

Interakcija grafena i cinka

Horvat, Mislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:977071>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Mislav Horvat

INTERAKCIJA GRAFENA I CINKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

doc. dr. sc. Vjeran Gomzi

Zagreb, rujan 2022.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fiziku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

U ovom radu cilj je bio upoznati se sa grafenom i cinkom, njihovim fizikalno – kemijskim svojstvima i najvažnijim obilježjima. Dan je pregled njihove strukture i pojašnjeno je zašto su toliko korišteni u današnje vrijeme. Sa najzanimljivijeg, elektronskog gledišta su potencijalni materijali za senzore, baterije i sve oblike skladištenja i prijenosa energije u budućnosti.

Također je kvantificirana njihova interakcija. Napravljen je kvantno – kemijski izračun iste temeljen na teoriji funkcionala gustoće (*density functional theory – DFT*). Pri tome je korišten program *Quantum Espresso*, i njegovo grafičko korisničko sučelje (*graphical user interface – GUI*) *BURAI*. Uzet je najjedostavniji slučaj njihove interakcije odnosno jedan sloj grafena od 32 atoma ugljika i jedan atom cinka. Cink je smješten iznad monosloja na dva različita načina: direktno iznad atoma ugljika ili direktno iznad središte heksagona kojeg zatvaraju 6 atoma ugljika, te su dobivene različite energije interakcije.

Ključne riječi:

grafen, cink, teorija funkcionala gustoće (DFT), kvantno – kemijski izračun

Abstract

In this paper, the goal was to become familiar with graphene and zinc, their physical and chemical properties and the most important features. An overview of their structure is given and it is explained why they are used so much nowadays. From the most interesting, electronic point of view, they are potential materials for sensors, batteries and all forms of energy storage and transmission in the future.

Their interaction was also quantified. A quantum-chemical calculation of the same was made based on density functional theory (DFT). The Quantum Espresso program and its graphical user interface (GUI) BURAI were used in this. The simplest case of their interaction was taken, i.e. one graphene layer of 32 carbon atoms and one zinc atom. Zinc is placed above the monolayer in two different ways: directly above the carbon atom or directly above the center of the hexagon closed by 6 carbon atoms, and different interaction energies were obtained.

Key words:

graphene, zinc, density functional theory (DFT), quantum – chemical calculation

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1. Ugljik.....	2
2.2. Grafen.....	5
2.2.1. Struktura i primjena.....	8
2.3. Cink.....	10
2.3.1. Ekološki utjecaj.....	12
2.4. Teorija funkcionala gustoće (DFT).....	14
3. Kvantno – kemijski izračun.....	15
4. Zaključak.....	20
5. Literatura.....	21

1. Uvod

Sve veći apetiti modernog svijeta, za elektronskim računalima i svim vrstama digitalnih uređaja, tjeraju znanstvenike i proizvođače do krajnjih granica. Svi konstantno traže sve veću snagu te sve veću brzinu elektronskih uređaja. Uz snagu i brzinu je bitno da uređaj zauzima svaki puta sve manje prostora što znači da sve mora biti kompaktnije i sitnije. Uvijek je potrebno nešto novo izmisliti, implementirati, iskoristiti i umetnuti. Dokle će se to moći, koristeći trenutne tehnologije i materijale? Mooreov zakon (1965.) kaže kako se broj tranzistora po jednom integriranom sklopu udvostručava svake godine. Taj trend se prati, ali je pitanje kada će doći kraj udvostručavanju odnosno kada će postati nemoguće staviti određen broj tranzistora na sve manji i manji čip (integrirani krug). Neki krajnji cilj su, naravno, kvantna računala, ali do toga će proći još dosta vremena. Prije svega potrebno je riješiti problem minijaturizacije i smanjivanja elektroničkih uređaja odnosno probleme optimizacije u svim pogledima. Dok kvantna računala ne stignu, fizičke karakteristike elektronskih uređaja su ograničavajući čimbenik njihove snage i brzine. Zbog toga su „alternativni“ materijali poput grafena odlični za probleme smanjivanja elektronike. Njegova izvanredna elektronska svojstva na nano-razini ga čine idealnim u tom pogledu te se zbog toga sve više proučava u smislu senzora, biosenzora i superkondenzatora. Uz grafen tu ćemo još pisati o cinku zbog njegovih ekoloških svojstava. Veoma je obilan mineral. Ima ga više nego bakra (glavnog materijala za vodiče) te je 24.-ti najzastupljeniji materijal u zemljinoj kori. Zbog svojih anodnih svojstava ima potencijal zamijeniti standardne litij – ionske baterije.

