P.A. Gauden[1], A.P. Terzyk[1], S. Furmaniak[1], P. Kowalczyk[2], J. Włoch[3], W. Zieliński[1], J. Kurzawa[1]

(1) Zespół Naukowy – Fizykochemia Materiałów Węglowych, UMK w Toruniu, Polska
(2) Szkoła Inżynierii i Technologii Informacyjnych, Uniwersytet w Murdoch, Australia
(3) Zespół Syntezy, Badania i Modelowania Nowych Materiałów, UMK w Toruniu, Polska

Odtwarzanie struktury nanomateriałów węglowych

KDM 2016 KONFERENCJA UŻYTKOWNIKÓW KDM
W kierunku obliczeń Exaskalowych
27-28 czerwca 2016
KONKURSY Z NAGRODAMI

P.A. Gauden[1], A.P. Terzyk[1], S. Furmaniak[1], P. Kowalczyk[2], J. Włoch[3], W. Zieliński[1], J. Kurzawa[1]

(1) Zespół Naukowy – Fizykochemia Materiałów Węglowych, UMK w Toruniu, Polska
(2) Szkoła Inżynierii i Technologii Informacyjnych, Uniwersytet w Murdoch, Australia
(3) Zespół Syntezy, Badania i Modelowania Nowych Materiałów, UMK w Toruniu, Polska

Odtwarzanie tekstury nanomateriałów węglowych

KDM 2016 KONFERENCJA UŻYTKOWNIKÓW KDM
W kierunku obliczeń Exaskalowych
27-28 czerwca 2016
KONKURSY Z NAGRODAMI

The Nobel Prize in Chemistry 1996

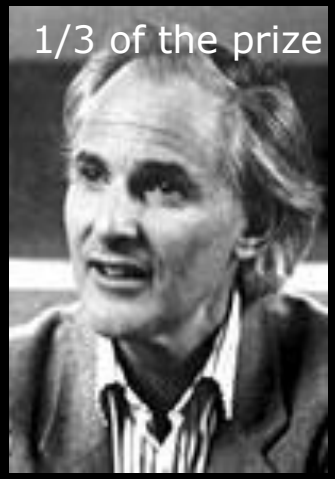
"for their discovery of fullerenes"

USA

Robert F. Curl Jr.

Rice University
Houston, TX, USA

b. 1933



United Kingdom

Sir Harold W. Kroto

University of Sussex
Brighton, United Kingdom

b. 1939

USA

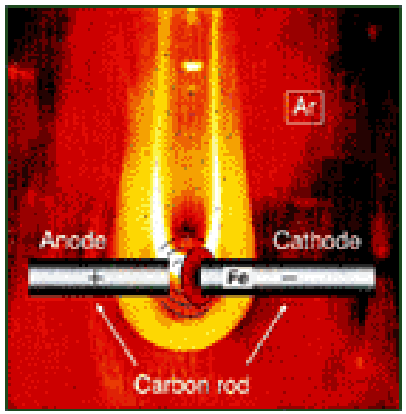
Richard E. Smalley

Rice University
Houston, TX, USA

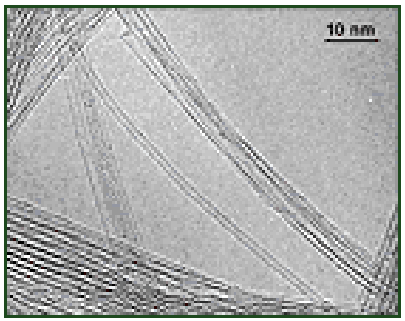
b. 1943

Odkrycie nanorurek

Sumio Iijima w **1991 r.** donosi w Nature o odkryciu rurek węglowych podczas badań nad elektrołukową syntezą fulerenów



Arc discharge.
Carbon in the anode decreases,
and soot accumulates on the cathode side.



Electron microscope photograph of
Carbon Nanotubes

The Nobel Prize in Chemistry 2010

"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

1/2 of the prize

United Kingdom

Andre Geim

University of Manchester, United Kingdom

b. 1958

1/2 of the prize

United Kingdom

Konstantin Novoselov

University of Manchester, United Kingdom

b. 1974

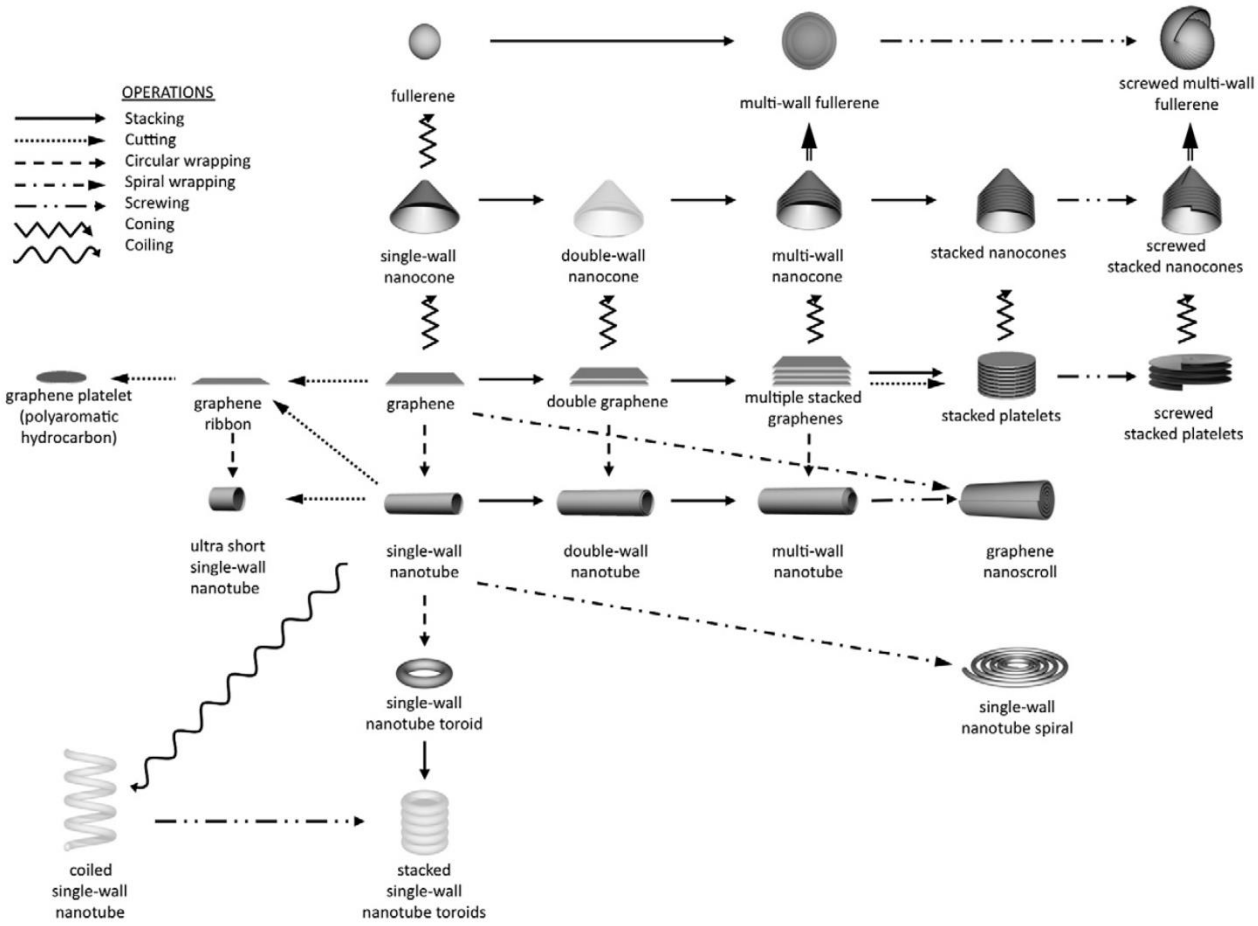


Fig. 2 – "Family tree" of primary carbon nanoforms showing the topological relationships between them. We note that all 1D forms can undergo the same operations as for the single-walled nanotube. For each form further operations are also possible such as polygonisation (see text). In addition hybrid forms (such as fullerene-filled nanotubes) are not included. Forms which have not been identified experimentally are faded. A description of each operation can be found in the text.

Materiały węglowe

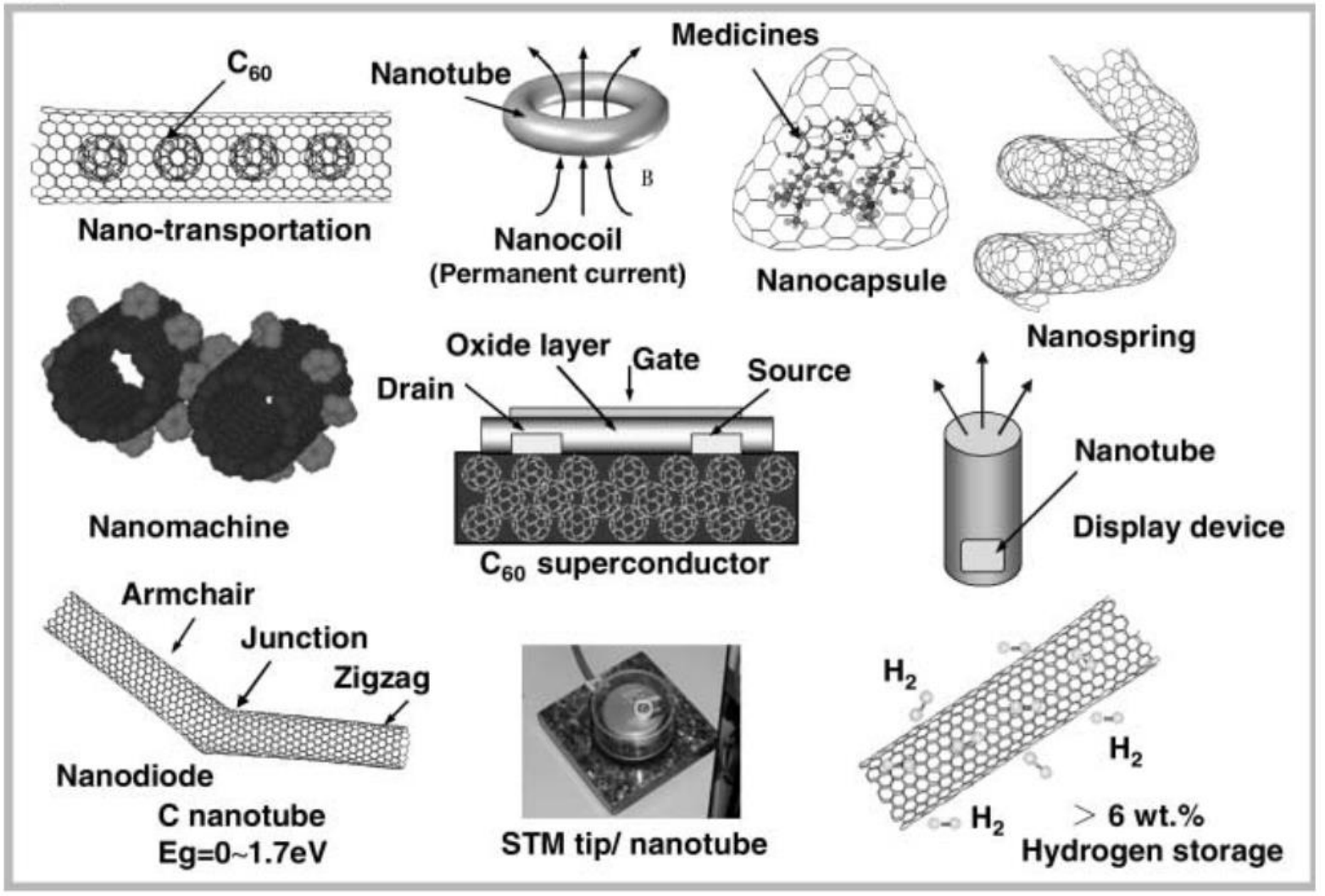
I. Suarez-Martinez i wsp., Carbon, 50, 741, 2012.

The Nobel Prize in Chemistry 20??

??????

??????

?????? ??????



Wykorzystanie materiałów węglowych

T. Oku i wsp., Topics in Applied Physics, 100, 187, 2006.

Metoda badawcza	Otrzymane informacje o węglu
małokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (SAXS)	pomiar powierzchni całkowitej, analiza otwartych i zamkniętych porów, średnia wielkość krystalitów
dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)	średnia wielkość krystalitów, odległości między atomami węgla (tzw. radialna funkcja rozkładu)
transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	dwuwymiarowe obrazy struktury porowatej
adsorpcja	porowatość, rozkład i wielkość porów, zdolności adsorpcyjne
miareczkowanie metodą Boehma	pK grup funkcyjnych, stężenie grup
odwrócona chromatografia gazowa (IGC)	kwasowość / zasadowość
rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS)	typ grup funkcyjnych, ilość heteroatomów
spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR)	typ grup funkcyjnych
programowana termodesorpcja (TDP)	typ i ilość grup funkcyjnych
miareczkowanie kalorymetryczne	analiza pK grup funkcyjnych, ilość grup
miareczkowanie potencjometryczne	jw.
pomiar entalpii adsorpcji i immersji	energetyka adsorpcji, polarność powierzchni, ilość centrów adsorpcyjnych

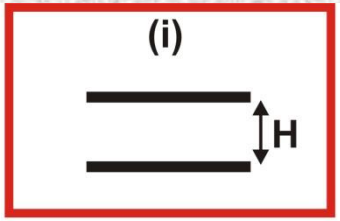
Najczęściej stosowane metody charakteryzacji materiałów węglowych

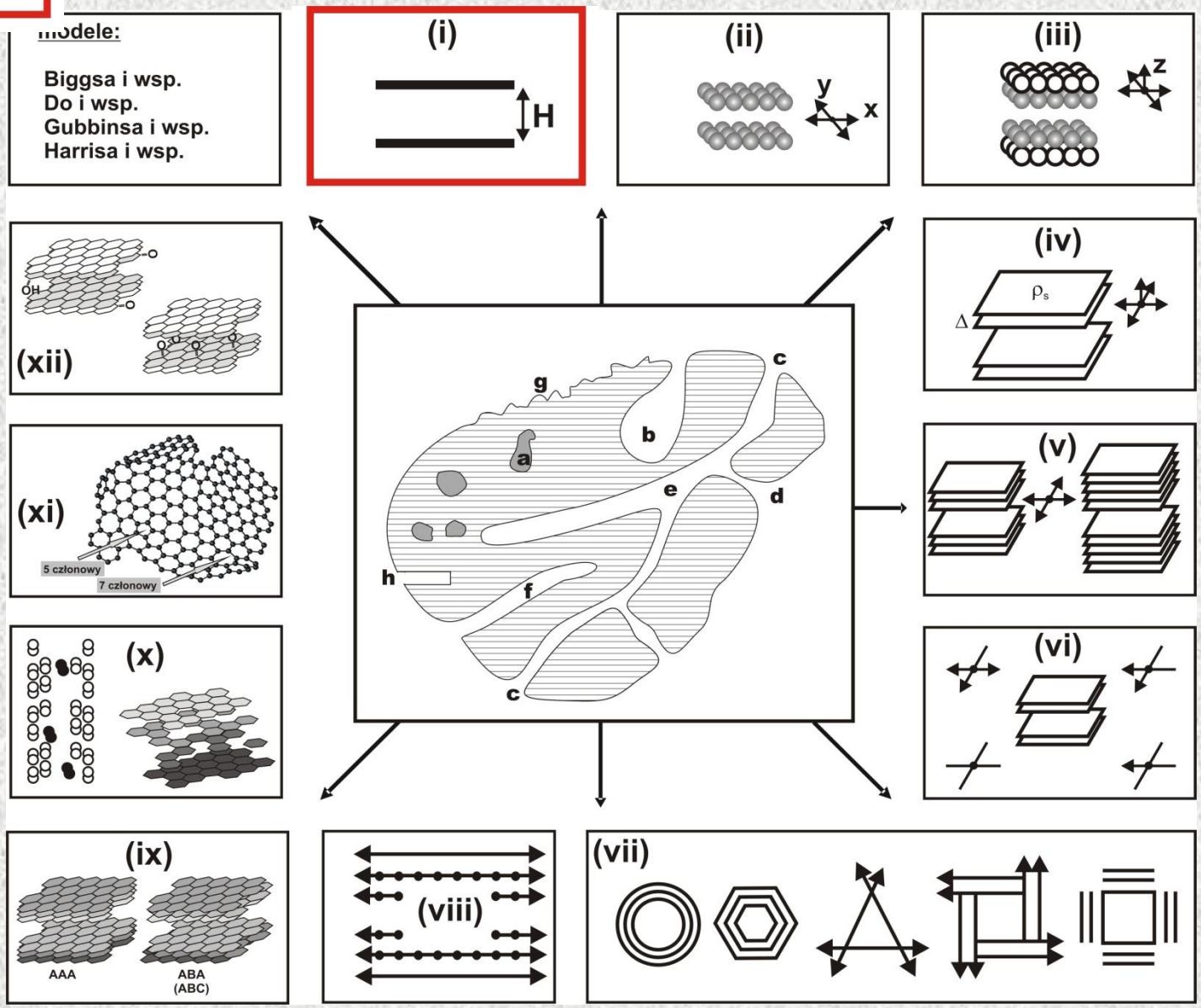
P.A. Gauden, A.P. Terzyk, S. Furmaniak, Wiadomości Chemiczne, 62, 5-6, 2008.

