

**MESOSCOPIC SIMULATION OF SODIUM DODECYL SULFATE  
AGGREGATES ON GRAPHENE NANOSHEETS**

Wijak Patsinsiri

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University, and Institut Francais du Petrole  
2013


**Thesis Title:** Mesoscopic Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate  
Aggregates on Graphene Nanosheets  
**By:** Wijak Patsinsiri  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Alberto Striolo  
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

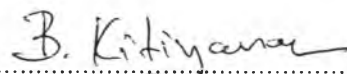
---


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Alberto Striolo)

  
.....  
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

  
.....  
(Asst. Prof. Chanin Panjapornpon)

  
.....  
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

## ABSTRACT

5473027063: Petroleum Technology Program

Wijak Patsinsiri: Mesoscopic Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate  
Aggregates on Graphene Nanosheets

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and Assoc. Prof.  
Alberto Striolo 77 pp.

Keywords: Graphene dispersion; Surfactant stabilization; Aggregation  
mechanism

Sodium dodecyl sulfate (SDS) aggregates on graphene sheets (GS) and graphene nanoribbons (GN) were studied using dissipative particle dynamics (DPD) simulations. The effects of GS size and GN width on aggregate morphology were investigated, as well as that of surfactant coverage. The SDS aggregates were studied on  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ,  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ , and  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  GS and on 3 nm, 6 nm, and 12 nm wide GN, at ambient conditions. Our results suggest that the SDS aggregate shape depends on the size of the GS and GN. The quantification of the results was in the form of SDS contact angles, order parameter, and density profiles. Both GS and GN were modified with functionalized edges to mimic graphene oxide. A reduction in adsorbed surfactant was observed on both GS and GN upon functionalization. To understand the effect of the surfactants on stabilization of GS dispersion, two GS of different sizes and covered by different amounts of surfactant were allowed to diffuse in an aqueous system. As the simulations progressed, some of the graphene nanosheets aggregated. The results were quantified using snapshots, and by quantifying the simulation time required for the GS to agglomerate. The mechanism of agglomeration was discussed qualitatively. Increasing the amount of surfactant decreased the likelihood of GS aggregation and also affected the GS agglomeration mechanism.

## บทคัดย่อ

วิจักขณ์ พัฒน์สินศิริ : การจำลองการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตบนแผ่นกราฟีนระดับนาโนโดยใช้วิธีการจำลองเชิงโมเลกุล (Mesoscopic Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate Aggregates on Graphene Nanosheets) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตยานันท์ และ รศ. ดร. สตรีโอลิ แอลเบอร์โต 77 หน้า

การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตบนแผ่นนาโนกราฟีนและกราฟีนนาโนริบบ้อนได้ถูกศึกษาโดยใช้การจำลองเชิงโมเลกุลแบบ dissipative particle dynamics สิ่งที่เราศึกษาคือผลกระทบที่ขนาดของแผ่นนาโนกราฟีนและความกว้างของกราฟีนนาโนริบบ้อนมีต่อการเรียงตัวของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตบนพื้นผิวโดยที่เราได้จำลองการดูดซึมของสารลดแรงตึงผิวตัวนี้บนแผ่นนาโนกราฟีนขนาด 3x3, 6x6 และ 12x12 ตารางนาโนเมตร และบนกราฟีนนาโนริบบ้อนความกว้าง 3, 6 และ 12 นาโนเมตร ซึ่งผลการจำลองได้บ่งบอกว่าปัจจัยเหล่านี้มีผลกระทบต่อการดูดซึมของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต นอกจากนั้นการเปลี่ยนขอบของแผ่นนาโนกราฟีนและกราฟีนนาโนริบบ้อนให้มีความโค้งคูด่อน้ำมากขึ้นก็ส่งผลกระทบต่อการศึกษาการดูดซึมของสารลดแรงตึงผิวบนแผ่นนาโนกราฟีนและกราฟีนนาโนริบบ้อนแล้ว เรายังศึกษาผลกระทบของปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่อการกระจายตัวของแผ่นนาโนกราฟีน โดยการจำลองแผ่นนาโนกราฟีนสองแผ่นที่มีขนาดและปริมาณสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวแตกต่างกันและสังเกตการรวมกลุ่มของแผ่นนาโนกราฟีน ซึ่งจะถูกจับเวลาเอาไว้จนกว่าการรวมกลุ่มจะเกิดขึ้น การรวมตัวของแผ่นนาโนกราฟีนได้ถูกศึกษาผ่านรูปถ่ายความถี่สูง และผลการจำลองได้สรุปว่าการยังมีสารลดแรงตึงผิวบนแผ่นนาโนกราฟีนมาก ก็จะสามารถเพิ่มความถี่ไปได้ของการกระจายตัวมากขึ้น

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have been impossible without the support of the following individuals.

First of all, the author would like to show gratitude to OU Supercomputing Center for Education and Research (OSCER) for allocations of computing time provided at the University of Oklahoma and Institute for Applied Surfactants Research (IASR) for the economic support.

