlash.*** Murakkab gidridlar Bogdanovich va boshqalarning  $\text{NaAlH}_4$  ga Ti ni qo'shib qilgan taniqli ishi orqali olimlar etiboriga tushgan [75]. Ular oz miqdorda Ti (ya'ni 2 mol%) qo'shib,  $\text{NaAlH}_4$  kompleks gidrid tizimini vodorod bosimini qo'llash orqali qayta tiklanishi mumkinligini ko'rsatdi. Nazariy jihatdan elemental  $\text{MgH}_2$  gidridning vodorod saqlash sig'imi 7,6 wt.% va desorbsiya temperaturasi  $300^\circ\text{C}$  atrofida bo'ladi (6-Jadval). Yuqori gravimetrik sig'imga erishish uchun unga Mg dan yengilroq Li va Na kabi metalni kiritish kerak. Shuning uchun oxirgi o'n yillikda olimlar tadqiqotlarni yengil metalli murakkab gidridlarga qaratmoqda. Murakkab gidridlardagi bog'lar ham ion, ham kovalent xususiyat ega bo'ladi. Masalan,  $\text{LiNH}_2$  da aniondagi N-H bog' asosan kovalent xususiyatga ega bo'lsa [28], Li-N bog' esa ham ionli ham kovalent xususiyatga ega bo'ladi [76]. Murakkab gidridlar nazariy jihatdan yuqori gravimetrik sig'imga ega:  $\text{NaAlH}_4$  (7.5 wt.%) [75],  $\text{LiAlH}_4$  (10.6 wt.%) [77],  $\text{LiBH}_4$  (18.4 wt.%) [78], and  $\text{Li}_3\text{N}$  (11.5 wt.%) [79]. Biroq, ularning teskari gravimetrik sig'implari amaliy ish harorati va bosimi ostida 4-5 wt.% ni tashkil qiladi [80]. Eng ko'p o'rganilgan murakkab gidrid tizimlarining qaytariladigan sig'implari  $\text{LiAlH}_4$  (3-5 wt.%,  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ) [77],  $\text{NaAlH}_4$  (3-5 wt.%,  $120\text{-}150^\circ\text{C}$ ) [81],  $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2/\text{LiH}$  (4-6 wt.%,  $200\text{-}250^\circ\text{C}$ ) [82] va  $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2\text{-MgH}_2$  (4-8 wt.%,  $200\text{-}280^\circ\text{C}$ ) [27]. Murakkab gidridlar bo'yicha tadqiqotlar, asosan, beqarorlik va qaytariluvchanlik, sust kinetika va toksik/zaharli gaz emissiyasi muammolarini bartaraf etishga

qaratilgan [80].

**Vodorodni kimyoviy usulda saqlash (Bortdan tashqarida qayta tiklanadigan materiallar).** Ushbu qismdagi vodorodni kimyoviy usulda saqlash atamasi bortda oson qayta tiklanmaydigan materiallarga nisbatan ishlatiladi. Ko‘plab adabiyotlarda bu turdagi materiallarni xarakterlash uchun kimyoviy gidridlar atamasi ham qo‘llaniladi. Kimyoviy gidridlar nomidan ko‘rinib turibdiki qu qismda ko‘riladigan  $\text{NaBH}_4$  va  $\text{AlH}_3$  kabi ba’zi vodorod saqlovchi materiallar ham gidridlar guruhiga kiradi. Ammo, qayta tiklanuvchanlikning qiyinligini inobatga olib ular murakkab gidridlar qismiga kiritilmadi. Eng istiqbolli va yaxshi o‘rganilgan kimyoviy vodorod saqlovchi materiallarga  $\text{NaBH}_4$  [36],  $\text{AlH}_3$ , ammiak-bor ( $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ ) va siklogeksan-benzol [83] kabi suyuq vodorod tashuvchilarni misol qilib keltirish mumkin. Bundan tashqari, ammiak ( $\text{NH}_3$ ), spirtlar (ya’ni, metanol) va uglevodorodlar kimyoviy vodorod saqlash materiallari sifatida ko‘rib chiqilishi mumkin. Lekin, bulardagi umumiy muammo shundaki, ularni ishlab chiqarish qazib olinadigan yoqilg‘ilarga asoslangan. Shuning uchun ular uzoq muddatli barqaror yechimni ta’minlay olmaydi.

**Natriy borgidrid –  $\text{NaBH}_4$ .** Natriy borgidridan vodorod quyidagi reaksiya tenglamasida ko‘rsatilgandek ajratib olinadi:



Bu reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan vodorodning yarmi suvning hissasiga to‘g‘ri keladi. Nazariy jihatdan  $\text{NaBH}_4$  10,8 wt.% gravimetrik sig‘imga ega. Biroq, amaliy ish sharoitida saqlash sig‘imlari ancha pastligi (2,9-7,5 wt.%) qayd etilgan [83].  $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$  sistemasi bilan bog‘liq ikkita asosiy muammo bor: (i)  $\text{NaBH}_4$  va  $\text{NaBO}_2$  har ikkisi ham suvda yaxshi erimaydi va shuning uchun ular bortda ortiqcha suv saqlashni talab qiladi; (ii) vodorodning hosil bo‘lish reaksiyasi juda sekin va reaksiya tezligini oshirish uchun katalizatoridan foydalanishni talab qiladi. Katalizatorlarning uzoq muddat ishlatilishi uning parametrlarining yomonlashishiga olib kelganligi sababli vodorod saqlash uchun  $\text{NaBH}_4$  ni eritma sifatida sistemada ishlatish tavsiya etilmaydi.

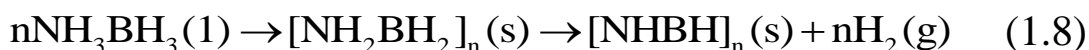
**Alyuminiy gidrid -  $\text{AlH}_3$ .** Alyuminiy gidridning gravimetrik va volumetrik vodorod saqlash sig‘imi mos ravishda 10,1 wt.% va  $148 \text{ kg/m}^3$ .

Unga kichik miqdorda issiqlik (~7 kJ/mol) berish orqali quyidagi endotermik reaksiya yordamida vodorodni ajratib olish mumkin [84].



Jarayondagi reaksiya tezligini alyuminiy kristallari o'lchamini o'zgartirish orqali boshqarish mumkin. Xususan, kristall qanchalik kichik bo'lsa reaksiya tezligi shunchalik yuqori bo'ladi va ajralayotgan vodorod miqdori ortadi.  $\text{AlH}_3$  bilan bog'liq asosiy muammo uning qayta ishlanishida hisoblanadi. Xususan, xona haroratida  $\text{AlH}_3$  ni Al va  $\text{H}_2$  ajratish uchun juda katta bosim (~700 MPa) kerak bo'ladi.

**Ammiak-bor –  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ .** Ammiak-bor nazariy jihatdan 19,6 wt.% gravimetrik saqlash sig'imiga ega bo'lgan yonmaydigan va portlamaydigan oq qattiq kristall [85]. Ammiak-bor tarkibidagi vodorodni turli xil yo'llar bilan (termoliz yoki gidroliz) qilib ajratib olish mumkin.



Ammiak bor (AB) termal parchalanishining boshlang'ich harorati 70 °C ni tashkil qiladi va 110 °C atrofida eng yuqori qiymatga erishadi (1 mol AB ~1,1 mol  $\text{H}_2$  hosil qiladi). Parchalanish natijasida yon mahsulot poliaminoboran ( $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$ ) hosil bo'ladi. Keyinchalik u 200°C gacha qizdirilganda, poliaminoboranda saqlanadigan qo'shimcha vodorod (~1 mol  $\text{H}_2$ ) ham ajralib chiqadi. AB ning termolizidagi muammolardan bir-vodorod chiqishidan oldingi induksiya davri bo'lib, AB 85°C haroratda 3 soatdan keyingina katta miqdorda vodorod chiqara boshlaydi. Ushbu muammoni bartaraf etish uchun AB ni ionli suyuqliklar bilan aralashtirish yoki g'ovakli materiallarga qo'shish mumkin. Biroq, bu ikkala yondashuv ham tizimga qo'shimcha vazn qo'shishi natijasida tizimning umumiy vodorod saqlash sig'imi pasayadi.

**Suyuq organik vodorod tashuvchilar.** Suyuq organik vodorod tashuvchilar (LOHC) energiya tashuvchilar hisoblanib, ular vodorod bilan siklik tarzda yuklanishi mumkin. Suyuq organik vodorod tashuvchilar qattiq holda tashuvchilarga nisbatan bir qator afzalliklarga ega. Birinchidan, mavjud infratuzilmalardan foydalangan holda oxirgi

foydalanuvchilarga osongina yetkazilishi umkin. Ikkinchidan, transport vositasida u issiqlikka aylanadigan reaksiya kamerasiga kerakli miqdorda osongina soʻrilishi mumkin. Buning afzalligi shundan iboratki, oz miqdordagi vodorod olish uchun butun boshli materialni isitishni hojati qolmaydi.

Suyuq organik vodorod tashuvchilar nisbatan kam oʻrganilgan boʻlib, ularning nazariy gravimetrik saqlash sigʻimlari 6-8 wt.% atrofida ekanligi aniqlangan. Bu qiymatlar yuqoridagilar bilan solishtirganda ancha kam (masalan, AB ning sigʻimi 19,6 wt.%). Ularning potensialini, ayniqsa, toksikligi, termal barqarorligi va xavfsizligini yaxshiroq tushunish hamda ularni keng koʻlamli ishlab chiqarishni yoʻlga qoʻyish uchun qayta tiklash usullari boʻyicha koʻproq ish qilish kerakligi taʼkidlanadi.

### **1.3.3. Vodorod saqlashning aralash usullari.**

Vodorodni saqlashning aralash usullarida avvalgi fizik va kimyoviy usullardagi kamchiliklarni bartaraf etish maqsadida vodorod saqlash texnologiyalarining ikki yoki undan ortiq turli fizik va kimyoviy usullaridan foydalaniladi. Vodorodni saqlashning asosiy gibril (aralash) usuli krio-adsorbsiya hisoblanadi. Krio-adsorbsiya vodorodni saqlashning fizik-kimyoviy usuli boʻlib, siqilgan, suyultirilgan va fizisorbsion materiallarga asoslangan vodorod saqlash texnologiyalaridan foydalanadi.

***Krio-adsorbsion vodorodni saqlash (Quyil temperaturadagi adsorbsiya).*** Krio-adsorbsion vodorod saqlash vodorodni kriyogenik haroratlarda va yuqori bosimlarda fizisorbsiyaga asoslangan materiallarda saqlashga asoslangan. Tizimning vodorod saqlash sigʻimi gʻovakli materialning adsorbsion xususiyatlari bilan chambarchas bogʻliq. Sirt yuzi, gʻovak hajmi va adsorbsiya issiqligi krio-adsorbsion tizimlarning saqlash imkoniyatlarini maksimal darajada oshirish uchun juda muhim parametrlar hisoblanadi.

Adabiyotlarda keltirilgan gʻovakli materiallarning yuqori bosimdagi vodorod saqlash sigʻimlari toʻyingan paytdagi va nol bosim oʻrtasidagi farqqa asosan berilgan. Real sistemalarda vodorod saqlash tizimining haqiqiy imkoniyatlarini yaxshiroq tushunish uchun amaliy ish sharoitlarini hisobga olish kerak. Masalan, yoqilgʻi xujayralarining 0,2-0,3 MPa

atrofida bosim ostida ishlashi tufayli tank ichidagi gaz bosimi hech qachon nolga teng bo'lishi mumkin emas. Shuning uchun vodorodning bir qismi har doim tankda qolishi kerak. Bu muammoni haroratni o'zgartirish orqali kamaytirish mumkin.

### **Dissertatsiya ishining maqsad va vazifalari bayoni**

Turli xil nanostrukturali materiallar yuqori sirt maydoni tufayli vodorodni saqlash uchun ilovalarda ajoyib imkoniyatlarni ko'rsatadi. Ular, shuningdek, fizik-kimyoviy reaksiyalar uchun juda ko'p afzalliklarni beradi, masalan, massaning yutilishi, sirtning o'zaro ta'siri, tezkor kinetika, vodorod atomining dissotsiatsiyasi, molekulyar diffuziya va sirt katalizatori orqali past haroratli sorbsiyadan tashqari yutilish, bu xususiyatlarning barchasi vodorodni saqlash uchun material ichida kichik diffuziya yo'llarini yaratish uchun kerak. Nano o'lchamli doping qilqingan strukturalardan foydalanish katalitik faol turlarning yuqori tarqalishiga imkon beradi va shuning uchun yuqori massa o'tkazuvchanligi reaksiyalarida yordam beradi. Uglrod nanonaychalari vodorod atom/molekulalarining massa ichida va yuzasida fizosorbsiyasi uchun ajoyib mikro tuzilishga ega. Ushbu dissertatsiyada vodorodni saqlash maqsadida turli nanomateriallar qisqacha muhokama qilinadi. Jumladan uglrodli nanonaycha, uglrodli grafenda vodorodni saqlashda tashqi parametrlar, katalizator, nuqsonlarning roli atomar darajada tahlil qilingan.

**Tadqiqotning maqsadi** kompyuterda modellashtirish yordamida turli xil strukturali materiallarda vodorodni saqlashning samarali molekulyar mexanizmlarini ishlab chiqishdan iborat.

#### **Tadqiqotning vazifalari:**

Uglrodli nanostrukturalari yordamida vodorod saqlash samaradorligini oshirish yo'llarini o'rganish va olingan strukturalarning fizikaviy xususiyatlarini tadqiq qilish;

Nuqsonli grafenlarda vodorodni saqlash samaradorligini oshirish yo'llarini o'rganish va olingan strukturalarning fizikaviy xususiyatlarini aniqlash;

## II-BOB. MODELLASHTIRISH USULLARI VA TAFSILOTLARI

### 2.1 § Modellashtirish usullari.

Hozirgi vaqtda kompyuterda modellashtirish (kompyuter eksperimenti) usullari tadqiqotning ko‘plab sohalarida qo‘llanilmoqda. Bu usulning o‘ziga xos afzalliklardan biri, bu nazariya va tajribalarning orasida “ko‘prik” vazifasini bajarishidir. “Kompyuter eksperimenti” deb ataladigan bu sohada parametr qiymatlari yoki parametrlarning o‘zaro bog‘liqligi hal qilinishi mumkin, bu haqiqiy tajribada qilish qiyin yoki imkonsiz bo‘lishi mumkin. Bundan tashqari, kompyuter eksperimentlari ko‘pincha haqiqiy tajribalar bilan taqqoslash va natijada simulyatsiya asosidagi modelni tasdiqlash imkonini beradi. Nihoyat, kompyuter simulyatsiyalari statistik mexanika qonunlari orqali mikroskopik xatti-harakatlardan makroskopik kuzatiladiganlarni hisoblash imkonini beradi.

Modellashtirishning kvant mexanikasi. XX-asrdan boshlab kvant mexanikasining (KM) jadal rivojlanishi tufayli eksperimental natijalar bilan ko‘proq mos keladigan deyarli barcha molekulyar xususiyatlarni hisoblash mumkin bo‘ldi [86]. Bundan tashqari, KM hisob-kitoblaridan olingan ba’zi ma’lumotlarni mavjud eksperimental usullar bilan olish juda qiyin yoki hatto imkonsizdir. KM usullari Shredinger tenglamasini (2.1-ifoda) yechish orqali topiladigan to‘lqin funksiyasiga asoslanadi.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi] = H[\psi] \quad (2.1)$$

Ab initio eng ko‘p qo‘llaniladigan KM usullaridan biridir. Ab initio termini “birlamchi prinsiplardan” ma’nosini anglatadi. Rus tilida chiqadigan ilmiy adabiyotlarda bunday hisoblash usullariga noempirik usullar deb ham ataladi. Ab initio usulida molekulyar orbitallar tushunchasi kiritiladi va ular atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi bilan yaqinlashtirilib variatsiya printsipi yordamida hisoblanadi. Ushbu yondashuv aniq hisoblash imkonini bersada ko‘plab integral hisoblar tufayli katta tizimlar uchun hisoblashlar vaqt nuqtai nazaridan qimmatga tushadi.

1960-yillardan boshlab KM yordamida hisoblash tezligini va samaradorligini oshirish uchun yarim empirik KM metodlari rivojlantira boshlandi. Ushbu usullarda to‘lqin funksiyalarining o‘zaro ta’siri bilan bog‘liq matritsa elementlari oniy hisob kitob qilinmasdan, oldindan belgilangan parametrlar to‘plamidan quriladi. Odatda ushbu oldindan

belgilangan parametrlar eksperimental natijalardan olinadi. Shuning uchun yarim empirik usullar kattaroq tizimlarda qo'llanilishi va taqqoslanadigan darajadagi aniqlikni saqlab qolishi mumkin [87]. Lekin bu usullarda bir sistema uchun qo'llanilgan parametrlarni boshqa sistemalar uchun to'g'ridan to'g'ri qo'llab bo'lmaydi. Shuningdek, parametrlarni tanlab olish ham yuqori aniqlikni talab qiladi [87]. Bu usullardan qaysi birini tanlash o'rganilayotgan sistemaga qarab amalga oshiriladi.

**Zichlik funksional nazariyasi** (Density functional theory - DFT). Elektron strukturlar hisobga olish yuqori aniqlikda modellashtirish sxemasida hal qiluvchi ahamiyatga ega: ular nafaqat materiallarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini to'g'ri aniqlash imkonini beradi, balki molekulyar dinamika, Monte-Karlo kabi usullarda yuqori masshtabli modellashtirishlarni amalga oshirish uchun potensial parametrlarini tanlab olish uchun ham ishtirok etadi. Qattiq jismning ko'pgina xususiyatlari uning elektronlarining xatti-harakatlariga bog'liq va ularni modellashtirish yoki simulyatsiya qilish uchun elektron strukturani hisoblashning aniq usuliga ega bo'lish kerak. DFT usulida yuqoridagilar inobatga olinadi hamda hech qanday empirik parametrlardan foydalanilmaydi: bunda faqatgina sistema tarkibiga kiruvchi atomlarning tartib raqamlari va dastlabki strukturaviy ma'lumotlar beriladi holos [88]. O'zaro ta'sir qiluvchi elektronlarning murakkab ko'p atomli muammosi ekvivalent yagona elektron muammosi bilan almashtiriladi, bunda har bir elektron qolganlarining potensial maydonida harakatlanyapti deb qaraladi. DFT turli xil qattiq jismlarning strukturaviy yoki dinamik xususiyatlarini o'rganishda jumladan, kristall panjara tuzilishi, zaryad zichligi, magnitlanish, fonon spektrlari va boshqalarda keng qo'llanilmoqda. Bu usulning muhimlik darajasini 1998-yilda bu sohaning asoschilaridan biri Walter Kohnga Nobel mukofotining berilishidan bilan ham baholash mumkin. Umuman olganda, DFT usuli an'anaviy *ab initio* usuli kabi yuqori aniqlik darajasiga ega, ammo DFTni *ab initio*ga nisbatan kattaroq sistemalarda ishlatish mumkinligi uning afzal tomonlaridan biri hisoblanadi.

Yuqorida takidlanganidek, KM bilan bog'liq usullar kichik va sodda sistemalar uchun juda yaxshi ishlaydi. Biroq real holda yoki sanoatda

tadqiq etilishi kerak bo'lgan sistemalar odatda murakkab bo'lib, ular ko'p sondagi atomlar va elektronlarni o'z ichiga oladi. Bundan tashqari, metall materiallar, yopishqoq eritma, qattiq aralashma va nanomateriallardan tashkil topgan tizimlar uchun nafaqat izolyatsiya qilingan molekulaning xususiyatlarini va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlarni o'rganish kerak, shuningdek dinamik xatti-harakatlar va termodinamik xususiyatlarni ham o'rganish zarurati tug'iladi. Bunday murakkab tizimlarni o'rganish KM hisob-kitoblariga orqali amalga oshirish deyarli imkonsiz. Shuning uchun katta va murakkab tizimlar bilan bog'liq muammolarni hal qilish uchun kvant mexanik bo'lmagan ko'plab boshqa usullar ishlab chiqilgan.

Bunday usullardan biri-molekulyar mexanika (MM) bo'lib, bu usul klassik mexanikaga asoslangan kuch maydoni yoki potensial energiya usuli ham deb ataladi [89]. Born-Oppengeymer yaqinlashuviga ko'ra, tizimning potensial energiyasi elektronlar harakatini e'tiborga olmasdan, yadrolarning jamoaviy joylashuvi funksiyasi sifatida ifodalanishi mumkin. Shunga asosan bu usulda KM usullaridan farqli o'laroq, potensial funksiya empirik tarzda baholanadi. MM usulida atom va molekularning xossalari eksperimental usullar va/yoki KM usullari orqali olingan parametrlar yordamida kuch maydoni yordamida olinadi. Molekulalar bir biri bilan biror kuch ta'sirida biror masofada tutib turilgan (bog'langan) atomlar to'plami sifatida qaraladi. Shuning uchun o'sha molekulaning bog'lari ichki kuchlar natijasida yoki molekulalararo kuchlar ta'sirida cho'zilishi egrilanishi va aylanishi ham mumkin. Qisqacha aytganda katta va murakkab sistemalarning barqaror konfiguratsiyasi, termodinamik xossalari, tebranish spektrlari va boshqa xossalarini MM hisoblaridan olish mumkin bo'ladi. Bu usulning afzal tomoni shundaki, kvant mexanikasi usullari bilan solishtirganda hisoblash jihatidan ancha tejamkor hisoblanadi.