SKALE W MODELOWANIU
HETEROGENICZNOŚCI
MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH
złożoność badanych układów
ab initio
symulacje
metody
analityczne
wielkość badanych układów

SKALE W MODELOWANIU
HETEROGENICZNOŚCI
MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH
złożoność badanych układów
ab initio
symulacje
metody
analityczne
wielkość badanych układów

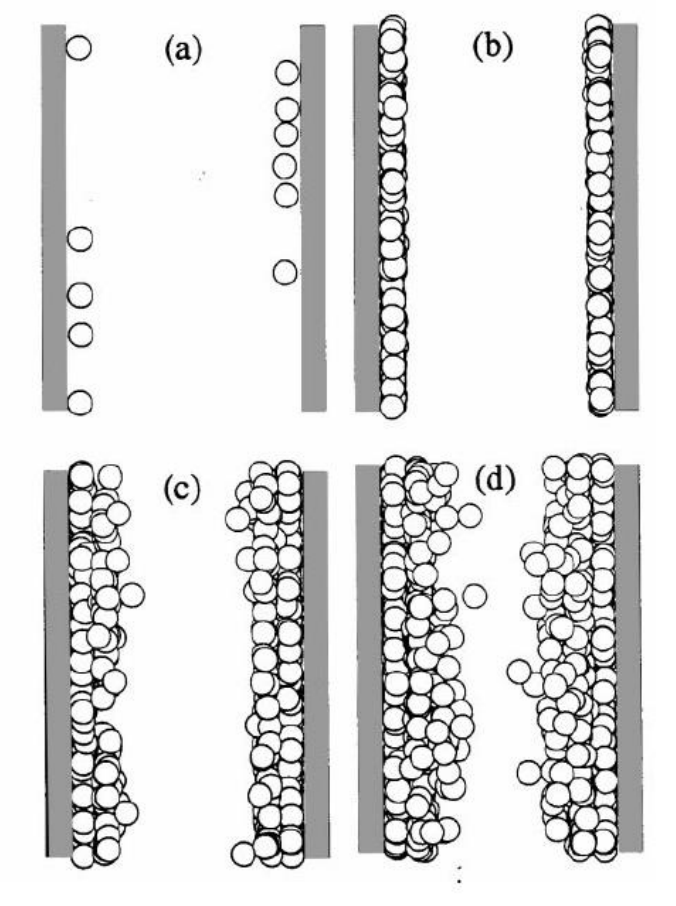
Modele węgli – idealne pory





Podczas modelowania zjawisk adsorpcyjnych z wykorzystaniem symulacji komputerowych kluczowym problemem jest sposób odwzorowania porów adsorbentu.

W przypadku węgli aktywnych wciąż bardzo popularny (dzięki swej prostocie) pozostaje model idealnych nieskończonych porów szczelinowych.

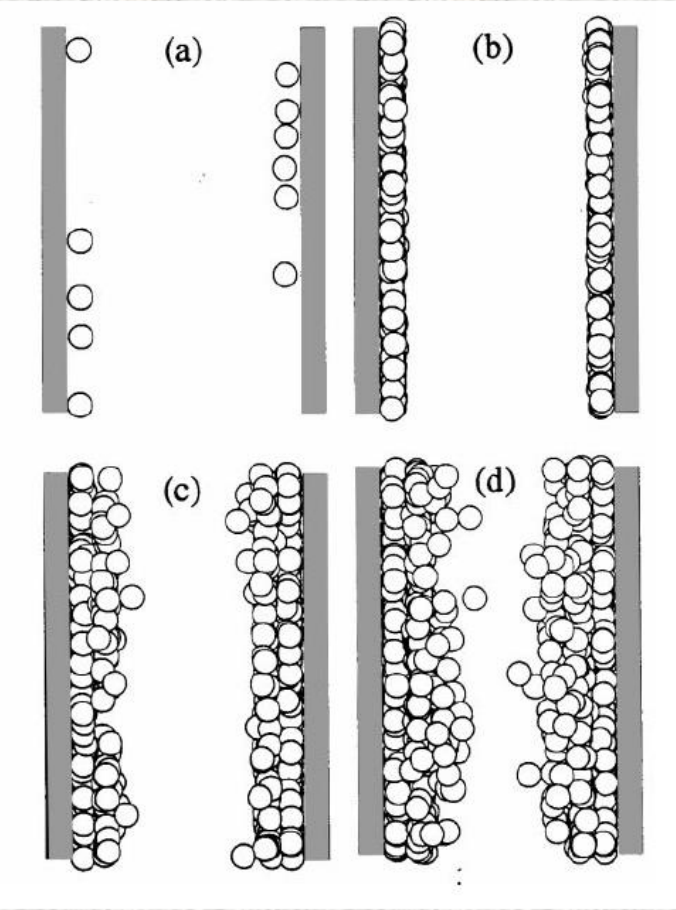


[Setoyam et al. *Carbon* 36 (1998) 1459]

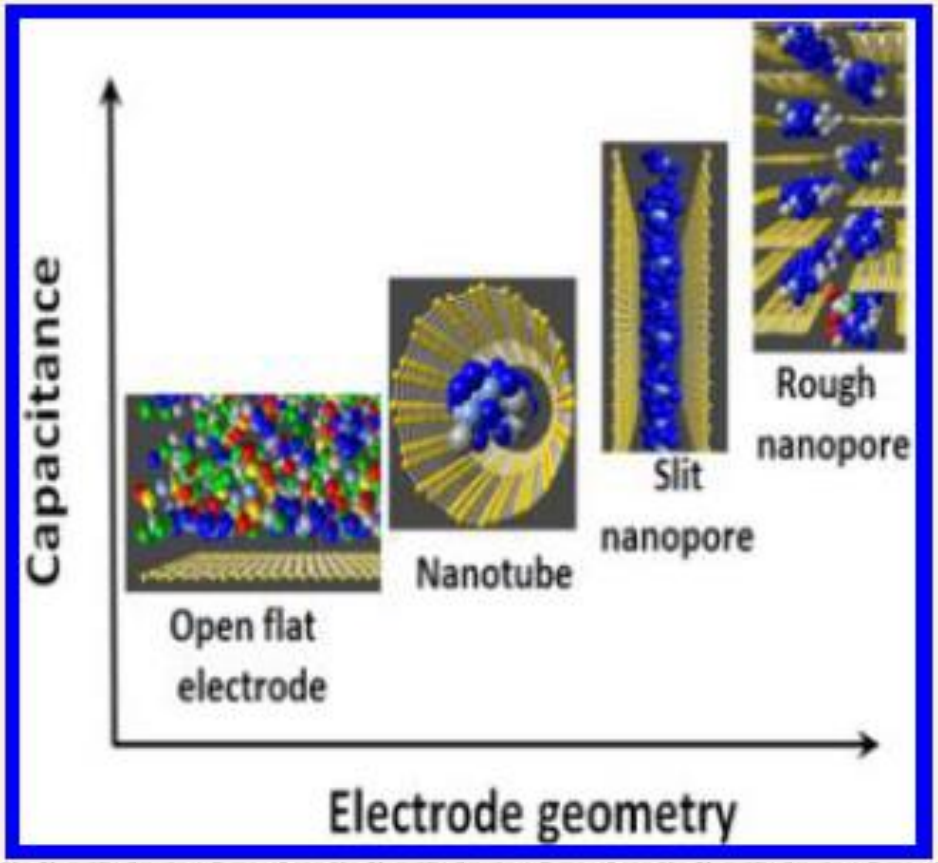
Takie podejście zaniedbuje wiele aspektów wpływających na właściwości rzeczywistych adsorbentów, jak połączenia między porami, efekty związane ze skończonym rozmiarem porów, heterogeniczność powierzchni (w tym obecność grup funkcyjnych) czy możliwość obecności porów o geometrii innej niż szczelinowa (często niezdefiniowanej w sposób ścisły).

Podczas modelowania zjawisk adsorpcyjnych z wykorzystaniem symulacji komputerowych kluczowym problemem jest sposób odwzorowania porów adsorbentu.

W przypadku węgli aktywnych wciąż bardzo popularny (dzięki swej prostocie) pozostaje model idealnych nieskończonych porów szczelinowych.

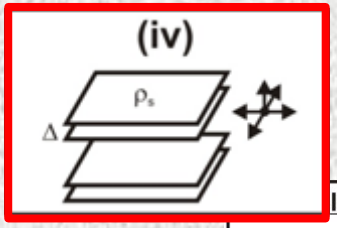


[Setoyam et al. *Carbon* 36 (1998) 1459]



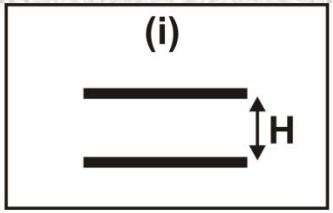
Vatamanu et al. J. Phys. Chem. Lett. **2015**, 6, 3594−3609

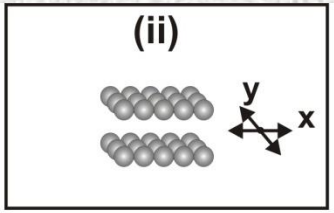
Modele węgli – idealne pory

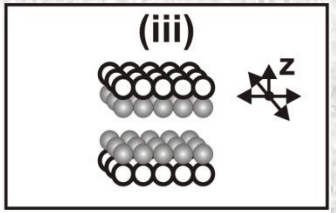


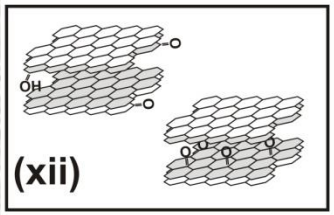
le:

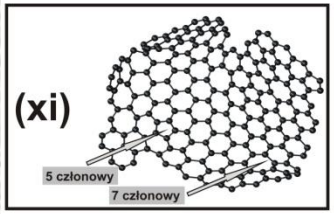
Biggsa i wsp.
Do i wsp.
Gubbinsa i wsp.
Harrisa i wsp.

