



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Simulación de estructuras de carbono, entre el
grafito y el diamante

Lydia Alonso Sanz

Tutores: J. A. Alonso y M. J. López

Índice

Resumen.....	Página 5
Abstract.....	Página 6
1.- Introducción.....	Página 7
2.- Resumen teórico y método.....	Página 9
3.- Resultados obtenidos.....	Página 14
4.- Resumen y conclusiones.....	Página 33
5.- Bibliografía.....	Página 35

Resumen:

El carbono puro es uno de los materiales inorgánicos más importantes. Una de las razones es que el carbono existe en diferentes formas alotrópicas, como el grafito, el diamante, los fullerenos o los nanotubos de carbono. Aunque todas las formas sean carbono, tienen propiedades muy diferentes, por ejemplo el diamante es el material más duro que se conoce, mientras que el grafito es uno de los materiales más blandos. Entre los materiales de carbono puro destacan los carbones porosos que se producen extrayendo metales de carburos, que se denominan carbones derivados de carburos (CDC).

En este trabajo estudiaremos dos CDCs: i) el derivado del carburo de silicio (SiC-6H , de estructura hexagonal) y ii) el derivado del carburo de circonio (ZrC , de estructura cúbica). Para el estudio utilizaremos la dinámica molecular, que nos permitirá ver cómo colapsa la estructura del armazón de carbono cuando se han eliminado todos los átomos de metal del carburo correspondiente. Además investigaremos otros materiales de carbono como función de su densidad, hasta densidades superiores a la del grafito. Para cada material y densidad hemos realizado dinámicas moleculares a tres temperaturas diferentes. Las estructuras finales obtenidas en cada simulación se congelan para obtener las estructuras estables a temperatura ambiente, mediante el método conocido como "Thermal Quenching" o extinción térmica. Finalmente se caracterizarán las estructuras atendiendo a la porosidad del material, y determinaremos su nivel de grafitización, además de compararlos con algunos resultados experimentales.

Abstract:

Pure carbon is one of the most important inorganic materials. One of the reasons is that carbon exists in different allotropic forms, such as graphite, diamond, fullerenes or carbon nanotubes. Although all of it is carbon, every form has different properties, for example diamond is the hardest material we know, while graphite is one of the softest. Among this pure carbon materials, we can distinguish porous carbons obtained by extracting metals from carbides, known as carbide derived carbons (CDC).

In this work, we will study two different CDCs: i) silicon carbide derived carbon (SiC-6H) with hexagonal structure, and ii) zirconium carbide derived carbon (ZrC) with cubic structure. For this study we will use Molecular Dynamics, which will allow us to watch the internal collapse of the carbon structure in both CDCs. In addition, we will study some other carbon materials attending to its different densities, even higher densities than graphite. For each material and density, we have performed three different simulations, with three different temperatures. Final structures obtained in each simulation are frozen in order to obtain room temperature stable structures, method known as "Thermal Quenching". Finally, this structures will be characterized attending to the material's porosity, and its graphitization level will be determined, plus comparing our results with some experimental ones.

1.- Introducción

El estudio de materiales derivados del carbono es un tema actual desde la aparición de los nanotubos de carbono, las estructuras de carbono y los fullerenos.

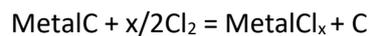
El carbono es un elemento básico en los organismos vivos [1]. Está presente en todas las sustancias orgánicas, y toda una clase de materiales, los polímeros, están basados en el carbono. El carbono puro ha sido uno de los materiales inorgánicos más importantes de todos los tiempos. Una de las razones es que el carbono existe en varias formas alotrópicas diferentes, como grafito, diamante o fullereno, con multitud de aplicaciones. Los nanotubos de carbono, descubiertos recientemente, son considerados las fibras más fuertes que se conocen, y son muy importantes en nanotecnología. El diamante es el material más duro que se conoce, y se usa para hacer herramientas de corte, mientras que el grafito es uno de los materiales más blandos.

Además, los carbones amorfos o desordenados forman una nueva clase de materiales para los que todas sus propiedades pueden seleccionarse controlando la razón sp^2/sp^3 de carbono, la porosidad y el tamaño.

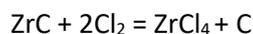
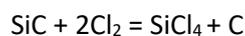
El carbono poroso que se produce extrayendo metales de carburos se llama carbón derivado de carburo (CDC: carbide derived carbon). Son materiales que se caracterizan por sus bajas densidades, en ocasiones menores que la densidad del agua, grandes áreas específicas y alta porosidad. Estas características los hacen útiles para muchas aplicaciones, como filtros, supercondensadores, y almacenaje de hidrógeno y otros gases, entre otras.

El proceso de extraer el metal del carburo para producir el CDC puede ser un tratamiento de alta temperatura de halógenos, una descomposición en vacío, o por medio de una cloración. La transformación de carburo a CDC es una transformación conforme, es decir, no hay cambio de tamaño ni de forma en la muestra final de carbono puro respecto al carburo inicial, lo que es importante en nanotecnología.

La cloración es un proceso químico basado en la reacción de un carburo con gas cloro a altas temperaturas (600 – 1200°C), de acuerdo con la reacción:



Por ejemplo para el carburo de silicio (SiC) o el carburo de circonio (ZrC):



Este método se usa para producir cloruros comerciales a partir del correspondiente metal.

Nosotros estudiaremos carbones nanoporosos (con diámetros de poro del orden de nanómetros) por sus aplicaciones en distintos campos: desde absorción de gases hasta catálisis.

Nuestro trabajo plantea ver cómo son algunos de estos carbones experimentales y ver cómo varía la estructura de los materiales de carbono puro cuando aumentamos las densidades de carbono hasta el orden de la del grafito o del diamante.

Para ello haremos simulaciones de Dinámica Molecular, utilizando un código computacional y unas herramientas de análisis de estructuras desarrollados por el grupo de investigación en el que se ha hecho este TFG. Después aplicaremos a las estructuras finales de cada simulación el método conocido como "Thermal Quenching" o extinción térmica, para obtener las estructuras

estables a temperatura ambiente y por último analizaremos los datos obtenidos y los compararemos con algunos resultados experimentales.

2.- Resumen teórico y método

Una simulación en Dinámica Molecular es una técnica para calcular propiedades de transporte y equilibrio de un sistema clásico de muchos cuerpos. Al hablar de clásico nos referimos a que las partículas se mueven de acuerdo a las leyes de la Mecánica Clásica, lo que es una buena aproximación para muchos materiales.

Una simulación en dinámica molecular es como un experimento real, ya que los pasos a seguir son los mismos: seleccionamos una muestra del material que queremos estudiar, medimos alguna propiedad interesante con él, y al final obtenemos unas ciertas conclusiones.

Estamos considerando un sistema compuesto por N partículas idénticas confinadas en un volumen V , de forma que N/V representa la densidad de partículas, n , que permanece constante en el tipo de simulación que haremos (dentro del conjunto canónico, con N , V , T constante, como se muestra más adelante) [2]. Si consideramos que las partículas que forman el sistema no actúan entre ellas, la energía total del sistema, E , será la suma de las energías de las partículas individuales, ϵ_i :

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i \quad (1)$$

Donde n_i es el número de partículas con energía ϵ_i . De acuerdo con la mecánica cuántica, las energías ϵ_i de las partículas son discretas, y su valor depende del volumen en el que las partículas están confinadas, V . Así, los posibles valores de la energía, E , también son discretos. Sin embargo, para valores grandes de V , el espacio entre los distintos valores de energía es tan pequeño en comparación con la energía total del sistema que el parámetro E puede ser considerado una variable continua, y esto se cumple aunque las partículas sí que interactúen. En este último caso no podemos escribir la energía total como la ecuación anterior. Especificar los valores de los parámetros N , V y E define un macroestado del sistema.

A nivel molecular, aún existen muchas posibilidades de que la energía total E se distribuya entre las N partículas que forman el sistema, y cada una de estas posibilidades nos da un microestado. Es decir, a cada uno de los macroestados del sistema le corresponden muchos microestados, y podemos asumir que si no hay otras ligaduras el sistema tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquiera de estos microestados en un tiempo dado t .

Con el paso del tiempo, el sistema cambia continuamente de un microestado a otro, resultando en que cuando ha pasado bastante tiempo todo lo que podemos observar es un comportamiento promedio sobre la variedad de microestados por los que pasa el sistema. Si consideramos en un solo instante de tiempo un gran número de sistemas, todos ellos una copia del sistema dado y caracterizados por el mismo macroestado que el original, pero naturalmente en todos los posibles microestados, podemos esperar que el comportamiento promedio de cualquier sistema de esta colección, que llamaremos conjunto, sea igual que el promedio temporal del sistema dado. A partir de esto se desarrollan tres conjuntos estadísticos:

- **Conjunto microcanónico:** se define el macroestado del sistema mediante el número de partículas, N , el volumen V que ocupan, y su energía total E , fija. Dentro de este conjunto, todos los microestados tiene la misma probabilidad de ser ocupados. En este caso es difícil determinar el número de microestados accesibles al sistema.

- Conjunto canónico: se define el macroestado del sistema mediante los parámetros N , V y T . En este conjunto se considera que la energía del sistema, E , es variable. En principio puede tomar cualquier valor entre cero e infinito con probabilidades $e^{(-E/k_B T)}$.
- Conjunto macrocanónico o gran canónico: el sistema en este caso se considera abierto, de volumen V y en equilibrio con un termostato a temperatura T . No están fijadas ni la energía E ni el número de partículas N .

El concepto de una energía fija, o un rango de energías, no surge de manera natural para un sistema real, por lo que no usaremos el conjunto microcanónico en nuestro trabajo. Por un lado, la energía total del sistema rara vez se mide, y por otro lado, es casi imposible mantener su valor bajo estricto control. Una alternativa mejor aparece cuando hablamos de una temperatura fija T del sistema: un parámetro que es observable directamente simplemente colocando un termómetro junto al sistema, y que además podemos controlar con un termostato.

En nuestro caso tenemos un conjunto en el que el macroestado del sistema se define con los parámetros N , V y T , por lo que utilizaremos el conjunto canónico.

Nuestra muestra constará de un gran número de átomos, N , confinados en una supercelda de volumen V , y en lugar de hacer una medida directa lo que hacemos es resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para nuestro sistema, hasta que éste alcance un estado estacionario, y después hacemos las medidas necesarias.

Las ecuaciones de Newton del movimiento vienen dadas por:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (\text{con } i = 1, \dots, N) \quad (2)$$

Donde m_i es la masa de cada partícula, \vec{r}_i es el vector de posición de cada partícula, \vec{F}_i es la fuerza que actúa sobre cada partícula y N es el número total de partículas. Esto son un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que no son fáciles de resolver, por lo que se suele recurrir a diferentes métodos numéricos para conocer la configuración del sistema en cada instante de tiempo.

Para poder hacer la simulación necesitamos conocer las condiciones iniciales de las N partículas, y un programa que resuelva las ecuaciones iterando hasta alcanzar el estado estacionario [3]. Este programa está compuesto por un algoritmo, que es el que realmente hace todo el trabajo de integración. Para elegir un buen algoritmo, éste tiene que cumplir:

- que sea reversible en el tiempo igual que lo son las ecuaciones de Newton,
- que conserve la energía,
- que se conserve el volumen fásico, es decir, que cumpla el teorema de Liouville,
- que sea rápido y necesite poca memoria para ser ejecutado,
- que sea sencillo de programar.

