

Wykorzystanie symulacji Monte Carlo do oceny potencjału zastosowania nanowęgla gyroidalnych jako adsorbentów do wychwytu ditlenku siarki

The use of Monte Carlo simulations to assess the potential of gyroidal nanocarbons application as adsorbents for sulphur dioxide capture

Sylwester Furmaniak¹ A-G , Piotr A. Gauden² D,F,G 

¹ Akademia Nauk Stosowanych im. Stanisława Staszica w Pile, ul. Podchorążych 10, 64-920 Piła, Polska

² Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Modelowania i Charakterystyki Nanomateriałów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska

Artykuł oryginalny

Abstrakt

Ditlenek siarki jest zanieczyszczeniem gazowym mogącym wywierać negatywny wpływ na środowisko naturalne oraz ludzkie zdrowie. Adsorpcja jest jedną z metod, którą można wykorzystać do jego usuwania. W ramach niniejszego badania wykorzystano symulacje Monte Carlo do przewidzenia właściwości adsorpcyjnych nanoporowatych węgli gyroidalnych względem SO₂. Układy tego typu stanowią nową obiecującą klasę szeroko rozumianych nanomateriałów węglowych. Wykorzystując serię węglowych struktur modelowych o geometrii gyroidalnej, w sposób systematyczny zbadano ilościowo wpływ różnic ich struktury porowatej na wychwyt ditlenku siarki. Dokonano również porównania z adsorpcją w nieuporządkowanych porach węgli aktywnych. Potwierdzono, że kluczowym parametrem jest rozmiar porów. Nanowęgle gyroidalne o węższych porach adsorbują większą ilość SO₂ przy jego niskiej prężności, a jednocześnie cała objętość ich porów może zostać zapełniona przy niższym ciśnieniu. Zwiększenie rozmiaru porów sprawia jednak, że rośnie maksymalna liczba moli ditlenku siarki pochłaniana przez jednostkę masy adsorbentu, ale jej osiągnięcie następuje przy wyższej prężności tego gazu. Z praktycznego punktu widzenia znaczenie ma przede wszystkim adsorpcja przy jego niskich ciśnieniach. W takich warunkach nanowęgle gyroidalne, zwłaszcza te o wąskich porach, jak GNC-04, mogą być efektywnymi adsorbentami SO₂.

Słowa kluczowe

- ditlenek siarki
- SO₂
- adsorpcja
- nanoporowate węgle gyroidalne
- symulacje molekularne

Udziały autorów

A – przygotowanie badań
B – gromadzenie danych
C – analiza statystyczna uzyskanych wyników
D – interpretacja uzyskanych wyników
E – przygotowanie pierwotnej wersji tekstu
F – przegląd literatury
G – korekta i rewizja tekstu

Informacje o artykule

Historia artykułu (Article history)

- Otrzymano (Received): 2025-01-01
- Zaakceptowano (Accepted): 2025-02-07
- Opublikowano (Published): 2025-04-30

Wydawca (Publisher)

Akademia Tarnowska
University of Applied Sciences in Tarnow
ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnow, Poland

Licencja (User license)

© by Authors. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License CC-BY-SA.

Finansowanie (Financing)

Badania nie zostały sfinansowane z grantów pochodzących ze środków publicznych, organizacji komercyjnych lub non-profit.

Konflikt interesów (Conflict of interest)

Nie zadeklarowano konfliktu interesów.

Abstract

Sulphur dioxide is a gaseous pollutant that can have a negative impact on the environment and human health. Adsorption is one of the methods of its removal. In the current study, Monte Carlo simulations were used to predict the adsorption properties of gyroidal nanoporous carbons towards SO_2 . Such systems are a new promising class of broadly understood carbon nanomaterials. The effects of their porous structure on sulphur dioxide capture were systematically studied using the series of model carbonaceous structures of gyroidal geometry. The results of simulations for these adsorbents were compared with those for adsorption in disordered pores of activated carbons. It was confirmed that the key parameter is the pore size. SO_2 adsorption amount at its low pressure is the largest for gyroidal nanocarbons of the narrowest pores and the entire volume of their pores can be filled at a lower pressure. On the other hand, the rise in pore size causes an increase in the maximum number of moles of sulphur dioxide absorbed by a unit of the adsorbent mass, but this is achieved at a higher pressure of this gas. From a practical point of view, adsorption at its low pressures is of primary importance. In such conditions, gyroidal nanocarbons, especially those with narrow pores, such as GNC-04, can be effective adsorbents of SO_2 .

Korespondencja

Sylwester Furmaniak

e-mail: sfurmaniak@ans.pila.pl
Akademia Nauk Stosowanych
im. Stanisława Staszica w Pile
ul. Podchorążych 10
64-920 Pila, Poland

Wprowadzenie

Ditlenek siarki (tlenek siarki (IV), SO_2) jest jednym z gazowych zanieczyszczeń powietrza. Jego emisja antropogeniczna wiąże się w dużej mierze ze spalaniem paliw zawierających siarkę, w szczególności paliw kopalnych [1–5]. Gaz ten wywiera negatywny wpływ na środowisko naturalne, między innymi przyczyniając się do powstawania tzw. kwaśnych deszczów [6–10]. Poza tym może również bezpośrednio zagrażać ludzkiemu zdrowiu [11–17]. Istnieje wiele metod wiązania/wychwytu SO_2 , które pozwalają na ograniczenie jego emisji i/lub narażenia na ten związek [18–27]. Wśród nich znajduje się również proces adsorpcji [18,22,28–31]. Znanych jest wiele adsorbentów, które mogą zostać wykorzystane do wiązania zanieczyszczeń [32–37], w tym SO_2 [32,33,38–40], i wciąż proponowane są nowe [41–45]. Perspektywiczne w tym zakresie mogą być również szeroko rozumiane nanomateriały [46–50]. Ważną grupą adsorbentów stosowanych w praktyce są materiały węglowe, w szczególności węgle aktywne [51–55]. W związku z tym, są one przedmiotem zainteresowania również w kontekście usuwania ditlenku siarki [18,22,28,56–58].

Obecnie badania adsorpcyjne nie ograniczają się do prac eksperymentalnych, które mogą być skutecznie uzupełniane lub nawet zastępowane przez modelowanie i symulacje molekularne [59–63]. Niewątpliwymi zaletami takich metod teoretycznych są niski koszt oraz brak ograniczeń doświadczalnych. Mogą być one wykorzystane do przewidywania nowych zjawisk i badania jeszcze nieotrzymanych materiałów, których możliwe istnienie jest postulowane na drodze teoretycznej. Łatwość i swoboda zmiany struktury/charakterystyki

układów modelowych, a tym samym modyfikacji ich właściwości, oraz możliwość bezpośredniego wglądu w mechanizm procesów na poziomie cząsteczkowym umożliwia poszukiwanie oraz wyjaśnianie zależności i prawidłowości, w tym weryfikację obserwacji doświadczalnych. W przypadku adsorpcji szczególnie użyteczną techniką są symulacje Monte Carlo [64–66], które między innymi pozwalają na przewidywanie równowag adsorpcyjnych i ilościowe modelowanie tego typu procesów. W związku z tym, w literaturze można znaleźć przykłady zastosowania podejścia tego typu również do poszerzenia wiedzy i zrozumienia adsorpcji ditlenku siarki [67–85]. Symulacje Monte Carlo zostały wykorzystane między innymi do pogłębienia zrozumienia oddziaływań cząsteczek SO_2 z grupami tlenowymi obecnymi na powierzchni węgla aktywnych oraz obserwowanych doświadczalnie korelacji pomiędzy ich ilością a adsorpcją tego gazu [67]. Węgla aktywnych dotyczyła również publikacja Penga i wsp. [68], wykorzystująca różne repliki węgla rzeczywistych uzyskane metodą hybrydowego odwrotnego Monte Carlo. Ich wykorzystanie do modelowania adsorpcji SO_2 i rozdziału mieszanin (w tym zawierających ten gaz) pogłębia stopień zrozumienia wpływu budowy adsorbentu i natury chemicznej jego powierzchni na te zjawiska. Wpływ obecności różnych grup powierzchniowych był badany również przez innych [69], także w przypadku adsorbentów opartych na grafenie [70]. Rahimi i wsp. [71] oraz Yang i wsp. [72] wykorzystali symulacje molekularne do analizy adsorpcji SO_2 przez heksagonalne wiązki dwuściennych nanorurek węglowych, oceniając między innymi wpływ geometrii tego typu układów. Ze względu na unikatowe właściwości nanorurek węglowych były one również przedmiotem

innych badań wykorzystujących symulacje Monte Carlo [73,74], w tym dotyczących możliwości poprawy wychwytu SO_2 poprzez nadanie im ładunku elektrycznego [75,76]. W literaturze można znaleźć również doniesienia związane z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo do modelowania adsorpcji SO_2 na adsorbentach węglowych, jak zeolity [77–80] czy struktury metalo-organiczne [77,81–85].

Niniejsza praca dotyczy nanowęgla gyroidalnych – obiecującej klasy materiałów pośród nieustannie powiększającej się grupy szeroko rozumianych nanomateriałów węglowych. Określenie ‘gyroidalny’ ma znaczenie geometryczne i wywodzi się od gyroidy (powierzchni typu G) – jednej z potrójnie periodycznych powierzchni minimalnych [86]. Węgłe o strukturze gyroidalnej są syntezowane i badane doświadczalnie oraz rozważa się możliwości ich praktycznego zastosowania [87–94]. Kwestia zależności pomiędzy parametrami ich struktury a właściwościami, a także problem optymalizacji budowy dla określonych celów pozostają otwarte. Uporządkowana budowa nanowęgla gyroidalnych ułatwia generowanie modeli atomowych układów tego typu [95–97]. Otwiera to możliwość zastosowania metod teoretycznych do badania wpływu różnic w budowie na poziomie atomowym oraz struktury porów na właściwości takich nanowęgla. W pracy skupiono się na adsorpcji ditlenku siarki, modelując ten proces z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo. Zastosowano podejście systematyczne, bazujące na wykorzystaniu serii układów modelowych o regularnie zmieniającej się strukturze. Dodatkowo porównano adsorpcję w porach nanowęgla gyroidalnych oraz węgla aktywnych. Takie podejście umożliwia określenie i wyjaśnienie wspomnianych wcześniej zależności pomiędzy ich charakterystyką geometryczną a właściwościami adsorpcyjnymi.

Wykonane badania pozwalają również na ocenę możliwości wykorzystania badanych nanomateriałów jako adsorbentów do usuwania SO_2 .

Materiały i metody

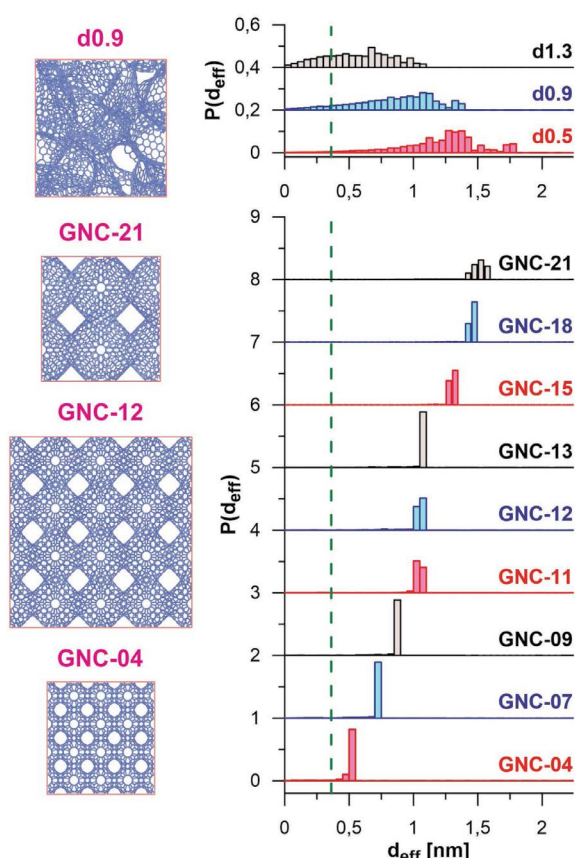
Niniejsza praca jest wynikiem wykorzystania metody *in silico*. Wszystkie prezentowane wyniki uzyskano dzięki zastosowaniu symulacji komputerowych oraz innych metod teoretycznych. Podstawą badań była seria dziewięciu struktur modelowych nanoporowatych węgla gyroidalnych (ang. *gyroidal nanoporous carbon*, GNC), które wygenerowali i opisali Nicolaï i współautorzy [95]. Dla kolejnych układów w ramach tej serii zastosowano następujące oznaczenia: GNC-04, GNC-07, GNC-09, GNC-11, GNC-12, GNC-13, GNC-15, GNC-18 oraz GNC-21. Dodatkowo do porównania wykorzystano trzy wirtualne węgle porowate opisane w [98], odzwierciedlające strukturę nieuporządkowaną węgla aktywnych. Wybrano układy oznaczone jako d0.5, d0.9 i d1.3, różniące się gęstością atomów węgla w komórkach symulacyjnych oraz porowatością [98]. Dla wszystkich struktur umieszczonych w sześciennych komórkach symulacyjnych zastosowanie miały periodyczne warunki brzegowe w każdym z trzech kierunków. W przypadku nanowęgla gyroidalnych, podobnie jak we wcześniejszych badaniach [99], komórki symulacyjne dla początkowych układów w serii (do GNC-13 włącznie) powstały przez ośmiokrotne zwielokrotnienie komórek elementarnych wygenerowanych przez Nicolaï i wsp. [95], a pozostałe komórki symulacyjne były tożsame z komórkami elementarnymi. Na rysunku 1 przedstawiono wybrane badane węgle, a w tabeli 1 zestawiono podstawową charakterystykę wszystkich układów.