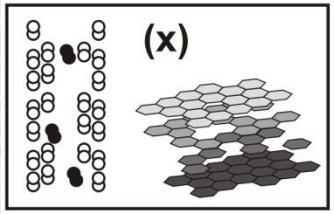


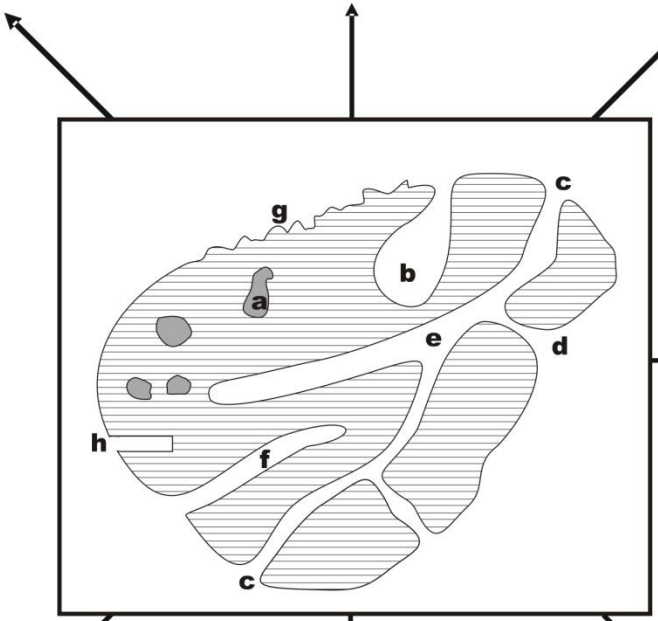


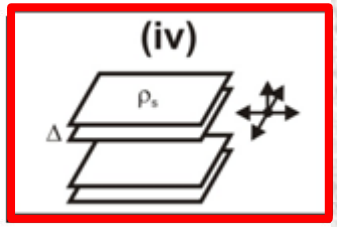


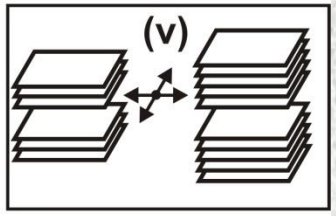


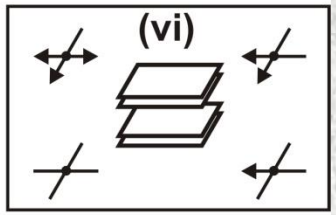


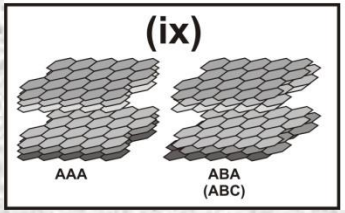


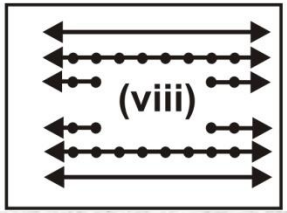


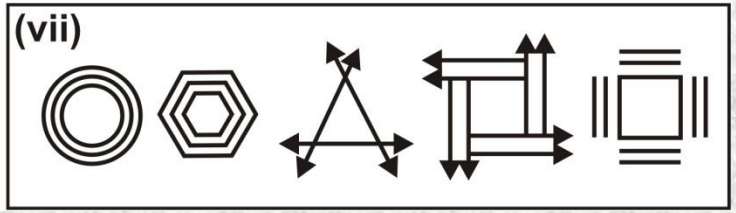




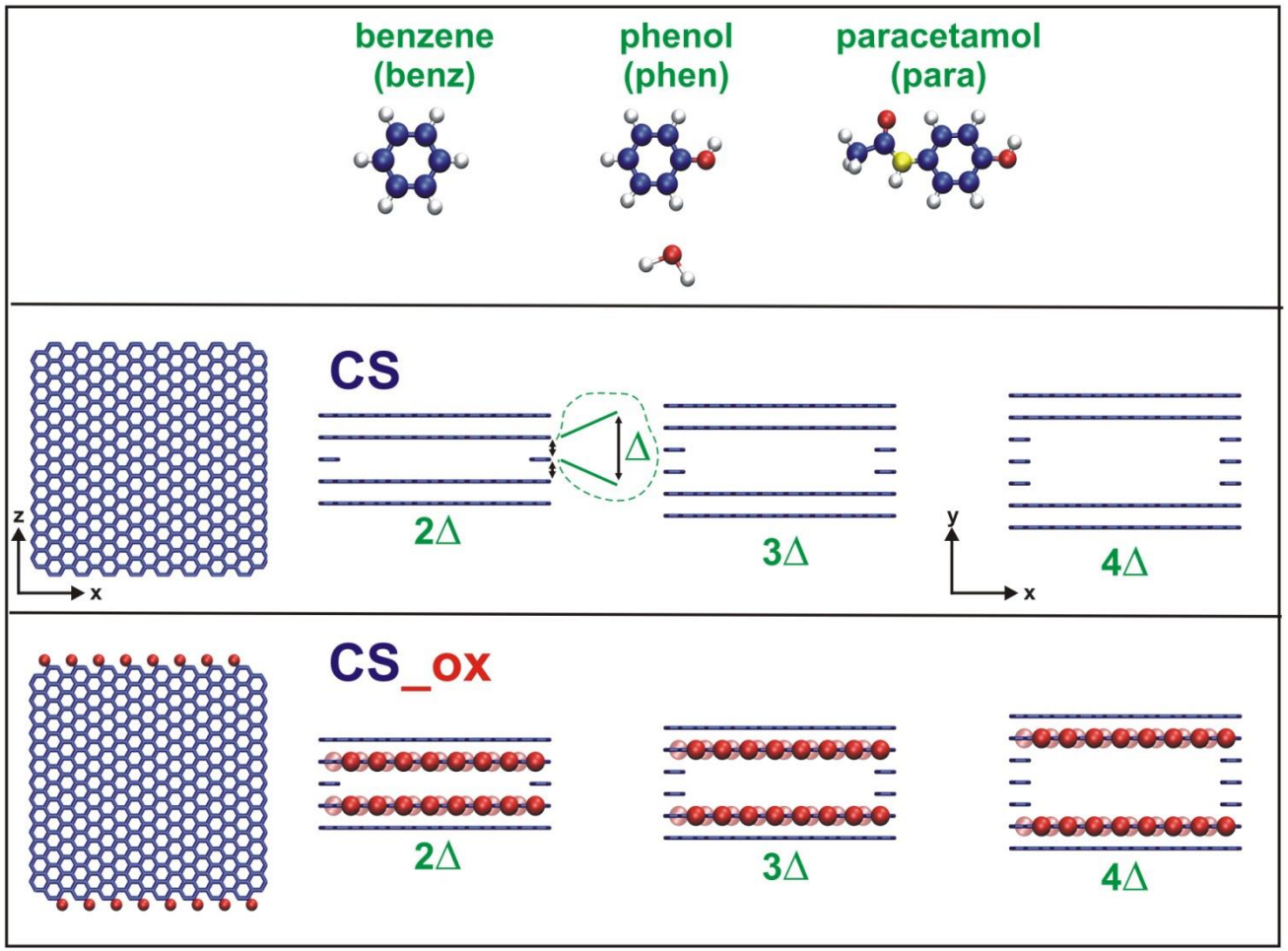








Modele węgli – idealne pory



P.A. Gauden et al., J. Phys.: Cond. Matt., 26, 055008 (2014)

Grafen

Modelowałem jeden aspekt heterogeniczności tego typu materiałów – sfałdowanie ich powierzchni.

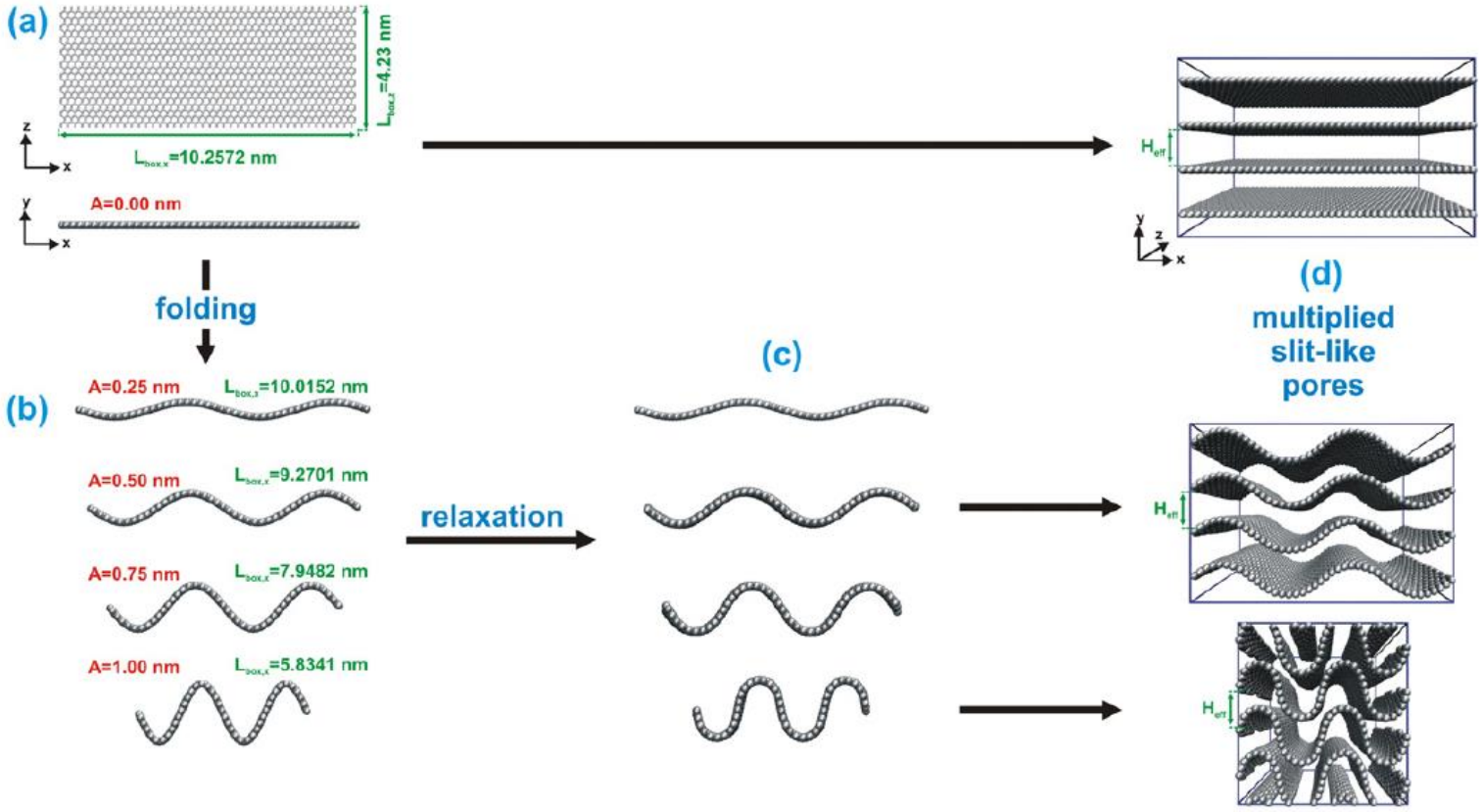
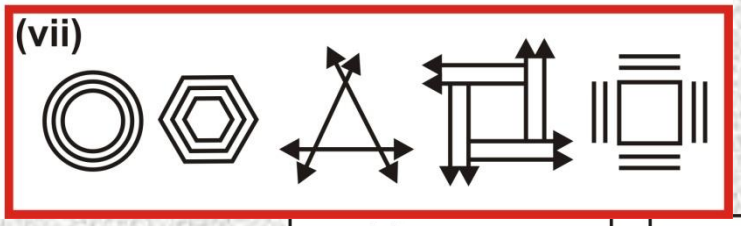


Figure 1. Schematic representation of the procedure applied to generate the simulation boxes with multiplied slit-like pores: (*a*) the starting graphene sheet, (*b*) folded sheets generated basing on equation (1) for all the considered values of amplitude (*A*), (*c*) the same planes after relaxation and (*d*) schematic representation of selected boxes (the frames reflect the size of the simulation box). It should be noted that this figure and all the snapshots and animations were created using the VMD program [15].

Struktury tego typy są nie tylko reprezentacją hipotetycznych nowych adsorbentów opartych na grafenie, ale również mogą być traktowane jako układy modelowe do badań nad wpływem pofałdowania ścian porów węglowych na adsorpcję.

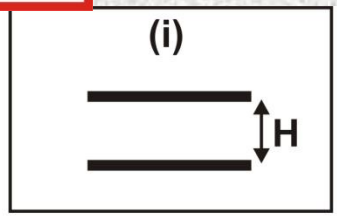
S. Furmaniak et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (2014) 485006-1-11

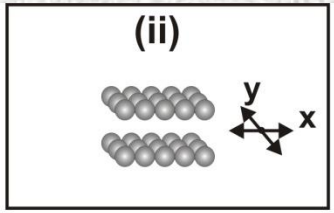
Modele węgli – idealne pory

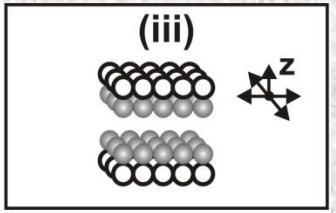


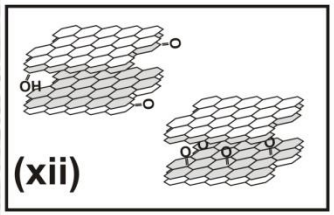
modele:

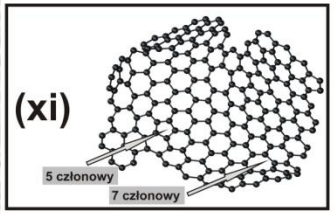
Biggsa i wsp.
Do i wsp.
Gubbinsa i wsp.
Harrisa i wsp.

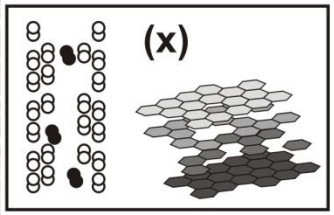


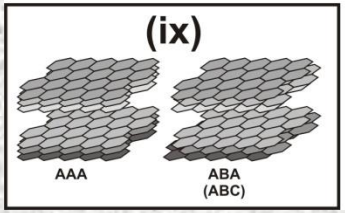


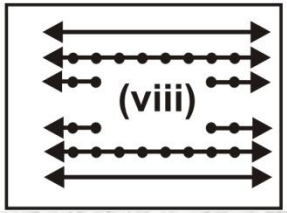


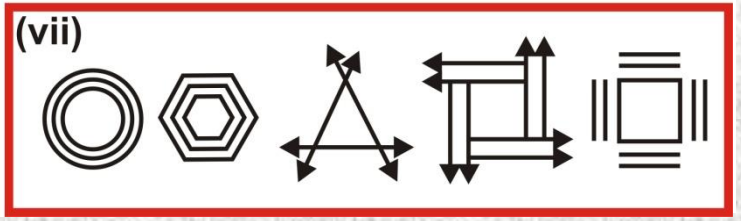


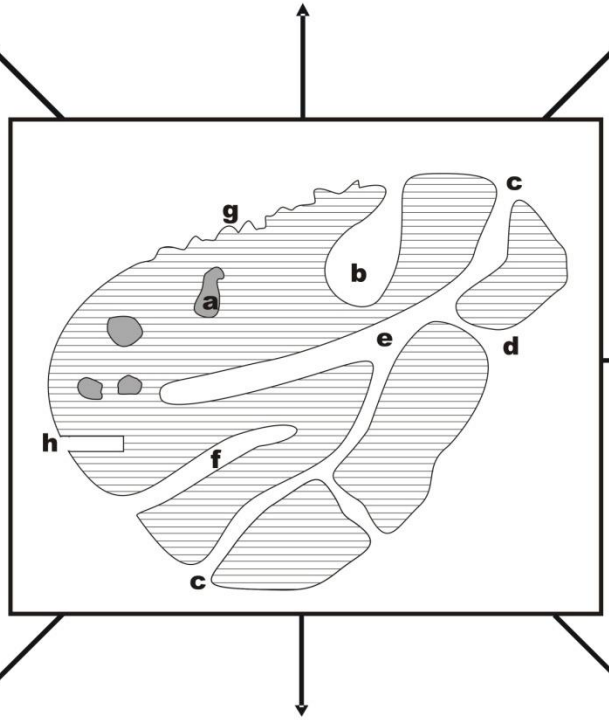


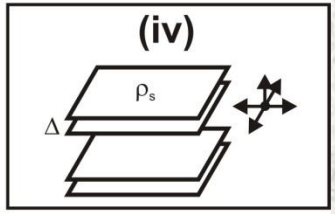


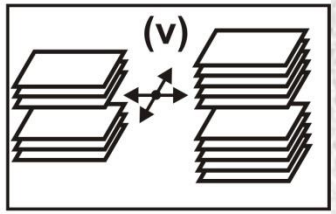


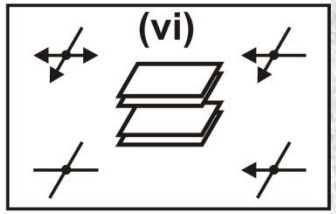


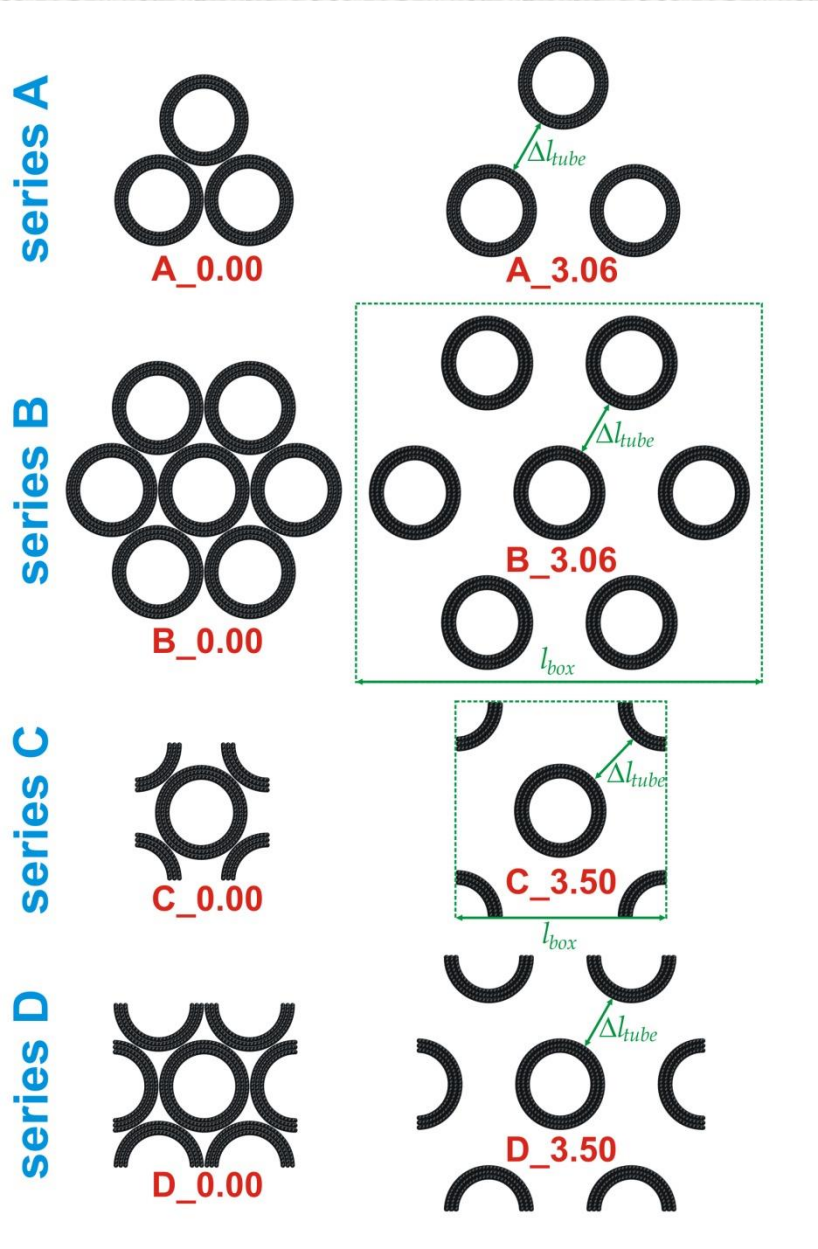












Materiały tego typu wykazują dobrze zdefiniowaną geometrię.