**Monte Karlo (MK) usuli.** Ushbu usul katta o'lchamdagi sistemalar uchun masalalarni yechishda KM bo'lmagan molekulyar simulyatsiya usullaridan biri bo'lib, statistik fizika va kimyoda keng qo'llaniladi [90]. Bu usul zarrachalarning (molekulalar yoki atomlarning) ehtimoliy harakatiga asoslangan. MK statistik mexanikada tizimning statistik va termodinamik ma'lumotlarini olish ehtimollik taqsimoti tamoyilidan

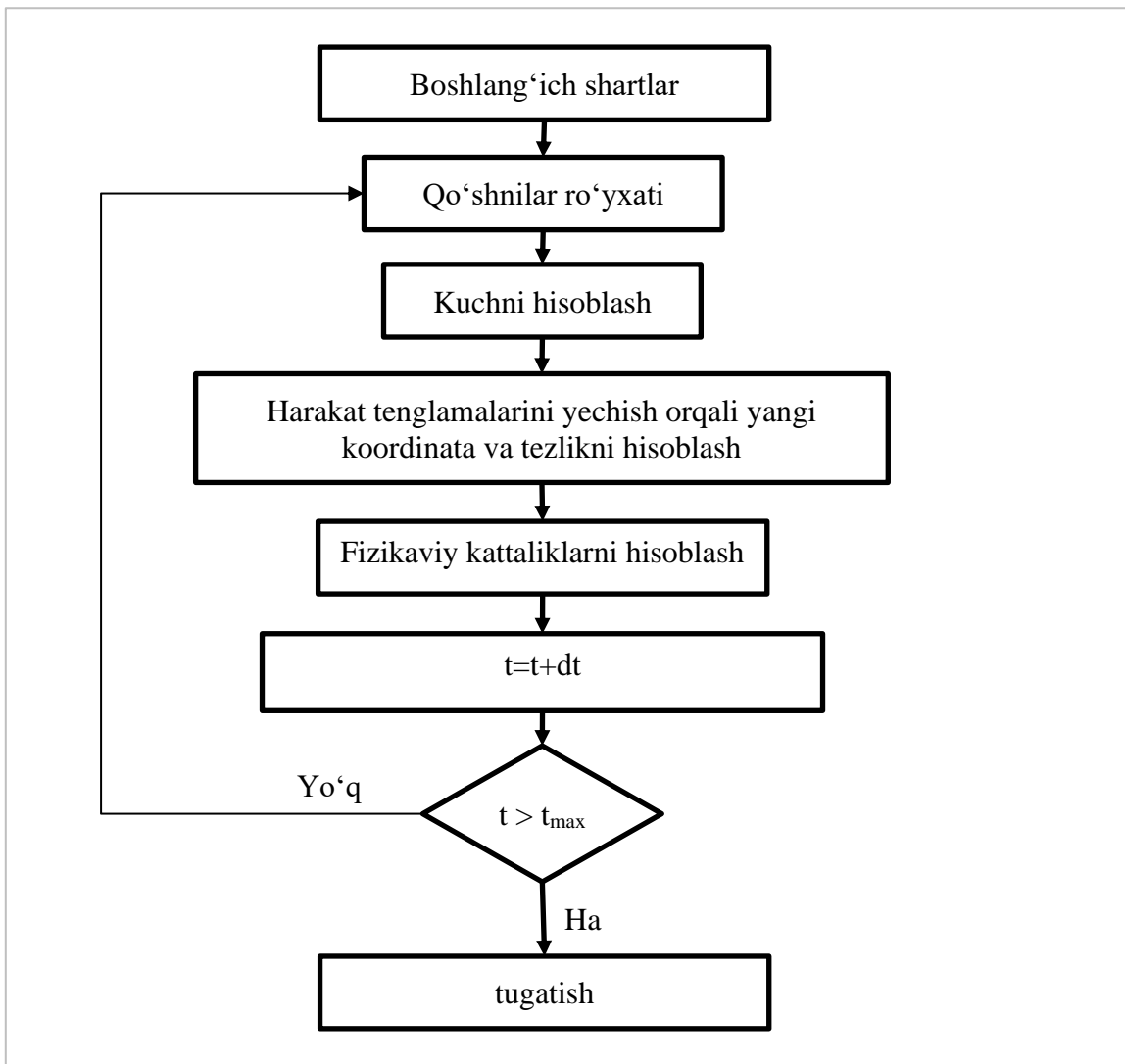
foydalanadi [91]. MK usullari asosan uchta muammo sinfida qo'llaniladi: optimallashtirish, raqamli integratsiya va ehtimollik taqsimotidan chizmalarni yaratish. Fizika bilan bog'liq masalalarda MK usullari suyuqliklar, tartibsiz materiallar, kuchli bog'langan qattiq moddalar va uyali tuzilmalar kabi ko'plab erkinlik darajasiga ega tizimlarni (kosmik, neft qidiruvi, samolyot dizayni va boshqalar) modellashtirish uchun foydalidir. Bu usul asosan, ehtimollik talqiniga ega bo'lgan har qanday muammoni hal qilish uchun ishlatilishi mumkin.

Bu usulning asosiy kamchiliklaridan biri shuki, u faqat sistemaga tegishli o'rtacha statistik qiymatlarni hisoblaydi va tizimning dinamik harakatlarini tasvirlay olmaydi. Garchi MK usulidan kelib chiqqan holda kvant Monte Karlo va kinetik Monte Karlo usullari ishlab chiqilgan bo'lsa ham, yuqoridagi kamchiliklari tufayli molekulyar dinamika (MD) usuli kabi ommaviylasha olmadi [92].

## **2.2 § Molekulyar dinamika (MD) usuli.**

Bunda, asosan, ko'p atomli sistemlarning transport va muvozanat xossalari tekshiriladi. MD yondashuvning asosiy prinsiplari nisbatan sodda bo'lib, qo'llaniladigan potensial ta'siridagi sistemaning harakati Nyuton tenglamalarini yechish orqali baholanadi [93]. Shuning uchun bu usul har doim atomlarning koordinatasi va impulsi haqida dastlabki ma'lumotlarni ta'lab qilib bu qiymatlarning keyingi holati haqida to'liq ma'lumot beradi.

Kvant effektlarni faqat ma'lum sharoitlarda inobatga olish kerakligini hisobga olsak, bu yondashuv ko'plab masalalar uchun eng samarali usul hisoblanadi. Misol uchun, vodorod molekula ( $H_2$ ) lariga o'xshash yengil zarralarning ilgarilanma va aylanma harakatini yoki biror chastotali diapazondagi tebranish bilan bog'liq jarayonni kuzatayotgan bo'lsak, MD eng yaxshi yordamchi bo'la oladi. MD da barcha zarrachalarning joylashuvi va impulsini bilgan holda tizimning makroskopik miqdorlarini statistik mexanika orqali hisoblash mumkin. Bu esa simulyatsiya natijalari va haqiqiy tajribalar o'rtasidagi tafovutni yo'qotishga xizmat qiladi. MD asosan, 2.1-rasmda keltirilgan soddalashtirilgan algoritm asosida ishlaydi.



2.1-rasm. Molekulyar dinamikaning asosiy algoritmi.

Boshlang'ich shartlar - sistemadagi har bir zarracha yoki atomning boshlang'ich koordinatasi ( $r_0$ ) va boshlang'ich tezligi ( $v_0$ ) kiradi.

Qo'shnilar ro'yxati - Hisoblashlarni qiymat jihatidan arzonlashtirish uchun har bir atomga ma'lum bir  $r$  ( $r$  cut of masofa) masofada yaqin bo'lgan qo'shnilar ro'yxati tuziladi, hamda bu atomning faqatgina qo'shnilari iblan o'zaro ta'siri hisobga olinib, boshqa atomlar bilan o'zaro ta'siri o'ga teng deb qaraladi.

Kuchni hisoblash - qo'yilayotgan potensial turi ga qarab, atomlar orasida ayrim o'zaro ta'sirlar hisobga olinsa, ayrim kuchsiz ta'sirlar hisobga olinmasligi mumkin. Algoritmning bu bosqichida har bir atomga boshqa atomlar tomonidan ta'sir qilayotgan natijaviy kuch hisoblanadi.

Harakat tenglamalarini yechish orqali yangi koordinata va tezlikni hisoblash - Atomlarga ta'sir etayotgan kuchlarni hisoblagandan keyin,

ularning boshlang'ich koordinatalarini bilgan holda, Verlet algoritmi yordamida ularning keying tezlik va koordinatalarini hisoblash

Fizikaviy kattaliklarni hisoblash -algoritmning ushbu qismida sistemadagi termodinamik tizimga aloqador bo'lgan barcha parametrlar (ya'ni, bosim, harorat, energiya, hajm...) hisoblanadi.

$t=t+dt$  - modellashtirishning oniy vaqti ( $t$ ) vaqt qadami ( $dt$ ) ga orttiriladi.

Tugatish-Modellashtirishning oniy vaqti talab qilinayotgan modellashtirishning umumiy vaqtdan kichik bo'lsa, jarayon yana takrorlanadi, aks holda yakunlanadi.

MD simulyatsiyalari murakkab sistemalarning muvozanat va dinamik xususiyatlarini baholash uchun ishlatiladi. Bu xususiyatlarni analitik ravishda tajribaga o'xshash tarzda baholab bo'lmaydi. Shuning uchun MD voqelikni atomar darajada tadqiq etish va tushinish imkonini beradi. MD texnikasini tushunish va qo'llash uchun statistik mexanika, termodinamik ansambllar, vaqt-korrelyatsiya funksiyalari va asosiy simulyatsiya protokollari haqidagi bilimlar muhim ahamiyatga ega.

Klassik MD modellashtirish tadqiqotlarida ishning maqsadidan kelib chiqqan holda yo reaktiv yoki reaktiv bo'lmagan potentsiallaridan foydalaniladi. Reaktiv potentsiallar yordamida, ya'ni, reaktiv MD modellashtirishlarda fizik jarayonlardan tashqari kimyoviy jarayonlar ham, ya'ni kimyoviy bog'larning hosil bo'lish va uzilishini modellashtirilishi mumkin.

### **2.3-§. Harakat tenglamalari. Verlet algoritmi.**

Nyuton harakat tenglamasini sonli usulda yechish uchun ko'plab turli xil algoritmlar taqdim etilgan. Integratsiya algoritmining uchta mezoni mavjud:

1. Umumiy energiya va impulsni saqlash;
2. Vaqt bo'yicha takrorlanuvchi bo'lishi;
3. Uzoq qadam tashlashga ruxsat berish.

Ushbu uchta mezonga mos keladigan mos algoritm Verlet algoritmi bo'lib, bunga 1967-yilda fransuz fizigi Lup Verlet asos solgan [94]. Verlet algoritmining asosiy g'oyasi  $r$  koordinatalari uchun ikkita

uchinchi darajali Teylor kengayishlarini yozish:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.1)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.2)$$

Ikki ifodani qo'shish yordamida quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.3)$$

bu yerda  $\Delta t$  - vaqt qadami va  $O(\Delta t^4)$  - kesilgan xatolik. Ushbu xatolik algoritmgaga xosdir va amalga oshirishga bog'liq emas. Yaxlitlash xatoliklari (masalan, kompyuter arifmetikasida qo'llaniladigan raqamlarning cheklangan soni bilan bog'liq) algoritmnining ma'lum bir implimentatsiyasi bilan bog'liq. Har ikkala xatoni faqat  $\Delta t$  vaqt qadamini kamaytirish orqali kamaytirish mumkin.

Verlet algoritmining muhim afzalliklari, sodda algoritm va saqlash talablari oddiyligida bo'lsa, kamchiligi esa, algoritm o'rtacha aniqlikda ishlaydi. Bundan tashqari, Verlet algoritmining ushbu versiyasi bilan bog'liq yana bir muammo shundaki, tezliklar to'g'ridan-to'g'ri hosil bo'lmaydi, ular  $K$  kinetik energiyasini hisoblash uchun zarur bo'ladi, uning bahosi  $E$  umumiy energiyaning saqlanishini tekshirish uchun zarurdir. Ushbu qiyinchilikni bartaraf etish uchun bir nechta muqobil algoritmlar ishlab chiqilgan. Beemanning algoritmi va bashoratchi-tuzatuvchi yondashuvlari ham keng qo'llaniladigan integratsiya usullaridir. Beeman integratsiya sxemasi Verlet bilan chambarchas bog'liq algoritm. Ushbu algoritmnining avzalligi shundaki, u tezliklarni ifodalash bo'yicha aniqroq ma'lumot va energiyaning yaxshiroq tejash imkonini beradi. Kamchiligi shundaki, murakkabroq ifodalar hisobni qimmatroq qiladi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, energiyaning tejash integratsiya algoritmini tanlashda muhim mezonidir. Potensial energiya  $U$  va kinetik energiya  $K$  o'zlarining tegishli o'rtacha qiymatlari atrofida o'zgarib turadi, shuning uchun umumiy tizim energiyasi  $E$  yoki tizimning Gamiltoniani  $H = K + U$  doimiy bo'lib qoladi. E'tibor bering, agar Nyuton tenglamalari to'liq integrallangan bo'lsa, umumiy tizim energiyasi vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi. Energiyaning tejashning

ikkita “turi” ni ajratish mumkin: qisqa muddatli va uzoq muddatli energiya tejash. Umumiy energiyaning tebranishi bosqichma-bosqich ko‘rib chiqiladigan qisqa muddatli energiya tejashda Verletga o‘xshash algoritmlar juda aniq emas. Bu jihatdan yaxshiroq ishlaydigan algoritm Gear bashoratchi-tuzatuvchi yondashuvi (Gear predictor-corrector approach) [95] bo‘lib, u vaqt o‘tishi bilan ekstrapolyatsiyani orqaga qaytarish uchun yangi kuchlardan foydalanishga harakat qiladi. Uzoq vaqt davomida energiya tejashda energiyani kuzatib boradi simulyatsiya vaqtining uzoq vaqtlari bo‘ylab siljish. Shu nuqtai nazardan, Verletga o‘xshash algoritmlar juda yaxshi ishlaydi. Verletga o‘xshash algoritmlar, jumladan, sakrash algoritmi va tezlik-Verlet algoritmi [96], shuning uchun ko‘pincha uzoq vaqt hisob-kitoblar uchun tanlangan usullardir. Ularning muvaffaqiyati vaqt samaradorligi va amalga oshirish qulayligidadir. O‘tish-qurbaqa (Leap-frog) algoritmining afzalligi shundaki, tezliklar aniq hisoblab chiqiladi, ammo kamchilik shundaki, ular pozitsiyalar bilan bir vaqtda aniqlanmaydi, ya’ni pozitsiyalar va tezliklar sinxronlashtirilmaydi. Bu shuni anglatadiki, uni hisoblash mumkin emas bir vaqtning o‘zida potensial va kinetik energiya. Bu bir vaqtning o‘zida umumiy tizim energiyasini (kinetik+potensial) baholashni noqulay qiladi.

Ushbu dissertatsiyada keltirilgan MD hisoblari tezlik Verlet algoritmiga asoslangan [96]. Ushbu algoritm odatda uch bosqichli jarayon (protsedura) sifatida amalga oshiriladi. Ushbu algoritmning standart amalga oshirish sxemasi:

$$\text{Atomlar joylashuvini hisoblash } (t + \Delta t) = (t) + (t)\Delta t + 0.5a(t)\Delta t^2 \quad (2.4)$$

Tezlikni keltirib chiqarish  $(t + \Delta t)$  o‘zaro ta‘sir potensialidan foydalanib  $(t+\Delta t)$

$$\text{Tezlikni hisoblash } (t + \Delta t) = (t) + 0.5[(t) + a(t + \Delta t)]\Delta t \quad (2.5)$$

Bu algoritm uzoq vaqt davomida mukammal energiya tejashni ko‘rsatadi, potensial energiya va kinetik energiyani simulyatsiya qilish imkonini beradi, asosiy Verlet sxemasi bilan solishtirganda tezlikda kamaytirilgan xatolikni ko‘rsatadi va boshqa Verletga o‘xshash algoritmlarga qaraganda ko‘proq xotirani talab qilmaydi.

Shuning uchun, bu algoritim MDda eng ko‘p qo‘llaniladigan integratsiya simulyatsiyalar sxemasi hisoblanadi.

## 2.4 § Termodinamik ansambllar

Statistik mexanikada (termodinamik) ansambl mikroskopik holatlar (mikroholat) yig‘indisi bo‘lib, ularning barchasi bir xil makroskopik holatni (makroholat) amalga oshiradi. Statistik mexanika nuqtai nazaridan kuzatilishi mumkin bo‘lgan  $A$  ning o‘rtacha vaqtini MDda quyidagicha hisoblash mumkin:

$$\langle A \rangle = MD / \text{time} \quad (2.6)$$

bu yerda  $n$  –  $MD$ -qadamlarning umumiy soni,  $t_k = k \cdot \Delta t$  –  $k$ - $MD$  qadamidan keyingi vaqt va  $\Delta t$  – vaqt qadami.

Molekulyar dinamika bilan taqlid qilingan tabiiy ansambl mikrokanonik termodinamik ansambl yoki  $NVE$  ansamblidir. Bunda qutidagi (box) zarrachalar soni ( $N$ ), tizim atomlarini o‘z ichiga olgan qutining hajmi ( $V$ ) va umumiy tizim energiyasi ( $E$ ) doimiy bo‘lib qoladi.  $NVE$  ansamblida tizim atrof-muhit bilan issiqlik va materiya almashmaydi, ya’ni tizim izolyatsiya qilingan. Shuning uchun bu ansambl taqlid qilish uchun mos keladi. Biroq, bu tizimning harorati yoki bosimini boshqarishga imkon bermaydi.

Shu sababli, muqobil ansambllarni simulyatsiya qilish uchun texnikalar ishlab chiqilgan. Eng ko‘p ishlatiladigan ikkita ansambl izotermik  $NVT$  ansambl va izotermik-izobarik  $NPT$  ansambl bo‘lib, bu yerda  $T$  va  $P$  mos ravishda tizim harorati va bosimini ifodalaydi.  $NVT$  ansamblida tizim quyida tushuntirilganidek, tashqi issiqlik hammomi bilan (sun‘iy ravishda) aloqada bo‘ladi.  $NPT$  ansamblida maqsadli bosimni saqlab turish uchun simulyatsiya qutisi qo‘shimcha ravishda qisqartirilishi yoki kattalashtirilishi mumkin.

### Berendsen termostati

**Haroratni nazorat qilish.** Tizimning harorati harorat bilan bog‘liq kabi erkinlik darajasi uchun o‘rtacha kinetik energiya

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{mv_{i,a}^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.7)$$

O‘rtacha kinetik energiyadan foydalanib,  $T(t)$  oniy haroratni chekli o‘lchamli tizim uchun quyidagicha aniqlash mumkin:

$$T(t) = \frac{1}{k_B N_f} \sum_{i,a} m v_{i,a}^2 \quad (2.8)$$

Bu yerda  $N_f$  - erkinlik darajalari soni.  $NVT$  ansamblida  $T(t)$  o'zgaruvchan bo'lsa, o'rtacha  $T$  doimiydir.

Tizim qanchalik kichik bo'lsa, tebranishlar, shu jumladan o'rtacha tizim haroratidagi tebranishlar shunchalik katta bo'ladi. Berendsen termostati [97] tizim atomlarining tezligini o'zgartirish orqali tizim haroratini boshqarish uchun ishlatiladi. Shunday qilib, tizim tashqi termal muhit bilan zaif bog'langan. Berendsen termostatini amalga oshirish juda oddiy. Haroratni barqaror ushlab turish uchun energiya chiqariladi yoki tizimga qo'shiladi. Bunga atom tezligini masshtab koeffitsienti  $\lambda$  bilan ko'paytirish orqali erishiladi. Shunday qilib, joriy tezliklardan yangi tezliklar  $v'_i = \lambda v_i$  kabi topiladi, bundan  $\lambda$  quyidagicha aniqlanadi:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right)} \quad (2.9)$$

bu yerda  $\tau$  - ulash parametri, uning kattaligi vanna va tizimning bir-biriga qanchalik mahkam bog'langanligini aniqlaydi,  $\Delta t$  - vaqt qadami va  $T_{bat}$  - vannaning harorati.  $\Delta t/\tau$  uchun odatiy qiymat 0,1 [97].

Umuman olganda,  $NVT$  ansambli  $N$ -sistemaning atomlar soni,  $V$ -sistema hajmi va  $T$ -sistema harorati o'zgarmas saqlanadigan ( $NVT=const$ ) ansambl hisoblanadi.

### **Berendsen barostati.**

Bosimni nazorat qilish. Barostat algoritmini qo'llash orqali tizimdagi bosimni nazorat qilish mumkin. Eng mashhur misollardan biri Berendsen va uning hamkasblari tomonidan taklif qilingan [97]. Ushbu usulda tizim haroratli hammomga o'xshash "bosimli hammom" (yoki piston) bilan birlashtiriladi. Bosim (o'rtacha) faqat hajmni  $\lambda$  koeffitsientiga ko'paytirish orqali doimiy qiymatda saqlanadi, bu atom koordinatalarini  $\lambda^{1/3}$  koeffitsiyentga o'lchashga teng.

$$\lambda = \sqrt{1 - k \frac{\Delta t}{\tau_P} (P(t) - P_{bath})} \quad (2.10)$$

bu yerda  $P_{bath}$  - vannaning bosimi,  $\kappa$ -eksperimental izotermik siqilish bo'lib, bu hajm bilan bog'liq:

$$K = \frac{1}{k_B T} \frac{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}{\langle v^2 \rangle} \quad (2.11)$$

Bu sxemada atomlarning yangi o‘rinlarini  $r'_i = \lambda^{1/3} r_i$  shaklida topish mumkin. Bir lahzali bosimni quyidagicha hisoblash mumkin.

$$P(t) = \frac{1}{V(t)} (Nk_B T(t + \frac{1}{D} < \sum_{i=1}^N r_i(t) \cdot F(i)) \quad (2.12)$$

bu yerda  $D$  - tizimning o‘lchamliligi

Shu bilan bir qatorda, stoxastik ulanish usullari (masalan, Anderson [98] va Nose Hoover [99] usullari) tizim harorati va bosimini nazorat qilish uchun keng tarqalgan usullardir.

Umuman olganda, NpT ansambli N-sistemaning atomlar soni, p-sistema bosimi va T-sistema harorati o‘zgarmas saqlanadigan (NpT=const) ansambl hisoblanadi.

### 2.5 § O‘zaro ta’sir potentsiallari. ReaxFF potentsiali.

Atomlararo potentsiallar - bu fazoda berilgan pozitsiyalarga ega bo‘lgan atomlar tizimining potentsial energiyasini hisoblash uchun matematik funksiyalar hisoblanadi. Atomlararo potentsiallar materiallar xususiyatlarini tushuntirish va bashorat qilish uchun hisoblash kimyosi, hisoblash fizikasi va hisoblash materialshunosligida molekulyar mexanika va molekulyar dinamikani simulyatsiya qilishning fizik asosi sifatida keng qo‘llaniladi. Atomlararo potentsiallar bilan o‘rganiladigan miqdoriy xossalar va sifat hodisalariga misol sifatida panjara parametrlari, sirt energiyalari, fazalararo energiyalar, adsorbsiya, kogeziya, issiqlik kengayishi, elastik va plastik materialning harakati, shuningdek kimyoviy reaksiyalar kiradi. Atomlararo potentsiallarni bir vaqtning o‘zida bir, ikki, uch va hokazo atomlarning holatiga bog‘liq bo‘lgan funksional atamalarning ketma-ket kengayishi sifatida yozish mumkin. Keyin tizimning umumiy  $V$  potentsiali shaklida yozilishi mumkin.

$$V = \sum_{i=1}^N V_1(r_i) + \sum_{i,j=1}^N V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k=1}^N V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.13)$$

Bu yerda  $V_1$ ,  $V_2$  va  $V_3$  – mos ravishda 1,2 va 3 tanali atama (body term),  $N$  - tizimdagi atomlar soni,  $r_i$  atomning joylashuvi  $i$ , va hokazo,

j va k - atom pozitsiyalari bo'yicha aylanma ko'rsatkichlar.

Bu funksiya zarrachalarning koordinatalariga bog'liq bo'lib, uning koeffitsiyentlari eksperimental ma'lumotlardan yoki KM hisob kitoblaridan olinadi. Potensial molekulyar mexanika, Monte Karlo shuningdek molekulyar dinamika usullari uchun asosiy poydevor bo'lib xizmat qiladi. Umuman olganda sistemaning to'liq potensial energiyasini bog'langan va bog'lanmagan qismlar energiyasi sifatida qarash mumkin. Bog'langan qismlar potentsiali bog'lanishning cho'zilishi, egilishi, buralishini hisobga olsa, bog'lanmagan qism potentsiali van der Vaals va elektrostatik o'zaro ta'sirlarni hisobga oladi. Potensialning qo'llanish sistemasiga qarab uning ichki strukturasi va funksiyasining ko'rinishi turlicha bo'lishi mumkin. Mavjud klassik potentsiallarga AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement), CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics), COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies), CVFF (Consistent Valence Force Field), OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations), UFF (Universal Force Field) va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin. CFF (Consistent Force Field) va MMFF (Merck Molecular Force Field) kabi ikkinchi avlod potentsiallari funksional shakli va parametrlari jihatidan yuqoridagiga qaraganda ancha murakkab bo'lib, ular aniqroq natijalar berishi mumkin. Katta hajmdagi eksperimental ma'lumotlardan foydalanishdan tashqari, ushbu potentsiallarning parametrlari ham aniq KM hisob-kitoblariga tayanadi.