Teorija funkcionala gustoće i programi poput Quantum Espresso nam omogućavaju skroz novi pogled na interakcije raznih vrsta materijala i tvari na umanjenoj razini. Interakcija na toj *mikro* razini je veoma zanimljiva i bitna te za ljudsko društvo prijeko potrebna jer kao što je rekao jednom poznati znanstvenik: *Richard Feynmann*: „Kada ćemo imati donekle neku kontrolu nad rasporedom stvari na mikro razini dobit ćemo enormno veći raspon svojstava koje tvari mogu imati i različitih stvari koje možemo učiniti.“

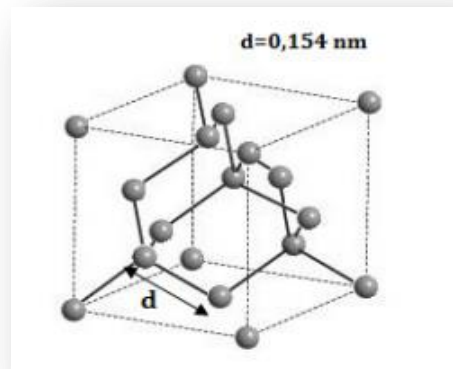
2. Teorijski dio

2.1. Ugljik

U prirodi se ugljik najčešće pojavljuje u vezanom obliku odnosno u spojevima gdje čini većinu biljnog i životinjskog svijeta. U atmosferi ga nalazimo vezanog s kisikom kao CO_2 ili kao ugljikov monoksid CO . Tlo je prepuno ugljika, vezanog, najčešće, s kalcijem i magnezijem u obliku karbonata, CaCO_3 i MgCO_3 . Javlja se također u elementarnom stanju, ali u puno manjim količinama, u dvije alotropske modifikacije ugljika: svima dobro poznati *dijamant* i *grafit*.