W związku z tym, w literaturze można odnaleźć liczne prace dotyczące symulacji adsorpcji wewnątrz nanorurek czy na ich zewnętrznych powierzchniach oraz na grafenie.

Otwartą kwestią pozostaje natomiast sposób ich wzajemnego ułożenia w skupiskach.

Nierozwiązanym problemem pozostaje również sposób uwzględnienia heterogeniczności tych nanomateriałów węglowych podczas symulacji.

P.A. Gauden et al., Adsorption, 19, 785 (2013)

Nanorogi węglowe

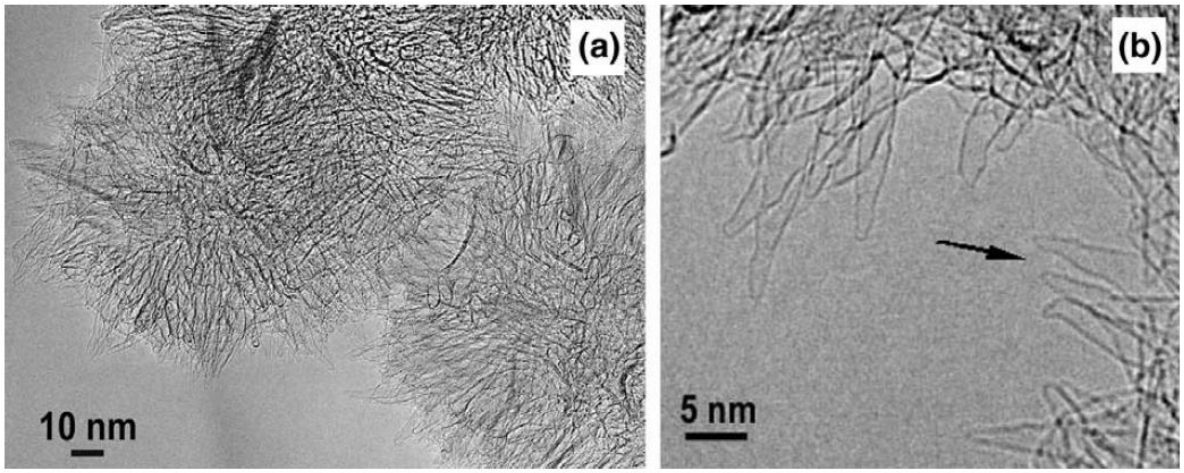


Fig. 1. (a) TEM micrograph of as-grown *dahlia*-SWNHs aggregates. (b) A magnified TEM image of single-wall carbon nanohorns showing their morphology; a clearly observed interstitial channel between adjacent nanohorns is indicated by arrow.

Bekyarova et al. *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 463

W budowie pojedynczych nanorogów węglowych można wyróżnić stożkowe zakończenie oraz długą (kilkudziesięcio nanometrową) część o geometrii zbliżonej do cylindrycznej.

Ze względu na to, iż objętość części stożkowej jest niewielka w porównaniu z częścią tubularną, w niektórych doniesieniach literaturowych podczas modelowania ich właściwości adsorpcyjnych nanorogi węglowe są przybliżane za pomocą nanorurek węglowych.

W pracach modelowych bada się również właściwości adsorpcyjne izolowanych nanostożków węglowych

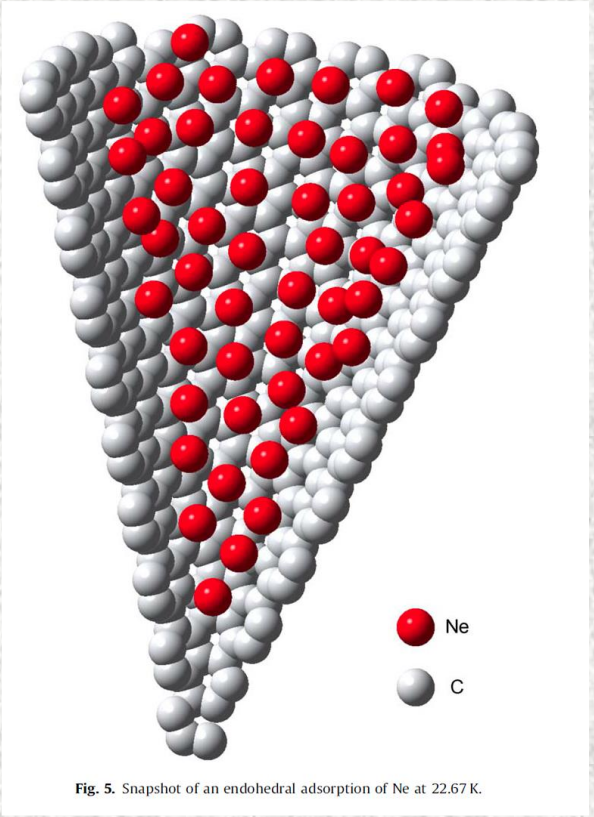


Fig. 5. Snapshot of an endohedral adsorption of Ne at 22.67 K.

Majidi and Tabrizi *Physica B* 405 (2010) 2144

Tanaka i wsp. [*J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7511] zaproponowali nieco bardziej złożony model, zawierający część stożkową oraz tubularną:

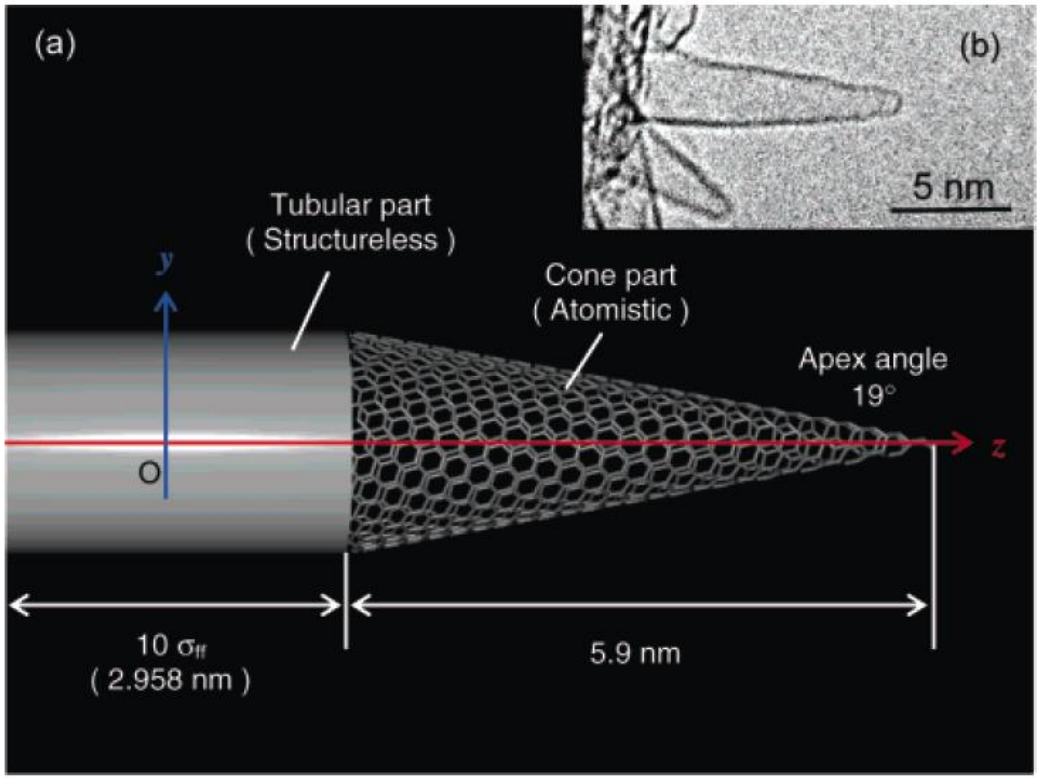


Figure 1. Schematic representation of the SWNH model used for the FH-GCMC simulations; only one conical part of the SWNH model is shown (a) and the TEM image of SWNH (b).

Nie uwzględnia on jednak struktury atomowej połączenia między nimi.

Brak jest również zamknięcia układu symulacyjnego po stronie przeciwnej do części stożkowej.

Hawelek i wsp. [*J. Phys. CHem. A.* 117 (2013) 9057] wygenerowali z wykorzystaniem symulacji MD model agregatu zbudowanego z 24 nanorogów połączonych z kulistym rdzeniem węglowym.

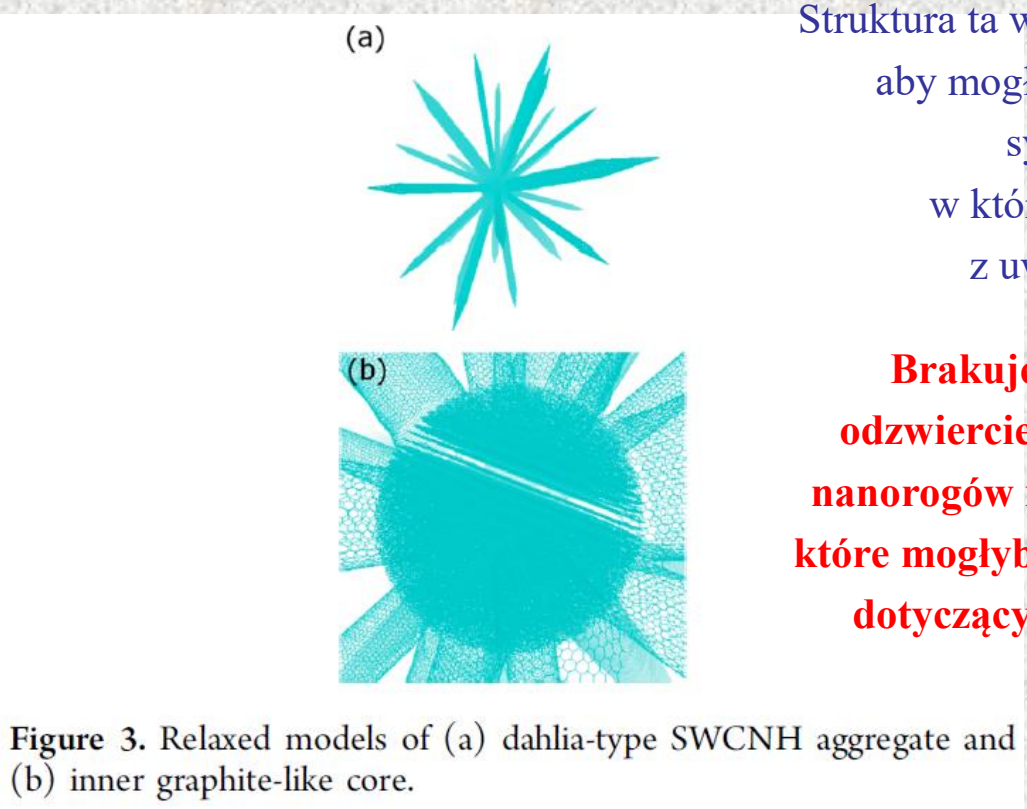


Figure 3. Relaxed models of (a) dahlia-type SWCNH aggregate and (b) inner graphite-like core.

Struktura ta wydaje się jednak zbyt duża (ok. 50 000 atomów), aby mogła być wykorzystana podczas standardowych symulacji właściwości adsorpcyjnych, w których cząsteczki adsorbatu są modelowane z uwzględnieniem ich struktury atomowej.

Brakuje natomiast realistycznych modeli w pełni odzwierciedlających strukturę atomową pojedynczych nanorogów różniących się parametrami geometrycznymi, które mogłyby być wykorzystane w badaniach modelowych dotyczących ich wpływu na właściwości adsorpcyjne.

Uzyskali zgodność parametrów struktury z tymi wyznaczonymi doświadczalnie z wykorzystaniem pomiarów rozpraszania neutronów.

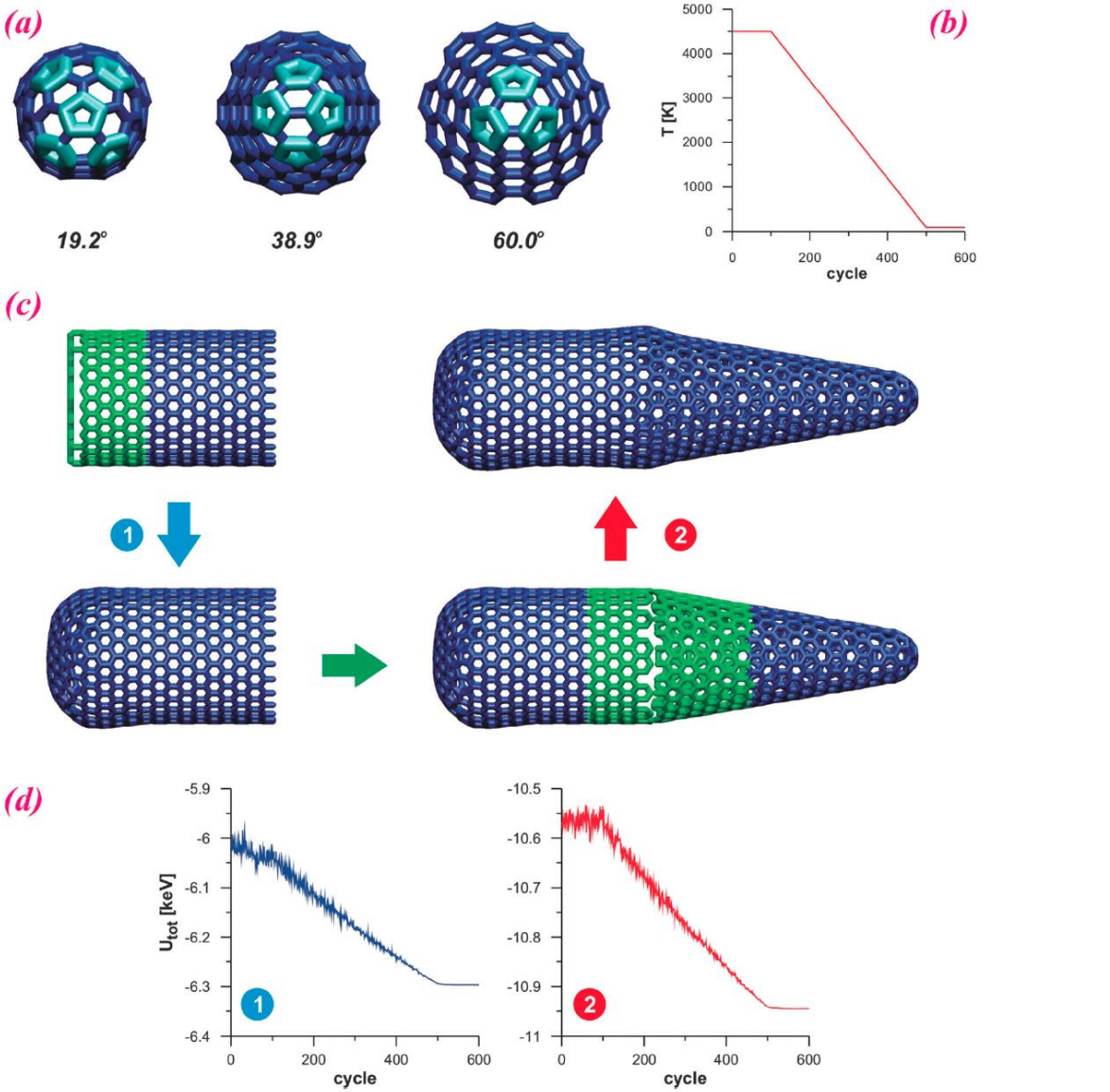


Fig. 1 Scheme of the applied method for the model nanohorns generation. (a) Tips of conical parts having different angles (the 5-membered rings are marked). (b) Changes in temperature during MMC simulation. (c) Successive stages of nanohorn generation (unfrozen atoms are marked as green; position of these atoms may be modified). (d) The changes in total energy of the system during (1) and (2) MMC simulation. (b)–(d) are presented for the example of the NH_2.02_03.0_19.2 nanohorn.