Yuqorida berilgan klassik potentsiallar kimyoviy reaksiyalarni modellashtira olmaydi. Bu cheklovni bartaraf etish uchun ko'plab reaktiv potentsiallar ishlab chiqilgan. Ular orasida ReaxFF eng ko'p qo'llaniladigan va keng tarqalgan reaktiv potentsial bo'lib, u ko'p sondagi zarralar bilan ishlashi hamda jarayon davomidagi kimyoviy reaksiyalarni ham hisobga oladi [100].

### **ReaxFF potentsiali.**

Har bir potentsial ma'lum bir qo'llanish sohasi va chegarasi mavjud. Shuning uchun mos potentsialni tanlash juda muhim va bu natijalarning aniqligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Atomlar orasidagi reaktiv o'zaro ta'sirlar, xususan, atomlararo bog'larning hosil bo'lish va uzilish

reaksiyalari ReaxFF potentsali orqali ifodalanadi [135,136]. ReaxFF bog'lanish darajasi va bog'lanish masofasi orasidagi bog'liqlikdan foydalanadi. ReaxFF potentsiali, asosan, reaktiv kuch maydoni sifatida ishlatilib, sistemaning umumiy energiyasi bir necha xususiy energiyalar, ya'ni, bog'lanish energiyasi, yolg'iz elektron juftliklar energiyasi, past va yuqori koordinatsiya energiyalari, valent va burilish burchaklar energiyalari, konyugatsiya energiyasi, vodorod bog'lanish energiyasi, shuningdek van-der-Vaals va Kulon o'zaro ta'sir energiyalari yig'indisidan iborat:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (2.14)$$

$E_{\text{bond}}$  - bog'lanish energiyasi

$E_{\text{lp}}$  - yolg'iz elektron juftliklar energiyasi

$E_{\text{over}}$  - yuqori koordinatsiya energiyasi

$E_{\text{under}}$  - past koordinatsiya energiyasi

$E_{\text{val}}$  - valent va burilish burchaklari energiyasi

$E_{\text{pen}}$  - Allen tipidagi molekularlar uchun jarima energiyasi

$E_{\text{coa}}$  - burchak konjugatsiya energiyasi

$E_{\text{tors}}$  - burilish energiyasi

$E_{\text{conj}}$  - konjugatsiya energiyasi

$E_{\text{H-bond}}$  - vodorod bog'lanish energiyasi

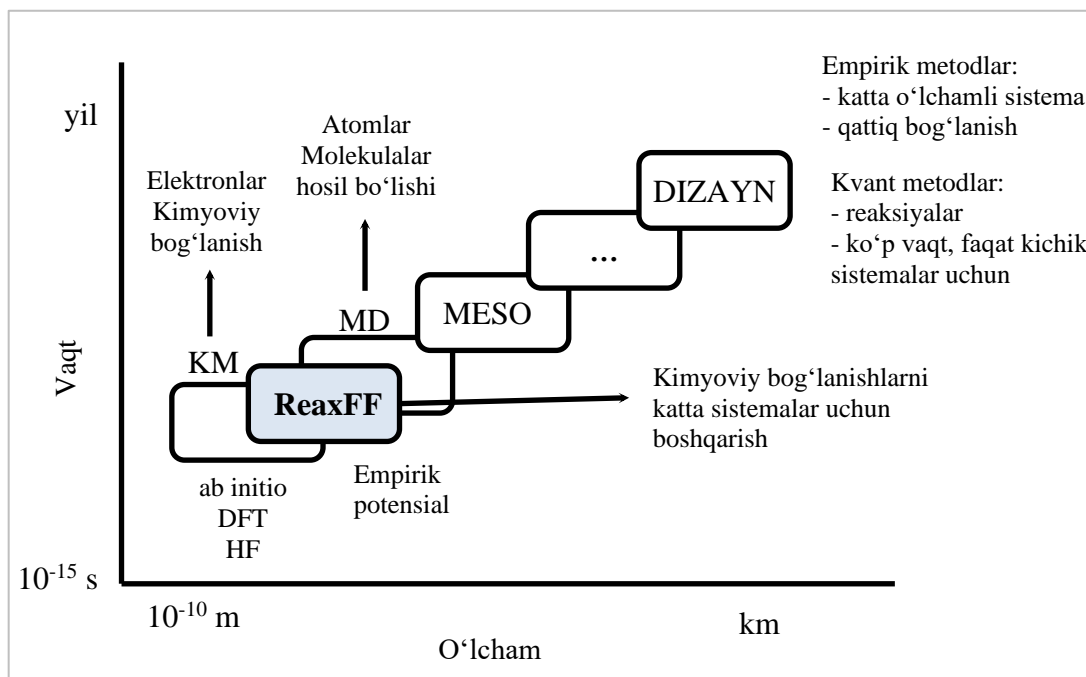
$E_{\text{vdWaals}}$  - van-der Vaals o'zaro ta'sir energiyasi

$E_{\text{Coulomb}}$  - Kulon o'zaro ta'sir energiyasi

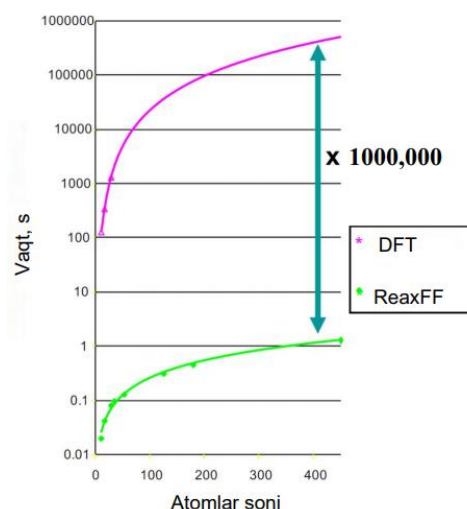
Geometriya va bog'lanishga asoslangan zaryad taqsimoti elektronmanfiylikni tenglashtirish usuli yordamida hisoblanadi. ReaxFF parametrlari reaksiya energiyalari, reaksiya barerlari va konfiguratsiyalar energiyasiga, shuningdek geometrik va strukturaviy ma'lumotlar uchun ham eksperimental, ham kvant mexanik hisoblashlarga nisbatan optimallashtiriladi.

ReaxFF parametrlari reaksiya energiyalari, reaksiya baryerlari va konfiguratsiyalar energiyasiga, shuningdek geometrik va strukturaviy ma'lumotlar uchun ham eksperimental, ham kvant mexanik hisoblashlarga nisbatan optimallashtiriladi. ReaxFF-MD modellashtirishlari odatda kvant-

mexanik hisoblash aniqligiga tenglashtiriladigan bog'lanish dissotsiatsiyasi va shakllanish jarayonlarini to'g'ri tasvirlashini namoyish etadi. Shuning uchun ReaxFF potentsiali nafaqat kovalent bog'lanishlarni, balki ion bog'lanishlarni hamda butun oraliq o'zaro ta'sirlarni tavsiflay olishini ham ko'rsatdi. Reaktiv-MD yordamida KM metodlarida amalga oshirish imkonsiz bo'lgan ko'p sondagi zarralar dinamikasini uzoq vaqt davomida kuzatish mumkin.



2.2-rasm. Modellashtirishlarda o'lchamga bog'liq holda ReaxFFning o'rni.



2.3-rasm. DFT va ReaxFF o'rtasidagi hisoblash vaqtining atomlar soniga bog'liqligi.

Reaktiv MD klassik (reaktiv bo‘lmagan) MD bilan taqqoslaganda, kimyoviy reaksiyalarni hisobga olganligi uchun biroz ko‘p vaqt talab qilsada hisob kitob aniqligi eksperiment aniqligi bilan taqqoslanadigan darajada bo‘ladi. Quydagi 2.3-rasmda DFT va ReaxFF o‘rtasidagi hisoblash vaqtining atomlar soniga bog‘liqligi keltirilgan.

## 2.6 § LAMMPS dasturlash paketi.

Ko‘pchilik kompyuter dasturiy to‘plamlar kompyuter fizikasi, kompyuter kimyosi hamda molekulyar modellashtirish sohasiga tegishli bo‘lgan ko‘plab modellashtirish usullarini o‘zida jamlagan. Kompyuter fizikasi hisoblash usullaridan foydalangan holda ilmiy muammolarni o‘rganadigan fan bo‘lib, u murakkab masalalarning ilmiy yechimlarini ishlab chiqish uchun informatika, fizika va amaliy matematikani birlashtiradi. Kompyuter fizikasi an‘anaviy ilmiy tadqiqotlarda nazariya va tajriba sohalari orasidagi bo‘shliqni to‘ldiradi. Kompyuter kimyosi kimyoda molekulalarning kvant mexanikasidan tortib yirik murakkab molekulyar agregatlar dinamikasigacha bo‘lgan hisoblash texnikasidan foydalanishni anglatadi, molekulyar modellashtirish murakkab kimyoviy tizimlarni real atom modeli nuqtai nazaridan tavsiflashning umumiy jarayonini ko‘rsatadi hamda atomar darajadagi batafsil bilimlarga asoslangan holda makroskopik xususiyatlarni tushunish va bashorat qilishda ishlatiladi. Ko‘pincha, molekulyar modellashtirish yangi materiallarni loyihalash uchun ishlatiladi va buning uchun real tizimlarning fizik xususiyatlarini aniq bashorat qilish talab etiladi.

Ushbu tadqiqotda, reaktiv MD modellashtirishlari LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) dasturiy to‘plami orqali amalga oshirildi [101]. LAMMPS klassik MD usuliga asoslangan bo‘lib, materialshunoslikda fizik va kimyoviy jarayonlarni modellashtirish uchun ishlatiladigan asosiy dasturiy to‘plamlardan biridir. LAMMPS dasturi bilan ishlashda uning dasturiy sintaksisi orqali o‘rganilayotgan sistemani tasvirlaydigan **input fayl** yoziladi. Odatda input fayllar 4 shartli qismdan iborat bo‘ladi.

Birinchi qism **boshlang‘ich sozlamalarni** o‘z ichiga oladi.

```
# ----- Boshlang'ich sozlamalar
units      lj
dimension  2
atom_style atomic
pair_style lj/cut 2.5
boundary   p p p
```

Birinchi qator biz barcha miqdorlar “lj” deb nomlangan birliklar tizimidan foydalanmoqchi ekanligimizni bildiradi. Ikkinchi qator simulyatsiya ikki o‘lchamli (2D) muhitga tegishli ekanligini, uchinchi qator esa atom holatini ko‘rsatadi. To‘rtinchi qator atomlar Lennard-Jons potentsiali orqali 2,5 ”lj” birlikli masofada o‘zaro ta’sir qilishini anglatadi. Oxirgi qator davriy chegara shartlari fazoning barcha yo‘nalishi bo‘yicha qo‘llanilayotgani bildiradi.

Ikkinchi qismda qaralayotgan **sistemaning ilk geometriyasi (tuzilishi)** beriladi.

```
# ----- sistemaning tuzilishi
region      mybox block -30 30 -30 30 -0.5 0.5
create_box  2 mybox
region      mycylin cylinder z 0 0 15 INF INF side in
region      mycylou cylinder z 0 0 15 INF INF side out
create_atoms 1 random 1000 341341 mycylou
create_atoms 2 random 150 127569 mycylin
```

Birinchi qator modellashtirish (simulatsiya) fazosida *mybox* deb nomlangan parallelepiped shaklidagi soha ajratadi. Ikkinchi qator *mybox* da simulyatsiya yacheykasi (boksi) yaratadi va bu boksdan simulyatsiya davomida 2 xil turdagi atomlardan foydalanishimiz haqida dasturga ma’lumot beradi. Uchinchi va to‘rtinchi qatorlar fazodan turli nomli sohalar ajratyapti, beshinchi va oltinchi qatorlar esa bu sohalarga birinchi va ikkinchi turdagi atomlardan mos ravishda 1000 va 150 ta tasodifiy joylaydi.

Uchinchi qism simulyatsiya sozlamalari bo‘lib, atomlarning massalari (birinchi va ikkinchi qator) hamda ularning o‘zaro ta’siridagi potentsialga

tegishli koeffitsiyentlar beriladi (uchinchi va to‘rtinchi qatorlar).

Shuningdek bu qismda simulyatsiya sifatiga ta’sir ko‘rsatmay, hisoblash vaqtini anchagina kamaytiradigan sozlamalarni (beshinchi qator) ham berish mumkin.

```
# ----- Simulyatsiya sozlamalari
mass          1 1
mass          2 1
pair_coeff    1 1 1.0 1.0
pair_coeff    2 2 0.5 3.0
neigh_modify  every 1 delay 5 check yes
dump          mydmp all atom 10 dump.min.lammpstrj
```

Oltinchi qatorda ushbu simulyatsiyadan har bir atomga tegishli qanday parametrlar bizni qiziqtirayotgani (masala shartiga qarab tezligi, koordinatasi, kinetik energiyasi, xususiy zaryadi va h. berilishi mumkin) ko‘rsatilgan.

Ishning oxirgi bosqichi - ishga tushirish.

```
# ----- Ishga tushirish
thermo        10
thermo_style  custom step temp pe etotal press vol
min_style     cg
minimize      1.0e-4 1.0e-6 1000 10000
write_data    minimize.dat
```

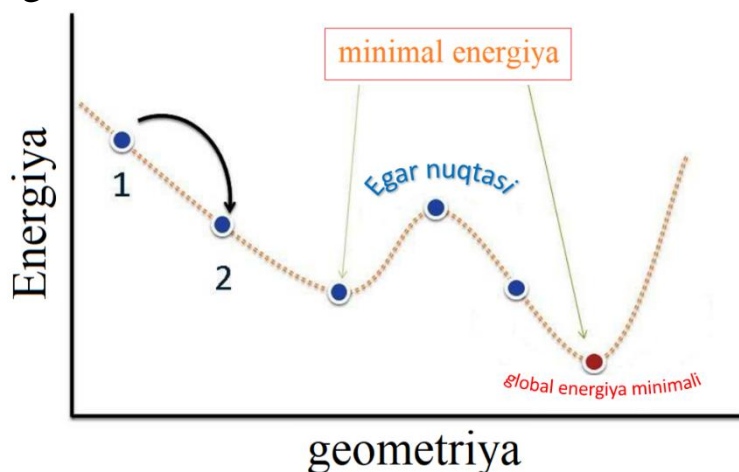
Simulyatsiyaning maqsadiga qarab turli buyruqlar ishlatilishi mumkin. Namunada sistemaga tegishli termodinamik parametrlar har 10 MD qadamida log fayl va ekranga chiqarish kerakli (birinchi va ikkinchi qatorlar) hamda minimizatsiya jarayoniga qo‘yilayotgan talablar (uchinchi va to‘rtinchi qatorlar) berilgan. So‘ngida sistemaning oxirgi holati jarayonni keyingi bosqichlarda davom ettirish uchun “minimize.dat” nomli faylga saqlanadi.

## 2.7 § Energiyani minimallashtirish.

Tizimning minimal energiyasini topish uchun ko‘plab minimallashtirish algoritmlari ishlab chiqilgan. Ayniqsa, hosilaviy minimallashtirish usullari energiyani minimallashtirish uchun muvaffaqiyatli qo‘llaniladi. Hosila usullarini nol tartibli usullar sifatida tasniflash mumkin, ularda hech qanday hosilalardan foydalanilmaydi, birinchi tartibli usullar, birinchi hosilalar (ya’ni, gradiyentlar) va ikkinchi tartibli usullar, ham birinchi va ikkinchi hosilalardan foydalanadi. Asosiy mezon quyidagilardan iborat: energetika landshaftining minimal nuqtasida  $E$  energiya funksiyasining birinchi hosilalari  $E(x_1, x_2, \dots, x_i)$  nolga teng bo‘lishi kerak, ikkinchi hosilalarning hammasi musbat, ya’ni:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \quad \frac{\partial^2 E}{\partial x_i^2} \geq 0 \quad (2.15)$$

Energiyani minimallashtirish jarayoni tizimning geometriyasini minimal darajaga yetguncha bosqichma-bosqich o‘zgartiradi. Hosilalarni analitik yoki raqamli usulda olish mumkin. 2.4-rasmda ko‘rsatilganidek, ikkita turdagi maxsus nuqtalar mavjud, ya’ni energiya minimallari va ikkita minimal orasidagi egar nuqtasi, bu yerda energiya funksiyasining birinchi hosilasi barcha koordinatalarga nisbatan nolga teng.



2.4-rasm. Sxematik bir o‘lchovli energetik sirt.

Minimallashtirish usullari tizimning geometriyasini asta-sekin o‘zgartirib, tizim energiyasini minimal nuqtaga yaqinlashtiradi. Ushbu jarayon geometriyani optimallashtirish deb ataladi. Optimallashtirish asosan iterativ formula yordamida quyidagi tarzda amalga oshiriladi:

$$x_{new} = x_{old} + tuzatish \quad (2.16)$$

Tenglamada  $x_{new}$  keyingi bosqichda geometriyaning 3N koordinatalari

spetsifikatsiyasiga ishora qiladi (masalan, rasmdagi 1-bosqichdan 2-bosqichga o'tish),  $x_{old}$  joriy bosqichdagi tizim geometriyasiga ishora qiladi va geometriyasiga tuzatish ba'zi tuzatishlar kiritilgan. Ushbu usullarning barchasida yangi geometriyaga ( $x_{new}$ ) raqamli test qo'llaniladi va minimalga erishiladimi yoki yo'qmi. Misol uchun, qiyalik bir necha raqamli bardoshlik ichida nolga teng yoki yo'qligini tekshirish uchun sinovdan o'tkazilishi mumkin. Agar mezon bajarilmasa, geometriyaga yana bir o'zgartirish kiritish uchun formula yana qo'llaniladi. Masalan, Nyuton-Rafson (NR) usulida geometriyani yangilash uchun yuqorida aytib o'tilgan tenglama:

$$x_{new} = x_{old} - E'(x_{old}) / E''(x_{old}) \quad (2.17)$$

E'tibor bering, tuzatish atamasi joriy geometriyadagi potensial energiya yuzasining birinchi hosilasiga (qiyalik yoki gradient deb ham ataladi) va ikkinchi hosilaga (egrilik deb ham ataladi) bog'liq. Shuning uchun, usul har bir qadam uchun juda qimmatga tushadi, garchi u odatda minimal darajaga erishish uchun eng kam qadamlarni talab qiladi. Berilgan boshlang'ich nuqta yaqinidagi eng yaqin mahalliy minimallarni topish uchun *eng keskin tushish (sd)* usuliga asoslangan algoritm qo'llaniladi. Bu usulda funksiyaning ikkinchi hosilasi doimiy deb qabul qilinadi va shuning uchun usul NR usuliga qaraganda bir qadamda ancha tezdir. Bu usul uchun tenglama quyidagicha:

$$x_{new} = x_{old} - \gamma E'(x_{old}) \quad (2.18)$$

bu yerda  $\gamma$  doimiy. Biroq, yaqinlashuv tufayli, bu usul unchalik samarali emas va energiya minimalini topish uchun ko'p qadamlar talab etiladi.

Yana bir muqobil usul - *konjugatsiya gradiyent (cg)* usuli. Bu usulda birinchi navbatda joriy geometriyaning gradiyentlari hisoblanadi va eng katta gradiyentning yo'nalishi aniqlanadi. Ushbu bir yo'nalish bo'ylab geometriya minimallashtiriladi (bu chiziqli qidiruv deb ataladi - this is called a line search). Keyin birinchisiga ortogonal yo'nalish tanlanadi ("konjugat" yo'nalishi). Keyinchalik ushbu yo'nalish bo'ylab geometriya minimallashtiriladi. Bu geometriya barcha yo'nalishlarda optimallashtirilgunga qadar davom etadi.

## II – bobning muhim xulosalari

Hozirgi vaqtda kompyuterda modellashtirish (kompyuter eksperimenti) usullari tadqiqotning ko‘plab sohalarida qo‘llanilmoqda. Bu usulning o‘ziga xos afzalliklardan biri, bu nazariya va tajribalarning orasida “ko‘prik” vazifasini bajarishidir. “Kompyuter eksperimenti” deb ataladigan bu sohada parametr qiymatlari yoki parametrlarning o‘zaro bog‘liqligi hal qilinishi mumkin, bu haqiqiy tajribada qilish qiyin yoki imkonsiz bo‘lishi mumkin. Bundan tashqari, kompyuter eksperimentlari ko‘pincha haqiqiy tajribalar bilan taqqoslash va natijada simulyatsiya asosidagi modelni tasdiqlash imkonini beradi.

Kvant-mexanik usullari jumladan, Ab initio, Zichlik funksional nazariyasi kabi modellashtirish usullari fizika, kimyo va biologiya sohalarida keng qo‘llanilib kelinmoqda. Bu usullar bilan birgalikda obyektlarni tasvirlashda Monte Karlo (MK) usuli, Molekulyar dinamika (MD) kabi usullar ham qo‘llanilib kelinmoqda. Atomlar orasidagi o‘zaro ta’sir mexanizmlarini o‘rganish uchun ushbu usullar orasida MD usulidan kelng qo‘llanilmoqda. MD da ishlatiladigan potentsiallarning parametrizatsiyasi ushbu potentsiallar orqali tasvirlangan obyektlarning eksperimental ma’lumotlariga maksimal darajada mos keladi, shu jumladan tadqiq qilinayotgan obyektlarning kvant xususiyatlari haqidagi ma’lumotlarni ham o‘z ichiga oladi. Ushbu ishdagi uglerod-uglerod, uglerod-nikel, uglerod-vodorod, vodorod-nikel, kremniy-kislorod, kremniy-vodorod atomlari o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirlar uchun tan olingan Reax potentsialining (ReaxFF) qo‘llanilishi, uning aniqligi ko‘plab mualliflar tomonidan o‘tkazilgan taqqoslash hisob-kitoblari orqali tasdiqlangan. Tadqiqot jarayonlarini boshqarish imkoniyatlarining mavjudligi eksperimental natijalar bilan mos keluvchi natijalarga olib keladi.

### **III-BOB. UGLERODLI NANONAYCHALARDA VODORODNI SAMARALI SAQLASH MEXANIZMLARI**

#### **3.1§ Endoedral nikel yordamida uglerodli nanonaychada vodorodni fizosorbsiya yo‘li bilan saqlash**

Vodorod energetikasi hozirgi vaqtda ekologik tozaligi va yuqori samaradorligi tufayli yuqori istiqbolli qayta tiklanadigan energiya manbai sifatida qaralmoqda [102]. Vodorod energetikasidagi eng muhim muammolardan biri vodorod atomlarini/molekulalarini xavfsiz va samarali saqlashdir [20]. Vodorodni saqlashning turli an‘anaviy usullari, jumladan siqish, suyultirish, fizosorbsiya, gidridlar va boshqa usullar hozirda keng foydalanilmoqda [12,31,103]. Shunga qaramay, vodoroddan keng miqyosda samarali foydalanish masalasi hal qilinishi kerak bo‘lgan hal qiluvchi muammo bo‘lib qolmoqda [102]. Xususan, vodorodni siqilgan va suyultirilgan holatda saqlash, mos ravishda yuqori bosim va xona haroratida qaynab ketishi kabi muammolari tufayli bu usullar keng miqyosda foydalanish uchun noqulaylik tug‘diradi [104]. Shu nuqtai nazardan, metall gidridlarda yuqori hajmli zichlikka ega bo‘lgan vodorodni saqlashi mumkin [105]. Biroq, ularning gravimetrik zichligi og‘ir o‘tish metallari mavjudligi sababli cheklangan. Bundan tashqari, metall gidridlarda vodorodni singdirish, desorbsiyalash va chiqarish jarayoni yuqori harorat va katta energiya sarfini talab qiladi [24]. Bundan farqli o‘laroq, murakkab gidridlar sezilarli darajada yuqori hajmli va gravimetrik zichlikka ega. Shunga qaramay, ularning erish nuqtalari kriogen haroratga yaqin (taxminan 200 K) bo‘lib, ular xona haroratida suyuq fazada mavjud bo‘lishiga olib keladi [24].