El algoritmo más utilizado es el algoritmo de Verlet, pero no es reversible en el tiempo, así que no nos sirve para nuestro estudio. En su lugar, el algoritmo que utilizamos se llama “velocity Verlet” o algoritmo de velocidades de Verlet, y es similar al algoritmo de Verlet: es un desarrollo en serie de Taylor, en el que dadas la posición y la velocidad en el instante t , obtenemos la posición y velocidad un instante de tiempo después, $t + dt$, donde dt es el paso de tiempo entre dos puntos de la trayectoria que queremos conocer. Este algoritmo es reversible en el tiempo, al igual que las ecuaciones de Newton, y con él obtenemos trayectorias similares a las que

tendríamos en un experimento real. También conserva bien la energía para tiempos cortos. Sus ecuaciones, de manera esquemática, son:

$$x(t + dt) = x(t) + \dot{x}(t)dt + \frac{1}{2m}F(t)dt^2 + \theta(dt^3) \quad (3)$$

$$\dot{x}(t + dt) = \dot{x}(t) + \frac{1}{2m}[F(t) + F(t + dt)]dt + \theta(dt^3) \quad (4)$$

Donde dt es el paso de tiempo, que en nuestro caso es de 0,5 fs, y F son las fuerzas que actúan en cada instante, que se calculan a partir de la configuración $x(t)$ del sistema en ese instante. Se puede recuperar el algoritmo clásico de Verlet simplemente eliminando las velocidades.

Las ecuaciones anteriores conservan la energía del sistema y representan por tanto un sistema aislado con energía constante. Para simular el sistema a temperatura constante, consideramos que el sistema no está aislado, sino que lo ponemos en contacto térmico con un termostato que lo mantiene a temperatura constante. Definimos la temperatura en relación a la energía cinética como:

$$k_B T = \frac{2}{3N - 6} \langle E_k \rangle_t \quad (5)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, y $3N-6$ representa el número de grados de libertad para un sistema de N partículas. En caso de tener una temperatura T constante, ésta sería un parámetro externo para la simulación. El termostato junto al sistema actúa para adecuar la temperatura interna del sistema, es decir su energía cinética $\langle E_k \rangle$ al parámetro externo.

El termostato que utilizamos es el de Nosé- Hoover, que absorbe el exceso de temperatura que pueda tener nuestro sistema, y reproduce bien el comportamiento de una distribución canónica NVT, que es nuestro caso.

Representaremos las interacciones entre los átomos de carbono del sistema mediante un potencial de Tersoff [4], que es un potencial de tres cuerpos que incluye una contribución angular de la fuerza que actúa sobre las partículas, y se aproxima bien a cómo serían los enlaces covalentes entre carbonos en diamante y grafito. Este potencial fue inicialmente introducido para describir silicio, y más tarde se adecuó para el carbono. El potencial incluye un término que da cuenta de la coordinación del sistema. La forma explícita de esta potencial tiene la apariencia de un potencial de pares:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)=1}^N f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (6)$$

Donde N es el número de átomos, y f_R y f_A representan a un potencial repulsivo y atractivo, respectivamente:

$$f_R(r_{ij}) = Ae^{(-\lambda_1 r_{ij})} \quad (7)$$

$$f_A(r_{ij}) = -Be^{(-\lambda_2 r_{ij})} \quad (8)$$

El coeficiente b_{ij} da cuenta del orden de enlace, y como no es constante, hace que en realidad el potencial no tenga un carácter de pares y tenga naturaleza de muchos cuerpos. La forma explícita de este término es:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (9)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)=1}^N f_c(r_{ik})g(\theta_{ijk}) \quad (10)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (11)$$

Donde θ_{ijk} es el ángulo formado por los enlaces entre los átomos i, j e i, k :

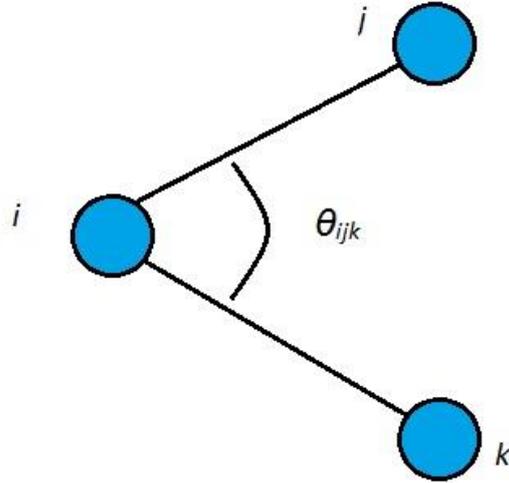


Figura 1: Los átomos i, j, k definen el ángulo θ_{ijk}

La función f_c es la función de corte, utilizada para limitar el alcance del potencial. Esta función se elige de manera que anule las interacciones que vayan más allá de los primeros vecinos. En nuestro caso esta función tiene la forma de una función tipo Fermi:

$$f_c(r_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{r_{ij}-r_0}{D}}} \quad (12)$$

Esta función mejora la conservación de la energía en los cálculos de la Dinámica Molecular respecto de lo que se obtendría con la función originalmente propuesta por Tersoff.

Además incluimos la interacción de Van der Waals entre láminas gráficas (potencial propuesto por Nordlund [5]), lo que describe con precisión los mecanismos de formación de diferentes tipos de defectos asociados al grafito.

Por otro lado, para simular las fases de la estructura tenemos que elegir unas condiciones de contorno adecuadas que simulen una estructura infinita rodeando a nuestro sistema de N partículas [3,6]. Esto se consigue tomando condiciones periódicas de contorno. Tratamos el volumen que contiene las N partículas como la celdilla primitiva de una red infinita y periódica de celdillas idénticas. La celdilla primitiva se repite por todo el espacio para formar la red infinita. Durante la simulación, si una partícula se mueve en la celda, su imagen periódica en cada una de las celdas vecinas se mueve exactamente igual. Así, si una partícula abandona la celda origen, otra partícula entrará por la cara opuesta. La red infinita está construida de forma que una partícula interactúa con las demás en este sistema periódico infinito, es decir, con las demás partículas en la misma celdilla periódica y con todas las partículas (incluyendo su imagen periódica) en todas las otras celdas.

Con este método no tenemos que almacenar las posiciones de todas las partículas de la simulación, sino sólo las de la celdilla primitiva, o supercelda, de dimensiones iguales a las condiciones periódicas de contorno elegidas.

El último paso que daremos antes de empezar a analizar los resultados será llevar la estructura de los átomos a un mínimo de energía, para lo que utilizaremos el proceso de minimización conocido como “thermal quenching” o extinción térmica. Este consiste en que el sistema parte desde una configuración a alta energía, y le permitimos evolucionar durante un número corto de pasos de tiempo, para después eliminar de forma repentina su energía cinética, de forma que la velocidad de sus átomos sea nula, consiguiendo situar al sistema “sobre” la superficie de potencial. Este proceso se repetirá hasta que la diferencia de energía del sistema entre una iteración y la anterior sea tan pequeña como queramos. En estas circunstancias podemos afirmar que el sistema ha alcanzado un mínimo local de la superficie de potencial, y es en este estado cuando hacemos el análisis de resultados.

En este trabajo estudiaremos varios materiales de carbono puro mediante simulaciones de dinámica molecular. Por un lado investigaremos carbones derivados de carburos metálicos, CDC, en concreto los CDC derivados del carburo de silicio y del carburo de circonio, a los que les extraeremos los átomos de metal, lo que deja el material como una red de átomos de carbono colocados en las posiciones que ocuparían si la red fuese perfecta. Esta red no es estable, y colapsa sobre sí misma en muy poco tiempo, formando láminas de hexágonos (no siempre perfectos) y huecos, o poros de distinto tamaño, al ir enlazándose los átomos de carbono entre sí. Nuestra simulación empieza justo después de extraer los átomos de silicio o de circonio, y es de 300 ps para cada CDC. Además consideraremos otros materiales de C puro (en la sección de Resultados describimos cómo se construyen estos materiales) con diferentes densidades que van desde $0,77 \text{ g/cm}^3$ a $2,87 \text{ g/cm}^3$. Una vez terminada la simulación, llevaremos las estructuras al mínimo de energía mediante el proceso de “thermal quenching”, utilizando de nuevo el código programado por el grupo de investigación, y finalmente analizaremos las estructuras resultantes, comparando los resultados que obtengamos con algunos resultados experimentales publicados.

3.- Resultados obtenidos

El objetivo es estudiar la estructura de carbones porosos derivados de carburos (CDC por sus siglas en inglés), producidos a partir de carburos mediante la eliminación del metal, así como simular la estructura de carbones puros de más alta densidad. Se analizarán las estructuras de los carbones producidos como función de la estructura inicial de los átomos de carbono, la densidad de carbono y la temperatura.

Las estructuras obtenidas se caracterizarán mediante dos tipos de magnitudes: i) magnitudes locales que nos dan la distribución de los átomos de C en las paredes de los poros, y ii) magnitudes que caracterizan la estructura global del material, como son la porosidad y la distribución de tamaños de los poros en el material.

Partimos de dos materiales precursores diferentes, el carburo de circonio (ZrC) de densidad 6,59 g/cm³, y el carburo de silicio (SiC-6H) de densidad 3,21 g/cm³, y trabajaremos de forma paralela con ambos al mismo tiempo. Elegimos estos dos materiales porque se han usado en experiencias reales de laboratorio, y al final podremos comparar nuestros resultados con éstos [1, 7].

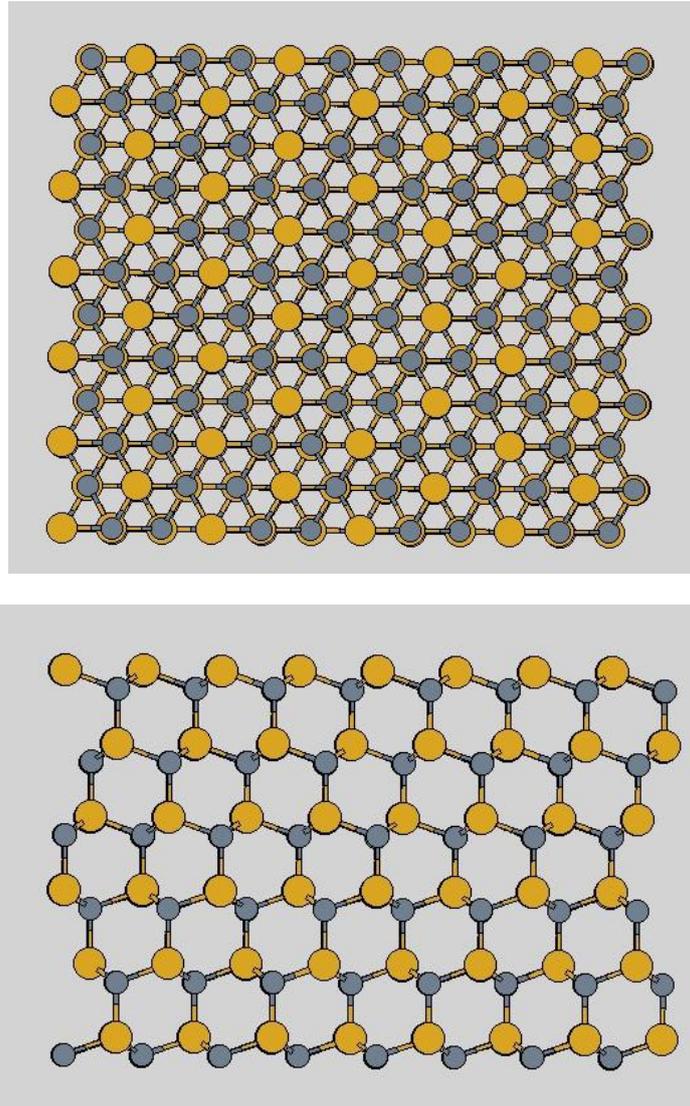
En ambos casos, para generar los CDCs correspondientes, tomamos como estructura inicial el esqueleto de carbono en el carburo, sin tener en cuenta los átomos que no son de carbono, de forma que lo que tenemos es una red poco densa de átomos de carbono que colapsará en poco tiempo, ya que no es una estructura estable. Al eliminar los átomos de metal la densidad de carbono que se obtiene es de 0,77 g/cm³ para el ZrC y de 0,96 g/cm³ para el SiC-6H. Además, simularemos materiales de carbono con densidades mayores, cuyas estructuras iniciales sean las mismas que las de los esqueletos de C en los carburos de circonio y silicio respectivamente, pero escalando las distancias entre los átomos de carbono por factores menores que uno. Sobre estas redes empezaremos a aplicar el algoritmo de iteración para obtener las medidas que queremos.