Tabela 1. Podstawowe parametry badanych węgla modelowych oraz wyznaczone wartości stałej Henry’ego

Układ	N_c	L_{box} [nm]	V_{acc} [cm ³ /g]	$d_{eff,acc,av}$ [nm]	K_H [mmol/cm ³]
GNC-04	3072	3,6960	0,393	0,502	$5,948 \times 10^4$
GNC-07	5376	4,8265	0,621	0,727	$4,990 \times 10^2$
GNC-09	6912	5,4509	0,749	0,870	$1,750 \times 10^2$
GNC-11	8448	6,0800	0,906	1,035	$6,982 \times 10^1$
GNC-12	9216	6,2534	0,905	1,021	$9,087 \times 10^1$
GNC-13	9984	6,5042	0,957	1,061	$7,688 \times 10^1$
GNC-15	1440	3,5347	1,112	1,281	$6,564 \times 10^1$
GNC-18	1728	3,8656	1,252	1,435	$2,658 \times 10^1$

Układ	N_c	L_{box} [nm]	V_{acc} [cm ³ /g]	$d_{eff,acc,av}$ [nm]	K_H [mmol/cm ³]
GNC-21	2016	4,0875	1,276	1,457	$4,367 \times 10^1$
d0.5	2262	4,5000	1,547	1,251	$4,061 \times 10^1$
d0.9	4119	4,5000	0,628	0,924	$1,298 \times 10^3$
d1.3	5949	4,5000	0,268	0,683	$2,840 \times 10^4$

Uwaga: N_c – liczba atomów węgla w komórce symulacyjnej, L_{box} – długość krawędzi komórki symulacyjnej, V_{acc} – objętość porów dostępnych, $d_{eff,acc,av}$ – średnia średnica porów dostępnych; dwie ostatnie wielkości wyznaczone przy założeniu minimalnej średnicy porów dostępnych, odpowiadającej średnicy cząsteczki azotu, K_H – stała Henry’ego.



Rysunek 1. Struktura wybranych węgli modelowych oraz histogramy efektywnych średnic porów dla wszystkich badanych układów uzyskane w oparciu o metodę BG

Uwaga: Obrazy komórek symulacyjnych przygotowano z wykorzystaniem programu VMD [100]. Ramki odzwierciedlają rozmiar komórek symulacyjnych. Pionowe linie przerywane na panelach po prawej stronie odzwierciedlają przyjęty minimalny rozmiar porów dostępnych, tj. średnicę cząsteczki azotu. Dane dla węgli d0.5, d0.9 i d1.3 przedstawiono w innej skali w celu poprawy czytelności. Kolejne histogramy są przesunięte w stosunku do poprzednich odpowiednio o 1 (GNC-04–GNC-21) oraz o 0,2 jednostki (d0.5–d1.3). Dla każdego histogramu dolna pozioma linia oznacza poziom zerowy.

W celu charakterystyki ilościowej struktury porowatej badanych układów wykorzystano metodę geometryczną opisaną przez Bhattacharyę i Gubbinsa (BG)

[101]. Pozwala ona na wyznaczenie histogramów efektywnych średnic porów (d_{eff}), a te dodatkowo umożliwiają obliczenie średniej szerokości porów, w tym porów dostępnych ($d_{eff,acc,av}$) [98]. Ze względu na niesferyczną budowę cząsteczek SO_2 trudno jest jednoznacznie określić minimalną średnicę porów dla nich dostępnych. W związku z tym, w niniejszej pracy do celów obliczeniowych przyjęto graniczną średnicę porów dostępnych odpowiadającą średnicy kolizji cząsteczki azotu (tj. 0,3615 nm [102]). Takie założenie uzasadnia to, że adsorpcja par azotu jest standardową metodą doświadczalną stosowaną do charakterystyki porowatości [103–105]. Taką samą minimalną średnicę porów dostępnych, odpowiadającą rozmiarowi cząsteczki N_2 , przyjęto podczas wyznaczania objętości porów dostępnych (V_{acc}). W tym celu wykorzystano kombinację całkowania techniką Monte Carlo oraz metody BG [98].

Węgle modelowe wykorzystano do wykonania symulacji izoterm adsorpcji tlenku siarki(IV) dla $T = 298K$. Zastosowano metodę Monte Carlo i technikę *hyper parallel tempering Monte Carlo* zaproponowaną i opisaną w publikacji Yan i de Pablo [106]. Przy takim podejściu symulacje dla wszystkich wartości ciśnienia są wykonywane równolegle zgodnie z algorytmem Metropolisa w wielkim zespole kanonicznym w tzw. replikach z okresowymi próbami zamiany konfiguracji pomiędzy parami losowo wybranych replik. Zastosowany schemat obliczeń był analogiczny do wcześniej opisanego [67]. Wykorzystano autorskie kody symulacyjne. Dla każdego układu uwzględniono siedemdziesiąt dziewięć replik odpowiadających wartościom ciśnienia względnego SO_2 z zakresu 10^{-8} –1,0 (ciśnienie względne, p/p_s , jest stosunkiem ciśnienia bezwzględnego (p) oraz prężności nasyconej pary SO_2 w badanej temperaturze ($p_s = 0,39042$ MPa [107]). Dla cząsteczek tlenku siarki(IV) zastosowano model trzycentrowy przy długości wiązań S=O równej 0,14321 nm i kącie między nimi $119,5^\circ$ [108]. Każde z centrów w cząsteczce było związane z ładunkiem punktowym oraz stanowiło centrum oddziaływań dyspersyjnych (centrum typu Lennarda-Jonesa – LJ). Węgle modelowe obejmowały jedynie centra typu LJ odpowiadające poszczególnym

atomom węgla. Wszystkie niezbędne wartości parametrów oddziaływań w badanych układach zaczerpnięto z literatury [108,109]. Zarówno struktury węglowe, jak i cząsteczki SO₂ podczas symulacji były traktowane jako sztywne. Energię oddziaływań dyspersyjnych między parami centrów obliczano za pomocą potencjału LJ z uwzględnieniem funkcji wygaszającej piątego stopnia [110]. Energię oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy parami ładunków punktowych w różnych cząsteczkach SO₂ wyznaczano z wykorzystaniem potencjału opisanego przez Fennela i Gezeltera [111]. Dla obu rodzajów oddziaływań pomiędzy wszystkimi parami centrów zastosowano taką samą odległość odcięcia: $r_{cut} = 1,5$ nm. Zastosowane wartości parametrów oddziaływań LJ i ładunków punktowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości parametrów oddziaływań dla poszczególnych rodzajów centrów wykorzystane podczas symulacji

Cząsteczka/ struktura	SO ₂		Struktura węglowa
Rodzaj centrum	S	O	C
σ [nm]	0,3585	0,2993	0,3400
ϵ / k_B [K]	154,4	62,3	28,0
q / e	+0,470	-0,235	-
Źródło	[108]		[109]

Uwaga: σ – średnica kolizji, ϵ – głębokość studni potencjału, k_B – stała Boltzmanna, q – ładunek punktowy, e – ładunek elementarny.

Wartości adsorpcji tlenku siarki(IV) dla poszczególnych węgli oraz wartości ciśnienia względnego obliczono w oparciu o średnią liczbę jego cząsteczek obecnych w replikach (SO₂). Adsorpcję SO₂ wyrażano na dwa sposoby: w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu ($a^{(m)}$) oraz w przeliczeniu na jednostkę objętości porów dostępnych ($a^{(v)}$). Wykorzystano następujące zależności:

$$a^{(m)} = \frac{\langle \text{SO}_2 \rangle}{N_C \times M_C} \quad (1)$$

$$a^{(v)} = \frac{\langle \text{SO}_2 \rangle}{V_{acc} \times N_{Av}} \quad (2)$$

gdzie N_C oznacza liczbę atomów węgla obecnych w komórce symulacyjnej, M_C jest masą molową tego pierwiastka, V_{acc} to objętość porów dostępnych w obrębie komórki symulacyjnej, zaś N_{Av} to liczba Avogadro. Aby odzwierciedlić energetykę procesu, średnie statystyczne zebrane podczas symulacji wykorzystano

do wyznaczenia izosterycznej entalpii adsorpcji (q^{st}) w oparciu o teorię fluktuacji [112,113]. Ponieważ podczas symulacji możliwe jest oddzielne określenie energii oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu (SO₂) i strukturą węglową (ang. *solid-fluid*) oraz pomiędzy samymi cząsteczkami SO₂ (ang. *fluid-fluid*), poza wartościami całkowitej entalpii adsorpcji (wcześniej wspomniane q^{st}) obliczano również przyczynki związane z tymi składowymi: odpowiednio q^{sf} oraz q^{ff} [112,113], przy czym $q^{st} = q^{sf} + q^{ff}$.

Izotermy adsorpcji uzyskane w wyniku symulacji analizowano poprzez wyznaczenie: (i) wartości stałych Henry'ego związanych z ich niskociśnieniowym zakresem oraz (ii) krzywych rozkładu potencjału adsorpcyjnego (ang. *adsorption potential distribution, APD*). W zakresie niskich wartości ciśnienia izoterma adsorpcji powinna mieć przebieg liniowy zgodnie z równaniem izotermy Henry'ego [114]:

$$a = K_H \times \frac{p}{p_s} \quad (3)$$

Występująca w nim początkowa stała proporcjonalności (K_H) jest określana mianem stałej Henry'ego i stanowi prosty parametr matematyczny odzwierciedlający energię oddziaływań adsorbent-adsorbat [115]. Kluczowym aspektem praktycznym wyznaczenia wartości K_H jest określenie zakresu wartości ciśnień, w którym ma zastosowanie równanie (3). Wyznaczenie maksymalnej wartości ciśnienia, do której izoterma ma charakter liniowy, ułatwia analiza zależności $a/(p/p_s) = f(p/p_s)$. W obszarze stosowalności równania (3) zależność ta powinna mieć charakter funkcji stałej, tj. iloraz wartości adsorpcji i ciśnienia względnego nie powinien zależeć od zmian ciśnienia [116]. W ramach niniejszego badania, stosując takie podejście, wartości K_H związane z poszczególnymi izotermami obliczano zgodnie z metodą najmniejszych kwadratów oraz wzorem [116]:

$$K_H = \frac{\sum_i \frac{p_i}{p_s} \times a_i}{\sum_i \left(\frac{p_i}{p_s} \right)^2} \quad (4)$$

gdzie p_i/p_s oraz a_i oznaczają wartości ciśnienia względnego oraz adsorpcji dla kolejnych punktów na izotermy adsorpcji w wyznaczonym zakresie liniowości. Zakres ten dobierano, tak aby uzyskać wartość współczynnika korelacji liniowej $R^2 \geq 0,99995$.