So‘nggi o‘n yilliklarda yuqoridagi muammolarni hal qilish uchun g‘ovakli materiallarda va vodorodning fizosorbsiyasi ishlab chiqildi [31,51]. Ushbu usul bilan bog‘liq tadqiqotlarning aksariyati g‘ovakli materiallar sifatida metall-organik ramkalar (MOF) [36] va turli xil uglerodga asoslangan nanostrukturalardan [106] foydalanadi. Hozirgi vaqtda ushbu materiallar vodorod atomlari yoki molekulalarining yutilish va adsorbsiya tezligini oshirish orqali ularning vodorod saqlash imkoniyatlarini yaxshilash uchun o‘rganilmoqda. Uglerodga asoslangan nanomateriallar, ayniqsa, yengilligi va kimyoviy barqarorligi tufayli

vodorodni saqlash uchun qiziqarli nomzodlardir [107]. Xususan, uglerod nanonaycha (UNN) lari [51,108] past zichlik va katta sirt maydoni kabi noyob xususiyatlari tufayli samarali vodorod saqlash materiallari sifatida taklif qilingan. Binobarin, bitta va ko'p devorli UNN yordamida vodorodni saqlash bo'yicha muhim tadqiqotlar o'tkazildi [51,109]. Turli tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, fizosorbsiyalangan va kimyosorbsiyalangan vodorod turlari UNNlarda 0,1-6,3 og'irlikdagi gravimetrik zichlikda va 0,01-20 MPa bosimda saqlanishi mumkin [52,110]. UNNlar vodorodni metall gidridlarga qaraganda saqlashda samaraliroq bo'lsa-da, UNNlarda saqlash bosimi taxminan 5-10 baravar yuqori, bu esa saqlash xarajatlarini oshiradi.

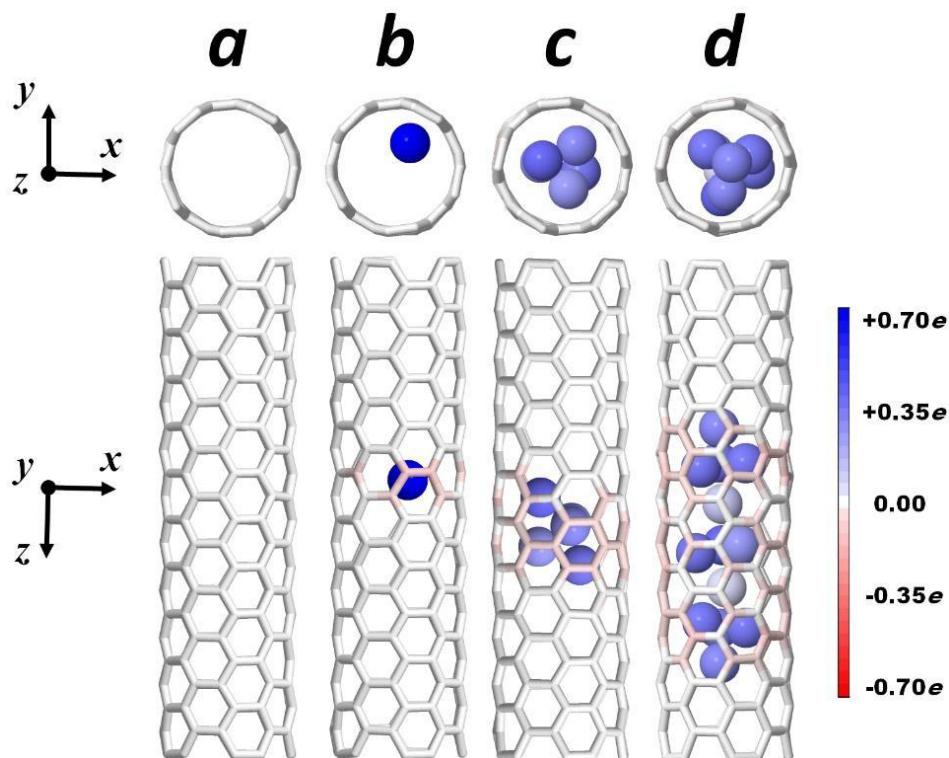
Shu bilan bir qatorda, vodorodni saqlash uchun UNN yuzasida adsorbsiyalangan turli xil o'tish metall nanokatalizatorlari ham ko'rib chiqiladi [111]. Bu usul yordamida vodorod molekulalarining adsorbsiyalangan nanokatalizatorlar ta'sirida kimyoviy dissotsiatsiyasi hisobiga vodorod atomlarini UNN yuzasida samarali saqlash intensiv ravishda o'rganilmoqda. Xususan, o'tish metall qo'shilgan UNNlar vodorodni taxminan 0,1 MPa bosimda 3,0-7,0 wt.% oralig'ida gravimetrik zichlikda saqlashi mumkin [111]. Past vodorod bosimida ham erishilgan yuqori saqlash hajmiga qaramay, usulning kamchiliklari o'tish metall qo'shilgan UNNlarning kimyoviy beqarorligidir [111]. Masalan, bir qavatli UNN (BQUNN) sirtlarida Ni nanozarrachalari konsentratsiyasining oshishi (0 dan 8 wt.% Ni gacha) kimyosorbsiyalangan H atomlari konsentratsiyasining oshishiga olib keladi (1,61 dan 5,25 wt.% gacha), nikel konsentratsiyasining yanada oshishi (12 wt.% Ni) BQUNNlar vodorod saqlash hajmini keskin kamaytiradi (2,99 wt.%), bu BQUNNlar yuzasida Ni nanozarrachalar uyushmasi tufayli blokirovka ta'siri bilan izohlandi [112]. Boshqa tomondan, bu hodisa shuningdek, konfaynment effekti (confinement effect) nanoklaster bog'lanish tabiati tufayli BQUNN yuzasining fizik xususiyatlarining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Ushbu ta'sir tufayli endoedral metall atomlari katalitik faolligidan qat'iy nazar, BQUNNning tashqi tomonida adsorbsiyalanganlarga nisbatan BQUNN devorining ichki qismiga zaif bog'lanadi [113]. Shunday qilib, o'tish metall atomlari ichki qismda alohida joylashish o'rniga, UNN ichida nanoklasterlar [114] yoki

nanosimlar [115] hosil qilishi mumkin. Bu BQUNNlar ichidagi ushbu nanoklasterlar va nanosimlarning kimyoviy bug'larning cho'kishi (CVD) o'sishini, shuningdek ularning elektron va magnit xususiyatlarini har tomonlama o'rganishga olib keldi [115]. Shunga qaramay, bizning bilganimizdek, endoedral o'tish metallari yordamida BQUNNlar yuzasida vodorodni saqlash bo'yicha tadqiqotlar hali o'tkazilmagan.

Ushbu tadqiqotda biz birinchi marta reaktiv molekulyar dinamikani (MD) simulyatsiya qilish orqali BQUNNlarning vodorod saqlash qobiliyatini atrof-muhit sharoitida, ya'ni xona harorati va atmosfera bosimida oshirishda endoedral o'tish metalining (xususan, nikel) rolini o'rganamiz.

Endoedral Ni atomlari bo'lgan BQUNNlarda vodorodni saqlash jarayoni LAMMPS paketi [101] yordamida reaktiv MD simulyatsiyalari [116] yordamida tekshiriladi. Tizimdagi atomlararo o'zaro ta'sirlarni tavsiflash uchun Myuller tomonidan ishlab chiqilgan oldindan tasdiqlangan parametrlar to'plamiga ega ReaxFF potensialidan foydalaniladi [117]. ReaxFF potentsiali Abell [118] tomonidan kiritilgan bog'lanish tartibi/bog'lanish masofasi munosabatiga asoslanadi. Tizimning umumiy energiyasi bir nechta xususiy energiyalar, xususan, bog'lanish energiyasi, yolg'iz elektron juftliklar energiyasi, past va yuqori koordinatsiya energiyalari, valens va burilish burchaklar energiyalari, kon'yugatsiya energiyasi, vodorod bog'lanish energiyasi, shuningdek van der Vaals va Kulon o'zaro ta'siri energiyalari yig'indisidan iborat [119]. Tizim geometriyasi va ulanishiga asoslanib, zaryad taqsimotlari elektronegativlikni tenglashtirish usuli [116] yordamida hisoblab chiqiladi, bu ReaxFF asosidagi MD tizimidagi barcha atomlarning umumiy zaryadini (yoki qisman zaryadlar yig'indisini) nolga tengligini ta'minlaydi. Modellashtirishlarda BQUNN modeli sifatida toza (5,5) nanonaycha va turli konsentratsiyalarda endoedral Ni atomlari bo'lgan (5,5) nanonaycha (masalan,  $Ni_n@BQUNN$ , bu yerda  $n=0, 1, 5, 13$ ) tanlangan (3.1-rasm). BQUNN larning diametri 6,93 Å ni tashkil etadi, bu eksperimental ravishda olingan nanotubka diametrlari (6,3-7,9 Å) oralig'ida joylashgan [120]. Davriy chegara shartlari  $z$  o'qi bo'yab qo'llaniladi, bu BQUNN uzunligini (27,25 Å) ifodalaydi, cheksiz uzunlikdagi

BQUNNlarni simulyatsiya qilish imkonini beradi.



3.1-rasm. (a) toza BQUNN, (b) Ni@BQUNN, (c) Ni<sub>5</sub>@BQUNN va (d) Ni<sub>13</sub>@BQUNN ning yuqori va yon tomondan ko‘rinishi. BQUNN va Ni atomlari mos ravishda tayoq va shar shaklida keltirilgan.

Natijada, BQUNNdagi endoedral Ni atomlarining to‘ldirish yoki hajm ulushi ishlatiladi (ularning konsentratsiyasi o‘rniga), bu kasr BQUNN uzunligidan mustaqildir. BQUNN ichidagi endoedral Ni atomlarining hajm ulushi Ni atomlarining o‘rtacha hajmini BQUNN ning samarali hajmiga bo‘lish yo‘li bilan (% da) hisoblanadi. Har bir Ni atomining o‘rtacha hajmi van der Waals radiusi yordamida aniqlanadi, bu taxminan 1,63 Å [121]. BQUNN ning samarali hajmi samarali diametr [122] kontseptsiyasidan foydalangan holda hisoblanadi, ya’ni  $d_{eff} = d_{geo} - \sigma_{C-Ni}$ , bu yerda  $d_{eff}$  BQUNNning samarali diametri  $d_{geo}$  - BQUNN ning geometrik diametri (ya’ni, 6,93 Å) va  $\sigma_{C-Ni}$  - C–Ni ning sigma bog‘lanish uzunligi (ya’ni, 2,5 Å). Ushbu formulaga ko‘ra, Ni atomi, Ni<sub>5</sub> va Ni<sub>13</sub> klasterlari bilan to‘ldirilgan nanonaychanning ichki hajmiy ulushi mos ravishda taxminan 4, 22 va 56% deb taxmin qilinadi. Natijalarimizni eksperimental ma’lumotlar bilan solishtirish uchun BQUNN ichidagi Ni atomlari soni o‘rniga ushbu hajm ulushlaridan foydalanamiz.

Dastlab, barcha model tizimlarining energiyasi birlashgan gradiyent usuli bilan minimallashtiriladi. Keyinchalik, tizimlarning harorati va bosimi NpT ansamblidagi kerakli qiymatlarga (300 K va 0 Pa) mos ravishda 100 fs va 5000 fs Berendsen termostati va barostat [97] yordamida nazorat qilib turiladi. Tanlangan isitish tezligi (ya'ni, 1 K/ps) ilgari xabar qilingan qiymatlar diapazoniga (0,1-10,0 K/ps) [123] to'g'ri keladi va model tizimlarining termodinamik muvozanatidagi og'ishlar harorat oshishi paytida ahamiyatsiz ekanligini ko'rsatadi.  $Ni_n@BQUNN$  ( $n \in 0, 1, 5$  va 13) da  $H_2$  molekulalarining fizosorbsiyasi holatida, ulanish doimiysi 100 fs bo'lgan Bussi termostati [124] yordamida tizimning harorati 100 ps uchun 300 K da kanonik NVT ansamblida saqlanadi.

Modellashtirishlarda tizimdagi  $H_2$  molekulalarining bosimi  $p = J\sqrt{2\pi MRT}/N_A$  sifatida hisoblanadi [125], bu yerda  $J$  - to'qnashuv oqimi ( $nm^{-2}\cdot ns^{-1}$ ),  $N_A$  - Avagadro universal gaz doimiysi,  $M$  -  $H_2$  molekulasiining molyar massasi ( $kg\cdot mol^{-1}$ ) va  $T$  - tizimning harorati (K). NVT simulyatsiyasi davomida  $H_2$  molekulalari nanotubka yuzasini ( $\sim 5,34 nm^2$ ) o'rab turgan muhitga 10 ps vaqt oralig'ida kiritiladi. Har bir kiritilgan  $H_2$  molekulasini va model tizimi orasidagi masofa kamida  $10 \text{ \AA}$  (ya'ni, o'zaro ta'sir potensialining kesish radiusi) bo'lishi uchun tanlanadi. Bunday sharoitda sodir bo'lgan  $H_2$  gazining (300  $H_2$  molekulalaridan iborat) to'qnashuv oqimi  $18,72 nm^{-2}\cdot ns^{-1}$  ni tashkil qiladi va uning mos keladigan bosimi taxminan 0,174 MPa ni tashkil qiladi.  $H_2$  fizosorbsiya jarayoni uchun umumiy simulyatsiya vaqti 3 ns davom etadi. Barcha MD simulyatsiyalarida 0,1 fs vaqt qadami qo'llaniladi. Simulyatsiyalar har bir o'rganish holati uchun 5 marta takrorlanadi (natijada jami 40 ta simulyatsiya) va yakuniy natijalar individual jismoniy miqdorlarni o'rtacha hisoblash yo'li bilan olinadi.

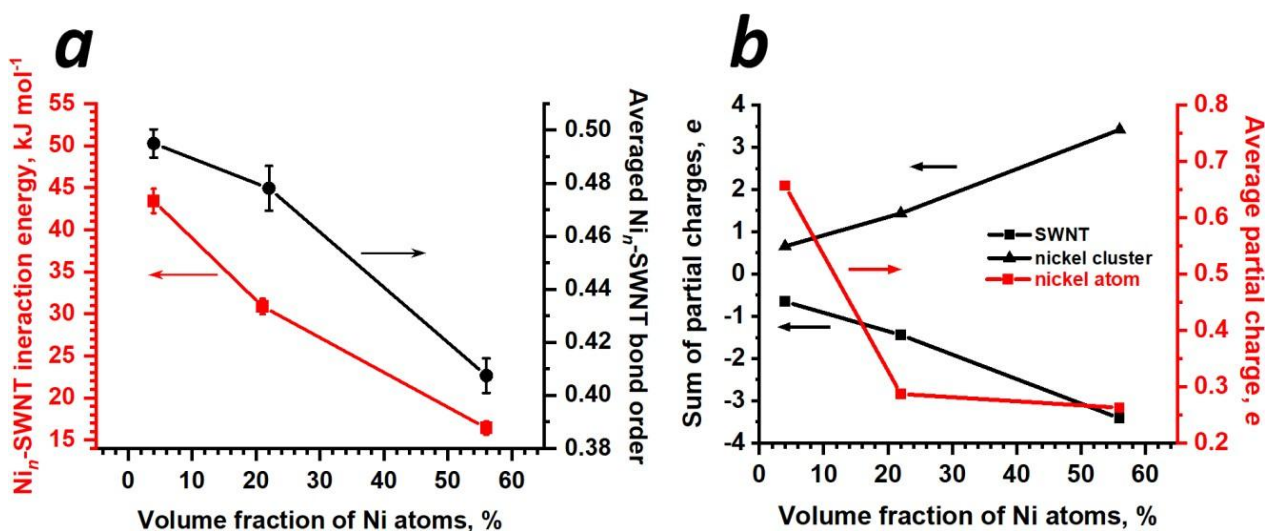
**Endoedral Ni atomlari bilan BQUNN.** Endoedral Ni atomlarining BQUNNning ichki sirti bilan o'zaro ta'sirini o'rganish  $Ni_n@BQUNN$  yordamida vodorodni saqlash jarayonini yaxshiroq tushunish uchun muhim hisoblanadi. Xususan, endoedral Ni atomlarining BQUNN ichki qismi bilan o'zaro ta'sir qilish energiyasi quyidagicha hisoblanadi:

$$E = E_{Ni_n@BQUNN} - (E_{Ni_n} + E_{BQUNN}) \quad (3.1)$$

bu yerda,  $E_{Ni_n@BQUNN}$ ,  $E_{Ni_n}$  va  $E_{BQUNN}$  energiyalar mos ravishda

$Ni_n@BQNN$ ,  $Ni_n$  klasteri va BQNNning potensial energiyalari [126].)

3.2a-rasmda yuqoridagi formula yordamidagi hisoblashlar asosida o‘zaro ta‘sir energiyasini BQUNN ichidagi Ni atomlari hajmiy ulushiga bog‘liqligi ko‘rsatilgan (qizil egri chiziqqa qarang). O‘zaro ta‘sir energiyalari 4, 22 va 56% hajmiy ulushlar uchun mos ravishda  $-43,42 \pm 1,93$ ,  $-30,88 \pm 0,96$  va  $-16,40 \pm 0,96$  kJ·mol<sup>-1</sup> ekanligi aniqlandi. Bu shuni ko‘rsatadiki, endoedral Ni atomlarining hajmiy ulushining ortishi ularning BQUNN ichki qismi bilan o‘zaro ta‘sir qilish energiyalarining pasayishiga olib keladi.



3.2-rasm. (a) Endoedral Ni atomlarining BQUNN ichki qismi bilan manfiy o‘zaro ta‘sir qilish energiyasining mutlaq qiymatlari (chap, qizil egri) va Ni va C atomlari orasidagi o‘rtacha bog‘lanish tartibi (o‘ng, qora egri chiziq). Ni atomlarining hajm ulushi. (b) Endoedral Ni atomlarining hajm ulushiga bog‘liq bo‘lgan BQUNN va Ni atomi/klasterining qisman zaryadlari yig‘indisi (chap, qora egri chiziqlar) va Ni atomining o‘rtacha qisman zaryadi (o‘ng, qizil egri chiziq).

Xuddi shunday o‘zaro ta‘sir Fe atomi, Fe<sub>2</sub> dimer va F<sub>1D</sub> nanosimlari (8,8) xirallikli UNNning ichki devoir bilan o‘zaro ta‘sir energiyalari holatlar uchun hisoblangan DFT natijalari qiymatlariga yaqin bo‘lib, Fe atomi, Fe<sub>2</sub> dimer va F<sub>1D</sub> nanosimlariga mos ravishda 77,19, -11,58 va -2,89 kJ·mol<sup>-1</sup> ga teng bo‘lgan [127].

Umuman olganda, BQUNNning ichki qismi va temir oilasiga kiruvchi metall atomlari o‘rtasidagi o‘zaro ta‘sir harakati metall turiga bog‘liq

bo'ladi.

Xususan, kvant-mexanik hisob-kitoblar shuni ko'rsatdiki, endoedral Co va Fe nanoklasterlarining (5,5) nanonaychanning ichki qismi bilan o'zaro ta'sir qilish energiyalari bir xil konsentratsiyadagi Ni nanoklaster energiyasidan 1,22 va 1,44 baravar yuqori bo'ladi [114].

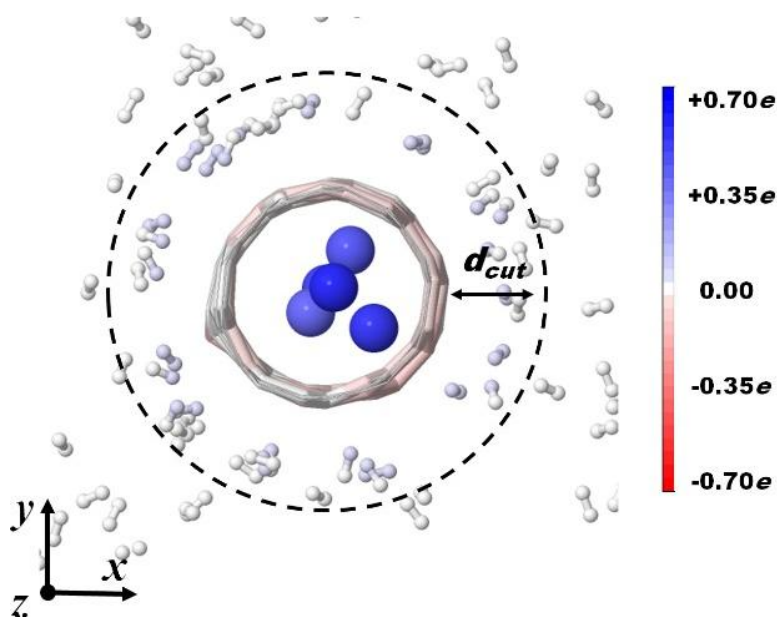
O'zaro ta'sir energiyasidagi ziflikni Ni va C atomlari orasidagi o'rtacha bog'lanish tartibining pasayishi bilan ham baholash mumkin (3.2a-rasmga qarang, qora egri chiziq). Darhaqiqat, Ni...C o'rtasidagi o'rtacha bog'lanish tartibi Ni atomlarining 4, 22 va 56% hajmli ulushlari uchun mos ravishda  $0,495 \pm 0,005$ ,  $0,478 \pm 0,008$  va  $0,407 \pm 0,006$  ni tashkil qiladi. Shunday qilib, Ni atomlari va ichki devor orasidagi o'zaro ta'sir kovalent xarakterga ega emas.

Ni atomi/klasteri va BQUNNning ichki qismi o'rtasidagi o'zaro ta'sirning tabiatini adsorbent yuzasi egriligining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan confaynment effekti (confinement effect) [113]. Xususan, grafenning burish yoki egilishi  $\pi$  bog'lanishining deformatsiyasiga olib keladi. Bu esa elektronlarning botiq sirt tomondan qavariq sirt tomonga siljishiga sabab bo'lib, ularning BQUNN ichida va tashqarisida  $e$  qayta taqsimlanishiga olib keladi [127]. Umuman olganda, yuqorida keltirilgan ikki omil tizimdagi atomlarning qismaniy zaryadlariga ta'sir qiladi (3.2b-rasmga qarang). Xususan, Ni atomlarining hajmiy ulushining oshishi BQUNN va Ni klasterining qismaniy zaryadlari yig'indisining mos ravishda  $-0,5e$  dan  $-3,5e$  va  $+0,5e$  dan  $+3,5e$  gacha oshishiga olib keladi (qora egri chiziqlarga qarang). Shu bilan birga, individual nikel atomlarining o'rtacha qismaniy zaryadi 4, 22 va 56% hajmli ulushlar uchun  $0,67e$ ,  $0,29e$  dan  $0,27e$  gacha kamayadi (qizil egri chiziqqa qarang). Haqiqtdan ham, kvant-mexanik hisob-kitoblarga ko'ra, Ni<sub>2</sub>, Ni<sub>13</sub> va Ni<sub>55</sub> nanoklasterlarining bog'lanish energiyasi mos ravishda 63.68-215.18, 260.53-411.05 va 338.69-440.97 kJ·mol<sup>-1</sup> orasida ekanligi aniqlangan [128]. Binobarin, klasterdagi Ni atomlari orasidagi elektron zichligi oshib, Ni va C atomlari orasidagi pasayishga olib keladi, natijada BQUNN va endoedral Ni atomlari o'rtasidagi o'zaro ta'sirning zaiflashishiga olib keladi. Shuning uchun, "atomdan klasterga" o'tish holatida Ni atomlaridagi o'rtacha qismaniy zaryadning keskin pasayishi (~2,6 marta kamayishi) kuzatiladi.