Moreover, the author deeply appreciates the guidance from Assoc. Prof. Alberto Striolo and the opportunity to work in this project from Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the author would like to thank all the PPC friends, the research group under the supervision of Assoc. Prof. Alberto Striolo, for a great time and assistance in USA, and the research group under the supervision of Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, for assistance as well.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	ii
Abstract (in Thai)	iii
Acknowledgements	iv
Table of Contents	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Carbon Allotropes	3
2.2 Applications of Carbon Allotropes	3
2.2.1 Applications of Fullerene	3
2.2.2 Applications of Carbon Nanotubes	4
2.2.3 Applications of Graphene	5
2.3 Graphene	6
2.3.1 Graphene as Potential Alternative Nanomaterial	6
2.3.2 Different Forms of Graphene	6
2.4 Conventional Methods of Graphene Stabilization	7
2.4.1 In Organic Solvent	8
2.4.2 In Polar Solvent	10
2.5 Surfactant	14
2.5.1 Sodium Dodecyl Sulfate	14
2.6 Molecular Simulation	15
2.6.1 Study of SDS Aggregates	15

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>	
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	18
	3.1 Equipment and Materials	18
	3.1.1 Equipment	18
	3.1.2 Software	18
	3.2 Simulation Method	18
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	29
	4.1 Critical Micelle Concentration and Micelle Radius	29
	4.1.1 Critical Micelle Concentration of SDS in the Simulations	29
	4.1.2 SDS Micelle Radius Distribution	30
	4.2 Orientation	32
	4.2.2 Angle Distribution of SDS Molecules on Nanoparticles	33
	4.2.2 Snapshots of Aggregates	34
	4.3 Order Parameter	42
	4.4 Density Profiles	43
	4.4.1 One-Dimensional Density Profiles	43
	4.4.2 Two-Dimensional Density Profiles	47
	4.5 GS Agglomeration	49
	4.5.1 Agglomeration Time	49
	4.6 Visual Inspection of Agglomeration Mechanism	53
	4.6.1 Snapshots of “Exposed-Collide-Slide-Agglomerate” Mechanism	54
	4.6.2 Snapshots of “Exposed-Collide-Slide-Agglomerate” Mechanism	55
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	58
	5.1 Conclusions	58
	5.2 Recommendations	58

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b>	59
<b>APPENDICES</b>	63
<b>APPENDIX A : Visual Fortran Code Used to Calculate the Angle Distribution of SDS on Nanosheets' Surfaces and the Angles Used for Order Parameter Calculation</b>	63
<b>APPENDIX B : Visual Fortran Code Used to Calculate the One-Dimensional Density Profiles, Perpendicular to the Nanosheets' Surfaces, along Z-Axis</b>	68
<b>APPENDIX C : Visual Fortran Code Used to Calculate the Two-Dimensional Density Profiles, Parallel to the Nanosheets' Surfaces</b>	71
<b>APPENDIX D : Visual Fortran code used to count the Number of Surfactants on the Nanosheets' Surfaces</b>	75
<b>CURRICULUM VITAE</b>	77



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Dimensions of GSs and GNs in this simulation	21
3.2	Repulsion parameters, $a_{ij}$	23
3.3	Population analysis results for SDS molecules on different nano-particles, at different coverage	24
4.1	Number of micelles in SDS-water systems.	29
4.2	The population analysis for SDS molecules on each side of the nano-particles in the last 0.1275 ns of the simulations	45
4.3	Size and initial surface coverage of GSs after surfactant adsorption in the simulated solution	50
4.4	Summary of the GSs' sizes, surface coverage and agglomeration time of each simulation	50
4.5	Categories of agglomerated cases	57

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	Partitioning SDS molecule into DPD beads. 19
3.2	Schematic representation of carbon atoms on graphene sheet. and schematic representation of partitioning graphene hexagonal rings into DPD beads. 20
3.3	Schematic representations of $6 \times 6 \text{ nm}^2$ GS, $6 \times 6 \text{ nm}^2$ GOS, 6- nm-wide GN and 6-nm-wide GON. 22
4.1	Micelle radius distribution. 30
4.2	Three-dimensional orientation angle $\theta$ between SDS and surface. 32
4.3	Angle distribution of SDS molecules on GS, GOS, GN and GON. 33
4.4	Side and top views of SDS aggregate on GS of different sizes, at equilibrium. 34
4.5	Side and top views of SDS aggregate on GN of different sizes, at equilibrium. 36
4.6	Side and top views of SDS aggregate on GOS of different sizes, at equilibrium. 37
4.7	Side and top views of SDS aggregate on GOS of different sizes, at equilibrium. 39
4.8	Order parameter of surface aggregate on different sheets and different nano-ribbons. 42
4.9	Density profiles of SDS headgroups and tailgroups, perpendicular to GS, GOS, GN and GON. 43

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.10 Contour plots of SDS headgroups density profiles on top sides of $6 \times 6 \text{ nm}^2$ sheets (Top panel) and on 6-nm-wide nano-ribbons (Bottom panel).	47
4.11 Example of initial configuration of the simulation of GS agglomeration.	49
4.12 Snapshots taken during “Exposed-Collide-Slide-Agglomerate” mechanism.	54
4.13 Snapshots taken during “Exposed-Collide-Flip-Agglomerate” mechanism.	55
4.14 Magnification of the snapshots taken during the “Flipping” step in the mechanism.	56