APD to pierwsza pochodna krzywej charakterystycznej, tj. zależności adsorpcji od potencjału adsorpcyjnego: $a = f(A_{pot})$ [117–119], gdzie:

$$A_{pot} = -RT \ln \frac{p}{p_s} \quad (5)$$

zaś R oznacza uniwersalną stałą gazową. W celu wyznaczenia krzywych APD związanych z analizowanymi izotermami zastosowano procedurę analogiczną do wcześniej opisanej [116]. W pierwszym kroku, wykorzystując algorytmy genetyczne [120], przybliżano izotermę za pomocą polimodalnego równania Sipsa [121]:

$$a = \sum_{i=1}^N \frac{a_{m,i} \times K_i \times (p/p_s)^{n_i}}{1 + K_i \times (p/p_s)^{n_i}} \quad (6)$$

w którym N zestawów $a_{m,i}$, K_i i n_i stanowi parametry najlepszego dopasowania, zaś liczbę członów (N), nie mniej niż 3, dobierano, tak aby uzyskać satysfakcjonujące dopasowanie do analizowanej izotermi. W kolejnym kroku uzyskane wartości parametrów najlepszego dopasowania były wykorzystywane do wygenerowania krzywej APD ($-\partial a / \partial A_{pot}$) w oparciu o równanie [116]:

$$-\frac{\partial a}{\partial A_{pot}} = \frac{1}{RT} \times \sum_{i=1}^N \frac{n_i \times a_{m,i} \times K_i \times (p/p_s)^{n_i}}{(1 + K_i \times (p/p_s)^{n_i})^2} \quad (7)$$

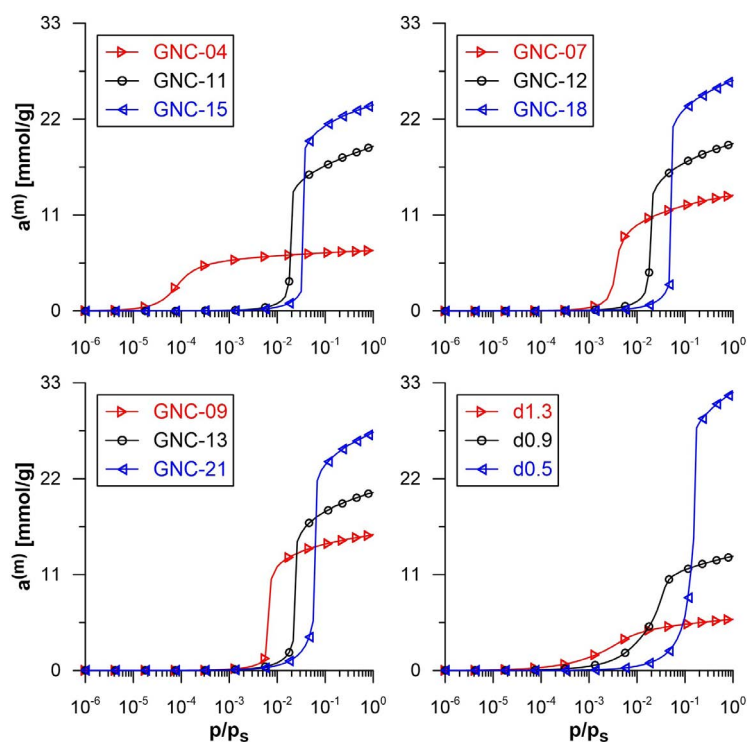
Wzór (7) bazuje na definicji APD oraz zastosowaniu rachunku różniczkowego [116].

Wyniki i dyskusja

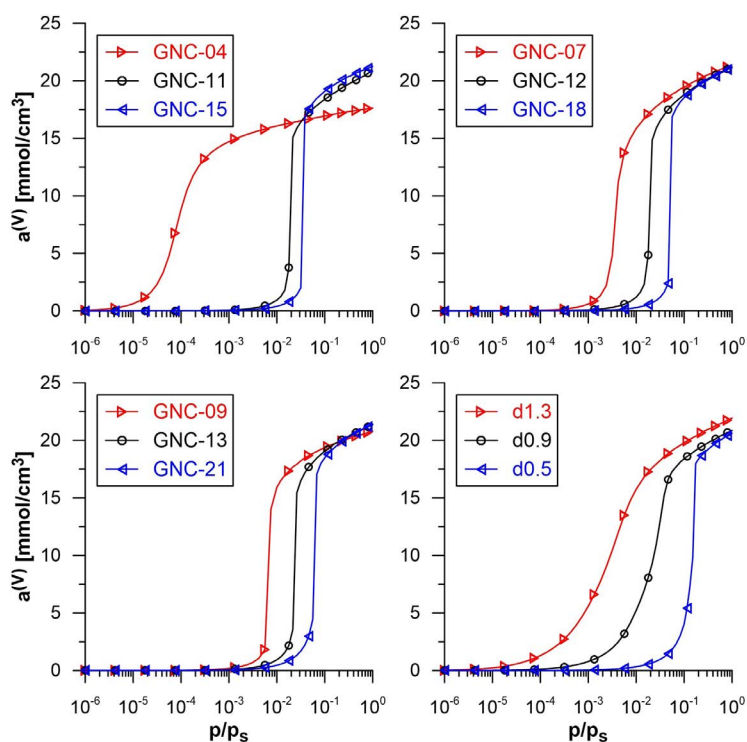
Na rysunku 1 przedstawiono porównanie histogramów rozmiarów porów wszystkich badanych układów. Nanowęgle gyroidalne mają regularne pory o dobrze zdefiniowanej geometrii [95]. W związku z tym, metoda BG dla danego węgla detektuje pory o zbliżonym rozmiarze. W przypadku rozważanej serii (GNC-04 – GNC-21) można zauważyć systematyczne zwiększanie efektywnych średnic porów, przy czym wzrost rozmiarów porów jest powiązany ze zwiększeniem objętości porów dostępnych (tabela 1). W ramach generalnego trendu wzrostowego średnicy i objętości porów można wyróżnić dwie grupy węgla o zbliżonej charakterystyce: (i) GNC-11, GNC-12 i GNC-13 oraz (ii) GNC-18 i GNC-21. Struktura porowata modeli węgla aktywnych (d0.5, d0.9 i d1.3), jak wskazują histogramy średnic ich porów (rysunek 1), ma odmienną charakterystykę. Nieuporządkowana budowa węgla aktywnych przekłada się na obecność porów, których rozmiary w sposób ciągły obejmują zakres od zera do pewnej wartości maksymalnej (początek tego zakresu obejmuje również pory niedostępne dla cząsteczek

adsorbentu). Ten maksymalny rozmiar porów zmniejsza się w ramach serii (d0.5 > d0.9 > d1.3) – dla węgla d0.5 wynosi ok. 1,8 nm, a dla d1.3 nieznacznie przekracza 1 nm. Podobnie jak w przypadku nanowęgla gyroidalnych, zmniejszenie rozmiarów porów jest powiązane ze spadkiem ich objętości (tabela 1). Należy zaznaczyć, że taka zależność (związek między rozmiarem a objętością porów) w przypadku wybranych modeli węgla aktywnych wynika tylko z wykorzystanego sposobu modyfikacji ich porowatości na etapie ich generowania, tj. zwiększania liczby atomów węgla w komórce symulacyjnej [98]. W przypadku węgla rzeczywistych, dzięki mnogości możliwych do zastosowania prekursorów oraz sposobów ich syntezy i modyfikacji, porowatość oraz objętość porów są cechami niezależnymi mogącymi występować w różnych kombinacjach dla poszczególnych materiałów [122–126]. Opisane powyżej różnice w histogramach średnic porów w ramach obydwu serii (GNC-04 – GNC-21 oraz d0.5, d0.9 i d1.3) znajdują swoje odzwierciedlenie w wartościach średnich średnic porów (przedostatnia kolumna w tabeli 1). W przypadku nanowęgla gyroidalnych średnie te ze względu na brak istotnej dyspersji rozmiarów porów są bliskie średnicy porów dominujących. W przypadku węgla d0.5, d0.9 i d1.3 wartości średnich stanowią jedynie prosty parametr statystyczny charakteryzujący pory zdyspergowane w szerokim zakresie.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono izotermi adsorpcji SO_2 uzyskane w wyniku symulacji dla wszystkich badanych węgla z wyrażeniem wartości adsorpcji w przeliczeniu odpowiednio na jednostkę masy adsorbentu (rysunek 2) oraz jednostkę objętości porów (rysunek 3). Porównując izotermi w sposób jakościowy, można zauważyć, że krzywe dla węgla gyroidalnych oprócz GNC-04 oraz węgla d0.5 mają podobny kształt. Początkowo (dla niskich wartości ciśnienia względnego) obserwuje się niskie wartości adsorpcji, która następnie wzrasta w sposób skokowy (w wąskim zakresie ciśnienia), po czym dalszy wzrost ciśnienia wiąże się już tylko z nieznacznym zwiększeniem ilości zaadsorbowanego SO_2 . Taki kształt sugeruje mechanizm procesu adsorpcji obejmujący początkowo nieznaczne wiązanie cząsteczek ditlenku siarki na powierzchni węgla, a następnie po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia względnego objętościowe wypełnienie porów, po którym dalszy wzrost ciśnienia prowadzi jedynie do niewielkiego zwiększenia ilości cząsteczek SO_2 obecnych w porach. Nieco inny kształt izoterm adsorpcji, a tym samym mechanizm procesu, dotyczy węgla GNC-04, d0.9 oraz d1.3. Dla tych układów wypełnianie porów nie zachodzi w sposób skokowy, ale jest rozciągnięte na szerszy zakres wartości ciśnienia względnego. W przypadku nanowęgla gyroidalnego



Rysunek 2. Porównanie izoterm adsorpcji SO_2 ($T = 298 \text{ K}$) uzyskanych w wyniku symulacji dla wszystkich badanych układów. Adsorpcję wyrażono w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu (wzór 1). W celu zwiększenia czytelności pominięto zakres niskich wartości ciśnienia względnego (10^{-8} – 10^{-6}), w którym adsorpcja przyjmuje bardzo niskie wartości

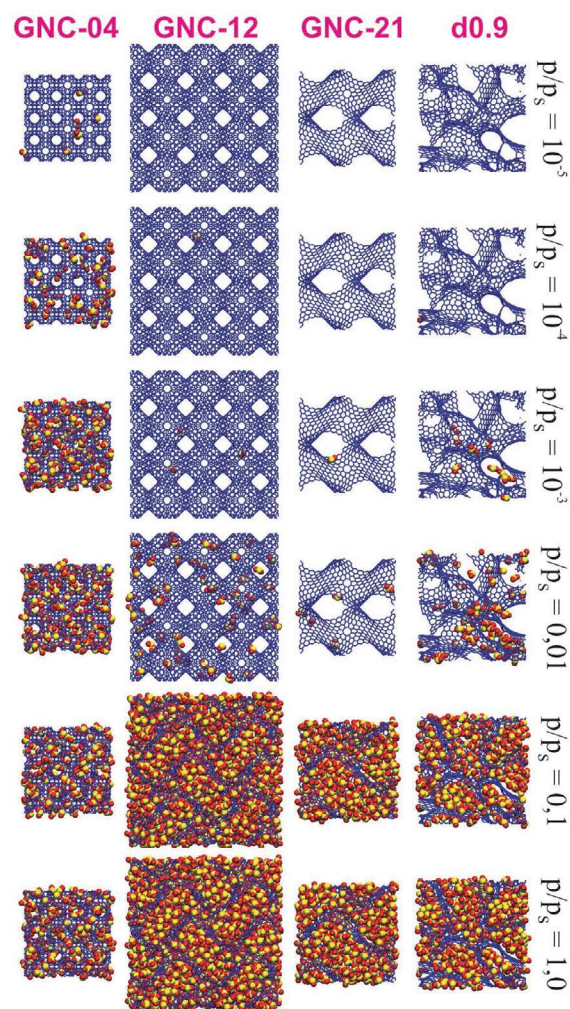


Rysunek 3. Porównanie izoterm adsorpcji SO_2 ($T = 298 \text{ K}$) uzyskanych w wyniku symulacji dla wszystkich badanych układów. Adsorpcję wyrażono w przeliczeniu na jednostkę objętości porów dostępnych (wzór 2). W celu zwiększenia czytelności pominięto zakres niskich wartości ciśnienia względnego (10^{-8} – 10^{-6}), w którym adsorpcja przyjmuje bardzo niskie wartości

GNC-04 takie zachowanie można wiązać z jego wąskimi porami, których średnica nie przekracza dwukrotności rozmiaru cząsteczki N_2 . Węgłe d0.9 i d1.3 posiadają również szersze pory. W związku z tym, można przypuszczać, że stopniowe zapełnianie ich porów jest konsekwencją rozkładu ich rozmiarów (pory o mniejszej średnicy są zapełniane przed tymi o większej). Porównując izotermę dla poszczególnych układów, można zauważyć również, że zakres wartości ciśnienia, w którym zachodzi zapełnianie porów zmienia się w systematyczny sposób w ramach obydwu rozważanych serii. Wraz ze wzrostem rozmiarów porów (przejście od węgla GNC-04 do GNC-21 oraz od d1.3 do d0.5) zakres ten przesuwają się w stronę wyższych wartości, przy czym pory wcześniej wskazanych grup nanowęgla gyroidalnych o podobnej charakterystyce w zakresie ich średnic (tj. GNC-11, GNC-12 i GNC-13 oraz GNC-18 i GNC-21) są zapełniane przy zbliżonych wartościach ciśnienia względnego. Obserwacje jakościowe opisane w tym akapicie, w tym dotyczące mechanizmu procesu adsorpcji i różnic między układami, są niezależnie potwierdzane również przez wybrane konfiguracje równowagowe przedstawione na rysunku 4. Potwierdzają one między innymi stopniowe zapełnianie porów węgla GNC-04 i d0.9.