Bundan tashqari, Ni...C o‘zaro ta’sir energiyasining pasayishi Ni klasterlarining harakatchanligini oshiradi hamda BQUNN ichida endoedral Ni atomlari tomonidan nuqson hosil bo‘lishiga yo‘l qo‘ymaydi [129]. Modellashtirish natijalari shuni ko‘rsatadiki, Ni atomlarining hajmiy ulushining ortishi BQUNNda nolga teng bo‘lmagan qismaniy zaryadli C atomlari sonining ko‘payishiga olib keladi. Xususan, 4, 22 va 56% Ni hajmi ulushlari uchun bu uglerod atomlarining ulushi mos ravishda taxminan 66, 86 va 99% ni tashkil qiladi. Natijalar yana shunga dalolat qiladiki, endoedral Ni atomlarining hajmiy ulushi 56% dan ortiq bo‘lsa, BQUNNdagi deyarli barcha uglerod atomlarining nolga teng bo‘lmagan qismaniy manfiy zaryadlari paydo bo‘ladi.

### **3.2-§. Endoedral nikel yordamida uglerodli nanonaychada vodorodni fizosorbsiya yo‘li bilan saqlashda gravimetrik sig‘imning o‘zgarishi.**

BQUNNlarda H<sub>2</sub> molekulalarining fizosorbsiyasi orqali saqlashni o‘rganish vodorodni energiya manbai sifatida qayta ishlatish uchun juda muhimdir [24,51]. Umuman olganda, bo‘sh BQUNNda H<sub>2</sub> molekulalarining fizosorbsiyasi uning sirt egriligiga (yoki diametriga) [130] va elektron xususiyatiga [131] kuchli bog‘liqdir. Ushbu effektlarga qo‘shimcha ravishda, bizning modellashtirish natijalarimiz vodorod fizosorbsiyasi BQUNN ning endoedral metall atomlariga ham bog‘liqligini ko‘rsatadi. Misol sifatida, 3.3-rasmda Ni<sub>5</sub>@BQUNN da H<sub>2</sub> molekulalarining fizosorbsiya jarayonining surati ko‘rsatilgan (ya’ni, nikelning hajmiy ulushi 22%). Bu yerda  $d_{cut}$  – BQUNN sirtida saqlangan H<sub>2</sub> molekulalari joylashgan doiraradiusi. 3.3-rasmda BQUNN yaqinidagi Ni va H atomlarining qismaniy zaryadlari musbat, C atomlariniki esa manfiy ekanligini ko‘rsatilgan. Rasm BQUNN yaqinidagi Ni va H atomlarining qismaniy zaryadlari musbat, C atomlariniki esa manfiy ekanligini ko‘rsatadi [113]. Natijalar shuni ko‘rsatadiki, BQUNN uglerod atomlarining qismaniy zaryadlari yig‘indisi  $-2,56e$ ,  $-3,72e$ ,  $-5,63e$  va  $-8,60e$ , nikel atomlari  $0.0$ ,  $0,85e$ ,  $2,35e$  va  $4,08e$  va vodorod atomlariniki  $0$ ,  $4$ ,  $22$  va  $56\%$  hajmiy ulushlar uchun mos ravishda  $2,56e$ ,  $2,87e$ ,  $3,28e$  va  $4,52e$ . Qismaniy zaryadlardagi bu o‘zgarishlar H<sub>2</sub> molekulalari va BQUNN o‘rtasidagi bog‘lanmagan o‘zaro ta’sirga sezilarli darajada o‘zgartiradi.



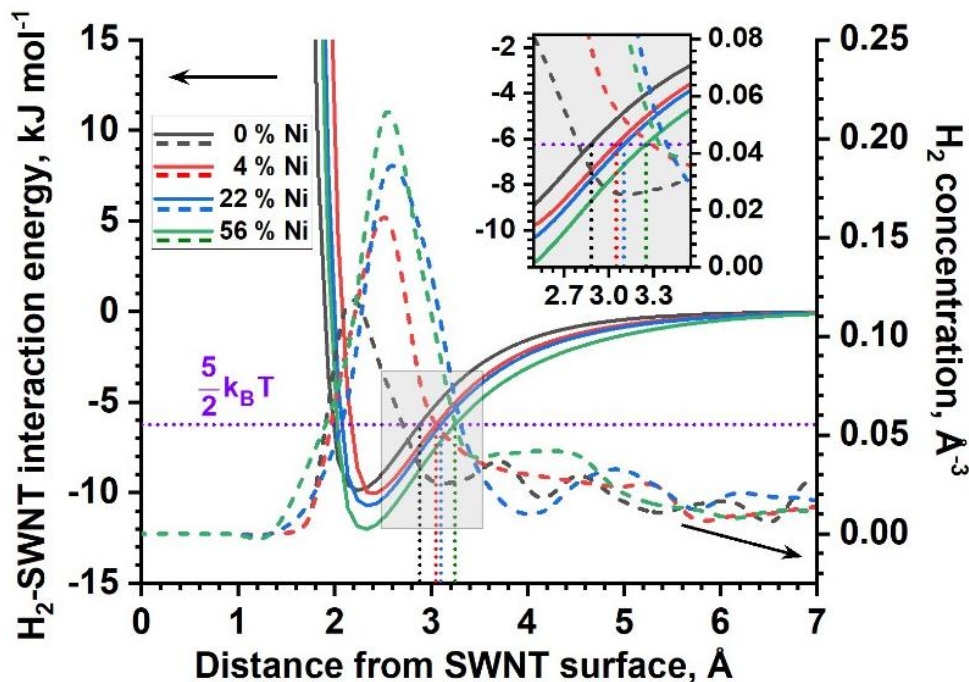
3.3-rasm.  $Ni_5@BQUNN$  ning atrofdagi  $H_2$  molekulari bilan kesmasi (ya'ni, hajm ulushi 22%). Tizim atomlari  $-0,7e$  dan  $+0,7e$  gacha bo'lgan qisman zaryadlarni namoyish etadi, ular qizildan ko'k ranggacha bo'lgan rang spektri bilan tasvirlangan, bu mos ravishda elektronga boy mintaqalardan elektron kambag'al hududlarga o'tishni ko'rsatadi.  $Ni_5@BQUNN$  sirtidan kesishgan shovqin masofasi ( $d_{cut}$ )  $3,1 \text{ \AA}$  ni tashkil qiladi.

Xususan,  $H_2$  molekulasi BQUNN ( $Ni_n@BQUNN$ ,  $n = 0, 1, 5$  va  $13$ ) bo'lgan toza yoki Ni bilan bog'lanmagan o'zaro ta'sir energiyalari quyidagicha hisoblanadi:

$$E = E_{H_2+Ni_n@BQUNN} - (E_{H_2} + E_{Ni_n@BQUNN}) \quad (3.2)$$

bu yerda  $E_{H_2+Ni_n@BQUNN}$ ,  $E_{H_2}$ , and  $E_{Ni_n@BQUNN}$  - mos ravishda butun tizim,  $H_2$  molekulasi va  $Ni_n@BQUNN$  ning potensial energiyalari [132], natijalar 3.4-rasmda berilgan.

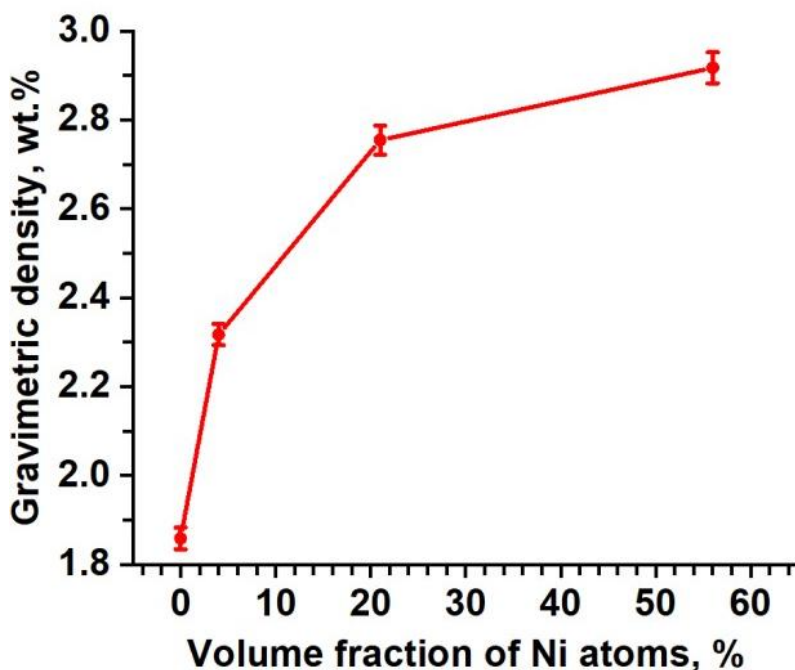
$Ni_n@BQUNN$  va  $H_2$  molekulari orasidagi o‘zaro ta‘sir energiyasi nikelning 0, 4, 22 va 56% hajmiy ulushlar va BQUNN yuzasidan taxminan 2,24, 2,44, 2,34, 2,34 Å oralig‘i uchun mos ravishda -9,87, -10,01, -10,72 va -12,02  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ga teng bo‘ladi. Umuman olganda, energiya egri chizig‘ining maydoni endoedral atomlar sonini ko‘paytirish orqali ortadi (3.4-rasmga qarang).



3.4-rasm. Bitta  $H_2$  molekulasini va  $Ni_n@BQUNN$  (qattiq egri chiziqlar) o‘rtasidagi o‘zaro ta‘sir energiyasining taqsimlanishi, shuningdek,  $H_2$  molekularining konsentratsiyasi (chiziqli egri chiziq),  $d_{cut}$  funksiyasi sifatida

Xona haroratida  $H_2$  molekulasining o‘rtacha kinetik energiyasi ( $5/2 k_B T$ , bu yerda  $k_B$  - Boltsman doimiysi va  $T$  - xona harorati) taxminan 6,23  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ekanligi aniqlandi (3.4-rasmdagi uziq chiziqqa qarang). Bu qiymat tajriba ( $\sim 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [133]) va BQUNNdagi  $H_2$  adsorbtsion energiyasi uchun kvant-mexanik hisoblash natijalari (6,56  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [134]) tomonidan bildirilgan qiymatlarga juda yaqin.  $Ni_n@BQUNN$  tizimining  $n$  ning o‘zgarishi o‘zaro ta‘sir energiya profilining shaklini o‘zgartirishga olib kelib, maksimal masofasini endoedral nikelning hajmiy ulushiga bog‘liq ekanligini ko‘rsatadi. Xususan, 3.4-rasmda (nuqtali chiziqlar) ko‘rinib turganidek, hisoblashlar  $d_{cut} n = 0, 1, 5$  va  $13$  (mos ravishda 0, 4, 22 va

56% hajmiy ulushlar) uchun taxminan 2,88, 3,05, 3,10 va 3,25 Å bo‘lishini ko‘rsatdi.



3.5-rasm. Endoedral Ni atomlarining hajm ulushiga bog‘liq holda fiziosorsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining o‘rtacha gravimetrik zichligi.

Bo‘sh BQUNN holati uchun olingan maksimal o‘zaro ta’sir masofasi 2,88 Å bo‘lib, bu qiymat BQUNNlarda H<sub>2</sub> molekulalarini saqlash bo‘yicha olingan eksperimental va nazariy qiymatlar intervali (ya’ni, 2,7-3,1 Å) ichida ekanligi aniqlandi [133]. O‘zaro ta’sir energiyasining bu tabiati H<sub>2</sub> molekulalarining BQUNN atrofida ma’lum taqsimot bo‘yicha joylashishiga sabab bo‘ladi. Barcha hajmiy ulush holatlari uchun H<sub>2</sub> konsentratsiyasining BQUNN atrofida taqsimlanishi (3.4-rasmga qarang, egri chiziqlar bilan ifodalangan) nanonaycha sirtidan 7 Å gacha cho‘zilgan bo‘lsa-da, molekularning asosiy qismi BQUNN sirtidan 3,25 Å (dcut) masofada joylashganligini ko‘rish mumkin. Xususan, H<sub>2</sub> molekulalarining ushbu taqsimotdagi maksimal konsentratsiyalari 0, 4, 22 va 56% hajmiy ulushlar uchun mos ravishda 0,12, 0,16, 0,18 va 0,21 Å<sup>-3</sup> ni tashkil etadi. Har bir holatga tegishli bo‘lgan dcut ichidagi H<sub>2</sub> molekulalarining konsentratsiyasi ularning gravimetrik zichligini hisoblashga yordam beradi. Fiziosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining gravimetrik zichligi BQUNN ichidagi endoedral Ni atomlarining hajmiy ulushiga qarab qanday

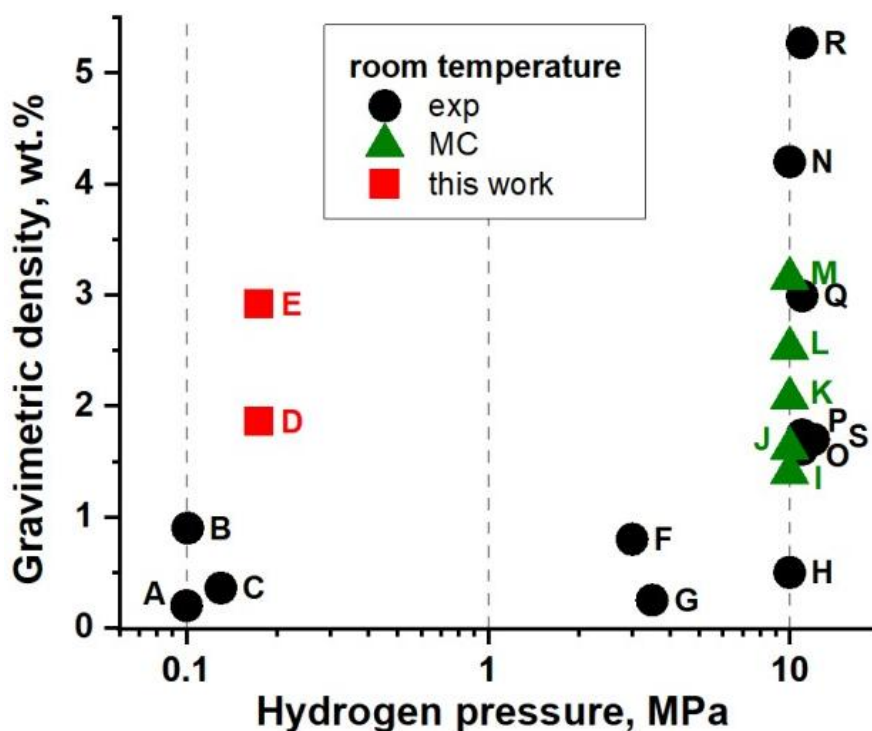
o'zgarishini ko'rsatilgan va uning natijalari quyidagicha hisoblangan (3.5-rasm):

$$\text{Wt.\%} = m_H N_H \times (m_H N_H + m_C N_C + m_{Ni} N_{Ni})^{-1} \times 100\% \quad (3.3)$$

bu yerda m va N - H, C yoki Ni atomlarining massasi va soni [134].

Natijalar ko'rsatishicha, bo'sh BQUNNda fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining gravimetrik zichligi 1,86 wt.% ni tashkil qiladi. Bu qiymat nanonaychanning vodorod bilan qoplanish darajasi (NH/NC) 22,72% ga mos kelib, xona haroratida bo'sh BQUNNlar uchun eksperimental (21-25%) [52]) va modellashtirish (22% [135]) natijalariga deyarli mos keladi. Xususan, hajmiy ulushi 4, 22 va 56% bo'lgan holatlari uchun gravimetrik zichlik (yoki vodorod bilan qoplanish darajasi) mos ravishda 2,32 wt.% (29,09%), 2,75 wt.% (37,73%) va 2,92 wt.% (46,36%) gacha ko'tariladi, bo'sh BQUNN holatiga nisbatan mos ravishda 1,25 (1,28), 1,48 (1,66) va 1,57 (2,04) marta yuqori bo'ladi.

Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, endoedral Ni atomlari miqdorining ko'payishi BQUNN sirtining fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalari bilan qoplanish darajasining oshishiga yoki H<sub>2</sub> molekulalarining gravimetrik zichligining oshishiga olib keladi. Eksperimental tadqiqotlar odatda BQUNN o'rmonlarining o'rtacha gravimetrik zichligiga qaratilgan. Lekin, ushbu modellashtirish ishida esa atrof-muhit ta'sirini hisobga olmasdan, individual BQUNNlarning gravimetrik zichlikning o'zgarishi ko'rib chiqildi. Taqqoslash sifatini oshirish uchun ushbu modellashtirishlarda olingan gravimetrik zichliklarga oid tegishli adabiyot ma'lumotlarini ko'rib chiqildi (3.6-rasm). Xususan, 3.6-rasmda bo'sh BQUNN (1,86 wt.%) va yuqori hajmiy ulushli (2,92 wt.%) endoedral Ni atomi bo'lgan BQUNN uchun gravimetrik zichlik bo'yicha olingan qiymatlar (mos ravishda D va E bilan belgilangan) keltirilgan.



3.6-rasm. Xona haroratida vodorod bosimining funksiyasi sifatida adabiyot ma'lumotlaridan olingan BQUNN bo'yicha vodorod adsorbsiyasi uchun gravimetrik zichliklarning qiyosiy tahlili.

Eksperimental va nazariy/hisoblash hisobotlariga ko'ra BQUNNlarda vodorodning gravimetrik zichligi xona harorati 0,1-12 MPa vodorod bosimida gravimetrik zichligi 0,2-5,27 wt.% oralig'ida kuzatiladi (21-rasm) [52,135]. Rasmdan ko'rinib turibdiki, olingan yuqori qiymatlarning ko'pchiligi (3.6-rasmdagi H-R ga qarang) [52,112,130], shu jumladan 5 wt.% dan yuqori bo'lganlar, yuqoriroq bosimlarga (taxminan 10 MPa) mos keladi, pastroq qiymatlar esa (atrof-muhitni o'z ichiga olgan) past bosimlarga to'g'ri kelib, gravimetrik zichlik 1 wt.% dan past (3.6-rasmda A-G ga qarang), tadqiqotimiz natijalari bundan mustasno (3.6-rasmdagi D va E ga qarang). Bizning modellashtirishlarimizdan olingan gravimetrik zichliklar turli tajribalar va Monte-Karlo (MC) simulyatsiyalari (J, O, P va S bilan olingan natijalar (3.6-rasmga qarang, D dan E ga qarab M va Q), natijalar atrof-muhit sharoitida BQUNNlarning vodorod saqlash hajmini qanday oshirishni ishonchli tarzda ko'rsatadi.

Ushbu tadqiqotda biz endoedral Ni atomlarining BQUNN yuzasida vodorod fizosorbsiyasiga ta'sirini reaktiv MD simulyatsiyalari yordamida tekshirdik. Natijalar shuni ko'rsatadiki, Ni atomlari confaynment effekti

(confinement effect) tufayli BQUNNning ichki qismi bilan o‘zari ta’sir qilish energiyalarining pasayishiga olib keladi. Binobarin, bu ta’sir Ni qo‘shilishi bilan birgalikda endoedral Ni atomlarining hajmiy ulushini oshirishda BQUNNda fizisorblangan vodorodning gravimetrik zichligini oshirishga yordam beradi. Xususan, 0, 4, 22 va 56% hajmiy ulushli endoedral Ni atomlari bo‘lgan BQUNNlar uchun fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining gravimetrik zichligi mos ravishda 1,86, 2,32, 2,75 va 2,92 wt.% ga teng bo‘ldi. Ushbu qiymatlar eksperimental va nazariy ma’lumotlarga sifat jihatidan yaqin bo‘lsa-da, natijalar deyarli atmosfera bosimi uchun olingan, bu an’anaviy vodorod saqlash uchun ishlatiladigan vodorod bosimidan taxminan ikki daraja pastroqdir. Umuman olganda, ushbu tadqiqot atrof-muhit sharoitida uglerod nanonaychalarining vodorod saqlash hajmini oshirishda endoedral o‘tish metall nanokatalizatorlarining rolini atom darajasida tushunishga yordam beradi.

### **Xulosalar**

1. Ni atomlari confaynment effect (confinement effect) tufayli BQUNNning ichki qismi bilan zaif o‘zaro ta’sir qiladi. Binobarin, bu ta’sir Ni qo‘shilishi bilan birgalikda endoedral Ni atomlarining hajmiy ulushini oshirishda BQUNNda fizisorblangan vodorodning gravimetrik zichligini oshirishga yordam beradi.
2. Ushbu ishdagi olingan natijalar eksperimental va nazariy ma’lumotlarga sifat jihatidan yaqin bo‘lsa-da, natijalar deyarli atrof-muhit bosimi uchun olingan, bu an’anaviy vodorod saqlash uchun ishlatiladigan vodorod bosimidan taxminan ikki daraja pastroqdir.
3. Ushbu tadqiqot UNNlarning vodorod saqlash qobiliyatini oshirishda endoedral nikel nanokatalizatorlarining rolini atom darajasida tushunishga yordam beradi.

## **IV-BOB. GRAFENDA VODORODNI SAMARALI SAQLASH MEXANIZMLARI**

### **4.1-§. Nuqsonli va nuqsonsiz grafenda fizosorbsiya yo‘li bilan vodorod saqlash**

Vodorod energiyasi ekologik toza va barqaror tabiati tufayli yonilg‘i xujayralari, elektronika sanoati va farmatsevtika kabi turli sohalarda juda istiqbolli “yashil” yoqilg‘i hisoblanadi [136]. Bu energiya ishlab chiqarish uchun ishlatilishi mumkin bo‘lgan samarali muqobil yoqilg‘i bo‘lishi taxmin qilinmoqda. Hozirgi vaqtda fotokatalitik va elektrokatalitik parchalanish usullaridan foydalangan holda suvdan vodorodni ajratib olish (yoki olish) jarayoni bo‘yicha tadqiqotlar olib borilmoqda [137].