Według moje wiedzy powyższa praca była pierwszym doniesieniem dotyczącym wygenerowania w pełni atomistycznych modeli pojedynczych nanarogów węglowych.

Nanorogi węglowe

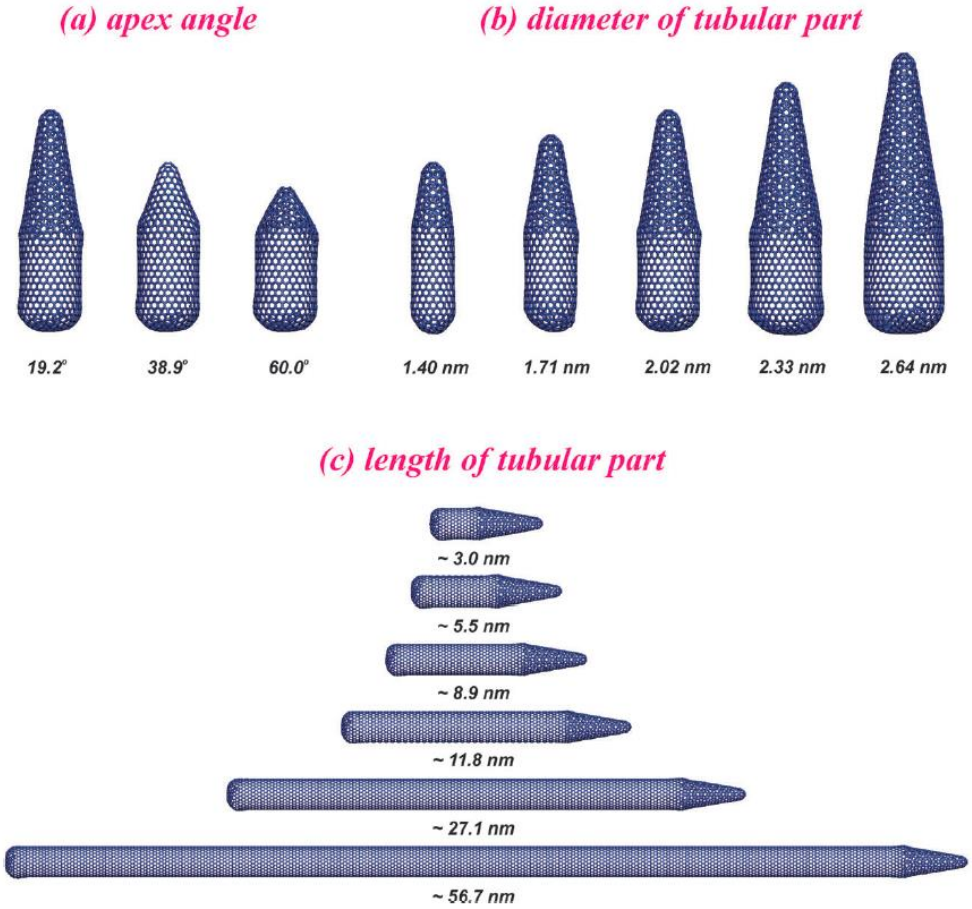
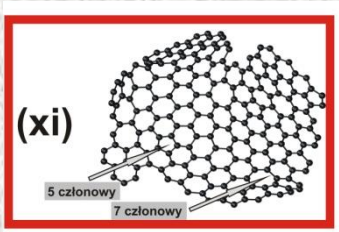


Fig. 2 Schematic representation of all considered model nanohorns having different: (a) apex angles (from left to the right: NH_2.02_03.0_19.2, NH_2.02_03.0_38.9, and NH_2.02_03.0_60.0), (b) diameters of tubular part at constant apex angle (from left to the right: NH_1.40_03.0_19.2, NH_1.71_03.0_19.2, NH_2.02_03.0_19.2, NH_2.33_03.0_19.2, and NH_2.64_03.0_19.2), and (c) lengths of tubular part (from top to bottom: NH_2.33_03.0_19.2, NH_2.33_05.5_19.2, NH_2.33_08.9_19.2, NH_2.33_03.0_11.8, NH_2.33_03.0_27.1, and NH_2.33_56.7_19.2). Part (c) is presented in another scale than parts (a) and (b).

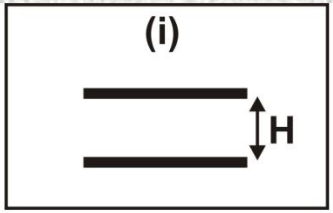
S. Furmaniak et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 1232-1240
S. Furmaniak et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 16468-16476
S. Furmaniak et al. *Chemical Physics Letters* 595-596 (2014) 67-72

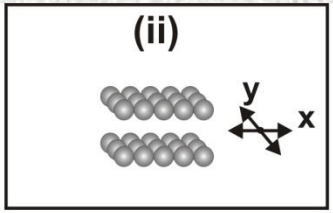
Modele węgli – wirtualne węgle

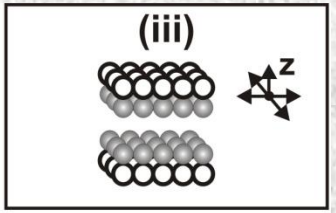


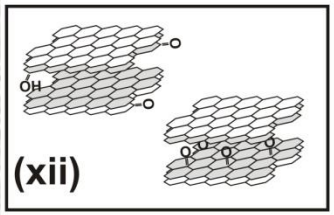
...odele:

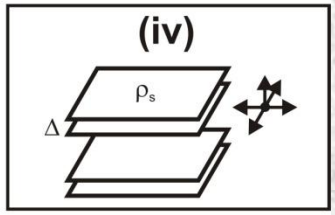
Biggsa i wsp.
Do i wsp.
Gubbinsa i wsp.
Harrisa i wsp.

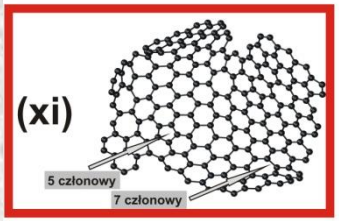


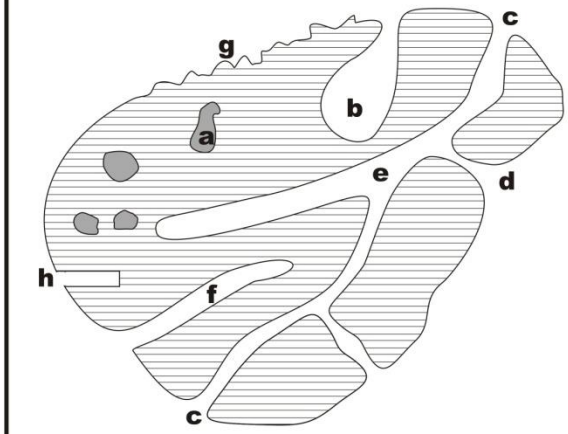


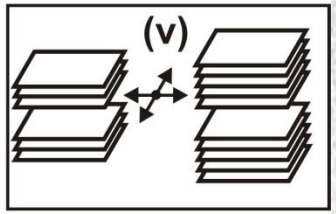


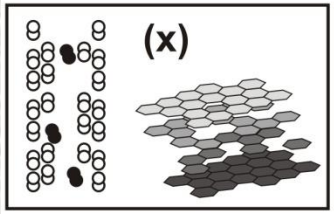


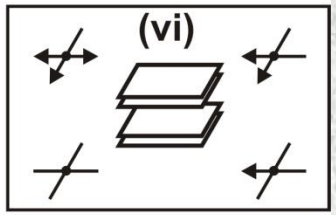


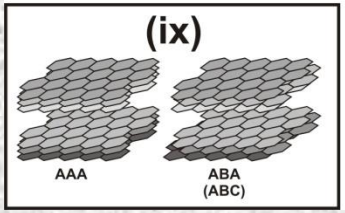


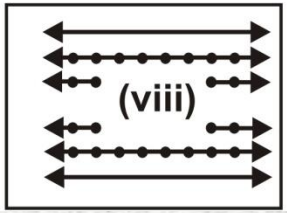


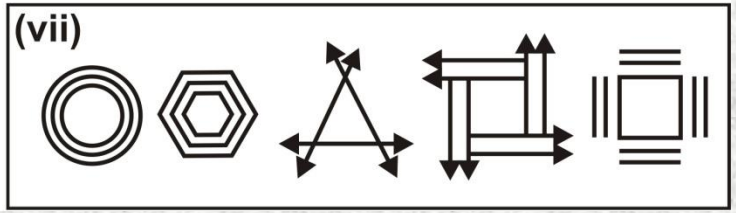












W większości przypadków w celu realistycznego odwzorowania struktury węgli rzeczywistych konieczne jest wyjście poza model porów szczelinowych i dążenie do uwzględnienia w strukturach modelowych heterogeniczności geometrycznej, topologicznej czy chemicznej (obecności heteroatomów).

Tego typu modele atomowe nanostruktury zostały określone przez Biggsa i Butsa mianem **wirtualnych węgli porowatych** (WWP).

W większości przypadków w celu realistycznego odwzorowania struktury węgli rzeczywistych konieczne jest wyjście poza model porów szczelinowych i dążenie do uwzględnienia w strukturach modelowych heterogeniczności geometrycznej, topologicznej czy chemicznej (obecności heteroatomów).

Tego typu modele atomowe nanostruktury zostały określone przez Biggsa i Butsa mianem **wirtualnych węgli porowatych** (WWP).

W literaturze można odnaleźć wiele propozycji tego typu struktur.

Można je podzielić na trzy grupy:

(i) skonstruowane z mniejszych fragmentów węglowych odpowiednio umieszczonych w komórce symulacyjnej,

W większości przypadków w celu realistycznego odwzorowania struktury węgli rzeczywistych konieczne jest wyjście poza model porów szczelinowych i dążenie do uwzględnienia w strukturach modelowych heterogeniczności geometrycznej, topologicznej czy chemicznej (obecności heteroatomów).

Tego typu modele atomowe nanostruktury zostały określone przez Biggsa i Butsa mianem **wirtualnych węgli porowatych** (WWP).

W literaturze można odnaleźć wiele propozycji tego typu struktur.

Można je podzielić na trzy grupy:

(i) skonstruowane z mniejszych fragmentów węglowych odpowiednio umieszczonych w komórce symulacyjnej,

(ii) uzyskanych na drodze symulacyjnej poprzez minimalizację energii,

.

W większości przypadków w celu realistycznego odwzorowania struktury węgli rzeczywistych konieczne jest wyjście poza model porów szczelinowych i dążenie do uwzględnienia w strukturach modelowych heterogeniczności geometrycznej, topologicznej czy chemicznej (obecności heteroatomów).

Tego typu modele atomowe nanostruktury zostały określone przez Biggsa i Butsa mianem **wirtualnych węgli porowatych** (WWP).

W literaturze można odnaleźć wiele propozycji tego typu struktur.

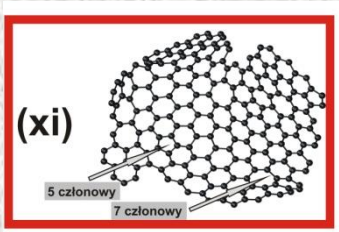
Można je podzielić na trzy grupy:

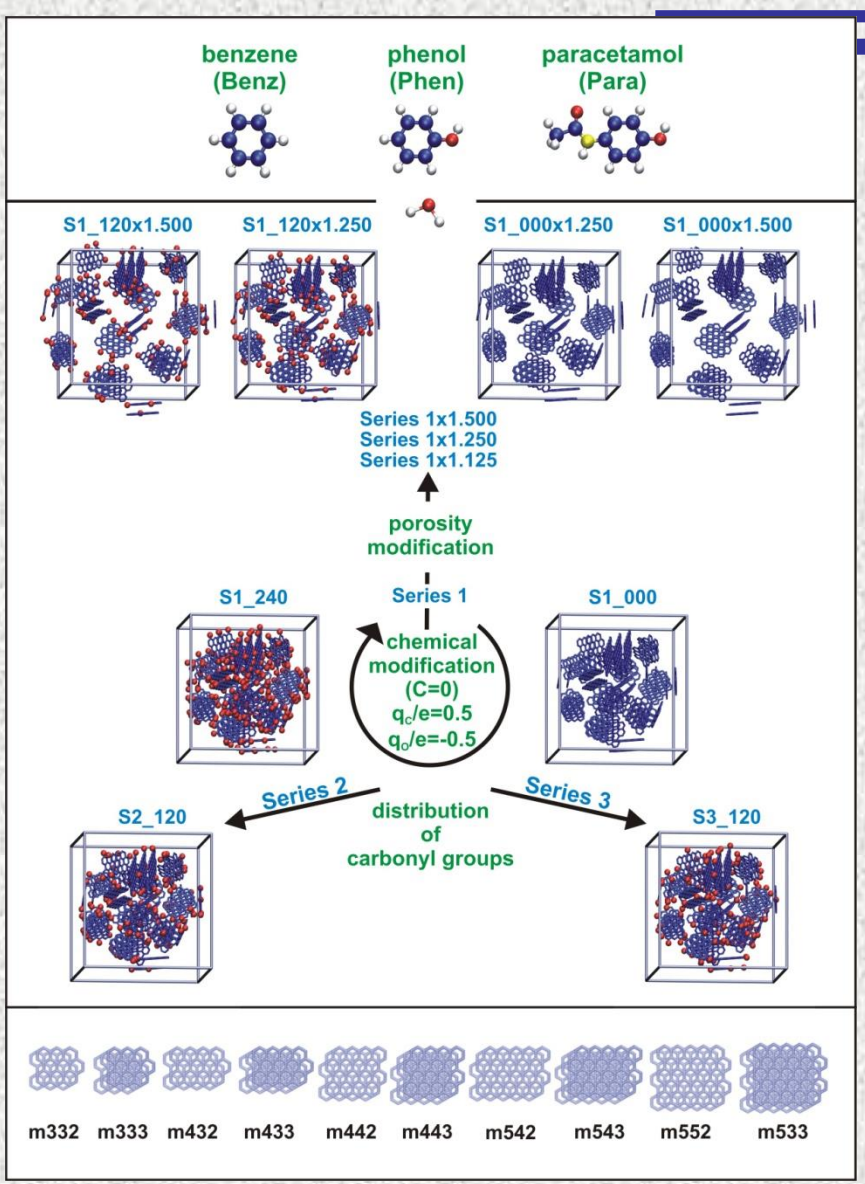
(i) skonstruowane z mniejszych fragmentów węglowych odpowiednio umieszczonych w komórce symulacyjnej,

(ii) uzyskanych na drodze symulacyjnej poprzez minimalizację energii,

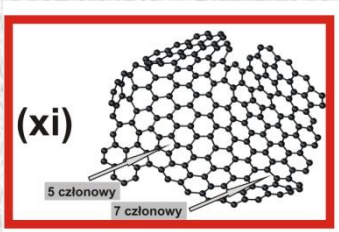
(iii) uzyskanych w wyniku symulacji techniką hybrydowego odwrotnego Monte Carlo (ang. hybrid reverese Monte Carlo, HRMC).