W ramach analizy ilościowej izoterm przedstawionych na rysunkach 2 i 3 oprócz wcześniej wskazanych różnic w wartościach ciśnienia względnego, przy których następuje zapełnienie porów przez cząsteczki SO_2 , warto zwrócić uwagę na różnice w wartościach adsorpcji, w szczególności wartościach maksymalnych obserwowanych dla $p/p_s = 1$. Różnice tych wartości między poszczególnymi układami występują przede wszystkim wtedy, gdy adsorpcja jest wyrażana w przeliczeniu na jednostkę masy węgla (rysunek 2). Porównując poszczególne wartości maksymalne oraz objętości porów dostępnych (tabela 1), można zauważyć, że ich zmiany mają analogiczny charakter, tj. wzrostowi objętości porów przypadających na jednostkę masy węgla towarzyszy zwiększenie adsorpcji maksymalnej wyrażonej w taki sam sposób. W ramach rozważanej serii nanowęgla gyroidalnych to te o większych komórkach elementarnych, a tym samym szerszych porach, jak GNC-18 i GNC-21, mogą przy tej samej masie związać większą liczbę moli SO_2 . Należy jednak pamiętać, że wraz ze wzrostem ich pojemności adsorpcyjnej, wynikającej ze zwiększenia szerokości porów, rośnie również ciśnienie niezbędne do ich całkowitego zapełnienia. Jak wcześniej wspomniano, w przypadku nieuporządkowanych węgli odniesienia (d0.5, d0.9 i d1.3) systematyczne zmiany objętości porów wynikają z zastosowanego sposobu ich generowania. W związku z tym, obserwowana dla nich odwrotna zależność

między pojemnością adsorpcyjną (w przeliczeniu na jednostkę ich masy) a rozmiarem porów nie powinna być odbierana jako ogólna dla tej grupy materiałów (węgli aktywnych).



Rysunek 4. Wybrane konfiguracje równowagowe cząsteczek SO_2 zaadsorbowanych w porach niektórych rozważanych węgli

Uwaga: Każdorazowo pokazano widok na dolną połowę komórki symulacyjnej. Obrazy przygotowano z wykorzystaniem programu VMD [100].

Rysunek 3, przedstawiający izotermę w przeliczeniu na jednostkę objętości porów, pozwala na porównanie efektywności zapełnienia dostępnych porów niezależnie od ich objętości przypadającej na jednostkę masy węgla. Taki sposób wyrażenia ilości zaadsorbowanego tlenu siarki(IV) sprawia, że zanikają różnice między układami w zakresie adsorpcji maksymalnej. Z wyjątkiem węgla GNC-04, dla którego obserwuje się istotnie niższą wartość (poniżej 18 mmol/cm^3), pozostałe układy mają zbliżoną pojemność ok. $21\text{--}22 \text{ mmol/cm}^3$,

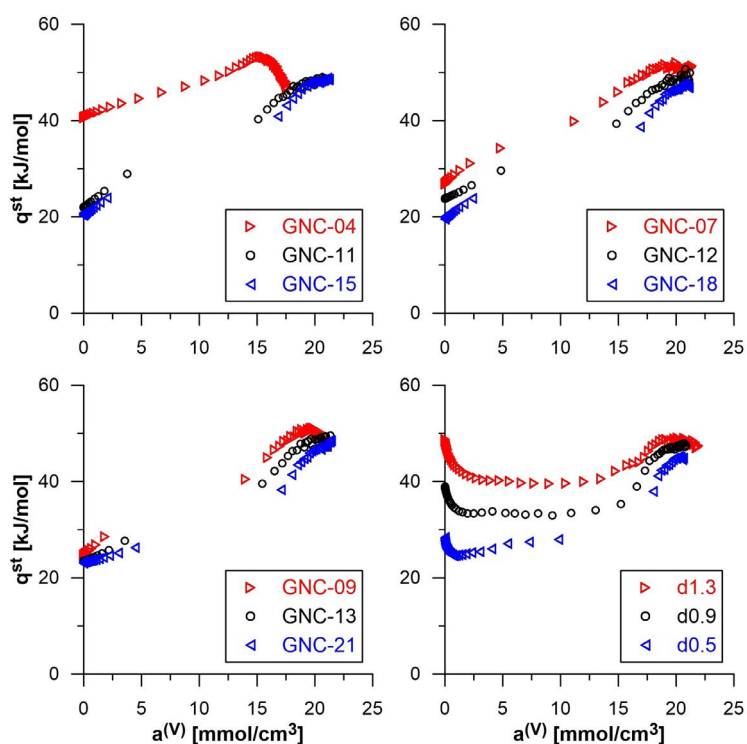
tj. porównywalną z gęstością ciekłego SO_2 , wynoszącą $21,342 \text{ mmol/cm}^3$ ($T = 298 \text{ K}$, ciśnienie równe ciśnieniu pary nasyconej) [107]. Zbliżona gęstość SO_2 związanego w ich porach przy $p/p_s = 1$ potwierdza w sposób ilościowy wcześniejsze obserwacje dotyczące związku między objętością porów a maksymalną adsorpcją w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu. Przy podobnej gęstości adsorbentu w porach zwiększenie ich objętości przekłada się na proporcjonalny wzrost jego zaadsorbowanej ilości. Niższy stopień zapełnienia porów dla nanowęgla gyroidalnego o najwęższych porach (GNC-04) może wynikać z ich rozmiaru, który jak wcześniej wskazano, nie przekracza dwukrotności rozmiaru cząsteczek. W przestrzeni o tak małej średnicy mogą występować problemy z efektywnym upakowaniem cząsteczek SO_2 .

Na rysunku 5 porównano efekty energetyczne procesu adsorpcji dla wszystkich badanych układów, tj. wartości izosterycznej entalpii adsorpcji wykreślone w funkcji ilości zaadsorbowanego SO_2 . Zależności dla węgla gyroidalnych mają podobny jakościowo przebieg. Początkowo efekt energetyczny zwiększa się wraz z postępem procesu adsorpcji, po czym następuje stabilizacja lub nieznaczny spadek wartości q^{st} (tylko w przypadku GNC-04 obniżenie dla znacznego stopnia zapełnienia porów jest wyższe). Zrozumienie przyczyn takich zmian efektów energetycznych procesu adsorpcji (początkowego wzrostu wraz z zapełnianiem porów) może ułatwić rysunek 6, na którym na przykładzie wybranych układów zaprezentowano, jaki wkład do entalpii całkowitej wnoszą odpowiednio oddziaływania pomiędzy cząsteczkami SO_2 i strukturą adsorbentu (q^{sf}) oraz pomiędzy cząsteczkami adsorbentu obecnymi w porach (q^{ff}). Jak można zauważyć, entalpia związana z tymi pierwszymi zmniejsza się wraz z postępem procesu adsorpcji (w przypadku węgla GNC-04 początkowo pozostaje na stałym poziomie), co wynika z zajmowania przez cząsteczki SO_2 powierzchniowych miejsc adsorpcyjnych o coraz niższej energii i/lub adsorpcji kolejnych cząsteczek powyżej monowarstwy (zwiększenia odległości cząsteczek SO_2 od powierzchni węgla). Początkowy brak istotnych zmian wartości q^{sf} dla GNC-04 wynika z jego wąskich porów. Tym samym w znaczącej części ich objętości występuje nakładanie oddziaływań z wieloma fragmentami znajdujących się w sąsiedztwie ścian węglowych przekładające się na wysoką i zbliżoną energię adsorpcji. Obok zmian wartości q^{sf} wzrost ilości cząsteczek SO_2 obecnych w porach niezależnie od rozważanego węgla wiąże się wzrostem energii oddziaływań między nimi, co odzwierciedla zwiększanie się wartości q^{ff} . Wzrost przyczynków związanych z oddziaływaniami SO_2 - SO_2 przewyższa spadek wkładów związanych z oddziaływaniami ze strukturą adsorbentu, co przekłada się na obserwowany rosnący

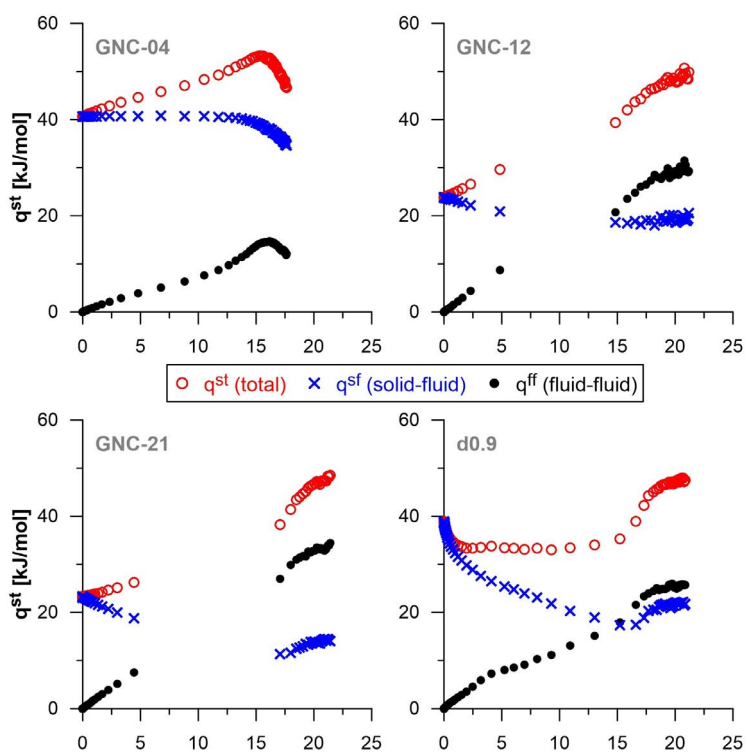
charakter zmian całkowitej izosterycznej entalpii adsorpcji. Odmienne charakter zależności $q^{st} = f(a)$ cechuje rozważane modele węgla aktywnych (d0.5, d0.9 i d1.3). Tutaj dla niskich wartości adsorpcji entalpia całkowita rozpoczyna się od wysokich wartości, które szybko maleją już przy niewielkim wzroście adsorpcji, następnie ulegają stabilizacji, a finalnie rosną podobnie jak dla nanowęgla gyroidalnych przy wysokim stopniu zapełnienia porów. Jak pokazuje rysunek 6 na przykładzie węgla d0.9, wzrost ten, podobnie do wcześniejszej dyskusji, wynika z rosnącego wkładu przyczynków związanych z oddziaływaniami między cząsteczkami SO_2 . Przyczyn różnic jakościowych w zakresie zależności $q^{st} = f(a)$ (rysunek 5) pomiędzy modelowymi GNC oraz węglami odniesienia należy upatrywać w różnicach w budowie ich ścianek. Jak wcześniej wspomniano, badana seria GNC obejmuje struktury o regularnej uporządkowanej budowie kontrastującej z amorficznym charakterem węgla d0.5, d0.9 i d1.3. W ich mikrostrukturze występują liczne defekty oraz miejsca sąsiedowania wielu fragmentów węglowych tworzących wąskie pory, których obecność zwłaszcza w przypadku węgla d0.9 i d1.3 potwierdzają m.in. histogramy na rysunku 1. Defekty te i/lub wąskie pory stanowią wysokoenergetyczne centra adsorpcyjne odpowiedzialne dla wysokie wartości q^{st} przy niskich pokryciach. Centra takie ulegają jednak szybkiemu wysyceniu, a kolejne cząsteczki SO_2 są wiązane w miejscach o niższej energii, co przekłada się na spadek wartości q^{sf} , a tym samym również całkowitej wartości q^{st} .