Hemos hecho las simulaciones de dinámica molecular para estos materiales a temperatura, volumen y número de partículas constante, de forma que la densidad de carbono inicial permanece constante durante toda la simulación. Como valores iniciales de la densidad de carbono en el material hemos tomado los valores experimentales de la densidad de carbono en los carburos correspondientes: 0,77 g/cm³ para el CDC derivado del ZrC y 0,96 g/cm³ para el CDC derivado del SiC-6H. Además hemos hecho otra serie de simulaciones para distintas densidades entre 0,77 y 2,87 g/cm³. En estos casos hemos tomado estructuras iniciales de carbono anteriores (el esqueleto de carbono en ZrC y en SiC), y hemos escalado las distancias C-C para obtener las densidades apropiadas. A los materiales correspondientes los llamaremos materiales tipo 1 y materiales tipo 2 (M1 y M2 en adelante, respectivamente).

También hemos hecho simulaciones a 3 temperaturas diferentes para todas las densidades: 350 K, 2100 K y 3010 K. Las dos últimas temperaturas de simulación son más altas que las temperaturas de clorinación usadas en los experimentos. La razón para usar temperaturas de simulación más elevadas que las de los experimentos es que de este modo, se favorece la observación, en tiempos de simulación accesibles para los cálculos, de transformaciones estructurales que sin embargo pueden producirse en los experimentos a más bajas temperaturas.

Para el CDC derivado del ZrC tomamos una supercelda cúbica de 56,376 Å, formada por 6912 átomos de carbono, y para el CDC derivado del SiC-6H tomamos una celda de aproximadamente las mismas dimensiones: 53,36 x 55,458 x 45,36 Å y 6480 átomos de carbono.

Antes de eliminar los carbonos, el SiC-6H tiene estructura hexagonal, con capas que se apilan según el esquema ABC-ACB en grupos de 6 capas:



Figuras 2 y 3: Estructura cristalina del SiC-6H vista desde arriba en la figura 2, y vista lateral en la figura 3. Los átomos amarillos grandes son los átomos de Si, mientras que los átomos grises son de C.

La estructura del ZrC son dos estructuras cúbicas centradas en las caras (fcc) interpenetradas, de forma que cada átomo de Zr está rodeado por seis átomos de carbono, como en el caso del NaCl.

La simulación comienza justo cuando eliminamos los átomos que no son de carbono, y consideramos que las posiciones iniciales de los átomos de C son las de las redes que tenían los compuestos: cúbica para el ZrC y hexagonal para el SiC-6H. Estas estructuras de carbono puro obtenidas después de eliminar el Zr o el Si, respectivamente, son altamente inestables.

Al iniciar la simulación observamos, como se muestra en la figura 4 para el CDC derivado de SiC, que en apenas 0,5 ps la estructura ha cambiado completamente: se produce un colapso interno de la estructura de carbono y se empiezan a formar los primeros poros, y en 5 ps la mayoría de poros están ya definidos.

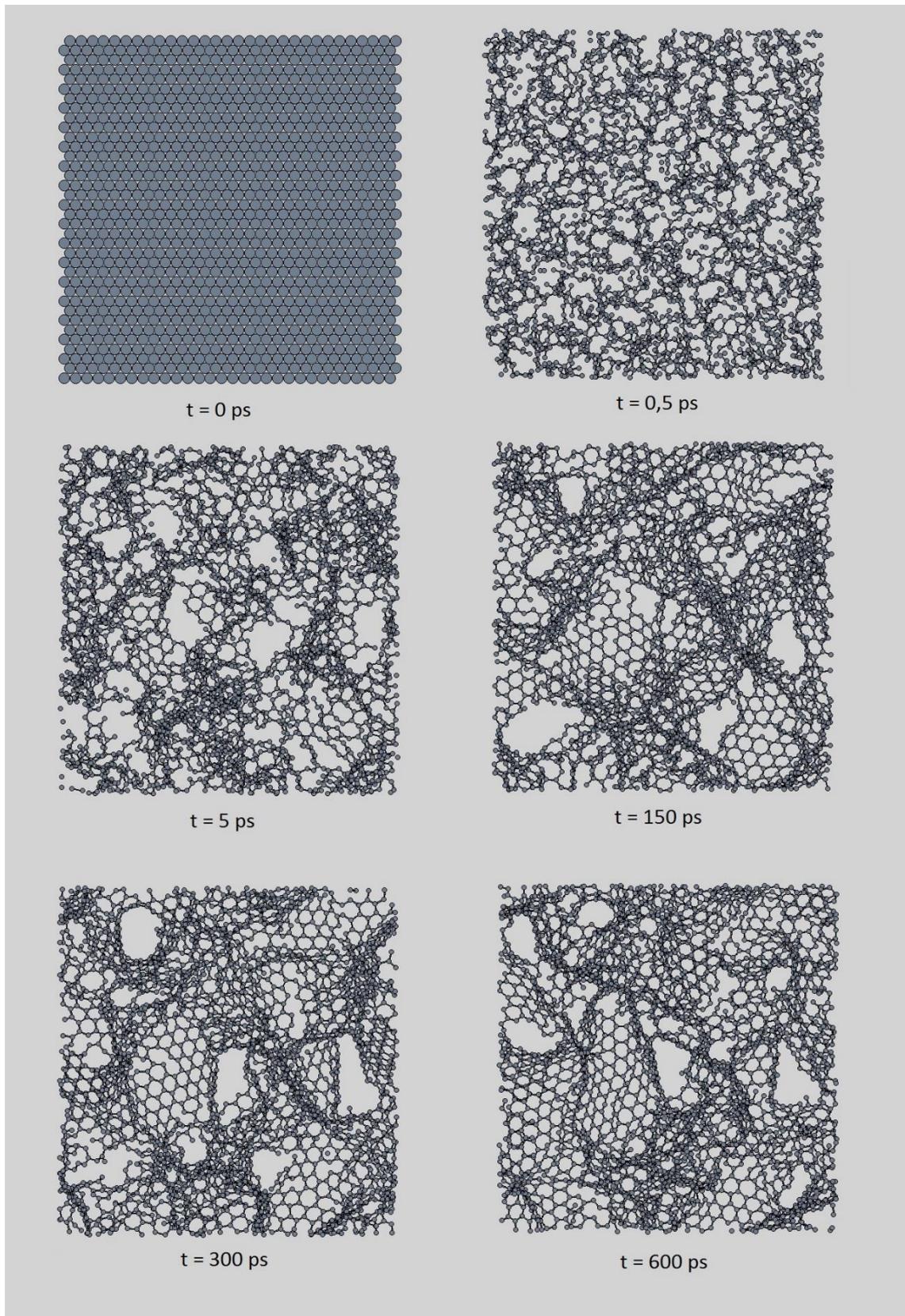


Figura 4: Imágenes a distintos tiempos, de la formación del CDC derivado del SiC-6H a una temperatura de 3010 K. Por claridad, sólo se ha representado una profundidad de 25Å.

En las imágenes podemos apreciar cómo es la formación de las paredes de los poros. Antes de empezar la simulación (para $t = 0$ ps) vemos la red con los átomos de carbono en sus posiciones originales. Al empezar la simulación, esta red colapsa rápidamente, y para $t = 0,5$ ps ya se han formado los primeros enlaces C-C, y la estructura del material es completamente distinta. Si avanzamos la simulación hasta los 5 ps ya podemos empezar a ver las primeras láminas gráficas, aunque todavía son muy pocas. Para $t = 150$ ps la mayoría de láminas están formadas, con lo que los poros del material empiezan a quedar definidos. Al final de la simulación (300 ps) todos los átomos de carbono están enlazados formando láminas gráficas, aunque con defectos, que se aprecian con más claridad si prolongamos el tiempo de simulación hasta los 600 ps, por lo que podríamos considerar que la estructura está estabilizada.

Para el CDC derivado del ZrC obtenemos un proceso de formación análogo al anterior mostrado para el CDC derivado del SiC.

En la figura 5 se muestra el proceso de formación del material 2 a una densidad mayor, de $2,2 \text{ g/cm}^3$.

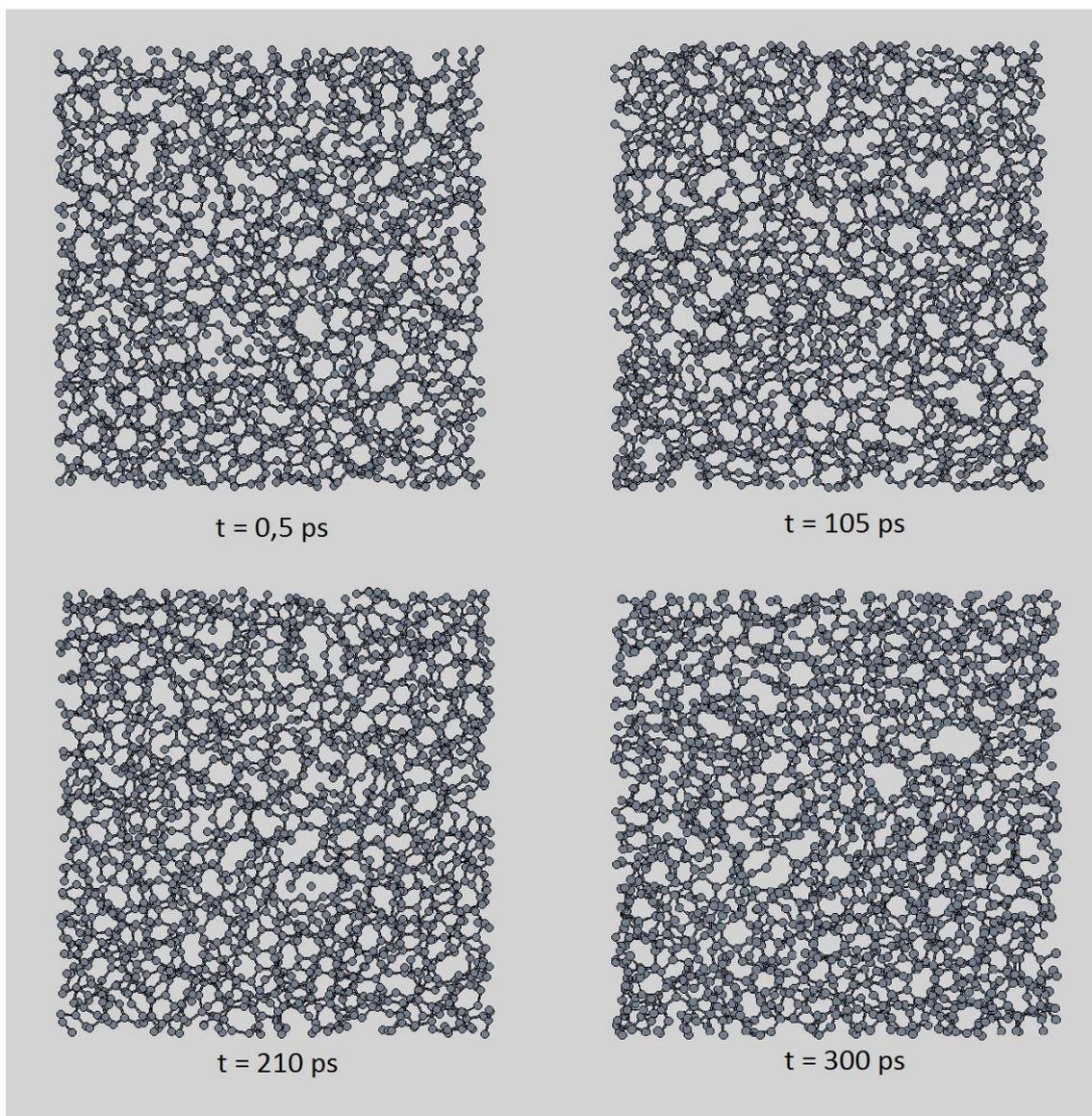


Figura 5: Imágenes a distintos tiempos de la formación del material 2 a una temperatura de 3010 K y una densidad de 2,2 g/cm³. Por claridad, sólo se ha representado una profundidad de 10Å.