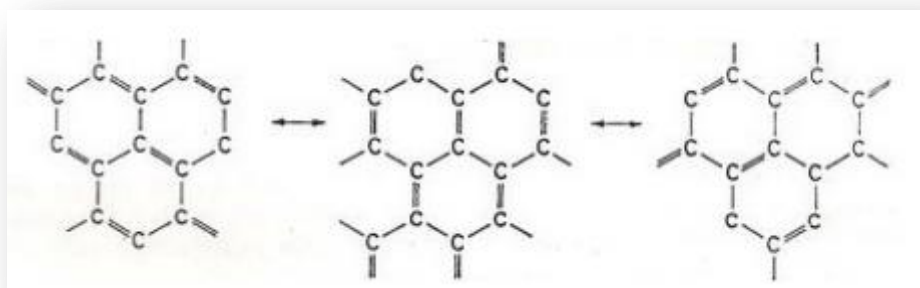
Najtvrdja poznata prirodna tvar na svijetu, dijamant, je kristal koji je sam po sebi jedna velika molekula. Odlikuje ga visoko vrelište, čak do $3500\text{ }^\circ\text{C}$. Razlog tvrdoće i visokog vrelišta stoji iza prostorne usmjerenosti atoma i jačine kovalentne veze C – C. Jediničnu ćeliju dijamanta čine atomi ugljika koji zauzimaju vrhove i središta ploha svake od 8 stranica kocke. Tako da je svaki C-atom tetraedarski povezan sa četiri susjedna C – atoma čime dobivamo beskonačnu prostornu rešetku (čitavi kristal je golema molekula). Udaljenost između dva ugljikova atoma unutar rešetke iznosi $0,154\text{ nm}$ (**Slika 2.1.**). To je posljedica sp^3 hibridizacije (miješanje jedne 2s i tri 2p orbitale ugljika) ugljikovog atoma. Elektronski oblaci sp^3 hibridnih orbitala međusobno zatvaraju tetraedarski kut od $109,5^\circ$ te se preklapaju sa istovrsnim orbitalama drugog ugljikovog atoma i na taj način čine jednu veoma jaku σ – vezu. Dijamant ne vodi električnu struju, izolator je, što je također posljedica potpunosti sp^3 orbitala pa je nemoguće smjestiti još neki elektron u bilo koji ugljikov atom. Drugim riječima nema ni jednog elektrona koji bi se mogao slobodno kretati kroz kristal. Odlikuje ga i veliki indeks loma, odnosno, zrake svjetlosti koje ulaze u dijamant iz zraka bivaju jako skrenute sa svog prijašnjeg pravca. Smatra se da je uzrok ovog skretanja taj što su zrake svjetlosti „usporene“ čvrsto vezanim elektronima unutar strukture. Zato što se dio svjetlosti odražava s površine, dio s unutrašnjih ploha uz različiti lom svjetlosti raznih valnih duljina, dijamanti svjetle poput vatre kad na njih padne svjetlost. Uz sve ovo navedeno dalo bi se zaključiti da je dijamant stabilnija alotropska modifikacija ugljika.

Međutim to nije tako, nego je grafit stabilnija struktura od dvije. Dijamant nazivamo metastabilnom alotropskom modifikacijom [1].



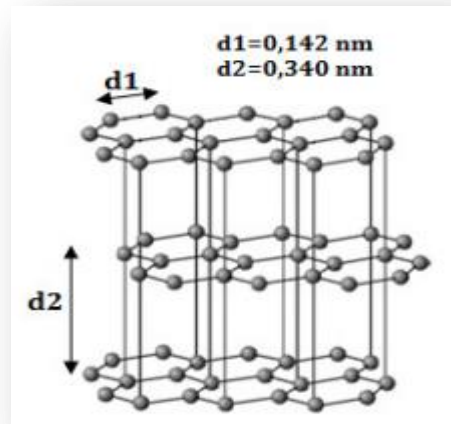
Slika 2.1. Struktura dijamanta

Grafitna se struktura razlikuje od dijamantne prvenstveno u povezanosti ugljikovih atoma i udaljenosti između atoma. Svaki atom ugljika kod grafita je povezan sa tri susjedna C – atoma odnosno svaki atom je sp^2 hibridiziran (preklapanje jedne 2s i dvije 2p orbitale). Tri hibridne sp^2 orbitale leže u ravnini i zatvaraju kut od 120° i tvore tri σ – veze, a dodatna p – nehibridizirana orbitala je smještena okomito na tu ravninu. Još jedan slobodni p – elektron u nehibridiziranoj p – orbitali može tvoriti dodatnu π – vezu koja će pojačavati σ – vezu unutar sloja čineći ju dvostrukom. Rendgenskom analizom je ustanovljeno da su udaljenosti između svih C – atoma jednake što nas dovodi do zaključka da je ta dvostruka veza delokalizirana odnosno da je sloj grafita stabiliziran rezonancijom (**Slika 2.2.**).



Slika 2.2. Rezonantna struktura u sloju grafita

Na taj način nastaju ogromne lisnate molekule koje su međusobno povezane slabim Van der Waalsovim silama. Udaljenost C-atoma unutar istog sloja iznosi 0,142 nm, a između dva lista (sloja) je 0,340 nm (**Slika 2.3.**).