Poza powyżej przeanalizowanymi podobieństwami jakościowymi na rysunku 5 można zauważyć również systematyczne zmiany ilościowe w ramach serii. Izosteryczna entalpia adsorpcji zmniejsza się w ramach serii nanowęgla gyroidalnych od GNC-04 do GNC-21 (przyjmując zbliżone wartości dla grup GNC-11, GNC-12 i GNC-13 oraz GNC-18 i GNC-21) oraz rośnie od węgla d0.5 do d1.3. Zmiany te korespondują z przesuwaniem się ciśnienia zapełniania porów (rysunki 2 i 3) i wynikają z różnic w porowatości. Węższym porom odpowiada wyższa energia oddziaływań adsorbat-adsorbent i wyższe wartości q^{sf} , które prowadzą również do zwiększenia całkowitej wartości q^{st} .

Z praktycznego punktu widzenia, ze względu na ograniczoną prężność, w jakiej SO_2 może występować w powietrzu czy gazach spalinowych, szczególne znaczenie ma niskociśnieniowy zakres izoterm adsorpcji, w którym można oczekiwać stosowalności izoterm Henry'ego. Na rysunku 7 zaprezentowano porównanie zależności $a^{(v)} / (p/p_s) = f(p/p_s)$ dla wszystkich rozważanych węgla. Dla każdej krzywej występuje zakres, w którym zgodnie z oczekiwaniami teoretycznymi opisanymi w sekcji 2 iloraz wartości adsorpcji



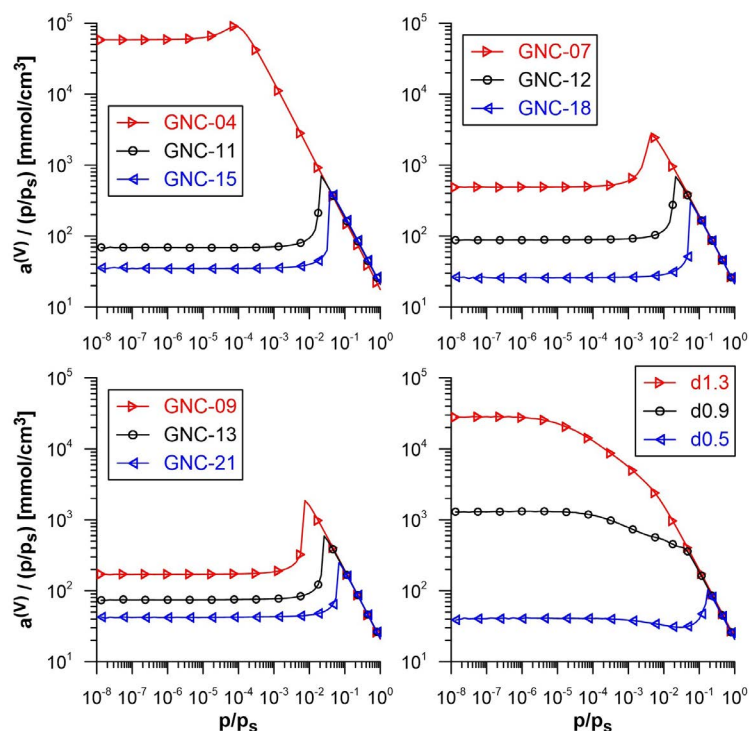
Rysunek 5. Porównanie izosterycznej entalpii adsorpcji powiązanej z izotermami przedstawionymi na rysunku 3



Rysunek 6. Przyczynki do całkowitej entalpii adsorpcji (q^{st} , zob. rysunek 5) związane z oddziaływaniami cząsteczek SO_2 ze strukturą adsorbentu (*solid-fluid*, q^{sf}) oraz pomiędzy cząsteczkami SO_2 (*fluid-fluid*, q^{ff}) na przykładzie wybranych układów

i ciśnienia względnego pozostaje stały. Wartości tego ilorazu wykazują duże zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi układami (należy zwrócić uwagę na zastosowanie w ramach rysunku 7 skali logarytmicznej) oraz odpowiadają wyznaczonym wartościom stałej Henry'ego zestawionym w ostatniej kolumnie tabeli 1. W ramach dwóch analizowanych serii węgla wartości K_H zmieniają się w sposób zbliżony do regularnego,

tj. zmniejszają się wraz ze wzrostem średniego rozmiaru porów. Przyczyny takich zmian są analogiczne, jak te dyskutowane powyżej dla różnic w wartościach izosterycznej entalpii adsorpcji przy niskim stopniu zapełniania, bowiem, jak już wspomniano w sekcji 2, to oddziaływania adsorbent-adsorbat są podstawowym czynnikiem wpływającym na wartość stałej Henry'ego [115].



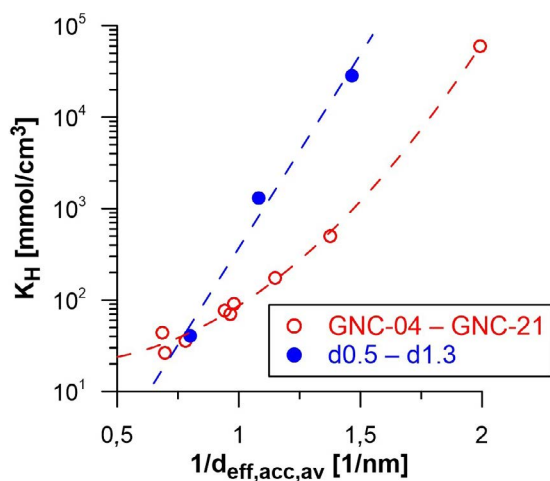
Rysunek 7. Porównanie krzywych $a^{(v)} / (p/p_s) = f(p/p_s)$ dla wszystkich badanych układów – stosunek wartości adsorpcji do ciśnienia względnego związany z izotermami pokazanymi na rysunku 3

Sugerowana zależność odwrotna nie jest jednak ścisła w przypadku serii nanowęgla gyroidalnych. Przynajmniej dwa układy, tj. GNC-11 oraz GNC-18, wykazują znamienne odchylenia. Należą one do wcześniej wskazanych grup węgla o zbliżonej porowatości (GNC-11, GNC-12 i GNC-13 oraz GNC-18 i GNC-21), jednak odpowiadające im wartości K_H są istotnie mniejsze od tych dla węgla następujących po nich w serii (odpowiednio GNC-12 i GNC-21), pomimo zbliżonych wartości średniej średnicy porów dostępnych. Podobne anomalie dla tych węgla (GNC-11 i GNC-18) były obserwowane wcześniej w przypadku adsorpcji argonu oraz rozdzielu mieszanin gazów [99]. Odmienności te mogą wynikać z różnic w ich mikrostrukturze i kształcie porów. Jak wskazuje tabela 1 w [95], pory dla tych układów

w kierunkach 100 i 111 mają geometrię cylindryczną, podczas gdy dla innych węgla (oprócz GNC-04 oraz GNC-15) w tych kierunkach wykazują geometrię odpowiednio kwadratową i trójkątną. W przypadku adsorpcji SO_2 w porach węgla GNC-04 i GNC-15 potencjalne anomalie ilościowe podobne do tych dla GNC-11 i GNC-18 mogą być trudne do zaobserwowania w ramach danych ujętych w tabeli 1 ze względu na brak w badanej serii węgla o podobnym rozmiarze porów, ale innej ich geometrii.

W celu sprawdzenia czy wskazane powyżej zależności jakościowe pomiędzy wartościami stałej Henry'ego oraz średnim rozmiarem porów mają również wymiar ilościowy. Na rysunku 8 przedstawiono wartości K_H w funkcji odwrotności $d_{\text{eff},ac,av}$. Można na nim zauważyć

wyraźne zależności ilościowe, ale mają one odrębny charakter dla każdej z dwóch rozważanych serii, tj. nanowęgla gyroidalnych oraz nieuporządkowanych węgla odniesienia.



Rysunek 8. Porównanie wartości stałych Henry'ego (K_H , tabela 1) dla wszystkich badanych układów w funkcji odwrotności średniej średnicy porów dostępnych

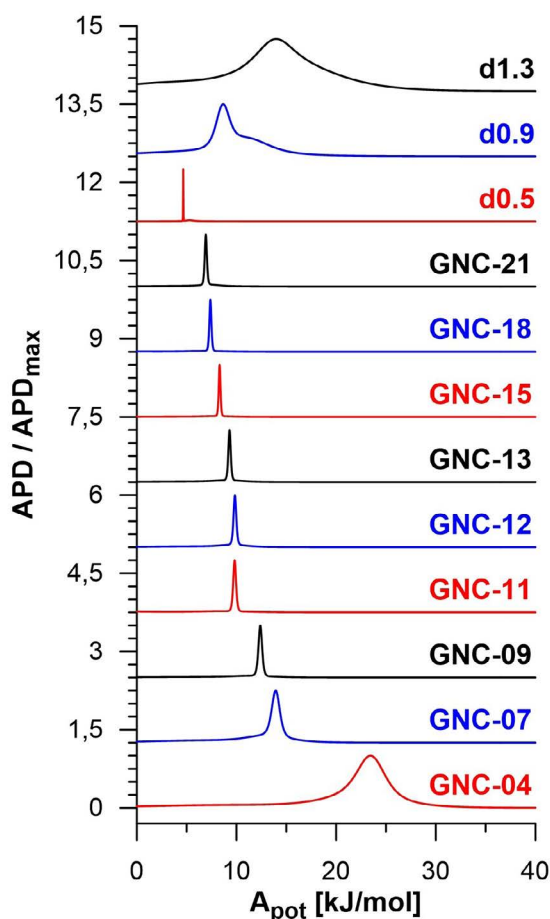
Uwaga: Linie przerywane wskazują trend zmian. Wykreślono odrębne linie trendu związane z wartościami K_H dla nanowęgla gyroidalnych (czerwone niewypełnione symbole) oraz dla nieuporządkowanych węgla odniesienia (niebieskie pełne symbole).

W przypadku serii GNC można zauważyć, że w ramach dwóch grup obejmujących po trzy punkty (zestawów danych dla trzech układów) odpowiadających najniższym wartościom $1/d_{eff,acc,av}$ (GNC o najszerszych porach: GNC-15, GNC-18 i GNC-21) oraz dla $1/d_{eff,acc,av} \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ (tj. GNC-11, GNC-12 i GNC-13) punkty wykazują pewien rozrzut i odchylenie od generalnego trendu. W ramach pierwszej grupy dwa punkty znajdują się poniżej linii trendu, a jeden powyżej, zaś w drugiej wspomnianej grupie jeden punkt znajduje się poniżej, a dwa powyżej linii trendu. Punkty leżące poniżej linii trendu odpowiadają kolejno układom (od lewej do prawej): GNC-18, GNC-15 oraz GNC-11. Są to, jak przedyskutowano w poprzednim akapicie, GNC o geometrii odmiennej niż pozostałe rozważane układy. Do tej grupy (o porach cylindrycznych) należy również GNC-04, ale w jego przypadku o wysokiej wartości K_H (ostatni punkt w ramach serii) decyduje przede wszystkim obecność bardzo wąskich porów. Przebieg linii trendu wykreślonej dla serii d0.5–d1.3 (niebieska linia przerywania na rysunku 8) jest zdecydowanie odmienny od tej dla nanowęgla gyroidalnych (czerwona linia przerywania na rysunku 8) i zbliżony do liniowego. Należy jednak być ostrożnym przy interpretacji i uogólnianiu liniowej natury

tej pierwszej, ponieważ bazuje ona jedynie na trzech punktach. Liniowość może nie występować poza zakresem, w którym ułożyły się punkty dla trzech badanych węgla wirtualnych. Niezależnie od tego można zauważyć, że obie linie trendu przecinają się. Wartość K_H dla układu d0.5 (pierwszy punkt w ramach serii) jest porównywalna z wartościami dla nanowęgla gyroidalnych o podobnym średnim rozmiarze porów. Kolejne węgle w ramach serii (d0.9 i d1.3) wykazują jednak znacznie wyższe wartości stałej Henry'ego niż te, których zgodnie z linią trendu można oczekiwać dla GNC o takim samym rozmiarze porów. Przyczyn odmienności pomiędzy seriami należy upatrywać w różnicach ich mikrostruktury. Jak już wspomniano, dyskutując różnice pomiędzy seriami na rysunku 5, rozważane modelowe GNC mają uporządkowaną strukturę wynikającą ze sposobu ich wygenerowania na drodze rozważań geometrycznych. Kontrastuje ona z nieuporządkowaną budową węgla aktywnych, w tym obecnością defektów oraz wąskich porów. Stanowią one wysokoenergetyczne centra adsorpcyjne, które silnie wiążą cząsteczki SO_2 i są wypełniane na początku procesu adsorpcji, tj. przy niskich wartościach ciśnienia, a więc w obszarze stosowalności równania Henry'ego. Ich obecność odpowiada za obserwowane wysokie wartości K_H . Istnieją jednak przesłanki, np. wyniki badań symulacyjnych Kowalczyka i współautorów [97], sugerujące, że podobnie jak w przypadku wielu innych nanomateriałów węglowych struktura rzeczywistych węgla gyroidalnych może odbiegać od wyidealizowanego uporządkowania przyjmowanego w badaniach modelowych i zawierać liczne defekty. W związku z tym, wartości stałej Henry'ego przewidziane w ramach niniejszej pracy mogą być zaniżone ze względu na zaniedbanie obecności defektów i odstępstw od idealności, które mogłyby stanowić dodatkowe wysokoenergetyczne centra adsorpcyjne. Niezależnie od tego należy stwierdzić, że spośród wszystkich badanych układów najwyższą wartością K_H charakteryzuje się węgiel GNC-04. Wynika ona przede wszystkim z obecności bardzo wąskich porów (ok. 0,5 nm). Geometria gyroidalna sprawia, że tak wąskie pory mogą być stabilne i dominujące w strukturze. Węgla aktywne zwykle wykazują niejednorodności w zakresie rozmiarów porów, a co za tym idzie otrzymanie materiału tego rodzaju, w którym dominowałyby tylko wąskie pory może stanowić znaczne wyzwanie.