En el caso del material 2 con densidad mayor la estructura inicial colapsa rápidamente, igual que en el caso anterior del CDC derivado del SiC-6H, y se forman enlaces entre los átomos de carbono, pero no podemos ver tan claramente la formación de láminas gráficas, y por tanto los poros. Al final de la simulación (300 ps) no apreciamos láminas, y los poros que se han formado son pequeños, en su mayoría de radio menor a 2,5Å, y no sirven para el almacenamiento de gases, por ejemplo.

Una primera conclusión es por tanto, que la estructura de los materiales de carbono puro depende significativamente de la densidad del material.

Podemos caracterizar el nivel de grafitización de las paredes de los poros analizando las coordinaciones de los átomos, de forma que si en la estructura hay mayoría de coordinaciones 3 (enlaces sp^2), tenderá a tener más zonas formando láminas de grafito. La coordinación dos corresponde a átomos de C situados en los bordes de las láminas

gráficas, dado que se forman láminas de pequeño tamaño. Sin embargo, si hay mayoría de coordinaciones 4 (enlaces sp^3) habrá pocas láminas y habrá más zonas parecidas a la estructura de tetraedros del diamante.

Los resultados obtenidos para el CDC derivado del SiC-6H a 3010 K se presentan en las Figuras 6 y 7.

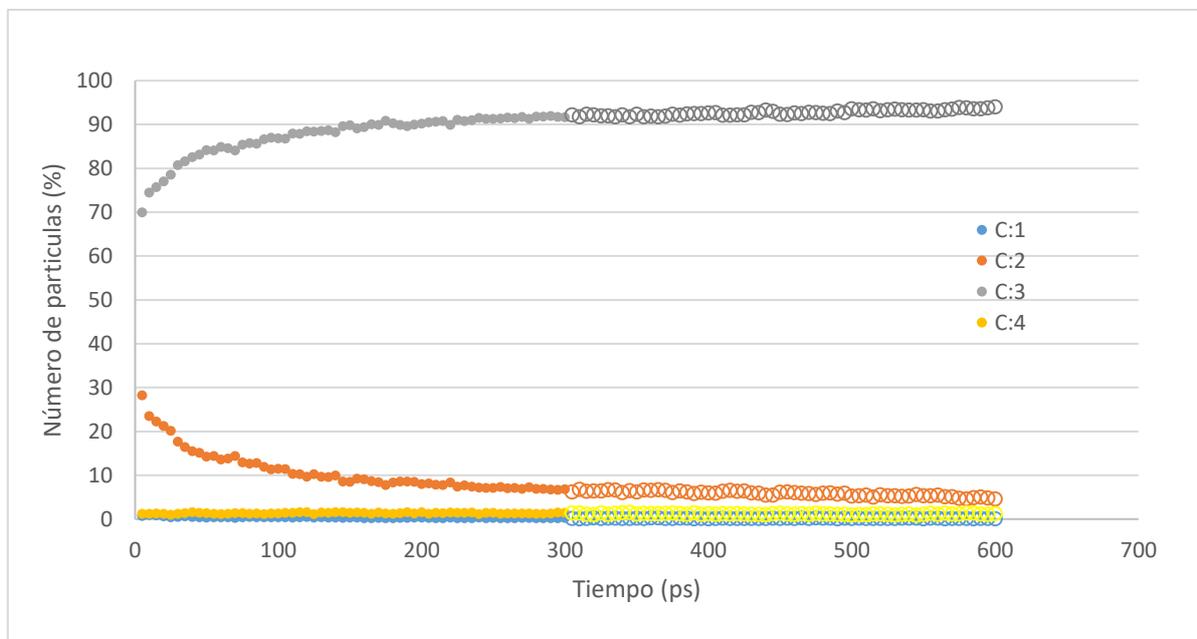


Figura 6: Porcentaje de átomos de carbono con diferentes coordinaciones en el CDC derivado del SiC-6H (con densidad de $0,96 \text{ g/cm}^3$), como función del tiempo, a una temperatura de 3010K.

En la figura 6 y en más detalle en la figura 7, vemos cómo en los primeros picosegundos de simulación la estructura colapsa y empiezan a formarse los primeros enlaces. La estructura tiende a estabilizarse en el tiempo con la formación de láminas gráficas, y al aumentar el tiempo de simulación de 300 a 600 ps la estructura está prácticamente convergida. Una convergencia similar en el tiempo se ha obtenido para las estructuras generadas a distintas temperaturas, con distintas densidades y para las dos estructuras precursoras. Por esta razón, en este trabajo limitaremos las simulaciones a 300 ps.

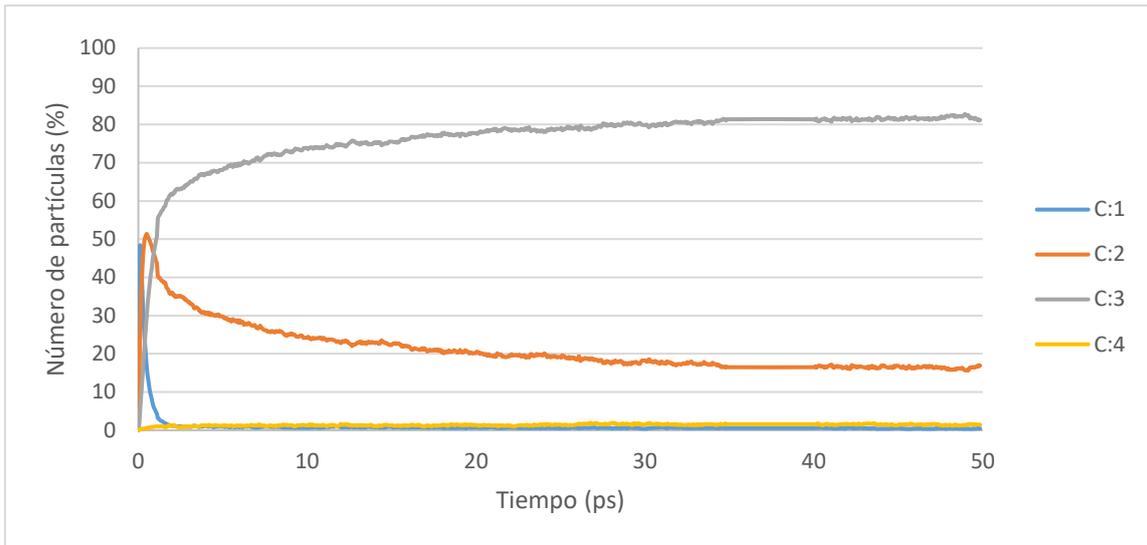


Figura 7: Porcentaje de átomos de carbono con diferentes coordinaciones en el CDC derivado del SiC-6H (con densidad de $0,96 \text{ g/cm}^3$), como función del tiempo en los primeros picosegundos de simulación, a una temperatura de 3010K.

Las estructuras finales obtenidas en las simulaciones a diferentes temperaturas, se llevan a la configuración de equilibrio más próxima mediante el procedimiento de “thermal quenching” o enfriamiento rápido. Estas estructuras así obtenidas son las que analizaremos en el resto del trabajo.

Las coordinaciones de los átomos de C en los CDCs derivados del SiC-6H obtenidos en función de las diferentes temperaturas de simulación se muestran en la figura 8.

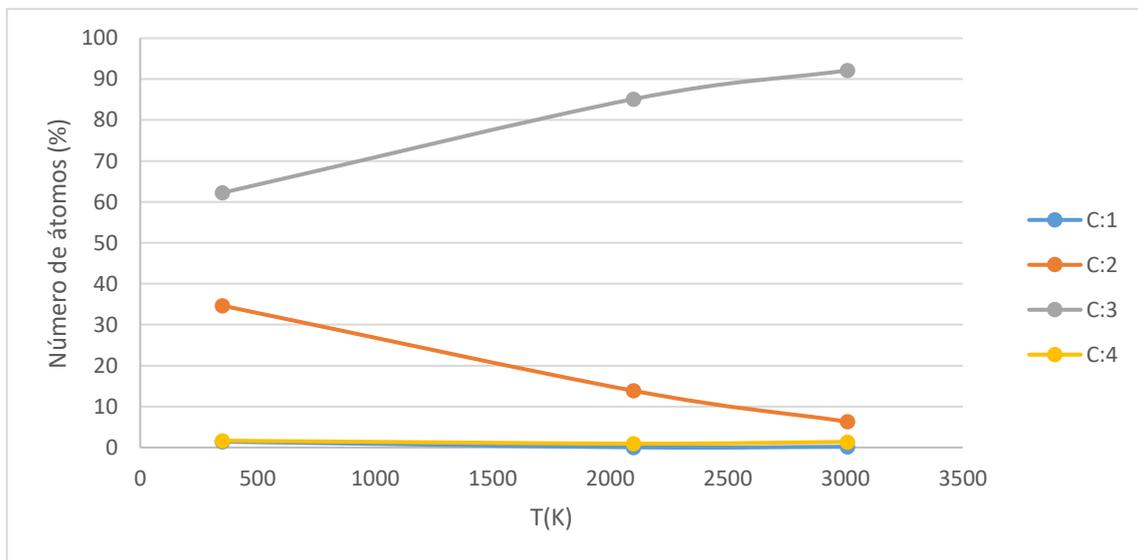


Figura 8: Porcentaje de átomos de carbono con diferentes coordinaciones en el CDC derivado del SiC-6H (con densidad de $0,96 \text{ g/cm}^3$), como función de la temperatura.

En la figura 8 vemos que el porcentaje de átomos de C con coordinación 3 aumenta con la temperatura, mientras que el porcentaje de átomos de C con coordinación 2 tiende a disminuir, lo que significa que a temperaturas elevadas se obtienen láminas gráficas más extensas y por

tanto con menos proporción de borde. Otras coordinaciones, como 1 o 4, prácticamente no aparecen en la estructura de los CDCs.

A continuación analizamos las coordinaciones que aparecen en los materiales de tipo 2, M2, como función de la densidad del material. Los resultados se presentan en la figura 9.

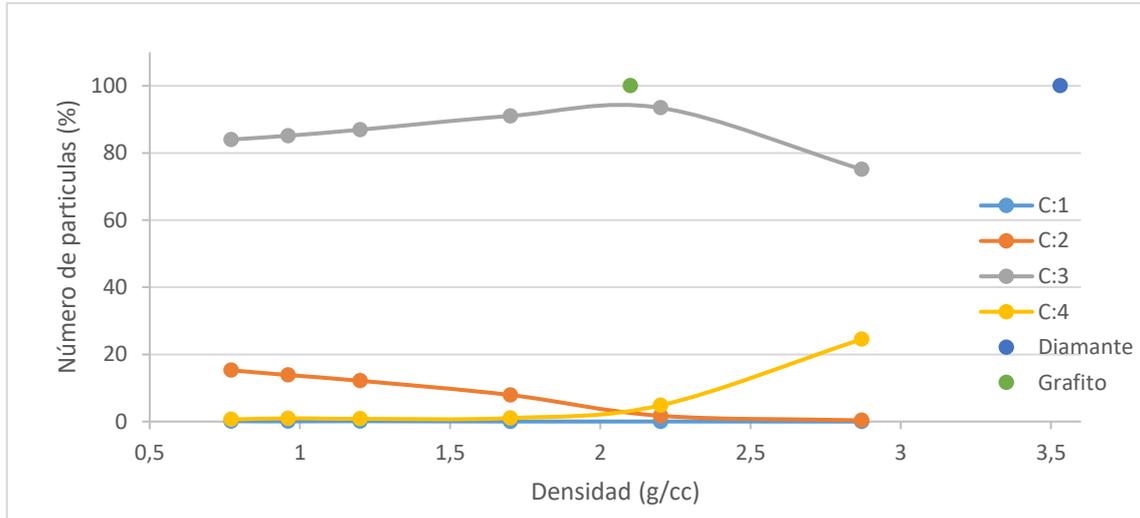


Figura 9: Porcentaje de átomos de carbono con diferentes coordinaciones en los materiales de tipo 2, M2, en función de la densidad a la temperatura de 2100K. Las referencias de grafito (punto verde) y diamante (punto azul) corresponden a coordinaciones 3 y 4, respectivamente.