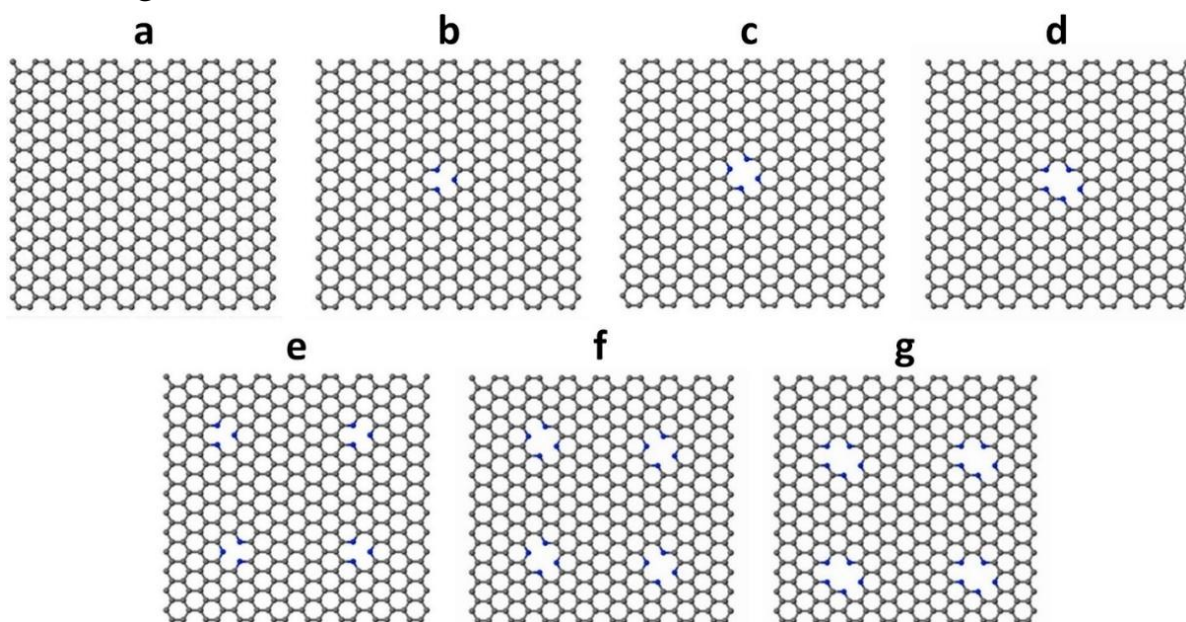
Vodorod energiyasining samaradorligini ta‘minlash uchun izolyatsiya qilingan vodorodni materiallarda yetarli darajada saqlash juda muhimdir [12]. Vodorodni uchta asosiy usul, ya‘ni siqilgan gaz, kriogen suyuqlik va qattiq saqlash yordamida saqlash mumkin [12,31]. Qattiq holatda saqlash usuli boshqa ikki usulga qaraganda xavfsizroq va tejamkor hisoblanadi, chunki nanomateriallar vodorodni singdiradi, bu esa talab qilinadigan katta hajm va qo‘shimcha energiyani kamaytiradi. Hozirgi vaqtda vodorod saqlash materiallari sifatida metall gidridlar, kompleks gidridlar va uglerod asosidagi nanostrukturalar yordamida tadqiqot olib borilmoqda [76,79]. Bu materiallarda vodorodni saqlashning ham fizosorbsiya, ham xemisorbsiya usullariga alohida e‘tibor qaratilgan va ularning samaradorligini o‘rganish bo‘yicha izchil ishlar olib borilmoqda [103]. So‘nggi paytlarda yuqori vodorod saqlash indeksiga ega bo‘lgan uglerod asosidagi nanomateriallarga qiziqish ortdi. Kimyoviy barqarorligi va katta saqlash qobiliyati tufayli bu nanomateriallar vodorodni samarali saqlash uchun yaxshi nomzodlar hisoblanadi. Uglerod asosidagi materiallar orasida grafen o‘zining yuqori mexanik, kimyoviy, elektr, optik va issiqlik xususiyatlari tufayli keyingi paytlarda vodorod saqlash uchun istiqbolli materiallardan biri sifatida qaralmoqda [138]. Vodorod atom va molekulalari grafenning har ikki tomonida adsorbsiyalana olish xususiyati ulardagi saqlash ko‘rsatgichini yanada oshirishga xizmat qilishi mumkin [139]. Lekin, grafenning bir va ikki qavatli, nuqsonsiz va nuqsonli strukturalarida vodorodni fizosorbsiya va

xemisorbsiya yo‘li bilan saqlash bo‘yicha turli xil eksperimental va nazariy tadqiqotlar olib borilayotganiga qaramay, past bosimda va xona haroratida bu strukturalarning vodorod saqlash ko‘rsatgichi haligacha pastligicha qolmoqda [140]. So‘nggi yillarda vodorodning grafenda saqlash ko‘rsatgichini oshirish bo‘yicha tadqiqot natijalari shuni ko‘rsatayaptiki, nuqsonsiz grafenga nisbatan turli xil (5-8-5, 5-9, 5-7-7-5, 555-777, 5555-6-7777) nuqsonli grafenlarda bu ko‘rsatgich nisbatan yuqori bo‘ladi [141]. Shunday bo‘lsada, eksperimental olinayotgan grafen sirtidagi nuqsonlarning turlari va o‘lchami har xil bo‘lganligi sababli, uning sirtida vodorodni saqlash ko‘rsatgichi pastligicha qolmoqda.

Ushbu tadqiqot ishida nuqsonsiz va turli (bir-single, ikki-double va uch-triple) nuqsonga ega bo‘lgan grafenlardagi vodorod molekula ( $H_2$ ) lari adsorbsiyasining asosiy mexanizmlari o‘rganildi. Undan tashqari, grafenlardagi nuqsonlar ko‘rinishining o‘zgarishi vodorod adsorbsiyasiga qanday ta’sir qilishi tahlil qilindi.

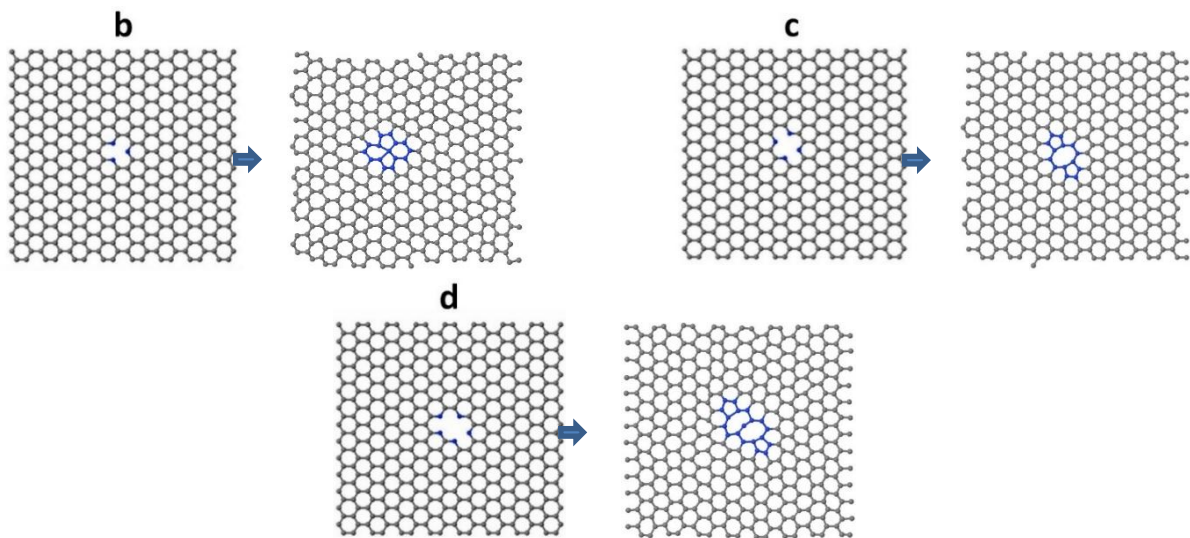
Turli xil (ya’ni, nuqsonsiz va nuqsonli) grafen sirlari bilan  $H_2$  molekulasi o‘zaro ta’sir jarayonlarini modellashtirish MD usuliga asoslangan LAMMPS dasturiy paketi yordamida amalga oshirildi [92]. Jarayonlarni modellashtirishda atomlar orasidagi o‘zaro ta’sirlarni tavsiflash uchun ReaxFF potentsiali qo‘llanilib, atomlar orasidagi kimyoviy bog‘larning shakllanishi va uzilishi hodisalarini ishonchli tasvirlash uchun Zou va boshqalar tomonidan tavsiya qilingan parametrlardan foydalanildi [142]. Modellashtirishlarda nuqsonsiz (G) (4.1-rasm, a) va mos ravishda bitta nuqsonli grafen (SVG), ikkita nuqsonli grafen (DVG) va uchta nuqsonli grafen (TVG) strukturalari olingan bo‘lib (26-rasm, b,c,d,e,f,g), G grafenning sirt maydoni ( $S_G$ ) va undagi uglerod atomlari olib tashlangandagi SVG, DVG va TVG nuqsonli grafenlarning sirt maydon ( $S_{dG}$ ) lari nisbati orqali nuqsonlarning grafendagi ulushi ( $k=S_{dG}/S_G$ ) hisoblanadi. Bunda bir ( $k_{SVG}$ ), ikki ( $k_{DVG}$ ) va uchta ( $k_{TVG}$ ) nuqsonli grafenlar uchun  $k$  koeffitsiyent o‘zgaruvchi bo‘lib, mos ravishda quyidagicha hisoblanadi.  $k_{SVG}=S_{SVG}/S_G$ ,  $k_{DVG}=S_{DVG}/S_G$  va  $k_{TVG}=S_{TVG}/S_G$ . Tanlangan G grafendagi (4.1-rasm, a) SVG, DVG va TVG nuqsonli (4.1-rasm, b,c,d,e,f,g) grafenlar tanlab olingan bo‘lib, grafendagi nuqsonlarning sirtidagi ulushi quyidagicha hisoblanadi:  $k= k_{SVG}+ k_{DVG}+ k_{TVG}$ .

Tanlangan nuqsonsiz (G) grafen ( $32.89 \text{ \AA} \times 30.96 \text{ \AA}$ ) ning sirti yuzasida (SVG-1, DVG-1, TVG-1, SVG-4, DVG-4, TVG-4 nuqsonli grafenlarning sirt yuzalari mos ravishda 15.69, 20.92, 6.15, 41.84, 62.72, 83.68, 104.60  $\text{\AA}^2$  ni tashkil etadi. Grafenlardagi nuqsonlarning sirt maydonlari SVG-1, DVG-1, TVG-1, SVG-4, DVG-4, TVG-4 konsentratsiyali grafenlarga mos ravishda 19.01, 25.40, 31.82, 76.50, 103.06, 130.11  $\text{m}^2/\text{g}$  larga teng. G grafen sirt yuzasidagi nuqsonlar foizi mos ravishda ( $15.69 \text{ \AA}^2 / 32.89 \text{ \AA} \times 30.96 \text{ \AA}$ ) 1.54, 2.05, 2.57, 6.15, 8.22, 10.57 % ga teng bo‘lib, bu qiymatlar nazariy (2-10%) hamda eksperiment, ya’ni, bir (SV) va ikki (DV) nuqsonli hamda Stone-Wall) da olingan (6-14%) natijalarga mos keladi. Eksperimentlarda olinadigan juda uzun grafenga taqlid qilish maqsadida model grafenlar  $x$  va  $y$  o‘qidagi yo‘nalishi bo‘yicha davriy chegara shartlari qo‘llanilgan. Shunday qilib, jami yettita model grafenlari, ya’ni G, SVG-1, DVG-1, TVG-1, SVG-4, DVG-4, TVG-4 ishlatilgan.



4.1-rasm. Toza grafen G (a) va turli konsentratsiyali nuqsonli grafenlar, ya’ni SVG-1 (b), DVG-1 (c), TVG-1 (d), SVG-4 (e), DVG-4 (f), TVG-4 (g). Raqamlar nuqsonli grafendagi bitta (b-d) yoki to‘rtta (e-g) nuqsonni bildiradi.

Tanlangan (SVG-1, SVG-4, DVG-1, DVG-4 TVG-1, TVG-4) grafen strukturalarining tashqi muhit (P,T, mexanik kuchlanish...) ta'sirida nuqson turlari o'zgarishi mumkin deb qaraldi va bir (SVG), ikki (DVG) va uch (TVG) ta nuqsonli grafenlardagi nuqson turlari (harorat ta'sirida) o'zgartirildi [143]. Xususan, SVG-1 va SVG-4 nuqsoni 55-66 nuqsoniga (b), DVG-1 va DVG-4 nuqsoni esa 5-8-5 nuqsoniga (c) o'zgartirildi (4.2-rasm).



4.2-rasm. Grafen strukturadagi nuqsonning boshqa nuqson turiga o'tishi.

Modellashtirishlarda grafenlarga vodorod molekulari ( $H_2$ ) ning fizosorbsiya jarayonini o'rganish uchun dastlab termodinamik tizim energiyasi birlashgan gradiyent (cg) metodi yordamida minimizatsiya qilindi. Energiyasi minimal holga keltirilgan grafenlar NpT ansamblida Berendsen [97] termostati/barostati orqali 1 K/ps harorat gradiyenti bilan 300 K gacha qizdirildi. Keyin, termodinamik tizim haroratining NVT ansamblida Bussi termostati [124] orqali 100 ps davomida 300 K da saqlanishi nazorat qilinadi.  $H_2$  molekularining grafen sirti bilan o'zaro ta'sirini modellashtirish uchun ularni 1 ps vaqt oralig'i bilan termodinamik tizimga tasodifiy ravishda kiritib borilib, molekular orasidagi masofa kamida  $12\text{\AA}$  bo'lishi ta'minlanadi. Jarayonlarni modellashtirishda atom/molekularning o'rtacha bosimi ( $p$ ) zarba oqimi ( $J$ ) ga bog'liq bo'ladi. Xususan, ushbu modellashtirish ishida, zarba oqimi xona haroratida (300 K)  $10.64\text{ nm}^{-2}\text{ ns}^{-1}$  ga teng bo'lib,  $H_2$  molekularining minimal bosim 91.28 kPa ( $\sim 0.90\text{ atm}$ ) ni tashkil etadi.

Undan tashqari, grafenlarga fizosorbsiyalangan vodorod molekulalarining konsentratsiyasini nisbiy og'irlik (wt.%) sifatida quyidagicha hisoblandi:

$$wt. \% = \frac{m_H \times N_H}{m_H \times N_H + m_C \times N_C} \times 100 \% \quad (4.1)$$

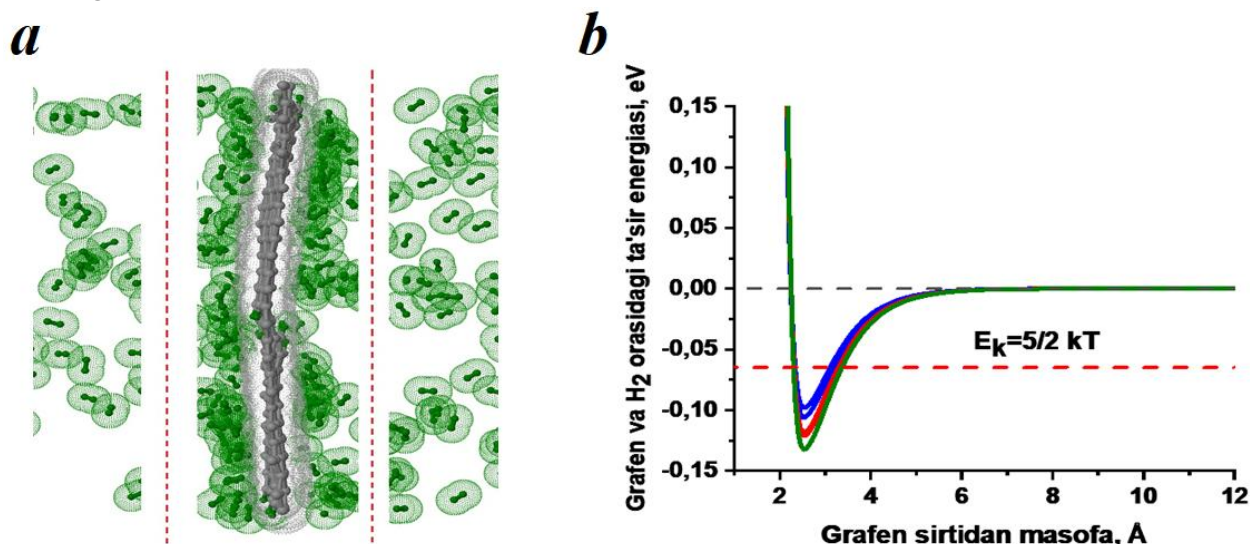
bu yerda  $m_H$  – vodorod atomining massasi,  $m_C$  – grafendagi uglerod atomining massasi,  $N_H$ – adsorbtsiyalangan vodorod atomlarining soni,  $N_C$  esa grafendagi uglerod atomlarining soni.

Umumiy modellashtirish vaqti 3 ns ga teng bo'lib, har bir natijaviy qiymat 5 ta mustaqil holatlar natijalarini o'rtalashtirish orqali olinadi.

Grafenning vodorodlash jarayoniga misol sifatida, 28-rasmda nuqsonli grafen TVG-4 va uning atrofidagi H<sub>2</sub> molekulalari tasvirlangan. Uglerodga asoslangan nanomateriallar (grafen, nanonaycha va h.k.) da H<sub>2</sub> molekulalarining Fizosorbsiyasi bog'lanmagan (Kulon va Van-der Vaals) kuchlari tufayli nanostruktura sirtiga yaqin joylarda (ya'ni, 3 Å atrofida [135]) sodir bo'ladi, deb qaraladi. Shuning uchun biz fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining miqdorini (yoki konsentratsiyasini) aniqlash uchun grafen yuzasidan 3 Å kesish masofasidan foydalandik. Ko'rinib turibdiki, TVG-4 grafenida yuzaning 3 Å masofasida ko'proq H<sub>2</sub> molekulalari (ya'ni, tizimdagi umumiy H<sub>2</sub> molekulalarining 42%) fizosorbsiyalangan (4.3-rasmga qarang).

Grafenlarga adsorbtsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining miqdorini (sonini) o'zaro ta'sir energiyasi orqali hisoblandi (28-rasm. *b*). Fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalari uchun grafen sirtidan ( $d_{cut}$ ) kesishgan o'zaro ta'sir masofasini aniqlash uchun biz H<sub>2</sub> molekulasining o'rtacha kinetik energiyasi va uning grafen bilan o'zaro ta'sir qilish energiyasi ( $E=5/2k_B T$ ) ga teng bo'lgan energiya nuqtasidan foydalanamiz. H<sub>2</sub> molekulalarining grafen bilan o'rtacha bog'lanish masofasi ( $d_{cut}$ ) 3.12 Å ga teng, 300 K haroratda H<sub>2</sub> molekulalarining o'rtacha kinetik energiyasi esa 0.065 eV ga teng. Bizning holatimizda grafen va H<sub>2</sub> molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir 0-6.25 Å oralig'iga tog'ri kelgan, bu esa mos ravishda 0-0.098 eV energiya oralig'iga tog'ri kelgan. Grafen strukturasiidagi nuqsonlarning ko'rinishi o'zgarishi bu ta'sir energiyasiga ta'sir qildi. Xususan, SVG-1 ning SVG-1(55-66), DVG-1 dan DVG-1(5-8-5) va TVG-1 dan TVG-1(5-8-8-5)

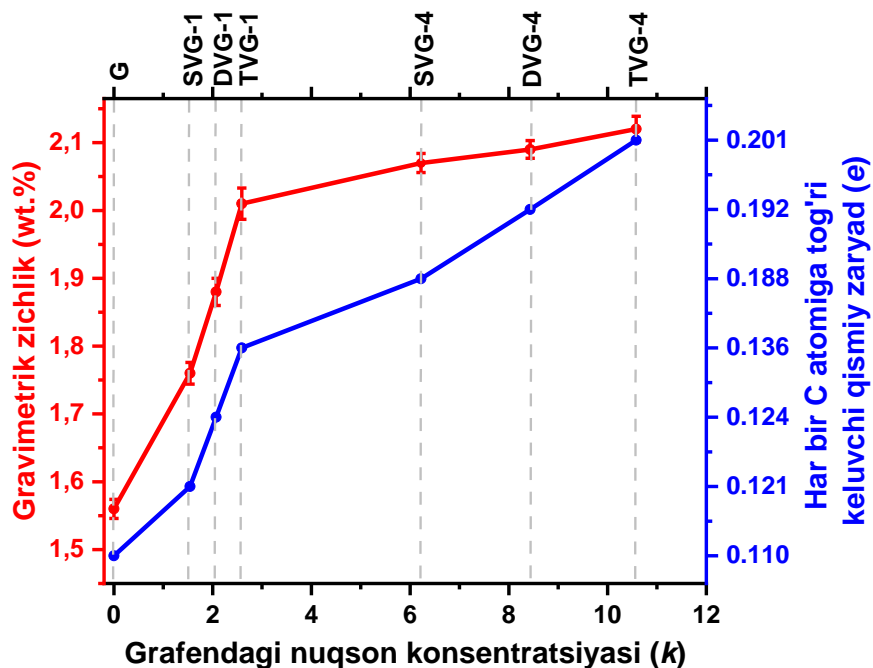
holatga o'tganda o'zaro ta'sir (ya'ni, 0-6.25 Å) oralig'i deyarli o'zgarmagan bo'lsada, lekin ta'sir energiyasi mos ravishda 0-0.106 eV, 0-0.121 eV va 0-0.132 eV gacha ortgan. Shu sababli, ushbu tadqiqot ishida ham grafen va H<sub>2</sub> molekulari orasidagi masofa va energiya shu oraliqda tanlangan (28-rasm. *b*).



4.3-rasm. *a*) Atrofdagi H<sub>2</sub> molekulari bilan grafenning ko'ndalang kesimi. Van der Waals sharlari bo'lgan H va C atomlari mos ravishda yashil va kulrang ranglarda ko'rsatilgan. Fizosorbsiya uchun 3 Å (shtrixlangan joy) kesish masofasi tanlanadi. *b*) Grafen va H<sub>2</sub> orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi. SVG-1 va SVG-1(55-66) ko'k, DVG-1 va DVG-1(5-8-5) qizil, TVG-1 va TVG-1(5-8-8-5) yashil rangda keltirilgan.

Fulleren, nanotrubka va grafen kabi uglerodli nanomateriallarning reaktivligi, birinchi navbatda, uglerod atomlarining piramidallanish burchaklarida ( $\theta_p$ ) aks ettirilgan sferik geometriyasi tufayli yuzaga keladigan yuqori kuchlanishga bog'liq [144]. Uglerod nanonaycha (UNN) laridagi *p*-orbitallarning egriligi mahalliy kuchlanishni (yoki deformatsiyani) keltirib chiqaradi, bu esa C atomlarining piramidallanishi va siljishiga olib keladi. Binobarin, bu piramidallanish UNNlarning egriligi ortishi tufayli reaktivlikni oshirishi mumkin. Boshqa tomondan, tekis grafen varaqlarida reaktivlik sezilarli darajada past, chunki C atomlari nol piramidallanish burchagi bilan planar shaklda  $sp^2$  gibrilidanishiga ega. ( $\theta_p=0^\circ$ ). Shunday qilib, H<sub>2</sub> molekularining grafen yuzasi bilan o'zaro ta'siri, ehtimol, fizosorbsiya xarakteriga ega.