Finalnie, na rysunku 9 porównano krzywe APD związane z izotermami adsorpcji SO_2 pokazanymi na rysunkach 2 i 3. Wszystkie krzywe wykazują obecność tylko jednego pików powiązanego z wcześniej dyskutowanym wypełnianiem porów. W przypadku większości układów pik jest wąski, co koresponduje z wąskim zakresem ciśnienia, w którym dostępna objętość porów

wypełnia się cząsteczkami. Wskazany wcześniej układom (GNC-04, d0.9, d1.3), dla których proces ten rozciąga się na szerszy zakres wartości ciśnienia, odpowiadają piki wyraźnie rozmyte.

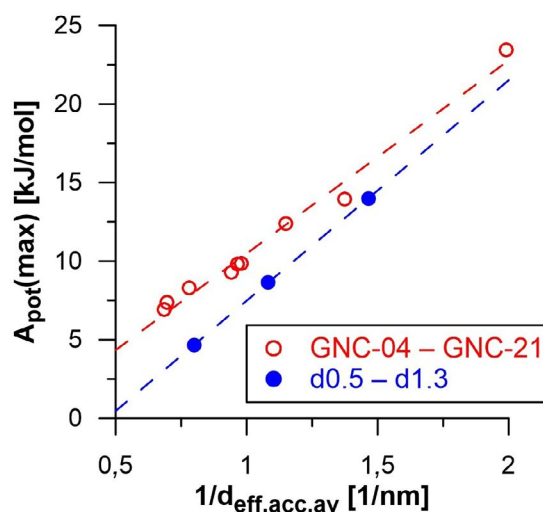


Rysunek 9. Porównanie krzywych APD związanych z izotermami przedstawionymi na rysunkach 2 i 3

Uwaga: $APD = -\partial a / \partial A_{pot}$ [gdzie: a – adsorpcja w przeliczeniu na jednostkę masy (rysunek 2) lub jednostkę objętości dostępnej (rysunek 3)]. Wszystkie krzywe znormalizowano przez maksymalną obserwowaną wartość APD , tj. przez APD_{max} . Każda kolejna krzywa jest przesunięta o 1,25 jednostki od krzywej poprzedniej.

Na rysunku 9 można zauważyć także systematyczne przesuwanie się położenia maksimum pików w ramach serii. Jest to w pełni zgodne z wcześniej dyskutowanymi różnicami ciśnienia względnego, przy którym następuje zapełnianie porów. Analizując w tym kontekście rysunek 9, należy pamiętać, że zgodnie ze wzorem (5) niższym wartościom p/p_s odpowiadają wyższe wartości potencjału adsorpcyjnego (A_{pot}). Rysunek 10 stanowi próbę ilościowego ujęcia zmian położenia maksimum w ramach rozważanych serii. Podobnie jak w przypadku analizy zmian wartości K_H (rysunek 8), punkty związane

z węglami z różnych grup, tj. z nanowęglami gyroidalnymi (czerwone) oraz węglami aktywnymi (niebieskie), tworzą dwie odrębne serie, przy czym w ramach każdej występuje zbliżona do liniowej rosnąca zależność pomiędzy położeniem maksimum krzywej APD a odwrotnością średniego rozmiaru porów dostępnych.



Rysunek 10. Zależność pomiędzy położeniem maksimum krzywej APD (rysunek 9), tj. wartością A_{pot} dla której obserwuje się maksimum – $A_{pot(max)}$, a odwrotnością średniej średnicy porów dostępnych

Uwaga: Linie przerywane wskazują trend zmian. Wykreślono odrębne linie trendu związane z danymi dla nanowęgla gyroidalnego (czerwone niewypełnione symbole) oraz dla nieuporządkowanego węgla odniesienia (niebieskie pełne symbole).

Potwierdza to, że głównym czynnikiem wpływającym na ciśnienie, przy którym pory są zapełniane zaadsorbowanymi cząsteczkami, jest ich rozmiar. W przypadku węgla z węższymi porami można tego oczekiwać przy niższych wartościach ciśnienia. Różnice pomiędzy seriami wskazują na istotną przewagę nanowęgla gyroidalnego. Przy tej samej średniej średnicy ich pory są zapełniane dla wyższych wartości A_{pot} , tj. przy niższym ciśnieniu, w porównaniu z węglami aktywnymi, stanowiącymi materiał odniesienia. Przyczyną tej przewagi jest najprawdopodobniej regularna budowa GNC, składająca się na symetryczne otoczenie porów fragmentami ścian węglowych. Nakładanie oddziaływań z sąsiadującymi fragmentami węglowymi ułatwia nie tylko początkowe wiązanie cząsteczek na powierzchni węgla, ale również dalszą adsorpcję powyżej monowarstwy w całej objętości porów. W przypadku nieuporządkowanej struktury węgla aktywnych efekty takie są słabsze i mogą być przestrzennie zróżnicowane, co przekłada się na opóźnienie i rozmycie procesu zapełniania porów na szerszy zakres ciśnień.

Wnioski

Niniejsza praca przedstawia możliwości wykorzystania symulacji Monte Carlo do przewidywania i porównywania właściwości adsorpcyjnych nowych nanomateriałów węglowych. Skupiono się w niej na adsorpcji ditlenku siarki w porach nanowęgla gyroidalnych. Wykorzystanie serii modelowych struktur tego rodzaju pozwoliło na ustalenie zależności pomiędzy ich budową a efektywnością wychwytu SO_2 . Porównano je ponadto z powszechnie wykorzystywanymi adsorbentami węglowymi, tj. węglami aktywnymi. Wykazano, że kluczowym parametrem nanowęgla gyroidalnych decydującym o właściwościach adsorpcyjnych jest rozmiar ich porów. Z jednej strony układy o węższych porach adsorbują większą ilość SO_2 przy jego niskiej prężności, a jednocześnie cała objętość ich porów może zostać zapełniona przy niższym ciśnieniu. Z drugiej strony zwiększenie średnicy porów GNC powoduje zwiększenie maksymalnej liczby moli SO_2 , którą może związać jednostka masy węgla, choć jej osiągnięcie wymaga wyższego ciśnienia. Ze względu na fakt, że tlenek siarki(IV) typowo występuje w powietrzu czy gazach spalinowych w ograniczonym stężeniu (jego niewielka prężność), nanowęgla gyroidalne o wąskich porach, jak GNC-04, mogą być rozważane jako efektywne adsorbenty wychwytyjące to zanieczyszczenie.

Podziękowania

Praca naukowa powstała z wykorzystaniem infrastruktury Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego. Wyniki stanowiące podstawę niniejszej pracy zostały zaprezentowane przez jednego z autorów (S.F.) podczas VIII Szkoły Inżynierii Systemów BioTechnicznych – konferencji naukowo-technicznej, która odbyła się w dniach 11–14 września 2024 r. w miejscowości Guzowy Piec.

Bibliografia

- [1] Hung Y-T, Ashner I. Sulfur dioxide emission and mitigation. In: Hung Y-T, Wang LK, Shammass NK, editors. Handbook of Environment and Waste Management. Vol. 3: Acid Rain and Greenhouse Gas Pollution Control. London: World Scientific Publishing; 2020. p. 627–658. https://doi.org/10.1142/9789811207136_0018.
- [2] Kang H, Zhu B, van der A RJ, Zhu C, de Leeuw G, Hou X, Gao J. Natural and anthropogenic contributions to long-term variations of SO_2 , NO_2 , CO, and AOD over East China. Atmospheric Research. 2019;215:284–293. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.09.012>.
- [3] Smith SJ, van Aardenne J, Klimont Z, Andres RJ, Volke A, Delgado Arias S. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. Atmospheric Chemistry and Physics. 2011;11:1101–1116. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1101-2011>.
- [4] Ren Y, Shen G, Shen H, Zhong Q, Xu H, Meng W, Zhang W, Yu X, Yun X, Luo Z, Chen Y, Li B, Cheng H, Zhu D, Tao S. Contributions of biomass burning to global and regional SO_2 emissions. Atmospheric Research. 2021;260:105709. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105709>.
- [5] Jion MMF, Jannat JN, Mia Y, Ali A, Islam S, Ibrahim SM, Pal SC, Islam A, Sarker A, Malafaia G, Bilal M, Islam ART. A critical review and prospect of NO_2 and SO_2 pollution over Asia: Hotspots, trends, and sources. Science of the Total Environment. 2023;876:162851. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162851>.
- [6] Fatima F, Fatima N, Amjad T, Anjum A, Afzal T, Riaz J, Razzaq H. A review on acid rain: An environmental threat. Pure and Applied Biology. 2021;10:301–310. <https://doi.org/10.19045/bspab.2021.100032>.
- [7] Twagirayezu G, Nizeyimana JC, Irumva O, Ntakiyimana C, Uwimpaye F, Nyirandayisabye R, In: Manzi HP, Haku-zweyeze T. A critical review of acid rain: Causes, effects, and mitigation measures. In: Walag AMP, editor. Novel Perspectives of Geography, Environment and Earth Sciences Vol. 6. BP International; 2023. p. 23–40. <https://doi.org/10.9734/bpi/npgees/v6/5127A>.
- [8] Abbasi T, Poornima P, Kannadasan T, Abbasi SA. Acid rain: Past, present, and future. International Journal of Environmental Engineering. 2013;5:229–272. <https://doi.org/10.1504/IJEE.2013.054703>.
- [9] Grennfelt P, Englerød A, Forsius M, Hov Ø, Rodhe H, Cowling E. Acid rain and air pollution: 50 years of progress in environmental science and policy. Ambio. 2020;49:849–864. <https://doi.org/10.1007/s13280-019-01244-4>.
- [10] Liu Z, Yang J, Zhang J, Xiang H, Wei H. A bibliometric analysis of research on acid rain. Sustainability. 2019;11:3077. <https://doi.org/10.3390/su11113077>.
- [11] Orellano P, Reynoso J, Quaranta N. Short-term exposure to sulphur dioxide (SO_2) and all-cause and respiratory mortality: A systematic review and meta-analysis. Environment International. 2021;150:106434. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106434>.
- [12] Khajeamiri Y, Sharifi S, Moradpour N, Khajeamiri A. A review on the effect of air pollution and exposure to PM, NO_2 , O_3 , SO_2 , CO and heavy metals on viral respiratory infections. Journal of Air Pollution and Health. 2020;5:243–258. <https://doi.org/10.18502/japh.v5i4.6445>.
- [13] Khalaf EM, Mohammadi MJ, Sulistiyani S, Ramírez-Corona AA, Kiani F, Jalil AT, Almulla AF, Asban P, Farhadi M,