Vemos en la figura 9 que a medida que aumentamos la densidad del material 2, sube la coordinación 3, es decir, hay átomos de carbono con 3 enlaces (sp^2), hasta el momento en que se supera la densidad del grafito, y a partir de entonces, aumenta la coordinación 4, es decir, empieza a crecer el número de enlaces sp^3 , y por tanto empieza a aumentar el carácter de diamante y a disminuir el carácter de grafito.

Si nos acercamos a la estructura del material, podemos apreciar algunos de los átomos con coordinación 4, que hacen disminuir el carácter gráfítico del material, como se muestra en la figura 10.

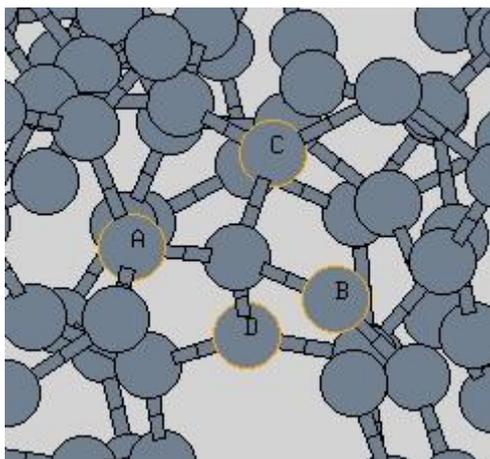


Figura 10: Detalle de la estructura del material 2 a una densidad de $2,2 \text{ g/cm}^3$. Se pueden apreciar algunas estructuras de diamante, como los átomos marcados con letras, que están unidos al mismo átomo central formando un tetraedro.

Para los materiales de tipo 1, M1, obtenemos resultados análogos al caso anterior, como función de la densidad del material, como se muestra en la figura 11.

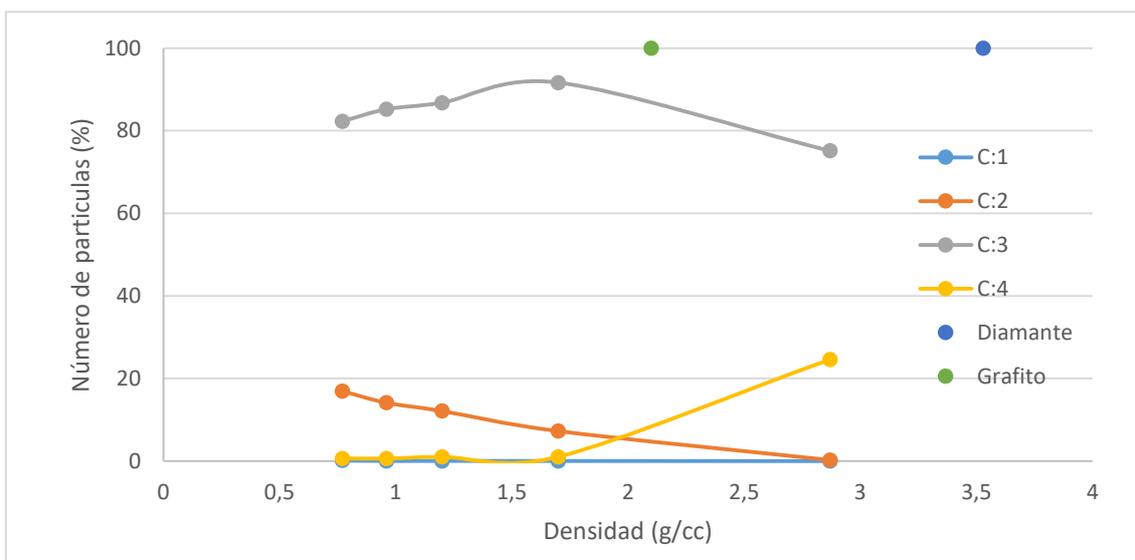


Figura 11: Porcentaje de átomos de carbono con diferentes coordinaciones en los materiales de tipo 1, M1, en función de la densidad a la temperatura de 2100K . Las referencias de grafito y diamante corresponden a coordinaciones 3 y 4, respectivamente.

Vemos que la figura 11 es similar a la anterior figura 9: aumentan los enlaces sp^2 hasta superar la densidad del grafito, momento en el que empiezan a aparecer más enlaces sp^3 . Por esto podemos decir que la estructura inicial de los átomos de C (que es diferente en los materiales M1 y M2 respectivamente) no influye en la estructura local final de los materiales que se obtienen, como se refleja en la coordinación de los átomos, ya que en ambos casos las gráficas obtenidas son similares.

También hemos analizado el tipo de anillos que forman la red de carbono.

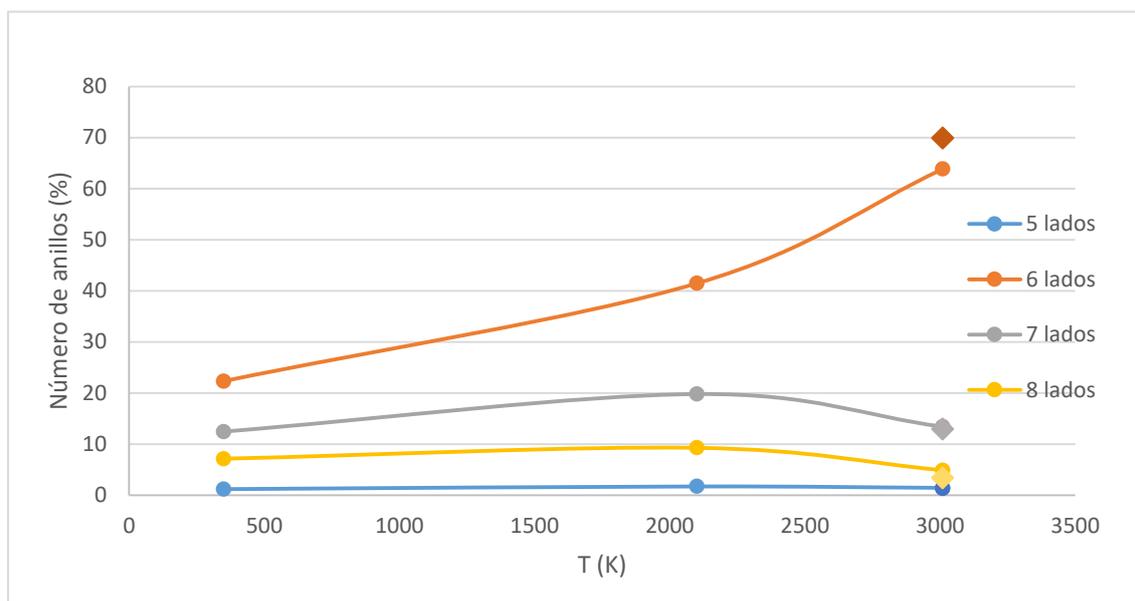


Figura 12: Porcentaje de anillos formados en el CDC derivado del SiC-6H (material M2 con densidad de 0,96 g/cm³), como función de la temperatura. Los rombos representan los anillos que se forman si se aumenta el tiempo de simulación de 300 a 600 ps.

En la figura 12 tenemos para el CDC derivado del SiC-6H (material M2 con densidad 0.96 g/cm³), el porcentaje de anillos formados, calculado con respecto al número ideal de anillos que se podrían formar con ese número de átomos de carbono en una estructura gráfica perfecta, que es igual al número de átomos de C dividido por 2. Los rombos representan los anillos que se forman si aumentamos el tiempo de simulación desde 300 hasta 600 ps. Vemos que las diferencias entre los dos tiempos de simulación son pequeñas, lo que demuestra, de nuevo, que las estructuras están prácticamente convergidas con tiempos de simulación de 300 ps.

Podemos observar que desde las temperaturas más bajas hay mayoría de hexágonos, lo que indica que hay láminas gráficas en la muestra, que van aumentando de tamaño con la temperatura, por lo que se irían grafitizando más y más las paredes de la estructura. También aparecen algunos heptágonos y octógonos, lo que impide que haya láminas de grafeno muy grandes dentro de la estructura. Son estructuras de tipo gráfico curvadas. No hay casi pentágonos, lo que indica que las paredes no se curvan dando lugar a estructuras cerradas tipo fullereno, sino que son estructuras abiertas de poros interconectados entre sí.

Esto nos recuerda al caso de las moléculas de coranuleno y de 7-circuleno que se muestran en las figuras 13 y 14, respectivamente.

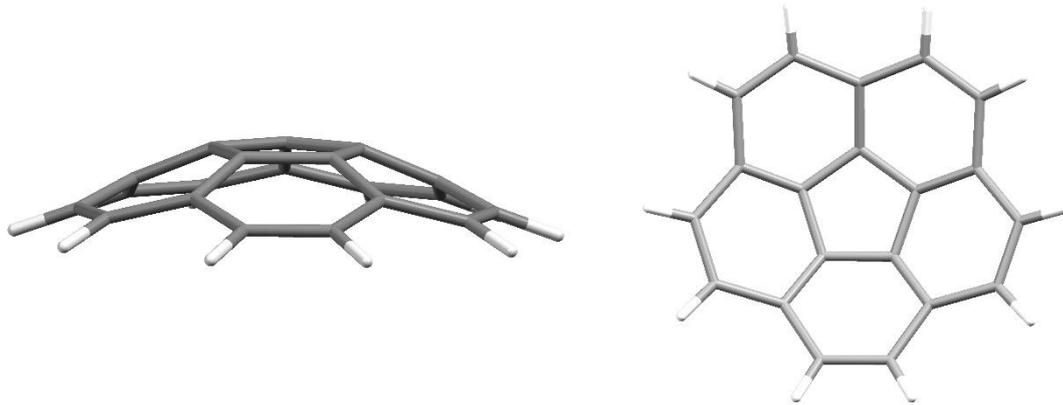


Figura 13: vista lateral y frontal de una molécula de coranuleno.

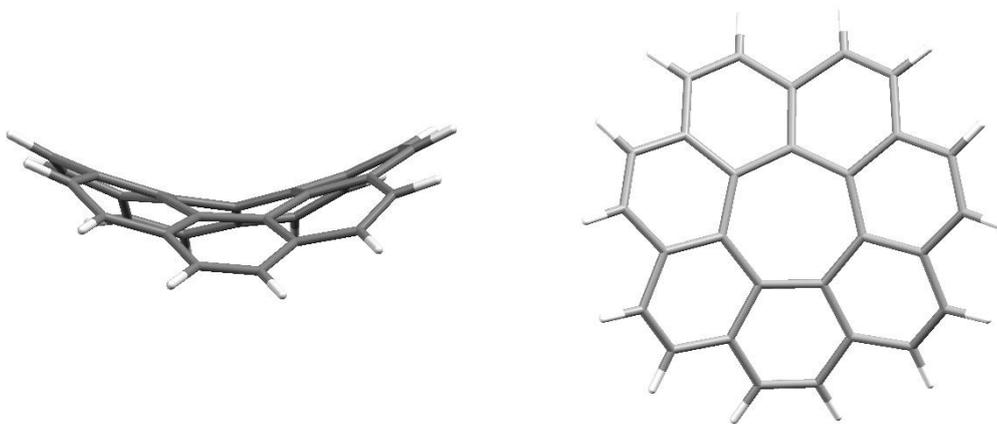


Figura 14: vista lateral y frontal de una molécula de 7-circuleno.