Modele węgli – wirtualne węgle





A.P. Terzyk et al. Chem. Phys. Lett., 515, 102 (2011)



Modele węgli – wirtualne węgle

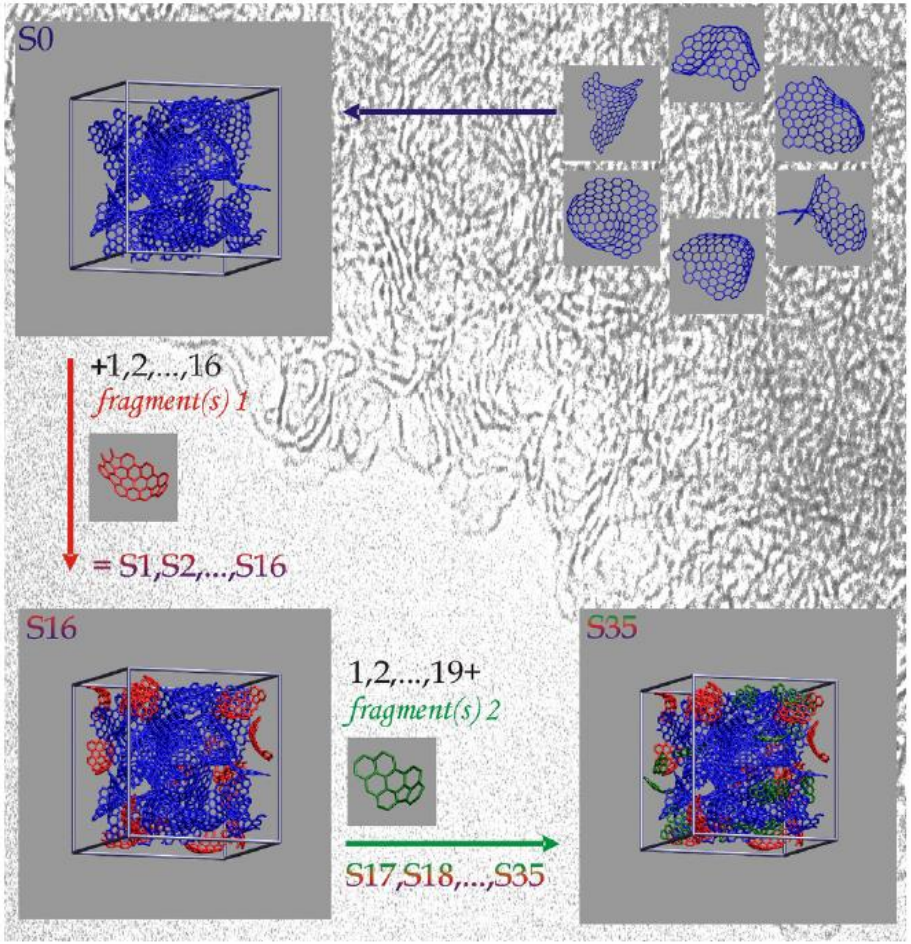


Figure 1. Illustration of the individual fragments forming the initial microporous structure S0, and the procedure for creating carbon structures from this by the addition (using the Monte Carlo algorithm) of fragments 1 and 2. Simulation boxes with structures S0, S16 and S35 are shown. The background shows a typical HRTEM picture of microporous 'hard' carbon.

A.P. Terzyk, S. Furmaniak, P.A. Gauden, P.J.F. Harris, P. Kowalczyk, Virtual Porous Carbons, in Novel Carbon Adsorbents (Ed. J. Tascon), Ch. 3, Elsevier, London, 2012.

Grupa (i)

Harrisa i wsp.

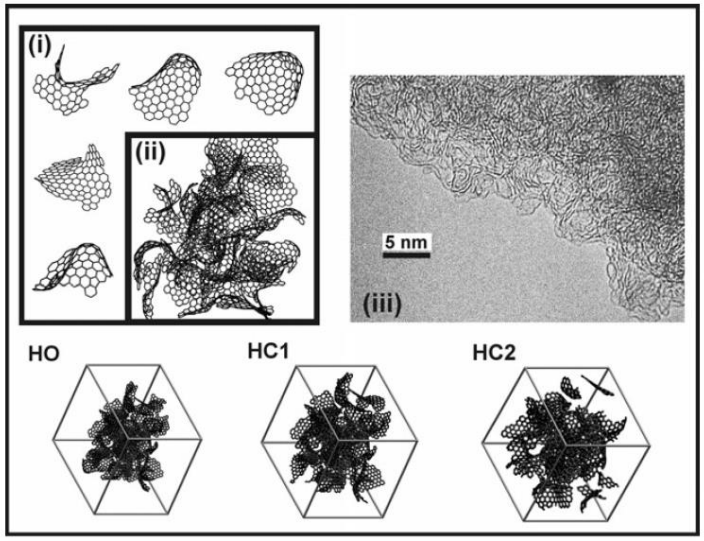


Fig. 1 Model of non-graphitizing carbon based on fullerene-like elements: (i) the individual fragments; (ii) structure constructed from fragments (2-D); (iii) typical HRTEM results for synthetic activated carbon A obtained from poly(furfuryl alcohol).[16,57–61] Also, the (3-D) models of the structures of studied synthetic "hard" carbons: HO—the original (micro-mesoporous) structure postulated from HRTEM results; HC1—micro-mesoporous structure cut from the structure HO; HC2—the internal (microporous) box cut from the structure HO.

Terzyk et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 5919

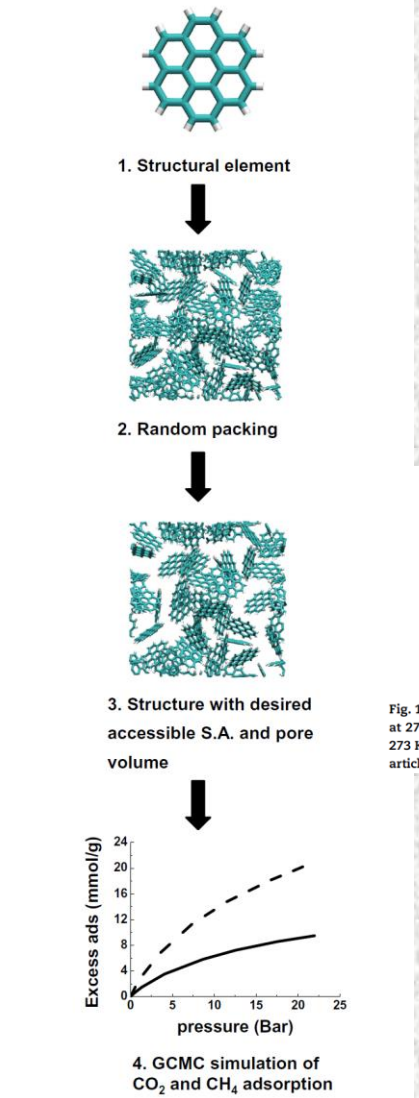


Fig. 1 – Schematic description of the model construction process.

Di Biase i Sarkisov

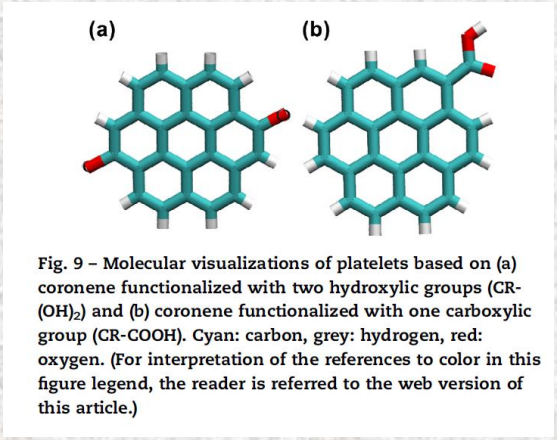


Fig. 9 – Molecular visualizations of platelets based on (a) coronene functionalized with two hydroxylic groups (CR-$(OH)_2$) and (b) coronene functionalized with one carboxylic group (CR-COOH). Cyan: carbon, grey: hydrogen, red: oxygen. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

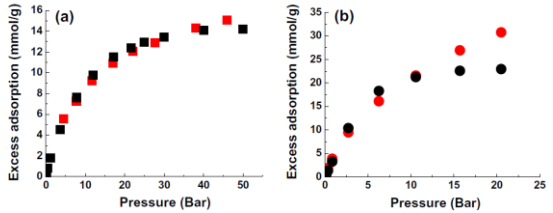


Fig. 18 – (a) Comparison between simulated (black squares) and experimental [16] (red squares) adsorption isotherms for CH_4 at 273 K. (b) Comparison between simulated (black circles) and experimental (red circles) adsorption isotherms for CO_2 at 273 K. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Di Biase and Sarkisov *Carbon* 64 (2013) 262

Główną wadą modeli z grupy (i) jest ich niefizyczność wynikająca z zaniedbania połączeń pomiędzy poszczególnymi fragmentami.

Grupa (ii)

Powles i wsp.

symulacja MD

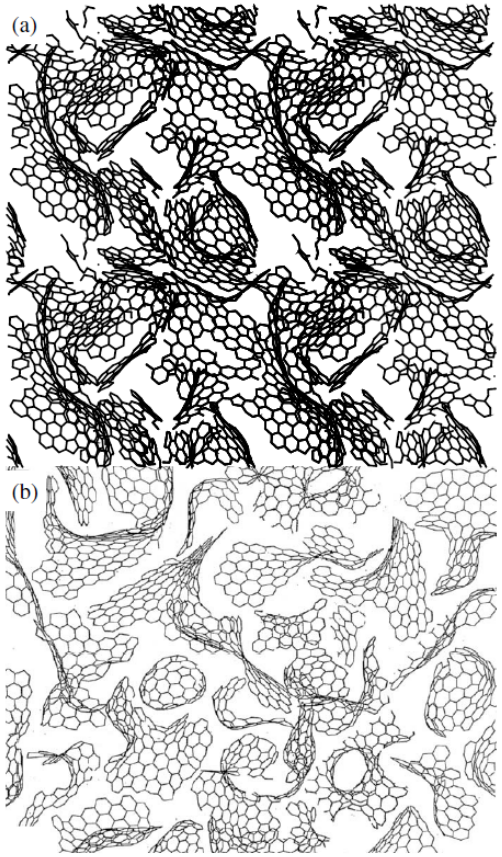


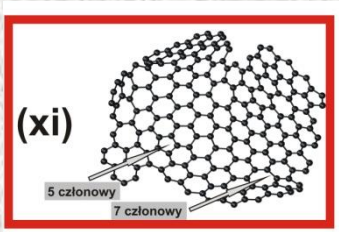
FIG. 9. The highly curved sp^2 sheet structure we observe in annealed low-density systems is very similar to a hypothetical structure for glassy carbon proposed by Harris (Ref. 44). (a) A 19 Å section of the 1.5 g/cc system annealed at 3500 K for 200 ps under 3D periodic boundary conditions. Several periodic images are included to highlight the medium- and long-range structure. Only bonds are shown, where bonds are drawn between atoms closer than 1.85 Å. Bonds crossing the boundaries of the section are not drawn. (b) Hypothetical fullerene-related structure proposed for glassy carbon by Harris (Ref. 44). From P. J. F. Harris, "Fullerene-related structure of commercial glassy carbons," Philos. Mag. 84, 3159 (2004). Copyright 2004. Reprinted by permission of Taylor & Francis Group (http://www.informaworld.com).

Powles et al. *Phys. Rev. B* 79 (2009) 075430

Problem niefizyczności
na ogół nie występuje
w przypadku (ii) grupy WWP.

W tym przypadku struktura jest zoptymalizowana energetycznie, co uzyskuje się stosując podczas symulacji odpowiednie pole siłowe odzwierciedlające energetykę różnych typów oraz geometrii wiązań, jakie mogą powstawać pomiędzy atomami węgla.

Podczas minimalizacji energii układu powstaje zwykle jedna trójwymiarowa mikrostruktura złożona z wzajemnie połączonych fragmentów.



Modele węgli – wirtualne węgle

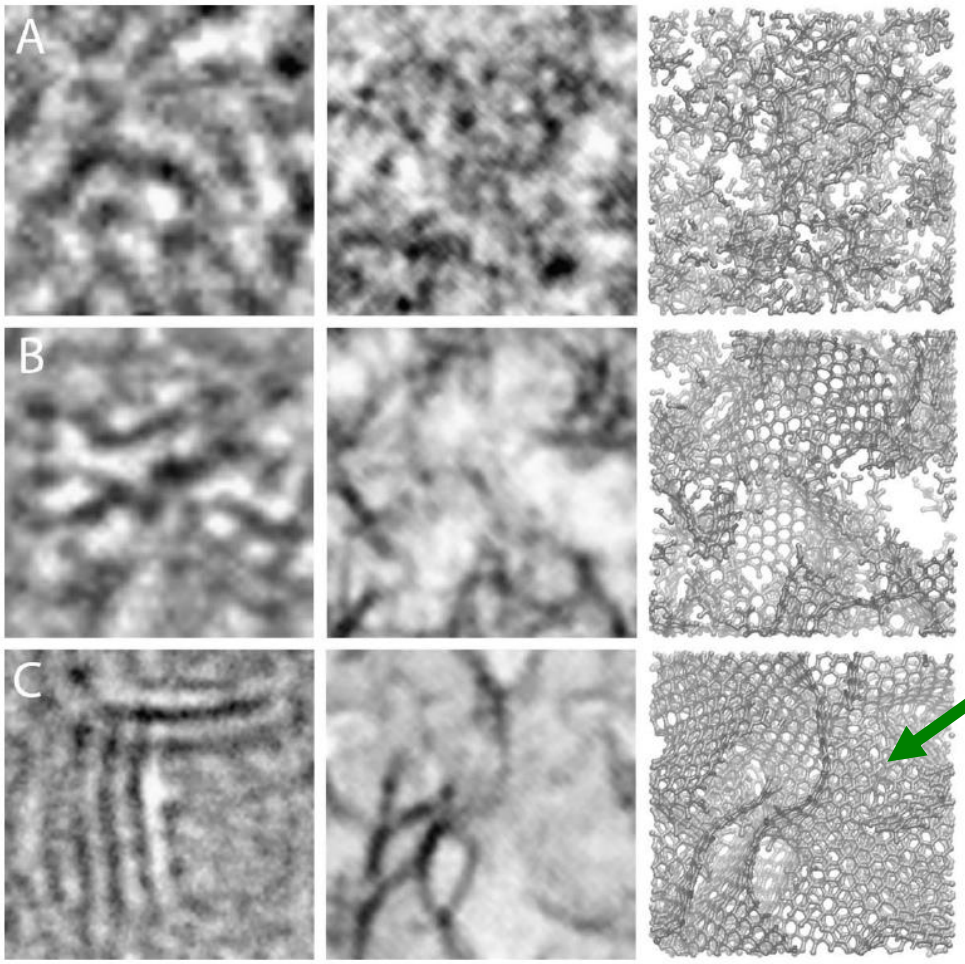
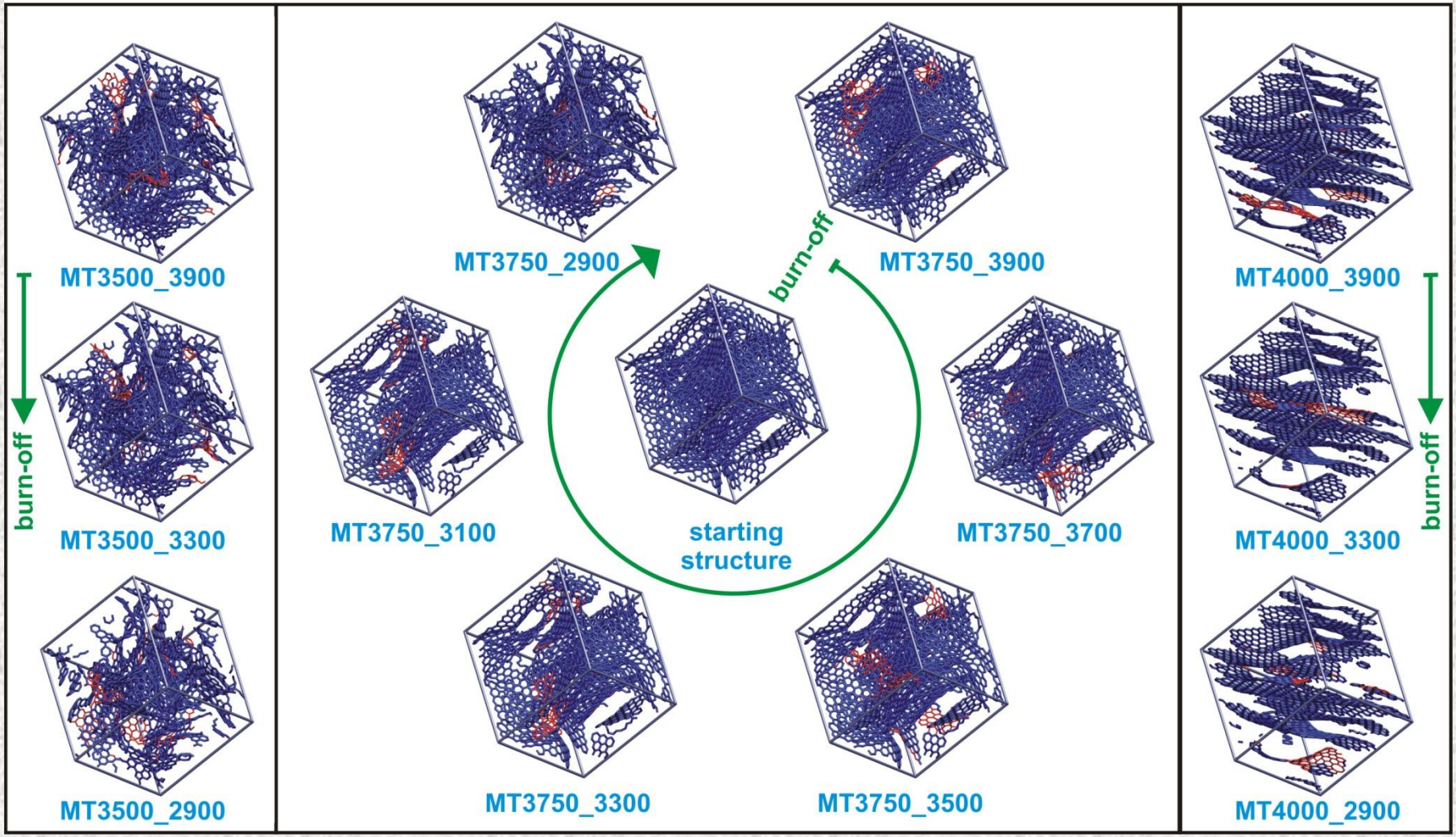