- Derikondi M. Effects of sulfur dioxide inhalation on human health: A review. *Reviews on Environmental Health*. 2022;22:331–337. <https://doi.org/10.1515/reveh-2022-0237>.
- [14] Chen Z, Liu N, Tang H, Gao X, Zhang Y, Kan H, Deng F, Zhao B, Zeng X, Sun Y, Qian H, Liu W, Mo J, Zheng X, Huang C, Sun C, Zhao Z. Health effects of exposure to sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ozone, and carbon monoxide between 1980 and 2019: A systematic review and meta-analysis. *Indoor Air*. 2022;32:e13170. <https://doi.org/10.1111/ina.13170>.
- [15] Huang J, Zheng W, Huang H, Ran Y, Liu Y, Huang P. Particulate matter, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide and their associations with allergic skin diseases: A systematic review and meta-analysis. *Atmospheric Pollution Research*. 2023;14:101804. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2023.101804>.
- [16] Fazakas E, Neamtiu IA, Gurzau ES. Health effects of air pollutant mixtures (volatile organic compounds, particulate matter, sulfur and nitrogen oxides) – a review of the literature. *Reviews on Environmental Health*. 2023;39:459–478. <https://doi.org/10.1515/reveh-2022-0252>.
- [17] Liu W, Cai M, Long Z, Tong X, Li Y, Wang L, Zhou M, Wei J, Lin H, Yin P. Association between ambient sulfur dioxide pollution and asthma mortality: Evidence from a nationwide analysis in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2023;249:114442. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114442>.
- [18] Chen R, Zhang T, Guo Y, Wang J, Wei J, Yu Q. Recent advances in simultaneous removal of SO₂ and NO_x from exhaust gases: Removal process, mechanism and kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 2021;420:127588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127588>.
- [19] Pasichnyk M, Stanovsky P, Polezhaev P, Zach B, Šyc M, Bobák M, Jansen JC, Přibyl M, Bara JE, Friess K, Havlica J, Gin DL, Noble RD, Izák P. Membrane technology for challenging separations: Removal of CO₂, SO₂ and NO_x from flue and waste gases. *Separation and Purification Technology*. 2023;323:124436. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124436>.
- [20] Kumar L, Jana SK. Advances in absorbents and techniques used in wet and dry FGD: A critical review. *Reviews in Chemical Engineering*. 2022;38:843–880. <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0029>.
- [21] Chandran K, Kait CF, Wilfred CD, Zaid HFM. A review on deep eutectic solvents: Physiochemical properties and its application as an absorbent for sulfur dioxide. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;338:117021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117021>.
- [22] Hanif MA, Ibrahim N, Jalil AA. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:27515–27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>.
- [23] Zhao M, Xue P, Liu J, Liao J, Guo J. A review of removing SO₂ and NO_x by wet scrubbing. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2021;47:101451. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101451>.
- [24] Islam A, Teo SH, Ng CH, Taufiq-Yap YH, Choong SYT, Awual R. Progress in recent sustainable materials for greenhouse gas (NO_x and SO_x) emission mitigation. *Progress in Materials Science*. 2023;132:101033. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101033>.
- [25] Yu H, Shan C, Li J, Hou X, Yang L. Alkaline absorbents for SO₂ and SO₃ removal: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*. 2024;366:121532. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121532>.
- [26] Silas K, Ghani WAWAK, Choong TSY, Rashid U. Carbonaceous materials modified catalysts for simultaneous SO₂/NO_x removal from flue gas: A review. *Catalysis Reviews*. 2018;61:134–161. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1482641>.
- [27] Sepehrian M, Anbia M, Hedayatzadeh MH, Yazdi F. SO₂ dry-based catalytic removal from flue gas leading to elemental sulfur production: A comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024;182:456–480. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.077>.
- [28] Hou Y, Chen Y, He X, Wang F, Cai Q, Shen B. Insights into the adsorption of CO₂, SO₂ and NO_x in flue gas by carbon materials: A critical review. *Chemical Engineering Journal*. 2024;490:151424. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151424>.
- [29] Wang H, Yuan B, Hao R, Zhao Y, Wang X. A critical review on the method of simultaneous removal of multi-air-pollutant in flue gas. *Chemical Engineering Journal*. 2019;378:122155. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122155>.
- [30] Kong D, Lian L, Wang Y, Hussain A, Liu Y. A review on carbon-based and coordination polymer-based materials for adsorption of SO₂ from flue gas. *Chemical Engineering Journal*. 2024;500:157089. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157089>.
- [31] Xie J, Wang D, Liu L, Shao T, Zhou H, Zhang D. An overview of flue gas SO₂ capture technology based on absorbent evaluation and process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2024;63:6066–6086. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c00405>.
- [32] Zewdie DT, Bizualem YD, Nurie AG. A review on removal CO₂, SO₂, and H₂S from flue gases using zeolite based adsorbents. *Discover Applied Sciences*. 2024;6:331. <https://doi.org/10.1007/s42452-024-05989-w>.
- [33] Wen W, Wen C, Wang D, Zhu G, Yu J, Ling P, Xu M, Liu T. A review on activated coke for removing flue gas

- pollutants (SO₂, NO_x, Hg⁰, and VOCs): Preparation, activation, modification, and engineering applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12:111964. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111964>.
- [34] Bamdad H, Hawboldt K, MacQuarrie S. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81:1705–1720. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261>.
- [35] Aimikhe VJ, Eyankware OE. Adsorbents for noxious gas sequestration: State of the art. *Journal of Scientific Research & Reports*. 2019;25:1–21. <https://doi.org/10.9734/JSSRR/2019/v25i1-230176>.
- [36] Ge JC, Yoon SK, Choi NJ. Application of fly ash as an adsorbent for removal of air and water pollutants. *Applied Sciences*. 2018;8:1116. <https://doi.org/10.3390/app8071116>.
- [37] Hasan HF, Al-Sudani FT, Albayati TM, Salih IK, Hharah HN, Majdi HS, Saady NMC, Zendejboudi S, Amari A, Gheni SA. Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO₂ capture. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024;182:975–988. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.12.025>.
- [38] Gupta NK, López-Olvera A, González-Zamora E, Martínez-Ahumada E, Ibarra IA. Sulfur dioxide capture in metal-organic frameworks, metal-organic cages, and porous organic cages. *ChemPlusChem*. 2022;87:e202200006. <https://doi.org/10.1002/cplu.202200006>.
- [39] Zafari R, Mendonça FG, Baker RT, Fauteux-Lefebvre C. Efficient SO₂ capture using an amine-functionalized, nanocrystalline cellulose-based adsorbent. *Separation and Purification Technology*. 2023;308:122917. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122917>.
- [40] Nie Y, Dai J, Hou Y, Zhu Y, Wang C, He D, Mei Y. An efficient and environmentally friendly process for the reduction of SO₂ by using waste phosphate mine tailings as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;388:121748. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121748>.
- [41] Yang Y, Hao X, Sun Z, Chen Y, Xu Z, Zhao W. Fabrication of metal oxides-based adsorbents for SO₂ capture with equimolar adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2024;486:150106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150106>.
- [42] Guerrero-Sánchez J, Munoz-Pizza DM, Takeuchi N. Silicene as an efficient way to fully inactivate the SO₂ pollutant. *Applied Surface Science*. 2019;479:847–851. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.078>.
- [43] Tong S, Zhu J, Wang Z, Yan J. Highly selective SO₂ capture by triazine-functionalized triphenylamine-based nanoporous organic polymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024;16:42717–42725. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08905>.
- [44] Yu L, He M, Yao J, Xia Q, Yang S, Li J, Wang H. A robust aluminum-octacarboxylate framework with scu topology for selective capture of sulfur dioxide. *Chemical Science*. 2024;15:8530–8535. <https://doi.org/10.1039/D4SC01877J>.
- [45] Ma Y, Li A, Wang C. Experimental study on adsorption removal of SO₂ in flue gas by defective UiO-66. *Chemical Engineering Journal*. 2023;455:140687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140687>.
- [46] Awad AM, Jalab R, Benamor A, Nasser MS, Ba-Abbad MM, El-Naas M, Mohammad AW. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;301:112335. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335>.
- [47] Jamshed A, Iqbal A, Ali S, Ali S, Mamoon M. A quick review on the applications of nanomaterials as adsorbents. *MOJ Ecology & Environmental Sciences*. 2023;8:86–89. <https://doi.org/10.15406/mojes.2023.08.00278>.
- [48] Qin H, Liu Y, Liu H, Di S, Zhu S. Application and research progress of nanomaterials as adsorbents in environment field. In: Tharini J, Thomas S, editors. *Carbon Nanomaterials and their Composites as Adsorbents*. Cham: Springer; 2024. p. 105–134. https://doi.org/10.1007/978-3-031-48719-4_7.
- [49] Liu X, Li Y, Chen Z, Yang H, Cai Y, Wang S, Chen J, Hu B, Huang Q, Shen C, Wang X. Advanced porous nanomaterials as superior adsorbents for environmental pollutants removal from aqueous solutions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2023;53:1289–1309. <https://doi.org/10.1080/10643389.2023.2168473>.
- [50] Balakumar S, Mahesh N, Kamaraj M, Saranya T, Babu PS, Aravind J, Kim W, Govarthanan M. Customized carbon composite nanomaterials for the mitigation of emerging contaminants: A review of recent trends. *Carbon Letters*. 2024;34:1091–1114. <https://doi.org/10.1007/s42823-024-00715-3>.
- [51] Bansal RC, Goyal M. *Adsorpcja na węglu aktywnym*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2009.
- [52] Alengebawy A, Deka TJ, Ban S, Chen Z, Osman AI, Yap P-S, Ai P. Carbonaceous sorbents for hydrogen purification. In: Rahimpour MR, Makarem MA, Kiani P, editors. *Hydrogen Purification and Separation*. Boca Raton: CRC Press; 2024. <https://doi.org/10.1201/9781003382522-15>.
- [53] Serafin J, Dziejarski B. Activated carbons – preparation, characterization and their application in CO₂ capture: A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024;31:40008–40062. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28023-9>.
- [54] Sharma G, Sharma S, Kumar A, Lai CW, Naushad M, Iqbal SJ, Stadler FJ. Activated carbon as superadsorbent and sustainable material for diverse applications. *Adsorption Science & Technology*. 2022;2022:1. <https://doi.org/10.1155/2022/4184809>.
- [55] Reza S, Yun CS, Afroze S, Radenahmad N, Bakar MSA, Saidur R, Taweekun J, Azad AK. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*. 2020;27:208–238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>.