Como vemos, la molécula de coranuleno consiste en un pentágono rodeado de hexágonos. Esta geometría contribuye a crear estructuras cerradas, como los fullerenos. Igualmente, en nuestros materiales este tipo de estructuras contribuyen a crear láminas cerradas y poros. La molécula de 7-circuleno consiste en un heptágono rodeado de hexágonos, dando lugar a una geometría que tiende a crear estructuras abiertas. En nuestros materiales también aparece esta construcción geométrica, dando lugar a láminas gráficas abiertas, y en consecuencia aparecen menos poros.

La distribución de anillos en el material M1 con densidad 0.96 g/cm^3 se presenta en la figura 15.

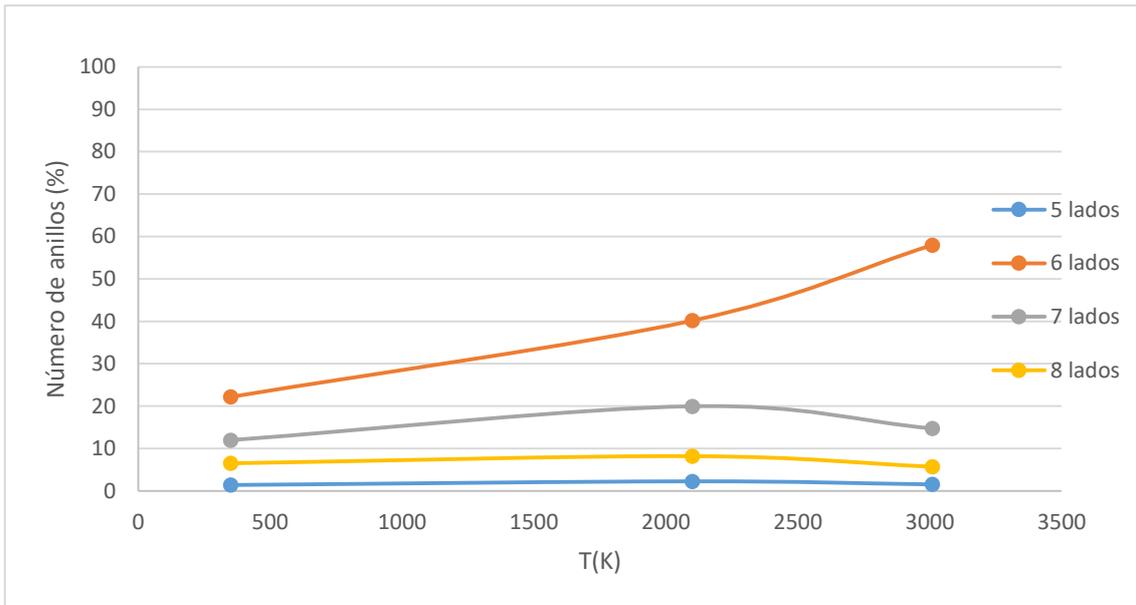


Figura 15: Porcentaje de anillos formados como función de la temperatura para los átomos de carbono del material 1 con una densidad de $0,96 \text{ g/cm}^3$.

En la figura 15 se observa un comportamiento similar al del material M2 de la figura 12: predomina el porcentaje de hexágonos, que va creciendo con la temperatura, aunque se mantiene lejos del 100% que sería lo ideal si la estructura fuera grafito.

Podemos concluir que para densidades bajas los comportamientos de los dos materiales son similares, y la estructura inicial de cada uno parece no afectar en la formación de poros. En las Figuras 16 y 17 se muestra la estructura de anillos de los materiales M2 y M1, respectivamente, como función de la densidad.

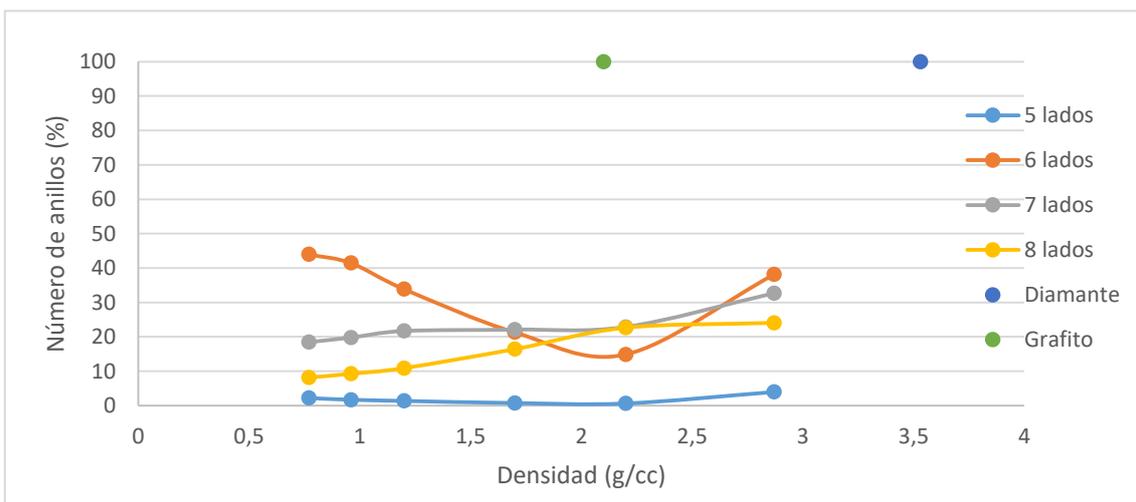


Figura 16: Porcentaje de anillos formados por átomos de carbono del material M2 en función de la densidad, a una temperatura de 2010K.

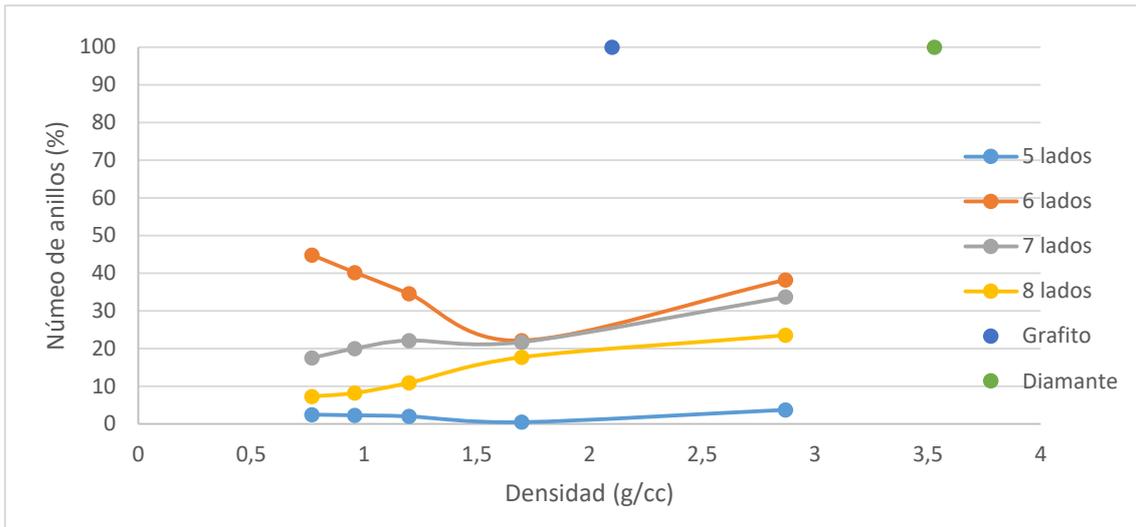
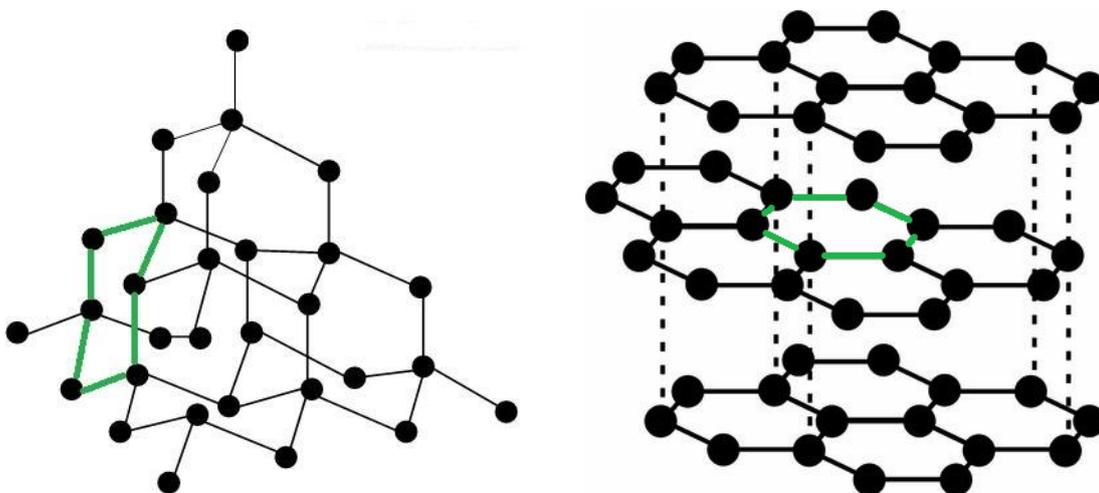


Figura 17: Porcentaje de anillos formados por átomos de carbono del material M1 en función de la densidad, a una temperatura de 2010K.

En ambas gráficas hay mayoría de hexágonos para la densidad más baja que hemos analizado, aunque su número se reduce al ir aumentando la densidad hasta alcanzar una densidad del orden de la densidad del grafito donde hay más heptágonos y octógonos. En ambos casos al seguir aumentando la densidad, el número de hexágonos vuelve a crecer. En ambos casos el mínimo en el número de hexágonos con la densidad indica la pérdida de la estructura gráfica. Para densidades mayores, aumenta el número de hexágonos contabilizados, pero ahora corresponden al desarrollo de estructuras tipo diamante y no al grafito. Esto se corrobora con el hecho de que la coordinación 4 aumente también a partir de esa densidad.

Los hexágonos en el diamante no tienen una estructura plana, sino que están deformados, mientras que en el grafito aparecen en láminas planas perfectamente ordenadas, como se muestra en las figuras 18 y 19.



Figuras 18 y 19: Estructuras cristalinas del diamante (izquierda) y del grafito (derecha) en las que hemos señalado los diferentes hexágonos que aparecen en las redes de ambos materiales.

En las figuras anteriores vemos cómo son los hexágonos en el diamante y en el grafito. Nuestro programa de análisis mide los anillos hexagonales, pero no distingue si los anillos que está midiendo son planos, como serían en láminas gráficas, o están deformados, como en el diamante. Esto explica el aumento observado en el número de anillos hexagonales para densidades superiores a la del grafito. Este aumento no corresponde a una mejor grafitización de las estructuras, si no a la aparición de estructuras tipo diamante.

Una magnitud que se suele usar para caracterizar materiales nanoporosos es el área específica de la superficie (SSA: specific surface área) de las paredes de los poros, y en general tiene que ver con la capacidad de absorción de gases que puede tener el material. Esta cantidad es difícil de calcular, porque las paredes de los poros no son planas, de forma que aproximamos esta magnitud por el número de anillos multiplicado por el área de cada anillo considerándola igual a la de un hexágono en una capa perfecta de grafeno. Además, algunos de los poros tienen los dos lados de la pared expuestos a absorción de gases, mientras que otras paredes de poro sólo tienen un lado expuesto, y quizás las conexiones entre diferentes paredes de poros no puedan absorber gas. Las estructuras que hemos simulado sugieren que aproximadamente la mitad de las paredes de los poros contribuyen a la absorción con los dos lados de la pared, mientras que la otra mitad lo hace sólo con uno, por lo que hemos multiplicado la superficie específica calculada para una cara de las paredes de los poros por un factor de 1,5. Las superficies específicas para los materiales M1 y M2 se muestran en la figura 20, como función de la temperatura.