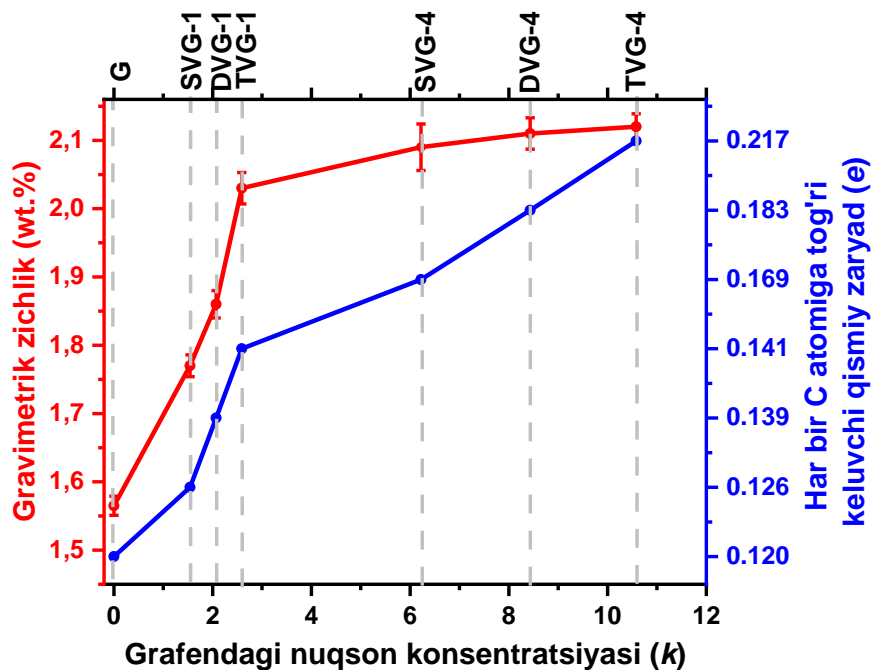
4.4 va 4.5-rasmlarda (*qizil egri chiziqlar*) nuqsonlar konsentratsiyasiga qarab fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekularining gravimetrik zichligi (wt.%) ko'rsatilgan. Avvalgi qismlarda (Hisoblash usullari) aytilganidek, nuqsonlarning konsentratsiyasi 0 dan 10,27% gacha, ya'ni nuqsonsiz grafen (G) dan juda katta nuqsonli (TVG-4) ga qadar belgilandi. Avvalgi (nuqsonlar ko'rinishi o'zgartirilmagan) va keyingi (boshqa nuqson ko'rinishiga o'tishi) holatlarda vodorod wt.% hisoblandi.



4.4-rasm. Nuqsonlar o'zgartirilmagan holat keltirilgan bo'lib, usbu holatda fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekularining o'rtacha gravimetrik zichligi (chap tomon, qizil egri chiziq) va nuqsonlar konsentratsiyasiga qarab grafendagi C atomlarining o'rtacha qismaniy zaryadi (o'ng tomon, ko'k egri chiziq).

4.4-rasmdan ko'rinadiki, 0% grafen atrofida fizosorbtsiyalangan H<sub>2</sub> molekulari nisbiy og'irligi 1.56 wt.% ni tashkil etadi. Grafenlarning nuqson konsentratsiyasi 1.54, 2.05, 2.57, 6.15, 8.22, 10.57 % grafenlarda vodorod saqlash ko'rsatgichi mos ravishda 1.76, 1.88, 2.01, 2.06, 2.08 va 2.12 wt.% gacha oshgan bo'lsa, ushbu nuqsonlar ko'rinishlari o'zgartirilgan holatlar uchun 1.77, 1.86, 2.03, 2.10, 2.07 va 2.16 wt.% ga teng bo'ldi. Natijalardan ko'rish mumkinki, grafenlardagi nuqsonlarning ko'rinishi o'zgargan va nuqsonlar o'zgarmagan holat uchun mos ravishda 1.77 (1.76), 1.86 (1.88), 2.03 (2.01), 2.10 (2.06), 2.07 (2.08) va 2.16 (2.12)

wt.% ga teng bo‘lib, nuqsonlarning o‘zgarishi vodorod adsorbsiyasi juda katta ta’sir etmaganini ko‘rishimiz mumkin.



4.5-rasm. Nuqson o‘zgargan holat keltirilgan bo‘lib, ushbu holatda ham yuqoridagi kabi fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining o‘rtacha gravimetrik zichligi (chap tomon, qizil egri chiziq) va nuqsonlar konsentratsiyasiga qarab grafendagi C atomlarining o‘rtacha qismiy zaryadi (o‘ng tomon, ko‘k egri chiziq).

300 K haroratda, grafen sirtining vodorod bilan qoplanish darajasi ( $N_H/N_C$ , %) nuqsonsiz grafen (G) va nuqson konsentratsiyasi 1.54, 2.05, 2.57, 6.15, 8.22, 10.57 % (mos ravishda SVG-1, DVG-1, TVG-1, SVG-4, DVG-4, TVG-4) bo‘lgan grafenlarda mos ravishda 18.75 va 21.25, 22.71, 24.21, 24.61, 24.84, 25.74 % ga teng bo‘lishi aniqlandi.

Bu olingan qiymatlarni grafitdan eksperiment yo‘li bilan ajratib olingan turli xil grafen na‘munalari (sirt maydoni 639-1550 m<sup>2</sup>/g) va MD hisoblashlari (sirt maydoni 1200 m<sup>2</sup>/g) yordamida olingan sirt maydonlarining H<sub>2</sub> saqlash ko‘rsatgichlari bilan solishtirilganda mos ravishda 1.92 wt.% va 2.20 wt.% ga teng bo‘lgan [140]. Natijalar shunga dalolat qiladiki, grafendagi nuqsonlar konsentratsiyasini oshirish orqali uning sirtida fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekulalarining nisbiy og‘irligini oshirish mumkin. Grafen sirtidagi nuqsonlar konsentratsiyasining ortishi

bilan grafen sirtiga fizosorbsiyalanuvchi H<sub>2</sub> molekulari nisbiy og'irligining ortishini ulardagi uglerod (C) va vodorod (H) atomlari xususiy zaryadlarining o'zgarishi orqali tushuntirish mumkin (29,30-rasm, ko'k rangda). Natijalardan ko'rish mumkinki, grafendagi nuqsonlar konsentratsiyasi oshishi bilan ulardagi C atomlarining o'rtacha xususiy zaryadi oshgan.

Grafenda uglerod ( $\chi=2,55$ ) atomi vodorod ( $\chi=2,20$ ) atomiga nisbatan yuqori elektromanfiylik qiymatiga ega. Elektromanfiylikdagi bu farq grafen yuzasi va H<sub>2</sub> molekulari o'rtasidagi Van der Waals va Kulon kuchlari kabi bog'lanmagan o'zaro ta'sirlarga olib keladi. Grafendagi C atomlarining o'rtacha qisman zaryadlar nuqson turi o'zgarmagan (o'zgargan) holat uchun -0,121 (-0.126), -0,124 (-0.139), -0,136 (-0.141), -0,188 (-0.169), -0,192 (-0.183), -0,201 (0.217) *e* ga teng (4.4 va 4.5 rasmga qarang, *ko'k egri chiziqlar*). Bu nuqsonlar konsentratsiyasining ortishi nuqsonli grafenlarda C atomlarining qisman zaryadlarining oshishiga olib kelishini ko'rsatadi. Bu o'z navbatida, grafen yuzasida H<sub>2</sub> molekulari va C atomlari o'rtasida nisbatan kuchliroq o'zaro ta'sirga va shu bilan nuqsonli grafenda H<sub>2</sub> molekularining yuqori adsorbsiyasiga olib keladi.

4.5-rasm pastroq konsentratsiyada nuqsonlar hajmining oshishi bilan vodorodning adsorbsiya tezligi keskin oshib borishini ko'rsatadi. Xususan, SVG-1, DVG-1 va TVG-1 uchun nuqsonlar ulushi bo'yicha o'rtacha qiymat 0,175 wt.% ni tashkil qiladi. Biroq, bu ko'rsatkich SVG-4, DVG-4 va TVG-4 holatlari uchun bu qiymat taxminan 12 marta kamaygan. Bu natijalarni grafendagi nuqsonlar ko'rinishi o'zgargan SVG-1(55-66), DVG-1(5-8-5) va TVG-1(5-8-8-5) holatlar bilan solishtirilsa, gravimetric zichlikning o'rtacha qiymati 0,175 wt.% ga teng bo'lsa, SVG-4 (55-66), DVG-4 (5-8-5) va TVG-4(5-8-8-5) holatlari uchun bu qiymat 12 marta kamaygan. Bundan xulosa qilish mumkinki, grafendagi nuqsonlar hajmining ortishi vodorod adsorbsiya tezligiga salbiy ta'sir qilishi mumkin. Grafen sirtida kichik nuqsonlar miqdorini oshishi katta nuqsonli grafenlarga qaraganda vodorod saqlash ko'rsatgichining oshishiga olib kelishi mumkin.

Shunga qaramay, H<sub>2</sub> molekulari va nuqsonli grafen o'rtasida hatto past konsentratsiyalarda ham nuqsonlar hajmining oshishi katta

nuqsonlarning paydo bo'lishi va natijada bog'lanmagan o'zaro ta'sirlarning zaiflashishi tufayli adsorbsiya tezligining pasayishiga olib kelishi mumkinligini taxmin qilish mumkin. Haqiqatdan ham, kattaroq nuqsonlar o'rniga kichikroq nuqsonlardan foydalanish, nuqsonlarning bir xil konsentratsiyasida H<sub>2</sub> molekulalarini grafen yuzasida yuqori darajada ushlab turishga olib kelishi mumkin [145]. Kichikroq o'lchamdagi nuqsonlarning to'planishi nuqsonlar konsentratsiyasi bo'yicha cheklov mavjud bo'lib, unga ko'ra nuqsonlarning haddan tashqari ko'pligi vodorodning adsorbsiya tezligi bo'yicha qarama-qarshi natijalarga olib kelishi mumkin [146] va buning natijasida kattaroq nuqsonlar (bo'shliqlar) paydo bo'lishi mumkin [147]. H<sub>2</sub> molekulalarining yuqori saqlash ko'rsatgichiga erishishning yo'llaridan biri, katta diametrli nuqsonli sirtlar o'rniga kichikroq diametrli nuqsonli sirtlardan foydalanish.

H<sub>2</sub> molekulalarining fizosorbsiyasini turli nuqson o'lchamli nuqsonli grafenlarda toza grafen bilan solishtirganda o'rganish uchun molekulyar dinamikani simulyatsiya qilish amalga oshirildi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, grafendagi nuqsonlar hajmi va konsentratsiyasining oshishi H<sub>2</sub> molekulalarining sirtidagi fizosorbsiyasining kuchayishiga olib keladi, bu C atomlarining qisman zaryadlarining ko'payishi bilan bog'liq va natijada kuchli bo'lmagan H<sub>2</sub> molekulalari va C atomlarining grafenga bog'langan o'zaro ta'siri. Xususan, nuqsonlarning eng yuqori foizi (10,27%) uchun H<sub>2</sub> molekulalarining gravimetrik zichligi 0,9 atm va 300 K da 2,12 og'irlikdagi zichlikgacha oshgan bo'lsa, nuqson ko'rinishining o'zgarishi ushbu bosim va haroratda gravimetrik zichlikning 2.16 wt.% gacha oshishiga olib keldi. Fizosorbsiya tabiati (xususan, adsorbsiya darajasi) H<sub>2</sub> molekulalarining soni grafen yuzasidagi nuqsonlarning hajmiga ham, konsentratsiyasiga ham bog'liq.

Umuman olganda, ushbu tadqiqot nuqsonli grafenlarda vodorod fizosorbsiyasining asosiy mexanizmlarini tushunishga yordam beradi, bu esa o'z navbatida vodorod saqlash hajmini oshirish uchun nuqsonlarni qanday boshqarishni tushunishimizni yaxshilaydi.

#### **IV-Bobning muhim xulosalari.**

1. Grafen yuzasidagi nuqsonlar hajmi oshishi  $H_2$  molekulalarining fizosorbsiyasini kuchaytiradi.
2. Nuqsonlarning ko'payishi grafendagi C atomlarining qisman zaryadlarini orttiradi va shu orqali  $H_2$  molekulalari bilan o'zaro ta'sirni mustahkamlaydi.
3.  $H_2$  molekulalarining adsorbsiya darajasi grafendagi nuqsonlarning umumiy hajmiga bevosita bog'liqdir.
4. Grafen yuzasidagi nuqsonlarning konsentratsiyasi ham  $H_2$  molekulalarining fizosorbsiyasi kuchiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi

## UMUMIY XULOSALAR

1. BQUNN dagi endoedral Ni atomlari hajmiy ulushining o'zgarishi Ni-C orasidagi bog' tartibi kamayishiga va C atomlarining manfiy xususiy zaryadlarining ortishi natijasida vodorod molekulari bilan uglerod atomlari orasidagi o'zaro ta'sir kuchayishiga olib keldi. Natijada, H<sub>2</sub> molekularining BQUNN sirtiga ko'proq fizosorbsiya darajasining oshishi aniqlandi.
2. Endoedral BQUNN ichidagi Ni atomlarining hajmiy ulushining (56% Ni holat) oshishi bilan BQNN atrofida fizosorbsiyalangan vodorodning saqlash ko'rsatgichi (wt%) ning oshishi aniqlandi. 0% nikelsiz holatga nisbatan 56% nikelli holatda bu ko'rsatgichi taxminan 1,6 marta oshishi aniqlandi.
3. Grafendagi nuqsonlar konsentratsiyasini oshirish orqali uning sirtida fizosorbsiyalangan H<sub>2</sub> molekularining saqlash ko'rsatgichi (wt%) oshirish mumkinligi aniqlandi. Xususan, nuqsonlar konsentratsiyasi 1.54 % dan 10.27 % gacha oshganda saqlash ko'rsatgichi 1.76 wt.% dan 2.12 wt.% gacha oshishi aniqlandi. Nuqsonsiz grafen (G) holatiga nisbatan nuqsonli (TVG-4) grafenda vodorodni saqlash ko'rsatgichi (wt.%) 1.4 marta yuqoriroq bo'lishi aniqlandi.
4. Grafen sirtida vodorod molekularining (H<sub>2</sub>) fizosorbsiya tabiati grafen yuzasidagi nuqsonlarning hajmi va konsentratsiyasiga bog'liqligi aniqlandi.
5. Grafendagi nuqsonlarning ko'rinishi o'zgarmagan va o'zgaragan holatda ulardagi saqlash ko'rsatgichi (wt.%) farq qilishi aniqlandi. Xususan, bitta nuqsonli grafen (DVG-4) va nuqson ko'rinishi o'zgargan bitta nuqsonli garfen (DVG-4(585)) holatida saqlash ko'rsatgichi 0.23 wt.% ga ortishi aniqlandi.

## CHOP ETILGAN ISHLAR RO‘YXATI

### 1-Bo‘lim

1. U. Khalilov, U. **Uljayev**, K. Mehmonov, P. Nematollahi, M. Yusupov and E.C. Neyts, Can endohedral transition metals enhance hydrogen storage in carbon nanotubes?, International Journal of Hydrogen Energy. (IF-8.1) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.195>
2. O‘ .O‘**ljayev**, K.Mehmonov, T.Jo‘raboyev, F.Safarov, I.Yadgarov, S.Mirzaev, M. Yusupov, U. Xalilov, Nanonaychanning vodorod saqlash ko‘rsatgichini oshirish: MD tahlil. Fanlar akademiyasi ma‘ruzalari. 2022. № 3, 35-39-betlar. (01.00.00. №3)
3. У.Б. **Улжаев**, Д.В. Алябьев, И.Д. Ядгаров, У.Б. Халилов. Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами водорода. Узбекский физический журнал. 2021. Том.23. №3, с.24-28., (01.00.00. №3) <https://doi.org/10.52304/.v23i3.259>
4. У.Б. **Улжаев**, Д.В. Алябьев, И.Д. Ядгаров. Моделирование рассеяние атомов водорода на углеродных нанотрубках. Узбекский физический журнал. 2022. Том. 24. № 4, с. 273-277, (01.00.00. №4) <https://doi.org/10.52304/.v24i4.381>
5. O‘.B. O‘**ljayev**, K.K. Mehmonov, I.D. Yadgarov, U.B. Xalilov, Nuqsonli va nuqsonsiz grafenda vodorod adsorbsiyasi. FarDU ilmiy xabarlarlari 2023. №5, 6-12-betlar, (01.00.00. №5) doi:10.56292/SJFSU/vol29\_iss5/a57

### 2-Bo‘lim

7. Uljayev U B, Khalilov U, The role of graphene defects in hydrogen storage, лазерные, плазменные исследования и технологии» Oral presentation at the 9th International Conference “Laser, Plasma Research and Technologies” (LaPlas-2023) March 28-31, 2023, Moscow, Russia.
8. **Uljayev U B**, Mehmonov K K, Khalilov U B, Role of the endoedral nickel in the storage of hydrogen Oral presentation at the 10th International Scientific Conference “Actual Problems of Solid State Physics” (APSSP-2023) May 22-26, 2023, Minsk, Belarus.
9. **Uljayev U B**, Mehmonov K K, Yusupov M, Khalilov U, Increasing the efficiency of hydrogen storage of carbon nanotube, Лазерные,

плазменные исследования и технологии» Oral presentation at the 9<sup>th</sup> International Conference “Laser, Plasma Research and Technologies” (LaPlas-2023) March 28-31, 2023, Moscow, Russia.

10. Ў.Б. Ўлжаев, И.Д. Ядгаров, Ш.А.Мўминова, У.Б.Халилов “Кичик энергияли водород атомларининг углирод нанотрубкаси билан ўзаро таъсир жараёнини моделлаштириш”. Яримўтказгичлар физикаси, микро - ва наноэлектрониканинг фундаментал ва амалий муаммолари I-ҳалқаро анжуман, 28-29 октябрь, 2021йил, Тошкент, 139-141

11. Улжаев У Б, Ядгаров И Д, Халилов У Б, Роль дефектов графена в хранении водорода. 52-я международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 30 мая – 1 июня 2023, Москва, Россия

12. У.Б. Улжаев, И.Д. Ядгаров, Е.А.Юлдашева “Моделирование процессов адсорбция атомов водорода на углеродных нанотрубках” 51-й Международной Тулиновский конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 2022-годъ, 24-26 мая, 2022, Москва, ст-58

13. У.Б. Улжаев, Д.В. Алябьев, И.Д. Ядгаров “Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами водорода. Восьмая международная конференция по физической электронике. IPES-8, 23-24-сентября, 2021, Ташкент, ст-28

14. О‘.В. О‘ljayev, К.К.Mehmonov, U.B.Xalilov “Uglerodli nanonaycha sirtida vodorodni saqlash” Fan va innovatsiya Respublika miqyosida ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami, 20-22 oktyabr, 2022-yil, Namangan shahri, 86-87

15. Ў.Б. Ўлжаев, К.К.Меҳмонов, И.Д. Ядгаров, У.Б.Халилов “Бир қаватли углерод наноструктураси билан боғлиқ жараёнларни моделлаштириш учун термодинамик параметрларни тўғри танлаш”. Физика фанининг ривожда истеъдодли ёшларнинг ўрни (РИАК-ХV) 22-23 апрел, 2022-йил. Тошкент, 123-124

16. Ў.Б. Ўлжаев, К.К.Меҳмонов, И.Д. Ядгаров, У.Б.Халилов “Углеродли нанотрубкаларда водородни сақлашда катализаторларнинг роли” Физика фанининг ривожда истеъдодли ёшларнинг ўрни (РИАК-ХV) 22-23-апрел, 2022-йил, Тошкент, 132-

17. **Ў.Б. Ўлжаев**, И.Д. Ядгаров, Ш.А. Муминова, А.Н. Улукмурадов “Углеродли нанотрубка ва кичик энергияли водород атомларининг ўзаро таъсир жараёнини моделлаштириш” инновацион техника ва технологияларнинг Қишлоқ хўжалиги - озиқ-овқат тармоғидаги Муаммо ва истиқболлари” II-Халқаро илмий ва илмий-техник анжумани 22-23-апрел, 2022, Тошкент, 499-500.
18. **Ў.Б. Ўлжаев**, Х.Э.Сотиволдиев, Ш.Х. Бердиев “Бир қаватли углерод нанотрубкеси сиртига водород атомларининг адсорбцияси. “Энергетика соҳасини ривожлантиришда муқобил энергия манбаларининг роли” Илмий-амалий конференция, 28-29 апрел, Наманган шаҳри 2022 йил, 258-260
19. **О‘.В. О‘лjayev**, Т.Е. Jo‘raboyev, I.A. Jo‘rayev, Xalilov U.B, Grafendagi strukturaviy nuqsonlarning vodorodni saqlash xususiyatlariga ta‘siri, “Farg‘ona vodiysida fan va texnologiya” ilmiy konferensiyasi 11-12 may, 2023, Namangan
20. **О‘лjayev О‘.В**, Muminova Sh.A, Yadgarov I.D, “Sof va nuqsonli grafenlarda vodorod saqlash hajmini taqqoslash” “Yarimo‘tkazgichlar fizikasi va ular asosidagi qurilmalarning zamonaviy muammolari” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani”, Namangan, 12-aprel, 2023-yil.
21. **О‘лjayev О‘.В**, Jo‘raboyev T.E, Xalilov U.B., Uglерodli materiallarda vodorodni saqlash mexanizmlarini o‘rganish, “Оптика ва лазер физикасининг муаммо ва истиқболлари” мавзусидаги ҳорижий олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий конференцияси, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, 2023 йил 26 октябрь
22. **О‘лjayev О‘.В**, Mehmonov K.K, Xalilov U.B. “Ni@BQUNNda vodorodni samarali ushlab turish mexanizmi” Nints International Conference on Physical Electronics. IPEC-9, October 3-4, 2024, Tashkent, Uzbekistan.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

- [1] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 15072 (2019).
- [2] S. Wang, A. Lu, and C.-J. Zhong, Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts, *Nano Convergence* **8**, 4 (2021).
- [3] Y. Yuan, Q. Yang, J. Ren, X. Mu, Z. Wang, Q. Shen, and W. Zhao, Attack-defense strategy assisted osprey optimization algorithm for PEMFC parameters identification, *Renewable Energy* **225**, 120211 (2024).
- [4] B. Dou, H. Zhang, Y. Song, L. Zhao, B. Jiang, M. He, C. Ruan, H. Chen, and Y. Xu, Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges, *Sustainable Energy Fuels* **3**, 314 (2019).
- [5] J. Hou, M. Yang, C. Ke, G. Wei, C. Priest, Z. Qiao, G. Wu, and J. Zhang, Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization, *EnergyChem* **2**, 100023 (2020).
- [6] M. I. Aydin, H. Selcuk, and I. Dincer, A photoelectrochemical reactor for ion separation and hydrogen production, *Energy* **256**, 124641 (2022).
- [7] A. E. Karaca and I. Dincer, Development of a new photoelectrochemical system for clean hydrogen production and a comparative environmental impact assessment with other production methods, *Chemosphere* **337**, 139367 (2023).
- [8] T. I. Valdez, J. Munster, E. Miller, and S. Freund, *Chapter 5 - Supply Processes and Machinery*, in *Machinery and Energy Systems for the Hydrogen Economy*, edited by K. Brun and T. Allison (Elsevier, 2022), pp. 191–213.
- [9] *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles*, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>.