Fig. 3 – Comparison of experimental HRTEM images (*left column*), simulated HRTEM images (*center column*) and snapshots of the model structures (*right column*). Each images has been scaled such that the edge length corresponds to 4 nm. (A) HRTEM images of Ti-CDC synthesized at 600 °C and QMD structure quenched at 64x, respectively. (B) Same as (A) except for 800 °C and 8x. (C) Same as (A) except for 1200 °C and 1x.

J.C. Palmer et al., Carbon, 48, 1116, 2010.



S. Furmaniak, et al., Journal of Colloid and Interface Science 360 (2011) 211–219.

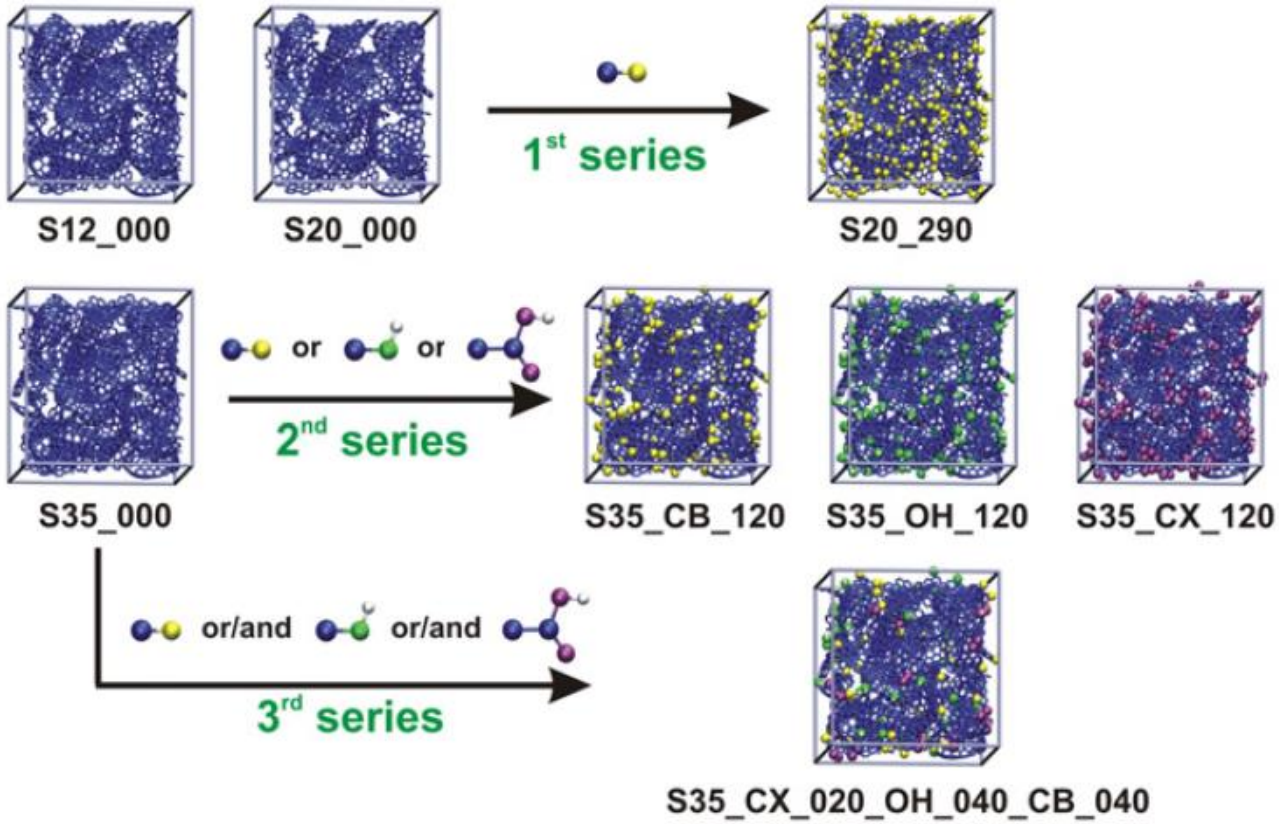


Figure 1. Schematic representation of the creation of VPC series 1–3 studied in this paper. This figure and movie 1 (supplementary data available at stacks.iop.org/JPhysCM/22/085003/mmedia) were created using the VMD program [14, 15].

Grupa (iii)

Palmer i wsp.

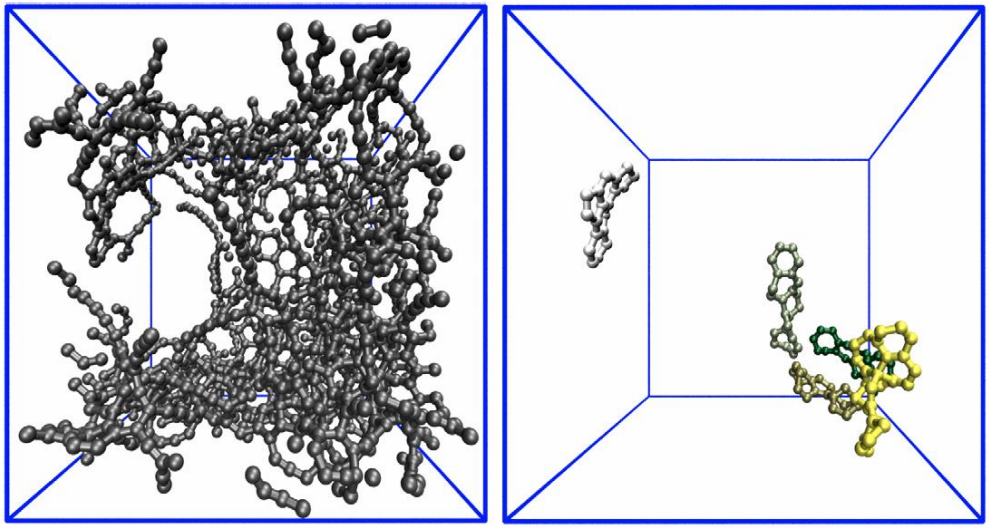


Fig. 2 – (Left) a molecular snapshot of the model for BPL illustrates the highly amorphous nature of the material. Spheres and cylinders are carbon atoms and carbon–carbon bonds, respectively. (Right) five representative graphene microcrystals identified in the BPL model using ring connectivity analysis. Their respective locations can be directly mapped onto the larger structure on the left by superimposing the unit cells.

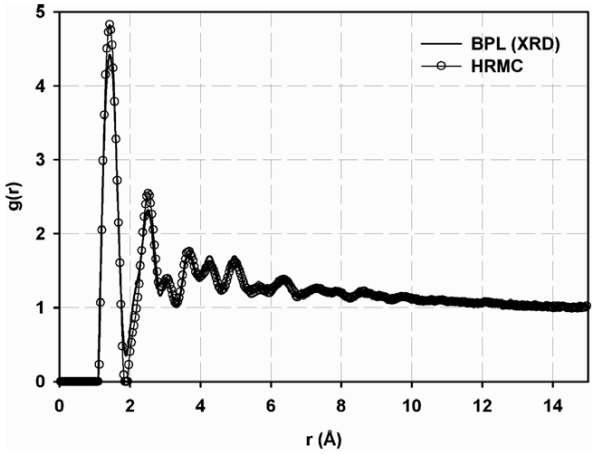


Fig. 1 – Radial distribution functions for BPL (from XRD) and the HRMC-generated model.

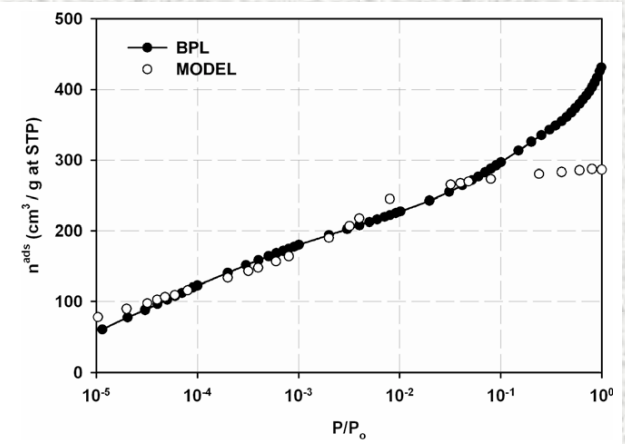


Fig. 4 – Simulated and experimental nitrogen adsorption isotherms for the HRMC model and the BPL sample, respectively.

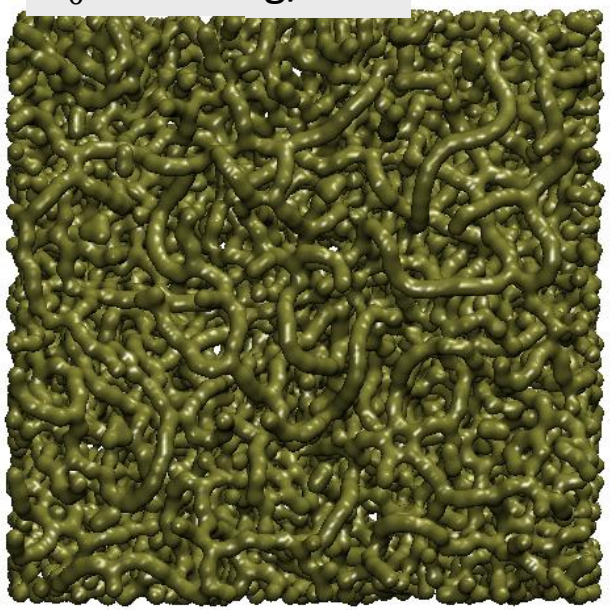
Pomimo, że symulacje HRMC pozwalają na otrzymanie mniej lub bardziej realistycznych replik materiałów rzeczywistych, to ich wykorzystanie w systematycznych badaniach modelowych jest utrudnione ze względu na brak „elastyczności”.

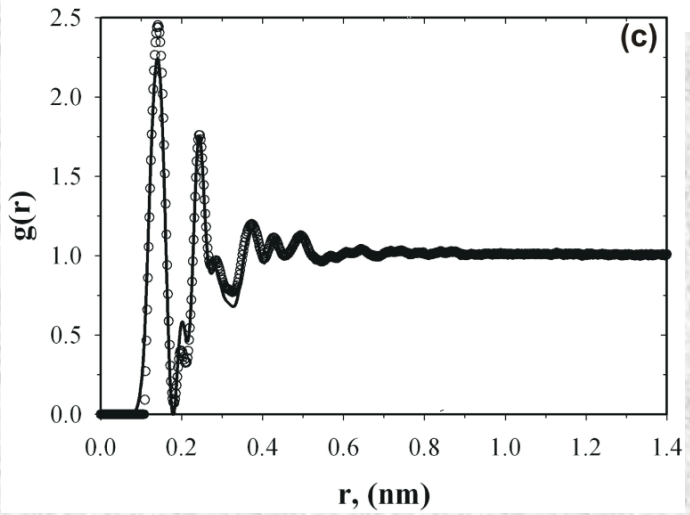
Ponieważ odzwierciedlają one strukturę rzeczywistego węgla praktycznie niemożliwa jest modyfikacja ich właściwości, jak np. porowatość.

Palmer et al. *Carbon* 47 (2009) 2904

Wide-Angle X-ray Scattering (nonporous disordered carbon matrix)

$r_0 = 2.09$ g/cm^3





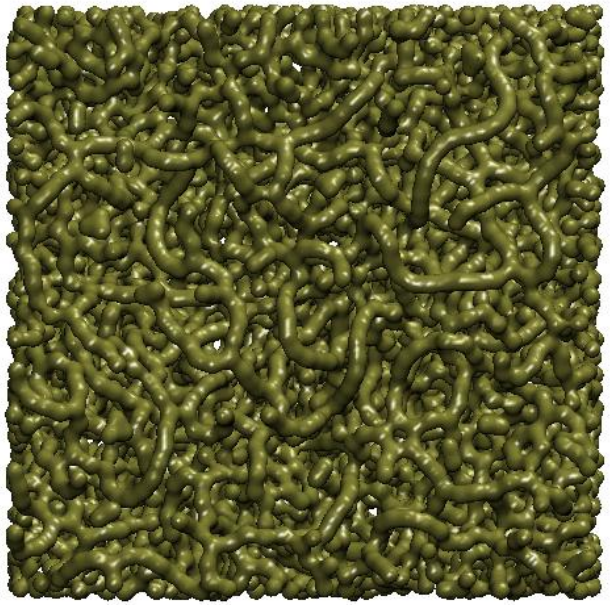
"CMS-F possesses a disordered matrix enrich with **bended carbon chains and various carbon clusters** as opposed to the turbostratic carbon or graphite-like microcrystals."