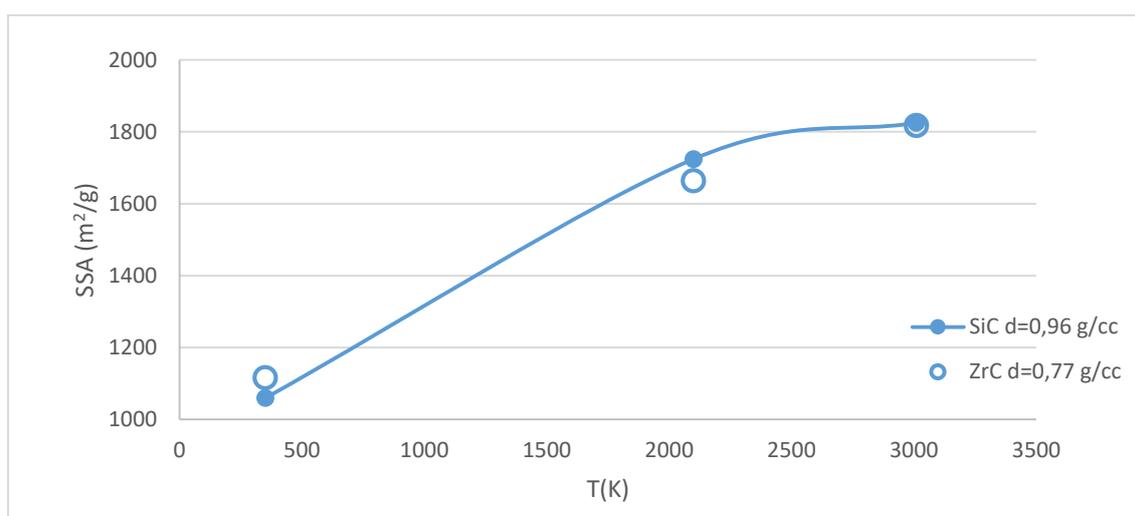


Figura 20: Área específica de las paredes de los poros en función de la temperatura, para los CDC derivados del ZrC y del SiC-6.

En la gráfica tenemos que el área específica aumenta con la temperatura de simulación, y además encontramos que no hay mucha diferencia entre los dos materiales. Para los materiales que hemos simulado con densidades mayores, los resultados que calculamos geoméricamente de SSA no tienen significado físico ya que se están contabilizando anillos de tipo diamante (como explicamos en el párrafo anterior) y esos anillos no contribuyen a la superficie que está disponible para absorber gases. Esto nos marca una transición al carbono amorfo, que tiene una componente importante de enlaces sp^3 .

Otra propiedad que se utiliza para caracterizar el material es la porosidad, o el espacio vacío en el material. Hemos calculado el volumen vacío en la celda considerando un volumen efectivo de exclusión alrededor de cada átomo de C (volumen que no puede ser ocupado por el gas

adsorbido) igual al volumen de una esfera de radio $1,7\text{\AA}$ (igual al radio de Van der Waals del carbono), entonces el volumen específico viene dado por:

$$\text{Volumen específico de poro} = \frac{\text{volumen vacío en la celda}}{\text{masa de la celda}} \quad (13)$$

La porosidad de los dos materiales estudiados, M1 y M2, en función de la densidad se presenta en la figura 21.

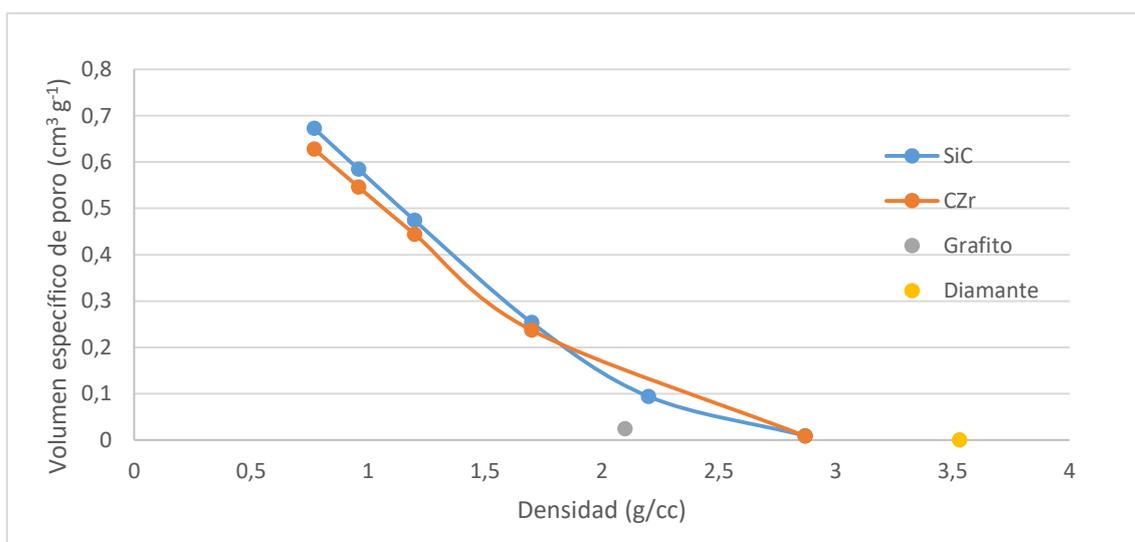


Figura 21: Volumen específico de poro en función de la densidad para los dos materiales, M1 y M2, a una temperatura de 2010K.

En la Figura 21 vemos que la porosidad de ambos sistemas disminuye al aumentar la densidad, acercándose a 0 al aproximarnos a la densidad del diamante. Esto se debe a que al aumentar la densidad, el volumen vacío entre las estructuras que se forman disminuye, lo que favorece los enlaces carbono-carbono. La longitud de los enlaces C-C no cambia. Nótese que los volúmenes de exclusión de átomos de carbono cercanos se solapan, de forma que el volumen de exclusión total de una lámina gráfica es mucho menor que el correspondiente a átomos de carbono aislados. Claramente la porosidad disminuye al aumentar la densidad.

Sin embargo también observamos que la porosidad de cada material aumenta cuando aumentamos la temperatura, para densidad constante, como se muestra en la Figura 22 para el material M2.

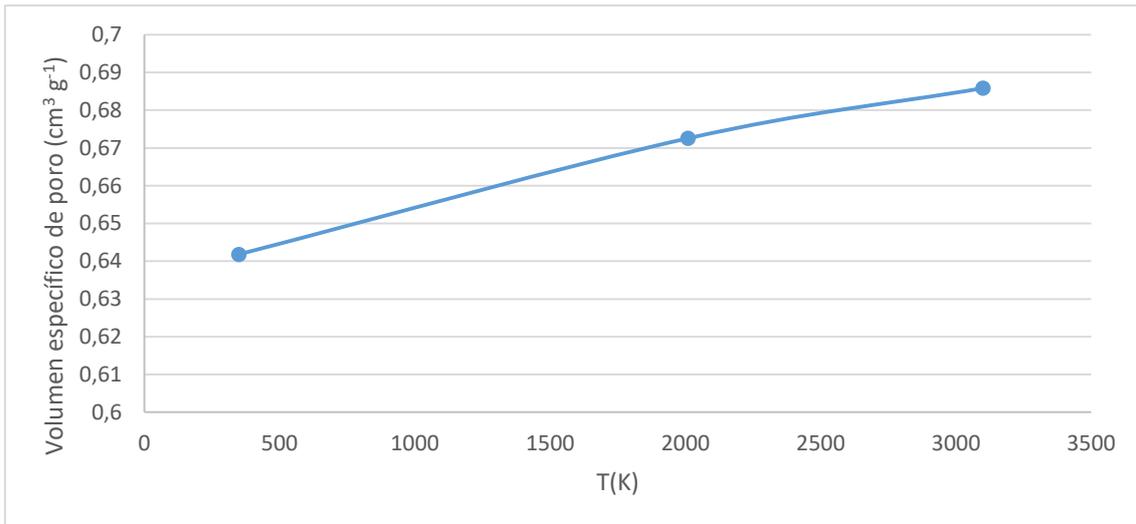


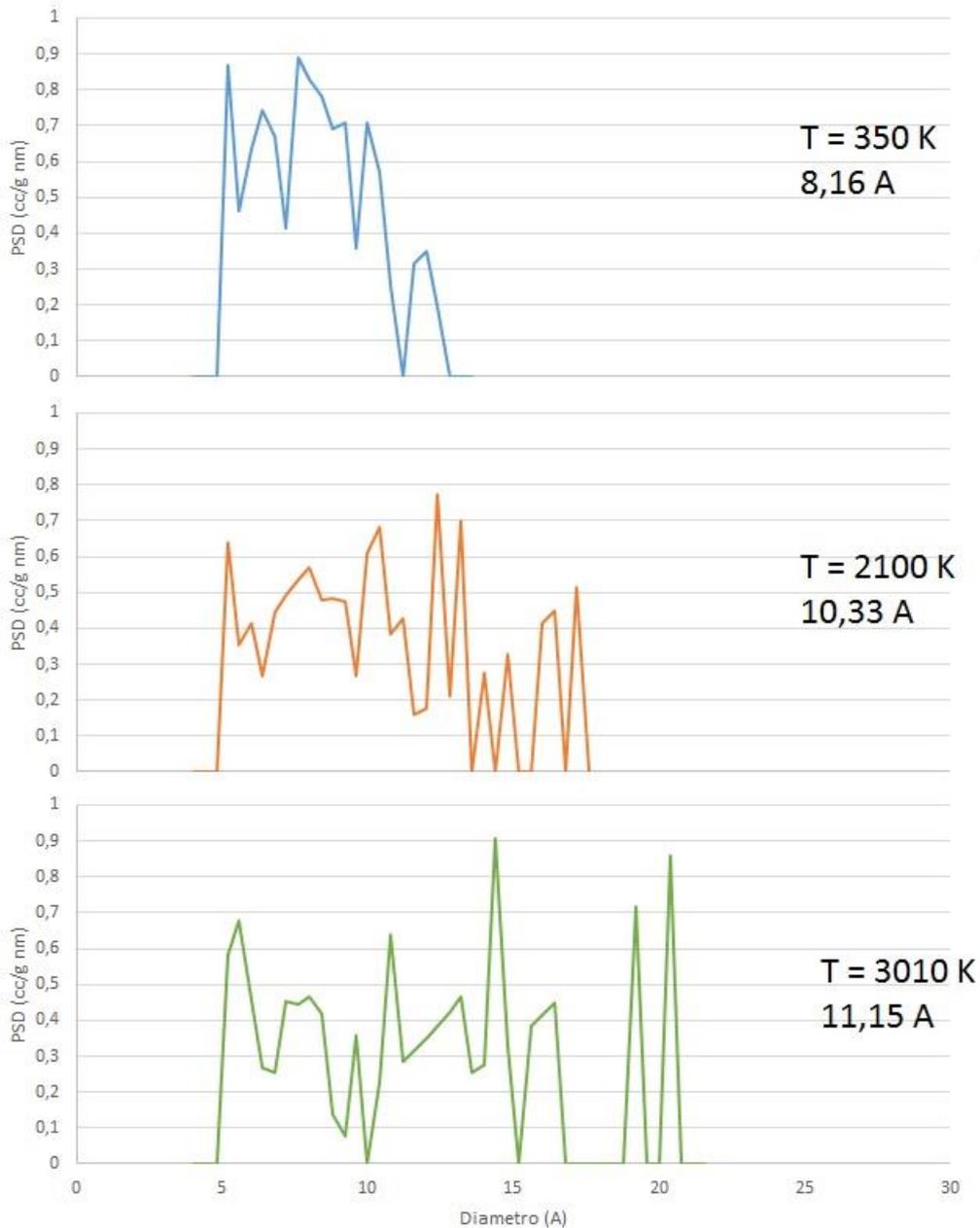
Figura 22: Volumen específico de poro de los átomos de carbono del material M2 en función de la temperatura, a densidad 0,77 g/cm³.