- [10] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catalysis Today* **120**, 246 (2007).
- [11] D. E. Demirocak, Hydrogen Storage Technologies, in *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization*, edited by Y.-P. Chen, S. Bashir, and J. L. Liu (Springer, Berlin, Heidelberg, 2017), pp. 117–142.
- [12] T. Q. Hua, R. K. Ahluwalia, J.-K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law, and J. Sinha, Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3037 (2011).
- [13] A. Schneemann et al., Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage, *Chem. Rev.* **118**, 10775 (2018).
- [14] R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, and G. Wolf, Hydrogen storage by carbon materials, *Journal of Power Sources* **159**, 781 (2006).
- [15] Dr. Carole Read, Dr. George Thomas, Ms. Grace Ordaz, and, Dr. Sunita Satyapal, U.S. Department of Energy's System Targets for On-Board Vehicular Hydrogen Storage, 2021
- [16] A. Mhemeed, A General Overview on the Adsorption, **9**, 16127 (2018).
- [17] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoost, *Fundamentals of Adsorption Technology*, in *Interface Science and Technology*, Vol. 33 (Elsevier, 2021), pp. 1–70.
- [18] O. H. P. Gunawardene, C. A. Gunathilake, K. Vikrant, and S. M. Amaraweera, Carbon Dioxide Capture through Physical and Chemical Adsorption Using Porous Carbon Materials: A Review, *Atmosphere* **13**, 397 (2022).
- [19] T. A. Saleh, Adsorption Technology and Surface Science, in *Interface Science and Technology*, Vol. 34 (Elsevier, 2022), pp. 39–64.

- [20] I. A. Hassan, H. S. Ramadan, M. A. Saleh, and D. Hissel, Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **149**, 111311 (2021).
- [21] B. P. Tarasov, M. V. Lototskii, and V. A. Yartys', Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation, *Russ J Gen Chem* **77**, 694 (2007).
- [22] R. Helmolt and U. Eberle, Fuel cell vehicles: Status 2007, *Journal of Power Sources* **165**, 833 (2007).
- [23] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, and U. Eberle, Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2643 (2007).
- [24] L. Zhou, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9**, 395 (2005).
- [25] J. Wolf, Liquid-Hydrogen Technology for Vehicles, *MRS Bulletin* **27**, 684 (2002).
- [26] T. Hoang and D. Antonelli, Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials, *Advanced Materials* **21**, 1787 (2009).
- [27] A. Sudik, J. Yang, D. Halliday, and C. Wolverton, Hydrogen Storage Properties in  $(\text{LiNH}_2)_2\text{-LiBH}_4\text{-(MgH}_2\text{)X}$  Mixtures ( $X = 0.0\text{-}1.0$ ), *J. Phys. Chem. C* **112**, 4384 (2008).
- [28] I. P. Jain, P. Jain, and A. Jain, Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides, *Journal of Alloys and Compounds* **503**, 303 (2010).
- [29] K. M. Thomas, Hydrogen adsorption and storage on porous materials, *Catalysis Today* **120**, 389 (2007).
- [30] M. E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* **417**, 6891 (2002).
- [31] R. E. Morris and P. S. Wheatley, Gas Storage in Nanoporous Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4966 (2008).
- [32] H. G. Schimmel, G. J. Kearley, M. G. Nijkamp, C. T. Visser, K. P. de Jong, and F. M. Mulder, Hydrogen adsorption in carbon

- nanostructures: comparison of nanotubes, fibers, and coals, *Chemistry* **9**, 4764 (2003).
- [33] R. Yang, Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes—Revisited, *Carbon* **38**, 623 (2000).
- [34] K. Nakanishi and N. Tanaka, Sol–Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations, *Acc. Chem. Res.* **40**, 863 (2007).
- [35] A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.* **97**, 2373 (1997).
- [36] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 4670 (2005).
- [37] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery, *Angew Chem Int Ed Engl* **45**, 5974 (2006).
- [38] V. Karageorgiou and D. Kaplan, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials* **26**, 5474 (2005).
- [39] M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hiranob, and M. Inagaki, Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification, *Desalination* **159**, 273 (2003).
- [40] S.-H. Jhi and J. Ihm, Developing high-capacity hydrogen storage materials via quantum simulations, *MRS Bulletin* **36**, 198 (2011).
- [41] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 3 (2004).
- [42] H. Kajiura, S. Tsutsui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata, and Y. Murakami, Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature, *Applied Physics Letters* **82**, 1105 (2003).
- [43] M. Jordá-Beneyto, F. Suárez-García, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures, *Carbon* **45**, 293 (2007).

- [44] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4253 (1998).
- [45] Y. Woo et al., Enhanced Hydrogen-Storage Capacity and Structural Stability of an Organic Clathrate Structure with Fullerene (C<sub>60</sub>) Guests and Lithium Doping, *Chem. Mater.* **30**, 3028 (2018).
- [46] G. E. Froudakis, Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures, *Materials Today* **14**, 324 (2011).
- [47] A. Vergara-Rubio, L. Ribba, D. E. Picón Borregales, K. Sapag, R. Candal, and S. Goyanes, Ultramicroporous Carbon Nanofibrous Mats for Hydrogen Storage, *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 15353 (2022).
- [48] A. Teng, E. Dagotto, and S. Iijima, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* A. O. Teng, in (2010).
- [49] Y. Yang, Quantum transport and field-induced superconductivity in carbon nanotubes, (2010).
- [50] S. Iijima, Carbon nanotubes: past, present, and future, *Physica B: Condensed Matter* **323**, 1 (2002).
- [51] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* **386**, 6623 (1997).
- [52] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature, *Science* **286**, 1127 (1999).
- [53] C. Park, P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo, and N. M. Rodriguez, Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10572 (1999).
- [54] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **74**, 2307 (1999).
- [55] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science* **285**, 91 (1999).

- [56] F. Pinkerton, B. Wicke, C. Olk, G. Tibbetts, G. Meisner, M. Meyer, and J. Herbst, Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials, *Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B* **104**, (2000).
- [57] X. Li, H. Zhu, L. Ci, C. Xu, Z. Mao, B. Wei, J. Liang, and A. Wu, Hydrogen Uptake by Graphitized Multiwalled Carbon Nanotubes Under Moderate Pressure at Room Temperature, *Carbon* **39**, 2077 (2001).
- [58] P. Hou, Q. Yang, S. Bai, S. Xu, M. Liu, and H. Cheng, Bulk Storage Capacity of Hydrogen in Purified Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **106**, 963 (2002).
- [59] C. Liu, Y. Chen, C.-Z. Wu, S.-T. Xu, and H.-M. Cheng, Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited, *Carbon* **2**, 452 (2010).
- [60] S. K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, and A. Huczko, Graphene research and their outputs: Status and prospect, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **5**, 10 (2020).
- [61] M. B. Burkholder, F. B. A. Rahman, E. H. Chandler, J. R. Regalbuto, B. F. Gupton, and J. M. M. Tengco, Metal supported graphene catalysis: A review on the benefits of nanoparticulate supported specialty sp<sup>2</sup> carbon catalysts on enhancing the activities of multiple chemical transformations, *Carbon Trends* **9**, 100196 (2022).
- [62] S. M. Lyth, H. Shao, J. Liu, K. Sasaki, and E. Akiba, Hydrogen adsorption on graphene foam synthesized by combustion of sodium ethoxide, *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 376 (2014).
- [63] F. Costanzo, P. Silvestrelli, and F. Ancilotto, Physisorption, Diffusion, and Chemisorption Pathways of H<sub>2</sub> Molecule on Graphene and on (2,2) Carbon Nanotube by First Principles Calculations, *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 1288 (2012).
- [64] V. Tozzini and V. Pellegrini, Prospects for hydrogen storage in graphene, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 80 (2013).
- [65] Highly Defective Ultra-Small Tetravalent MOF Nanocrystals | *Nature Communications*, <https://www.nature.com/articles/s41467-024-47426-x>.

- [66] M. Suh, H. J. Park, P. Thazhe Kootteri, and D. W. Lim, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chemical Reviews* **112**, 782 (2011).
- [67] K. Meena, S. Dixit, and B. Tripathi, Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Solid State Hydrogen Storage System: A Critical Review, *Energy Environ Focus* **7**, 1 (2023).
- [68] C. Altintas and S. Keskin, On the shoulders of high-throughput computational screening and machine learning: Design and discovery of MOFs for H<sub>2</sub> storage and purification, *Materials Today Energy* **38**, 101426 (2023).
- [69] G. Zhang, X. Wang, Y. Xiong, Y. Shi, J. Song, and D. Luo, Mechanism for adsorption, dissociation and diffusion of hydrogen in hydrogen permeation barrier of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A density functional theory study, *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 1157 (2013).
- [70] M. Kunat, U. Burghaus, and Ch. Wöll, The adsorption of hydrogen on the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4203 (2004).
- [71] W. H. Doh, P. C. Roy, and C. M. Kim, Interaction of Hydrogen with ZnO: Surface Adsorption versus Bulk Diffusion, *Langmuir* **26**, 16278 (2010).
- [72] A.-M. El-Sayed, M. B. Watkins, T. Grasser, V. V. Afanas'ev, and A. L. Shluger, Hole trapping at hydrogenic defects in amorphous silicon dioxide, *Microelectronic Engineering* **147**, 141 (2015).
- [73] Dhanesh Chandra et al., Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of The Art, *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 58(2):26-32 (2006)
- [74] W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, *Journal of Alloys and Compounds* **315**, 237 (2001).
- [75] B. Bogdanović and M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials1Invited paper presented at the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Les Diablerets, August 25–30, 1996, Switzerland.1, *Journal of Alloys and Compounds* **253–254**, 1 (1997).

- [76] Y. Song and Z. X. Guo, Electronic structure, stability and bonding of the Li-N-H hydrogen storage system, *Phys. Rev. B* **74**, 195120 (2006).
- [77] J. Chen, N. Kuriyama, Q. xu, H. Takeshita, and T. Sakai, Reversible Hydrogen Storage via Titanium-Catalyzed  $\text{LiAlH}_4$  and  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , *Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B* **105**, 11214 (2001).
- [78] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, and A. Züttel, Dehydriding and rehydriding reactions of  $\text{LiBH}_4$ , *Journal of Alloys and Compounds* **404–406**, 427 (2005).
- [79] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, and K. L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature* **420**, 302 (2002).
- [80] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 1121 (2007).
- [81] M. Resan, M. D. Hampton, J. K. Lomness, and D. K. Slattery, Effects of various catalysts on hydrogen release and uptake characteristics of  $\text{LiAlH}_4$ , *International Journal of Hydrogen Energy* **30**, 1413 (2005).
- [82] W. Luo,  $(\text{LiNH}_2\text{--MgH}_2)$ : a viable hydrogen storage system, *Journal of Alloys and Compounds* **381**, 284 (2004).
- [83] U. B. Demirci, O. Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, and P. Miele, Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell, *Fuel Cells* **10**, 335 (2010).
- [84] J. Graetz, New approaches to hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 73 (2008).
- [85] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, and I. Manners, Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources, *Chem. Rev.* **110**, 4079 (2010).
- [86] George Wypych et al., Method Ab Initio - an Overview | ScienceDirect Topics, pages 1-23 (2020)
- [87] V.P. Gupta, Approximate Molecular Orbital Theories, Principles and Applications of Quantum Chemistry, pages 127-153 (2016)

- [88] T. van Mourik, M. Bühl, and M.-P. Gaigeot, Density functional theory across chemistry, physics and biology, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **372**, 20120488 (2014).
- [89] K. Vanommeslaeghe, O. Guvench, and A. D. MacKerell, Molecular Mechanics, *Curr Pharm Des* **20**, 3281 (2014).
- [90] D. P. Kroese, T. Brereton, T. Taimre, and Z. I. Botev, Why the Monte Carlo method is so important today, *WIREs Computational Stats* **6**, 386 (2014).
- [91] A. Sokal, Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics: Foundations and New Algorithms, in *Functional Integration*, edited by C. DeWitt-Morette, P. Cartier, and A. Folacci, Vol. 361 (Springer US, Boston, MA, 1997), pp. 131–192.
- [92] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phase Transition for a Hard Sphere System, *The Journal of Chemical Physics* **27**, 1208 (1957).
- [93] A. Hospital, J. R. Goñi, M. Orozco, and J. L. Gelpí, Molecular dynamics simulations: advances and applications, *Adv Appl Bioinform Chem* **8**, 37 (2015).
- [94] Dmitri Rozmanov et al., Robust rotational-velocity-Verlet integration methods, *Physical Review E* **81**(5 pt 2):056706 (2010).
- [95] R. Vallauri, Dynamical Properties of Simple Molecular Liquids, in *Molecular Liquids: New Perspectives in Physics and Chemistry*, edited by J. J. C. Teixeira-Dias (Springer Netherlands, Dordrecht, 1992), pp. 157–173.
- [96] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *Journal of Chemical Physics* **76**, 637 (1982).
- [97] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684 (1984).
- [98] Søren Toxvaerd, Molecular dynamics at constant temperature and pressure, *Physical review A, Atomic, molecular, and optical physics* **47**(1):343-350 (1993)

- [99] S. Nose, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics* **100**(1):191-198 (2002)
- [100] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
- [101] A. P. Thompson et al., LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications* **271**, 108171 (2022).
- [102] T. Kober, H.-W. Schiffer, M. Densing, and E. Panos, Global energy perspectives to 2060 – WEC’s World Energy Scenarios 2019, *Energy Strategy Reviews* **31**, 100523 (2020).
- [103] M. G. Nijkamp, R. J.E.M.J, A. J. Dillen, and K. De Jong, Hydrogen storage using physisorption—Materials demands, *Applied Physics A Materials Science & Processing* **72**, (2001).
- [104] M. R. Usman, Hydrogen storage methods: Review and current status, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **167**, 112743 (2022).
- [105] J. Bellosta von Colbe et al., Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 7780 (2019).
- [106] K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, and H. Wang, An unusual method to prepare a highly microporous carbon for hydrogen storage application, *Materials Letters* **100**, 227 (2013).
- [107] H. G. Shiraz and O. Tavakoli, Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **74**, 104 (2017).
- [108] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [109] H. Lee, Y.-S. Kang, S.-H. Kim, and J.-Y. Lee, Hydrogen desorption properties of multiwall carbon nanotubes with closed and open structures, *Applied Physics Letters* **80**, 577 (2002).
- [110] G. Ioannatos and X. Verykios, H<sub>2</sub> Storage on Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 622 (2010).

- [111]J. Lyu, V. Kudiiarov, and A. Lider, An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption, *Nanomaterials* **10**, 2 (2020).
- [112]C.-C. Yang, J. li, and W.-H. Chen, Electrochemical hydrogen storage behavior of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) coated with Ni nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy* - **35**, 2336 (2010).
- [113]J. Xiao, X. Pan, S. Guo, P. Ren, and X. Bao, Toward fundamentals of confined catalysis in carbon nanotubes, *J Am Chem Soc* **137**, 477 (2015).
- [114]H. Shiozawa et al., Nickel clusters embedded in carbon nanotubes as high performance magnets, *Sci Rep* **5**, 1 (2015).
- [115]L. Guan, Z. Shi, H. Li, L. You, and Z. Gu, Super-long continuous Ni nanowires encapsulated in carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 1988 (2004).
- [116]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, *Progress in Energy and Combustion Science* **97**, 101084 (2023).
- [117]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).
- [118]G. C. Abell, Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding, *Phys. Rev. B* **31**, 6184 (1985).
- [119]W. J. Mortier, S. K. Ghosh, and S. Shankar, Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4315 (1986).
- [120]G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine, C. Nisoli, A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, R. Gupta, G. U. Sumanasekera, S. Iijima, and P. C. Eklund, Chemically Doped Double-Walled Carbon Nanotubes: Cylindrical Molecular Capacitors, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257403 (2003).

- [121]A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [122]A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsa, and A. Rousset, Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes, *Carbon* **39**, 507 (2001).
- [123]J. Sun, P. Liu, M. Wang, and J. Liu, Molecular Dynamics Simulations of Melting Iron Nanoparticles with/without Defects Using a Reaxff Reactive Force Field, *Sci Rep* **10**, 3408 (2020).
- [124]G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 014101 (2007).
- [125]U. Khalilov, A. Bogaerts, and E. C. Neyts, Microscopic mechanisms of vertical graphene and carbon nanotube cap nucleation from hydrocarbon growth precursors, *Nanoscale* **6**, 9206 (2014).
- [126]C. Jo and J. Il Lee, Magnetism of Fe, Co, and Ni nanowires encapsulated in carbon nanotubes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 3256 (2008).
- [127]L. Yu, W.-X. Li, X. Pan, and X. Bao, In- and Out-Dependent Interactions of Iron with Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 16461 (2012).
- [128]N. Yilmazer, M. Fellah, and I. Onal, Ni<sub>55</sub> Nanocluster: A Density Functional Theory Study of Binding Energy of Nickel and Ethylene Adsorption, *Turkish Journal of Chemistry* **36**, 55 (2012).
- [129]U. Khalilov, C. Vets, and E. C. Neyts, Catalyzed growth of encapsulated carbyne, *Carbon* **153**, 1 (2019).
- [130]J. M. De Sousa, P. A. S. Autreto, and D. S. Galvão, Hydrogenation Dynamics Process of Single-Wall Carbon Nanotube Twisted, *Chemical Physics Letters* **739**, 136960 (2020).
- [131]R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* **60**, 2204 (1992).
- [132]U. Khalilov and E. C. Neyts, Mechanisms of selective nanocarbon synthesis inside carbon nanotubes, *Carbon* **171**, 72 (2021).

- [133]C. Brown, T. Yildirim, D. Neumann, M. Heben, T. Gennett, A. C. Dillon, J. L. Alleman, and J. E. Fischer, Quantum rotation of hydrogen in single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **329**, 311 (2000).
- [134]N. Faginas-Lago, D. Yeni, F. Huarte, Y. Wang, M. Alcamí, and F. Martin, Adsorption of Hydrogen Molecules on Carbon Nanotubes Using Quantum Chemistry and Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. A* **120**, 6451 (2016).
- [135]J. S. Arellano, L. M. Molina, A. Rubio, M. J. López, and J. A. Alonso, Interaction of molecular and atomic hydrogen with (5,5) and (6,6) single-wall carbon nanotubes, *The Journal of Chemical Physics* **117**, 2281 (2002).
- [136]Y.-P. Chen, S. Bashir, and J. L. Liu, editors , *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2017).
- [137]A. Rioja-Cabanillas, D. Valdesueiro, P. Fernández-Ibáñez, and J. A. Byrne, Hydrogen from wastewater by photocatalytic and photoelectrochemical treatment, *J. Phys. Energy* **3**, 012006 (2021).
- [138]A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, and M. A. Rosen, On hydrogen and hydrogen energy strategies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9**, 255 (2005).
- [139]Andrea Ferrari et al., *Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems - Nanoscale* (RSC Publishing), *Nanoscale* **7**(11) (2014)
- [140]D. Kag, N. Luhadiya, N. D. Patil, and S. I. Kundalwal, Strain and defect engineering of graphene for hydrogen storage via atomistic modelling, *International Journal of Hydrogen Energy* **46**, 22599 (2021).
- [141]I. A. Baburin, A. Klechikov, G. Mercier, A. Talyzin, and G. Seifert, Hydrogen adsorption by perforated graphene, *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 6594 (2015).
- [142]C. Zou, Y. K. Shin, A. C. T. van Duin, H. Fang, and Z.-K. Liu, Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel

- self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the ReaxFF reactive force field, *Acta Materialia* **83**, 102 (2015).
- [143] J.-M. Leyssale and G. L. Vignoles, A Large-Scale Molecular Dynamics Study of the Divacancy Defect in Graphene, *J. Phys. Chem. C* **118**, 8200 (2014).
- [144] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Materials Today* **17**, 426 (2014).
- [145] A. G. Klechikov, G. Mercier, P. Merino, S. Blanco, C. Merino, and A. V. Talyzin, Hydrogen storage in bulk graphene-related materials, *Microporous and Mesoporous Materials* **210**, 46 (2015).
- [146] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifert, Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen, *Proc Natl Acad Sci U S A* **102**, 10439 (2005).
- [147] Michael J. McAllister et al., Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite | *Chemistry of Materials* **19**, 18, 4396–4404, 2007,

<b>MUNDARIJA</b>	
<b>KIRISH</b> .....	<b>4</b>
<b>I-BOB. VODORODNI MATERIALLARDA SAQLASH</b> .....	<b>6</b>
<b>1.1-§. Vodород ajratib olish usullari</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2-§. Vodородni saqlash texnologiyalarining bugungi kundagi holati</b> .....	<b>9</b>
<b>1.3-§. Vodород saqlash usullari</b> .....	<b>16</b>
1.3.1-§. Vodород saqlashning fizik usullari.....	16
1.3.2-§. Vodород saqlashning kimyoviy usullari.....	22
1.3.3-§. Vodород saqlashning aralash usullari.....	38
<b>II-BOB. MODELLASHTIRISH USULLARI VA TAFSILOTLARI</b> .....	<b>40</b>
<b>2.1-§. Modellashtirish usullari</b> .....	<b>40</b>
<b>2.2-§. Molekulyar dinamika (MD) usuli</b> .....	<b>43</b>
<b>2.3-§. Harakat tenglamalari. Verlet algoritmi</b> .....	<b>45</b>
<b>2.4-§. Termodinamik ansambllar</b> .....	<b>48</b>
<b>2.5-§. Ta’sir potentsiallari. ReaxFF potentsiali</b> .....	<b>50</b>
<b>2.6-§. LAMMPS dasturlash paketi</b> .....	<b>54</b>
<b>2.7-§. Energiyani minimallashtirish</b> .....	<b>57</b>
II-Bobning muhim xulosalari.....	59
<b>III-BOB. UGLERODLI NANONAYCHALARDA VODORODNI SAMARALI SAQLASH MEXANIZMLARI</b> .....	<b>60</b>
<b>3.1-§. Endoedral nikel yordamida uglerodli nanonaychada vodorodni fizosorbsiya yo‘li bilan saqlash</b> .....	<b>60</b>
<b>3.2-§. Endoedral nikel yordamida uglerodli nanonaychada vodorodni fizosorbsiya yo‘li bilan saqlashda gravimetrik sig‘inning o‘zgarishi</b> .....	<b>67</b>
III-Bobning muhim xulosalari.....	73
<b>IV-BOB. GRAFENDA VODORODNI SAMARALI SAQLASH MEXANIZMLARI</b> .....	<b>74</b>
<b>4.1-§. Nuqsonli va nuqsonsiz grafenda fizosorbsiya yo‘li bilan vodorod saqlash</b> .....	<b>74</b>

IV-Bobning muhim xulosalari.....	84
<b>UMUMIY XULOSALAR.....</b>	<b>85</b>
<b>CHOP ETILGAN ISHLAR RO‘YXATI.....</b>	<b>86</b>
<b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI.....</b>	<b>89</b>

**O‘LJAYEV O‘TKIR BOYMAMATOVICH, YUSUPOV ERKIN  
XURRAMOVICH**

**UGLERODLI NANOMATERIALLAR (uglerodli nanotrubka,  
uglerodli grafen) DA VODORODNI SAQLASH MEXANIZMLARI**

**MONOGRAFIYA**

**Bosh muharrir:** Eshkarayev S. Ch..

**Texnik muharrir:** Eshqorayev S.S.

**Musahhih:** Javgashev Y.J.

Tasdiqnoma № 255979, 13.04.2024

Bosishga 05.12.2025 da ruxsat berilgan. Format 60x84/16.

Garnitura Times New Roman. Shartli bosma tobog‘i 6.0. Adadi 60 dona.

Buyurtma № 409

“**TERMIZ PUBLISHING CENTER**” nashriyotida tayyorlandi va chop  
etildi.

Surxondaryo viloyati, Termiz shahri, Ibn Sino ko‘chasi 38B-uy, Toshkent  
sh., "TRASTBANK" XA BANKINING BOSH OFISI, MFO: 00491,

INN: 311209934 H/R: 20208000307031406001

Telefon: +998-88-808-21-07

ISBN 978-9910-624-19-3



3064



**TERMIZ  
PUBLISHING  
CENTER**

**TERMIZ - 2025**