"It is very tempting to make speculations that observed carbon chains are **reminiscent of cellulose chains** used as precursor materials in the CMS-F synthesis."

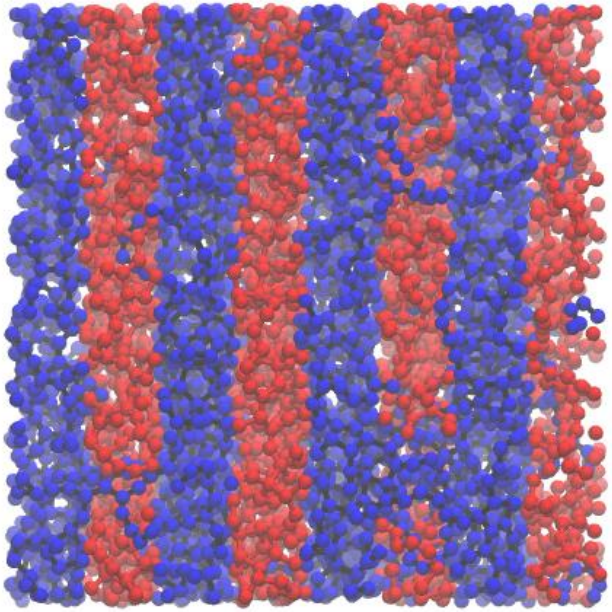
[Kowalczyk et al. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 2996]

In-silico burn-off process (Wide-Angle X-ray Scattering/He pycnometry/N_2 porosimetry)

$r_0 = 2.09$ g/cm³



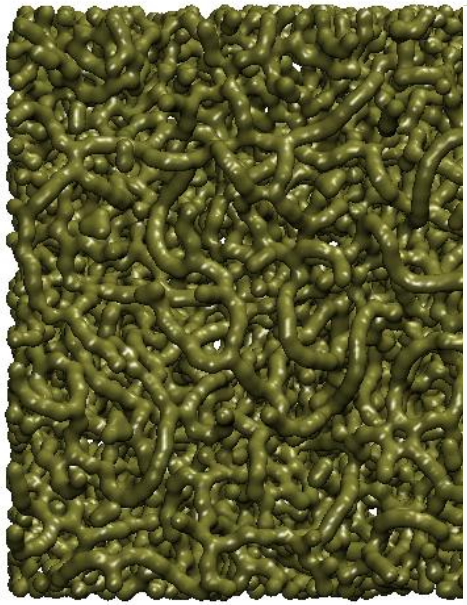
$r_{sample} = 1.22$ g/cm³

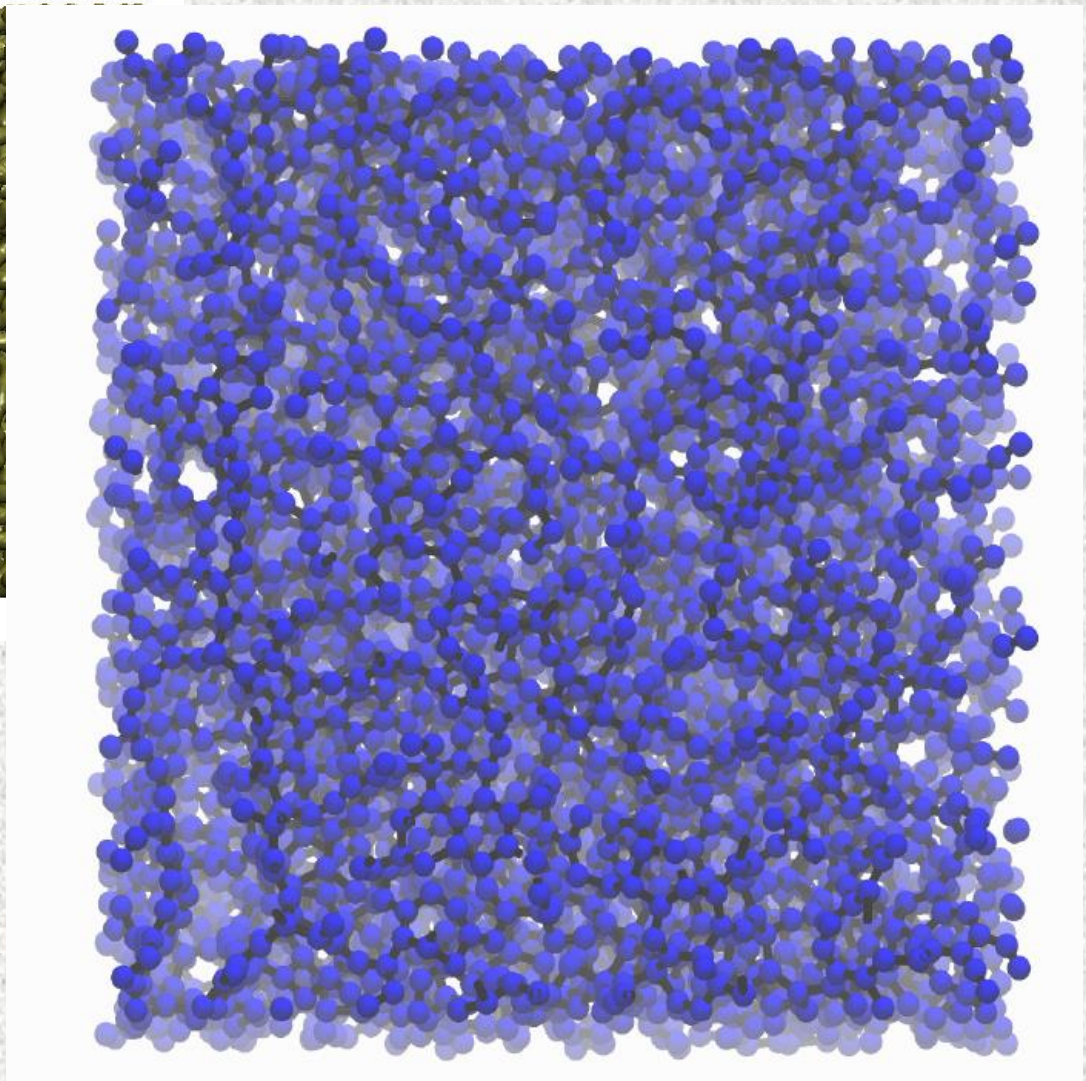


In-silico burn-off process (Wide-Angle X-ray Scattering/He pycnometry/N_2 porosimetry)

$r_0 = 2.09$ g/cm³

$r_{sample} = 1.22$ g/cm³

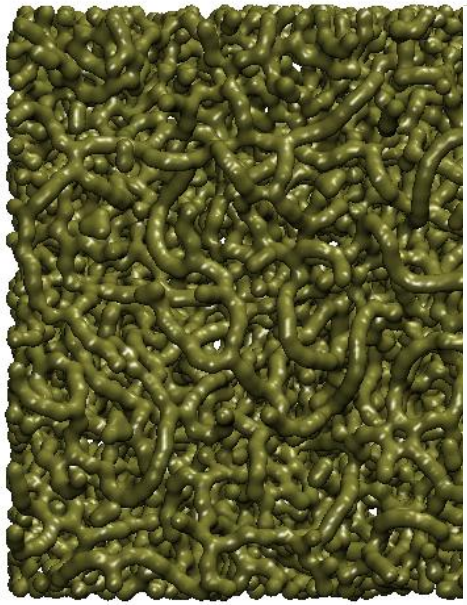


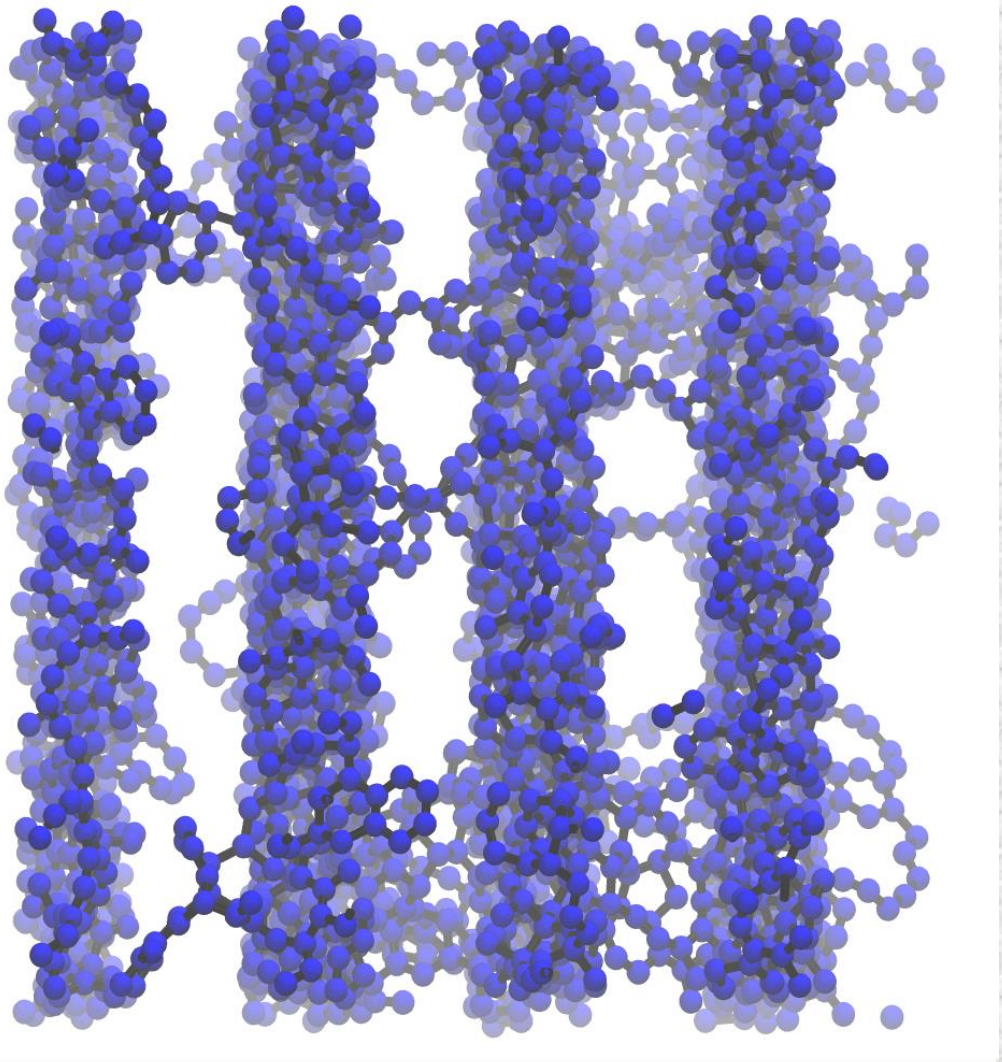


In-silico burn-off process (Wide-Angle X-ray Scattering/He pycnometry/N_2 porosimetry)

$r_0 = 2.09$ g/cm³

$r_{sample} = 1.22$ g/cm³

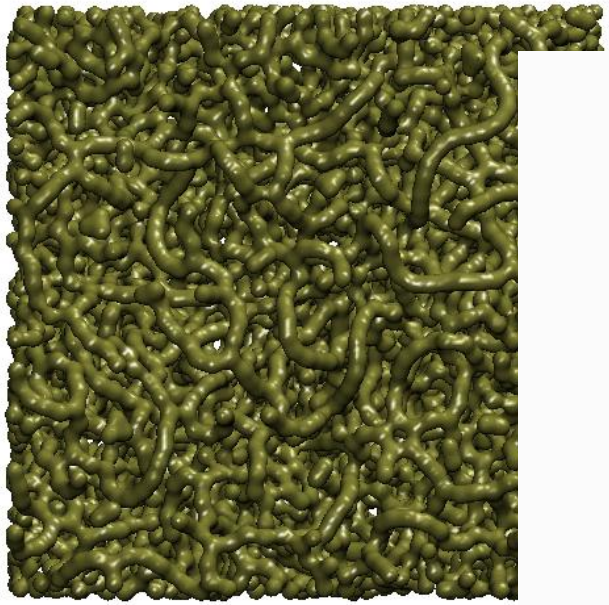


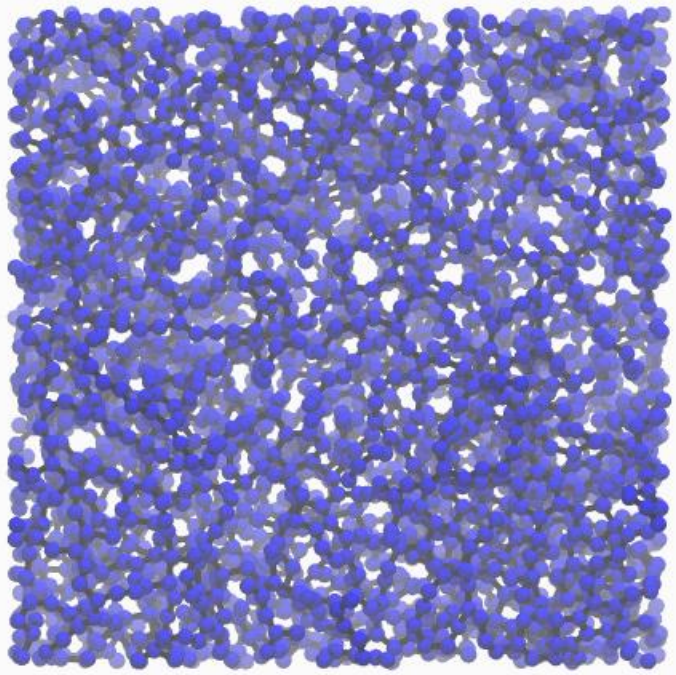


In-silico burn-off process (Wide-Angle X-ray Scattering/He pycnometry/N_2 porosimetry)

$r_0 = 2.09$ g/cm³

$r_{sample} = 1.22$ g/cm³





PODSUMOWANIE

Systematyczne badania dotyczące zależności pomiędzy strukturą porowatą i/lub zawartością heteroatomów wymagają serii WWP różniących się pod względem tych parametrów.

W związku z tym, w tego typu pracach najbardziej użyteczne wydają się być WWP z grup (i) i (ii).

Pomimo tego w wielu pracach dotyczących wykorzystania WWP do modelowania procesu adsorpcji wykorzystywana jest tylko pojedyncza struktura lub niewielka ich liczba.

Prace bazujące na seriach WWP o systematycznie zmieniających się właściwościach są natomiast nieliczne.

W badaniach tego typu często **nie uwzględnia się** również obecności grup funkcyjnych związanych z WWP.

PODSUMOWANIE

A.P. Terzyk, P.A. Gauden, M. Wiśniewski, S. Furmaniak (A.P. Terzyk, P. Kowalczyk)

Nowoczesne metody charakteryzacji oraz przewidywania zdolności sorpcyjnych materiałów nanoporowatych,

2007 - 2011

39 artykułów, IF_{2013} = 104, MNiSW = 995 punktów

A.P. Terzyk, P.A. Gauden, M. Wiśniewski, S. Furmaniak (A.P. Terzyk, P. Kowalczyk)

Wykorzystanie symulacji komputerowych w badaniu zdolności sorpcyjnych materiałów nanoporowatych

2011 - 2013

30 artykułów, IF_{2013} = 93, MNiSW = 870 punktów

P.A. Gauden, S. Furmaniak, W. Zieliński (A.P. Terzyk, P. Kowalczyk)

Wykorzystanie metod Monte Carlo oraz Molecular Dynamics do opisu zjawisk międzyfazowych zachodzących na materiałach węglowych

2014 – 2015(2017)

14 artykułów, IF_{2014} = 43, MNiSW = 360 punktów

Dziękuję za uwagę...

http://www.chem.uni.torun.pl/~gaudip/wegiel/index.html