Este aumento en la porosidad con la temperatura se debe a que cuando la temperatura es mayor, también lo es la agitación térmica, y por tanto los átomos se unen formando hexágonos con más facilidad.

Se ha demostrado recientemente que la capacidad de absorción de un gas por un material no se corresponde con su porosidad total, sino que también depende del tamaño de los poros. Un estudio más detallado de la estructura de poros de un material se obtiene usando la función distribución de tamaños de los poros (PSD: pore size distribution function), que mide el volumen total contenido en poros de un determinado tamaño. Para medir esto en la simulación hemos utilizado un modelo de poros en el que los poros son esferas que no se solapan, y hemos calculado la PSD según la fórmula:

$$PSD = \frac{N^{\circ} \text{ de poros(Radio)} \cdot \text{Volumen del poro}}{\text{masa de la celda} \cdot \text{Intervalo de diámetro}} \quad (14)$$

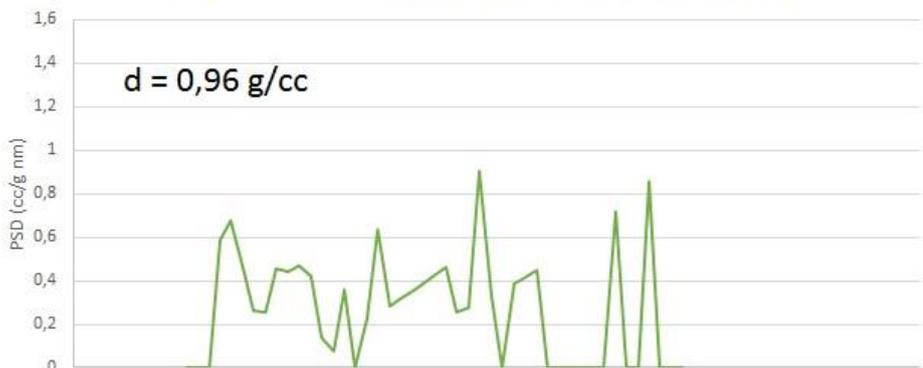
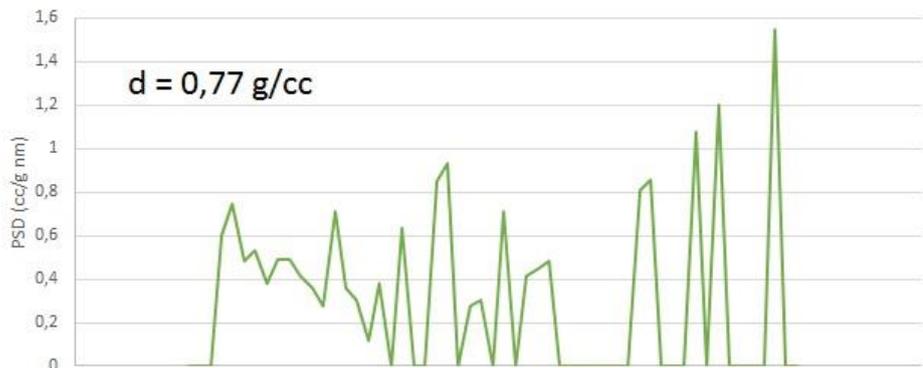
En las figuras 23, 24 y 24 se presenta el PSD para el CDC derivado del SiC-6H para distintas temperaturas.



Figuras 23, 24 y 25: Evolución del tamaño de los poros para los átomos de carbono del CDC derivado del SiC-6H al aumentar la temperatura, con una densidad constante de 0,96 g/cm³. El dato bajo las temperaturas corresponde al tamaño medio de los poros en la estructura.

Vemos que la distribución del tamaño de poro aumenta al aumentar la temperatura, es decir, aparecen poros de mayor tamaño a medida que la temperatura crece.

En las figuras 26-30 se muestra una comparación del PSD obtenido para el material M2 para distintas densidades.



0 5 10 15 20 25 30
Diametro (Å)

Figuras 26, 27, 28, 29 y 30: Evolución del tamaño de los poros para las estructuras del material M2 a una temperatura de 3010K para diferentes densidades.

En las figuras anteriores vemos cómo disminuye el número y el tamaño de los poros al aumentar la densidad, hasta llegar a la densidad de $2,87 \text{ g/cm}^3$ en la que no hay poros mayores de $2,5 \text{ \AA}$ de radio, por lo que consideramos que en este caso la porosidad es 0, y nos acercamos a resultados propios del carbono amorfo.

Si comparamos los resultados que hemos obtenido con resultados experimentales [1] vemos que, aunque las temperaturas que hemos usado son mayores que las temperaturas de clorinación, los resultados son similares. Obtenemos un valor de $0,85 \text{ nm}$ para el tamaño medio de poro en el CDC derivado del SiC-6H a una temperatura de 3010K y una densidad de carbono de $0,96 \text{ g/cm}^3$, y de $1,14 \text{ nm}$ en el CDC derivado del ZrC a una temperatura de 2100K y una densidad de carbono de $0,77 \text{ g/cm}^3$, que están de acuerdo con los resultados experimentales. También obtenemos unos valores del área específica entre 1500 y $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, algo superiores a los obtenidos experimentalmente para el CDC derivado del SiC-6H de densidad $0,96 \text{ g/cm}^3$.

También podemos comparar los resultados obtenidos para el CDC derivado del ZrC con cálculos realizados por otros autores [7], y encontramos que obtenemos los mismos resultados bajo las mismas condiciones para una densidad de $0,77 \text{ g/cm}^3$ de carbonos, y para el resto de densidades mayores del material M1 obtenemos resultados consistentes para todas las magnitudes que hemos analizado.

Por otro lado, si nos fijamos en las magnitudes que se suelen usar para caracterizar materiales nanoporosos, podemos ver que la función de distribución de tamaño de poro que hemos obtenido para el SiC-6H es similar a lo que se obtiene cuando se analiza este CDC por el método Monte Carlo [8]. Igualmente, se obtienen estructuras de carbono similares por ambos métodos, con láminas gráficas en la supercelda que se curvan para formar poros.

4.- Resumen y conclusiones

En este trabajo, nos hemos familiarizado con las técnicas de simulación de dinámica molecular, y las hemos aplicado al estudio de las propiedades estructurales de materiales de carbono puros derivados de dos sistemas diferentes: ZrC y SiC-6H CDC. Hemos investigado las estructuras como función de la temperatura de simulación y la densidad del carbono.

La interacción entre los átomos de carbono se describe mediante el potencial de muchos cuerpos dado por Tersoff, incluyendo la interacción de Van der Waals entre láminas gráficas (potencial propuesto por Nordlund). También hemos utilizado el método de superceldas y las condiciones periódicas de contorno para definir la celda de simulación donde hemos trabajado. Todo esto está programado en un código creado por el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo.

Partiendo de carburo de circonio y carburo de silicio, hemos eliminado los átomos del metal y nos hemos quedado con el esqueleto de carbono de los CDC derivados de estos carburos. Después hemos escalado la estructura resultante a diferentes densidades, obtenido dos tipos de materiales porosos. En ambos casos hemos observado que se forman más láminas gráficas y más poros a bajas densidades que a altas densidades. A altas densidades podemos apreciar que se forman más enlaces sp^3 , lo que indica una menor grafitización de las estructuras, y más carácter de diamante, lo que impide que se formen poros de tamaño apreciable.

Para estos sistemas obtenemos que al aumentar la temperatura, aumenta el número de enlaces sp^2 , y ocurre lo mismo si aumentamos la densidad hasta aproximadamente la densidad del grafito, $2,2 \text{ g/cm}^3$, a partir de la cual los enlaces sp^2 decrecen y crecen los enlaces sp^3 , lo que significa que la estructura se va acercando más a la que tendría que tener si fuera un diamante, y va perdiendo las características láminas de hexágonos propias del grafito. Son estructuras típicas de los carbones amorfos con mezcla de sp^2 y sp^3 . Esto se observa también en el recuento del número y del tipo de anillos que se forman en la simulación, obteniendo mayoría de hexágonos en ambos casos, que tienen un mínimo para una densidad próxima a $2,2 \text{ g/cm}^3$, lo que indica que para densidades mayores los anillos no son de tipo gráfico sino anillos como los que aparecen en estructuras tipo diamante.

En cuanto a las magnitudes que caracterizan materiales nanoporosos, obtenemos que el área específica crece con la temperatura para los dos sistemas, para densidades inferiores a la del grafito. Para densidades mayores se produce una transición al carbono amorfo, que tiene una componente importante de enlaces sp^3 y nuestro método de cálculo no nos proporciona la superficie específica. La estructura porosa del material se ve claramente reflejada en la porosidad, o el volumen específico de poro, que disminuye con la densidad, pero aumenta con la temperatura. Esto se debe a que al aumentar la densidad, el volumen vacío entre las estructuras que se forman disminuye, lo que favorece los enlaces carbono-carbono, y hace que disminuya la porosidad. Para densidades mayores que la del grafito, la porosidad tiende rápidamente a cero. También obtenemos que la función de distribución de poro es mayor para densidades menores, y que va decreciendo al aumentar la densidad, pero que crece al aumentar la temperatura manteniendo la densidad constante.

Analizando los resultados obtenidos, observamos que aunque hemos simulado los dos sistemas diferentes con el mismo método, las mismas condiciones iniciales y las mismas temperaturas, esperando en principio resultados diferentes basándonos en que la estructura inicial para cada uno es diferente, obtenemos resultados similares en ambos casos para todas las magnitudes

medidas, por lo que podemos afirmar que la configuración inicial desde la que partimos no influye en los resultados finales, aunque la estructura depende mucho de la densidad, ya que observamos una transición de carbono poroso a carbono amorfo aproximadamente a la densidad del grafito. Además, altas temperaturas favorecen un mayor nivel de grafitización en los CDC de densidades menores que hemos estudiado.

5.- Bibliografía

- [1] A. Nikitin, Y. Gogotsi, "Nanostructured Carbide-Derived Carbon", Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Volumen X, páginas 1-22, 2004.
- [2] R. K. Pathria, P. D. Beale, "Statistical Mechanics", Elsevier, 2011 (3rd edition).
- [3] D. Frenkel, B. Smit, "Understanding molecular simulation", Academic Press, 2002.
- [4] P. A. Marcos, J. A. Alonso, A. Rubio, M. J. López, "Simulating the thermal stability and phase changes of small carbon clusters and fullerenes", The European Physical Journal D 6, 221-233, 1999.
- [5] K. Nordlund, J. Keinonen, "Formation of Ion Irradiation Induced Small-Scale Defects on Graphite Surfaces", Physical Review Letters, Volumen 74, Número 4, 699-702, 1996.
- [6] P. Allen, D. J. Tidesley, "Computer simulation of liquids", Clarendon Press-Oxford, 1987.
- [7] M. J. López, I. Cabria, J. A. Alonso, "Simulated porosity and electronic structure of nanoporous carbons", The Journal of Chemical Physics, 135, 104706, 2011.
- [8] A. H. Farmahini, G. Opletal y S. K. Bathia, "Structural Modelling of Silicon Carbide-Derived Nanoporous Carbon by Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation", The Journal of Physical Chemistry C, Volumen 117, 14081-14094, 2013.