- [56] Shi L, Zhu Z, Wu N, Chang Y, Yue L, An L. Adsorption characteristics of SO₂ onto novel activated carbon fixed bed: Kinetics, isotherms, thermodynamics and washing regeneration. *Environmental Technology*. 2023;45:5182–5203. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2283810>.
- [57] Abdulrasheed AA, Jalil AA, Triwahyono S, Zaini MAA, Gambo Y, Ibrahim M. Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;94:1067–1085. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.011>.
- [58] Sheng H, Zhao X, Wang S, He T, Zhang J, He S, Huang Y. Nitrogen-doped high-surface-area activated carbon: Innovative adsorbent for enhanced SO₂ and benzene removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024;144:463–475. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.09.041>.
- [59] Wang T, Tian S, Li G, Zhang L, Sheng M, Ren W. Molecular simulation of gas adsorption in shale nanopores: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;149:111391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111391>.
- [60] Datar A, Witman M, Lin L-C. Monte Carlo simulations for water adsorption in porous materials: Best practices and new insights. *AIChE Journal*. 2021;67:e17447. <https://doi.org/10.1002/aic.17447>.
- [61] Salahshoori I, Wang Q, Nobre MAL, Mohammadi AH, Dawi EA, Khonakdar HA. Molecular simulation-based insights into dye pollutant adsorption: A perspective review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024;333:103281. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103281>.
- [62] Obliger A, Bousige C, Coasne B, Leyssale J-M. Development of atomistic kerogen models and their applications for gas adsorption and diffusion: A mini-review. *Energy & Fuels*. 2023;37:1678–1698. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03633>.
- [63] Li J, Wang Y, Chen Z, Rahman SS. Simulation of adsorption-desorption behavior in coal seam gas reservoirs at the molecular level: A comprehensive review. *Energy & Fuels*. 2020;34:2619–2642. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02815>.
- [64] Tylanakis E, Froudakis GE. Grand canonical Monte Carlo method for gas adsorption and separation. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 2009;6:335–348. <https://doi.org/10.1166/jctn.2009.1040>.
- [65] Steele W. Computer simulations of physical adsorption: A historical review. *Applied Surface Science*. 2002;196:3–12. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00038-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00038-7).
- [66] Binder K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Reports on Progress in Physics*. 1997;60:487–559. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/60/5/001>.
- [67] Furmaniak S, Terzyk AP, Gauden PA, Kowalczyk P, Szymański GS. Influence of activated carbon surface oxygen functionalities on SO₂ physisorption – Simulation and experiment. *Chemical Physics Letters*. 2013;578:85–91. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.060>.
- [68] Peng X, Jain SK, Singh JK. Adsorption and separation of N₂/CH₄/CO₂/SO₂ gases in disordered carbons obtained using hybrid reverse Monte Carlo simulations. *Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121:13457–13473. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01925>.
- [69] Zhao R, Liu G, Wei G, Gao J, Lu H. Analysis of SO₂ physisorption by edge-functionalized nanoporous carbons using grand canonical Monte Carlo methods and density functional theory: implications for SO₂ removal. *ACS Omega*. 2021;6:33735–33746. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05000>.
- [70] Maurya M, Singh JK. A grand canonical Monte Carlo study of SO₂ capture using functionalized bilayer graphene nanoribbons. *Journal of Chemical Physics*. 2017;146:044704. <https://doi.org/10.1063/1.4974309>.
- [71] Rahimi M, Babu DJ, Singh JK, Yang Y-B, Schneider JJ, Müller-Plathe F. Double-walled carbon nanotube array for CO₂ and SO₂ adsorption. *Journal of Chemical Physics*. 2015;143:124701. <https://doi.org/10.1063/1.4929609>.
- [72] Yang Y-B, Rahimi M, Singh JK, Böhm MC, Müller-Plathe F. Adsorption and condensation of SO₂ in double-walled carbon nanotube arrays studied by Monte Carlo simulations and simple analytical models. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120:7510–7521. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08910>.
- [73] Nickmand Z, Aghamiri SF, Khozanie MRT, Sabzyan H. A Monte Carlo simulation of the adsorption of CO₂ and SO₂ gases in pure and functionalized single walled carbon nanotubes. *Separation Science and Technology*. 2014;49:499–505. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.862277>.
- [74] Rahimi M, Singh JK, Müller-Plathe F. Adsorption and separation of binary and ternary mixtures of SO₂, CO₂ and N₂ by ordered carbon nanotube arrays: Grand-canonical Monte Carlo simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18:4112–4120. <https://doi.org/10.1039/c5cp06377a>.
- [75] Yang Y-B, Hao Q, Müller-Plathe F, Böhm MC. Monte Carlo Simulations of SO₂, H₂S, and CO₂ adsorption in charged single-walled carbon nanotube arrays. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124:5838–5852. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10424>.
- [76] Chen S-Y, Hui Y, Yang Y-B. Monte Carlo simulations of adsorption and separation of binary mixtures of CO₂, SO₂, and H₂S by charged single-walled carbon nanotubes. *Soft Materials*. 2020;18:262–273. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2020.1729806>.

- [77] Sun W, Lin L-C, Peng X, Smit B. Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO₂ and NO_x from flue gases. *AIChE Journal*. 2014;60:2314–2323. <https://doi.org/10.1002/aic.14467>.
- [78] Vellamarthodika S, Gautam S. SO₂ adsorption in ZSM-22: Role of orientational disorder in the adsorbent. *AIP Conference Proceedings*. 2024;2995:020028. <https://doi.org/10.1063/5.0178213>.
- [79] Chen E, Jia L, Jia X, Wei Q, Zhang L. Understanding the adsorption and separation of sulfur dioxide in flue gas by zeolitic imidazolate frameworks via molecular simulation. *Chemical Physics Letters*. 2021;778:138788. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138788>.
- [80] Vellamarthodika S, Gautam S. Role of orientational disorder in ZSM-22 in the adsorption of SO₂. *Molecular Physics*. 2022;120:e2117663. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2117663>.
- [81] Song X-D, Wang S, Hao C, Qiu J-S. Investigation of SO₂ gas adsorption in metal-organic frameworks by molecular simulation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2014;46:277–281. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.06.003>.
- [82] Livas CG, Raptis D, Tylianakis E, Froudakis GE. Multi-scale theoretical study of sulfur dioxide (SO₂) adsorption in metal-organic frameworks. *Molecules*. 2023;28:3122. <https://doi.org/10.3390/molecules28073122>.
- [83] Wang H, Bai JQ, Yin Y, Wang SF. Experimental and numerical study of SO₂ removal from a CO₂/SO₂ gas mixture in a Cu-BTC metal organic framework. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2020;96:107533. <https://doi.org/10.1016/j.jmkgm.2020.107533>.
- [84] Grubišić S, Dahmani R, Djordjević I, Sentić M, Hochlaf M. Selective adsorption of sulphur dioxide and hydrogen sulphide by metal-organic frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25:954–965. <https://doi.org/10.1039/d2cp04295a>.
- [85] Devaraj M, Pai SDKR, Badawi M, Pillai RS. Molecular simulation prediction on SO₂ gas adsorption in bipyridine ligand-based square-pillared MOFs. *ACS Applied Nano Materials*. 2024;7:16630–16638. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02680>.
- [86] Schoen AH. Reflections concerning triply-periodic minimal surfaces. *Interface Focus*. 2012;2:658–668. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2012.0023>.
- [87] Werner JG, Hoheisel TN, Wiesner U. Synthesis and characterization of gyroidal mesoporous carbons and carbon monoliths with tunable ultralarge pore size. *ACS Nano*. 2014;8:731–743. <https://doi.org/10.1021/nn405392t>.
- [88] Werner JG, Johnson SS, Vijay V, Wiesner U. Carbon-sulfur composites from cylindrical and gyroidal mesoporous carbons with tunable properties in lithium-sulfur batteries. *Chemistry of Materials*. 2015;27:3349–3357. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00500>.
- [89] Werner JG, Scherer MRJ, Steiner U, Wiesner U. Gyroidal mesoporous multifunctional nanocomposites via atomic layer deposition. *Nanoscale*. 2014;6:8736–8742. <https://doi.org/10.1039/c4nr01948b>.
- [90] Werner JG, Rodríguez-Calero GG, Abruña HD, Wiesner U. Block copolymer derived 3-D interpenetrating multifunctional gyroidal nanohybrids for electrical energy storage. *Energy & Environmental Science*. 2018;11:1261–1270. <https://doi.org/10.1039/C7EE03571C>.
- [91] Chu W-C, Bastakoti BP, Kaneti YV, Li J-G, Alamri HR, Alothman ZA, Yamauchi Y, Kuo S-W. Tailored design of bicontinuous gyroid mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon from poly(ethylene oxide-*b*-caprolactone) diblock copolymers. *Chemistry: A European Journal*. 2017;23:13734–13741. <https://doi.org/10.1002/chem.201702360>.
- [92] Krüner B, Dörr TS, Shim H, Sann J, Janek J, Presser V. Gyroidal porous carbon activated with NH₃ or CO₂ as lithium-sulfur battery cathodes. *Batteries & Supercaps*. 2018;1:83–94. <https://doi.org/10.1002/batt.201800013>.
- [93] Qin Z, Jung GS, Martin-Martinez FJ, Buehler MJ. Multiscale Modeling and applications of bioinspired materials with gyroid structures. In: Shankar S, Muller R, Dunning T, Chen GH, editors. *Computational Materials, Chemistry, and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile*. Cham: Springer; 2021. p. 629–644. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18778-1_27.
- [94] Garcia AE, Wang CS, Sanderson RN, McDevitt KM, Zhang Y, Valdevit L, Mumm DR, Mohraz A, Ragan R. Scalable synthesis of gyroid-inspired freestanding three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale Advances*. 2019;1:3870–3882. <https://doi.org/10.1039/C9NA00358D>.
- [95] Nicolaï A, Monti J, Daniels C, Meunier V. Electrolyte diffusion in gyroidal nanoporous carbon. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119:2896–2903. <https://doi.org/10.1021/jp511919d>.
- [96] Qin Z, Jung GS, Kang MJ, Buehler MJ. The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly. *Science Advances*. 2017;3:e1601536. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601536>.
- [97] Kowalczyk P, Furmaniak S, Neimark AV, Burian A, Terzyk AP. Surface-constrained Metropolis Monte Carlo: Simulation of reactions on triply periodic minimal surfaces. *Journal of Physical Chemistry A*. 2024;128:1725–1735. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c08203>.
- [98] Furmaniak S. New virtual porous carbons based on carbon EDIP potential and Monte Carlo simulations. *Computational Methods in Science and Technology*. 2013;19:47–57. <https://doi.org/10.12921/cmst.2013.19.01.47-57>.
- [99] Furmaniak S, Gauden PA, Terzyk AP, Kowalczyk P. Gyroidal nanoporous carbons – Adsorption and separation properties explored using computer simulations. *Condensed Matter Physics*. 2016;19:13003. <https://doi.org/10.5488/CMP.19.13003>.

- [100] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD – Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. 1996;14:33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [101] Bhattacharya S, Gubbins KE. Fast method for computing pore size distributions of model materials. *Langmuir*. 2006;22:7726–7731. <https://doi.org/10.1021/la052651k>.
- [102] P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A.V. Neimark, Density functional theory and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores, *Physical Review E*. 2001;64:011602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.011602>.
- [103] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87:1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [104] Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M, editors. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. New York: Springer; 2004
- [105] Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A*. 2001;187–188:3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- [106] Yan Q, de Pablo JJ. Hyper-parallel tempering Monte Carlo: Application to the Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model. *Journal of Chemical Physics*. 1999;111:9509–9516. <https://doi.org/10.1063/1.480282>.
- [107] NIST Standard Reference Database Number 69. In: *NIST Chemistry WebBook*. National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce; 2023. <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [108] Ribeiro MCC. Molecular dynamics simulation of liquid sulfur dioxide. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110:8789–8797. <https://doi.org/10.1021/jp060518a>.
- [109] Steele WA. *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*. Oxford: Pergamon Press; 1974.
- [110] Lau KF, Alper HE, Thacher TS, Stouch TR. Effects of switching functions on the behavior of liquid water in molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry*. 1994;98:8785–8792. <https://doi.org/10.1021/j100086a032>.
- [111] Fennel CJ, Gezelter JD. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *Journal of Chemical Physics*. 2006;124:234104. <https://doi.org/10.1063/1.2206581>.
- [112] Do DD, Do HD. Effects of potential models in the vapor–liquid equilibria and adsorption of simple gases on graphitized thermal carbon black. *Fluid Phase Equilibria*. 2005;236:169–177. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.06.012>.
- [113] Do DD, Do HD. Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110:17531–17538. <https://doi.org/10.1021/jp062386r>.
- [114] Do DD. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press; 1998.
- [115] Jorge M, Schumacher C, Seaton NA. Simulation study of the effect of the chemical heterogeneity of activated carbon on water adsorption. *Langmuir*. 2002;18:9296–9306. <https://doi.org/10.1021/la025846q>.
- [116] Furmaniak S. Modelowanie adsorpcji chloroformu wewnątrz nanorurek węglowych. Cz. 1. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania. 2014;5:15–18.
- [117] Kruk M, Jaroniec M, Gadkaree KP. Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions. *Langmuir*. 1999;15:1442–1448. <https://doi.org/10.1021/la980789f>.
- [118] Choma J, Jaroniec M. A model-independent analysis of nitrogen adsorption isotherms on oxidized active carbons. *Colloids and Surfaces A*. 2001;189:103–111. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00572-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00572-6).
- [119] Choma J, Jaroniec M. Adsorption potential distributions for silicas and organosilicas. *Adsorption Science & Technology*. 2007;25:573–581. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.25.8.573>.
- [120] Storn R, Price K. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*. 1997;11:341–359. <https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>.
- [121] Sips R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16:490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>.
- [122] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [123] Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, Javedan G, Ali I, Sillanpää M. Methods for preparation and activation of activated carbon: A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2020;18:393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- [124] Soonmin H, Kabbashi NA. Review on activated carbon: synthesis, properties and applications. *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2021;69:124–139. <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V69I9P216>.
- [125] Gao Y, Yue Q, Gao B, Li A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*. 2020;746:141094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>.
- [126] Sosa JA, Laines JR, García DS, Hernández R, Zappi M, de los Monteros AEE. Activated carbon: A review of residual precursors, synthesis processes, characterization techniques, and applications in the improvement of biogas. *Environmental Engineering Research*. 2023;28:220100. <https://doi.org/10.4491/eer.2022.100>.