Slika 2.3. Struktura grafita

Vidimo da kod dijamanta četiri elektrona ugljika tvore četiri veze dok kod grafita četiri elektrona čine tri veze. Kako je jednostruka C – C veza jednako jaka bez obzira tvore li ju sp^2 ili sp^3 hibridi to znači da je kod grafita svaka od tri jednostruke veze pojačana za π – vezu (energiju rezonancije) što se vidi i u udaljenosti između atoma. Kod dijamanta je udaljenost 0,154 nm, dok je kod grafita 0,142 nm. Zbog svih tih razloga je zapravo grafit stabilnija alotropska modifikacija ugljika [1].

Grafit je mekana čvrsta tvar sa visokim talištem, mutnim metalnim sjajem i dobrom električnom vodljivošću. Metalni sjaj i dobra električna vodljivost (nekoliko stotina Scm^{-1}) su posljedica pokretljivih elektrona iz π – veza dok se visoko talište pripisuje jakim kovalentnim vezama između atoma unutar jednog sloja. Mekoća se pak objašnjava slabom povezanošću između slojeva (listova). Najviše se upotrebljava kao elektrodni (anodni) materijal za različite elektrokemijske procese, kao termički otporno mazivo u strojarstvu zbog svoje mekoće i visokog tališta. Naravno, za proizvodnju olovaka i kao usporivač neutrona u nuklearnim reaktorima. Također, zbog svoje slojevitosti, gradi interkalatne spojeve.

Interkalatni spojevi su spojevi gdje se ioni ili neke molekule ugrađuju u slojeve, u ovom slučaju grafita, te na taj način poboljšavaju električnu vodljivost ili općenito reaktivnost pa se rabe u nekim organskim ili anorganskim sintezama [1].

Dijamant i grafit u prirodi pronalazimo u malim količinama. Potrebe za dijamantom se podmiruju iz prirodnih nalazišta jer je proizvodnja vrlo nepovoljna zbog ekstremnih uvjeta tlaka i temperature (1×10^4 MPa i 3000°C) i upitnih svojstava sintetički dobivenih dijamanta. Grafit se proizvodi u količinama od milijun tona godišnje u slučaju prirodnog grafita i 200 tisuća tona godišnje kada govorimo o sintetičkom grafitu. Prirodni grafit može biti visoko kristalan, ali se mora tretirati visokim temperaturama da bi se uklonile nečistoće [2]. Najveća nalazišta grafita su u Aziji gdje se pojavljuje u obliku zrnaca i listića „razbacan“ u metamorfnim stijanima ili u rudi *pegmatita*. Sintetički se pak grafit dobiva *Achesonovim postupkom* u posebnim pećima pomoću izmjenične struje koja prolazi kroz masu koksa i granuliranog *antracita* miješanog sa katranom i kremenim pijeskom (SiO_2) u procesu koji obično traje 5 dana [1].

2.2. Grafen

Grafen je zapravo samo jedan sloj grafitne strukture, odnosno monosloj ugljikovih atoma raspoređeni u 2D strukturu nalik na saće, heksagonski. Monosloj je debljine samo jednog C atoma. Ovo je moguće zahvaljujući ranije spomenutoj sp^2 hibridizaciji ugljikovih atoma u grafitu, odnosno grafenu. Vrlo jaka interakcija između C atoma unutar sloja je zbog snažnih σ – veza kojima „pomažu“ π – veze. Zato se monosloj drži zajedno i njime se može manipulirati dok slabija povezanost u vertikalnom smjeru omogućava da se izdvoji samo jedan list odnosno da se od grafita dobije grafen [3].

Prvi puta je izdvojen iz grafita 2004. od strane dvojice znanstvenika, *Andre Geima* i *Konstantina Novoselova* metodom naziva „Metoda ljepljive trake“ („*Scotch tape method*“) koja se pokazala kao vrlo jednostavna metoda izdvajanja grafena u eksperimentalne svrhe (**Slika 2.4.**) [4]. Za taj pothvat su dobili Nobelovu nagradu 2010. godine za fiziku.



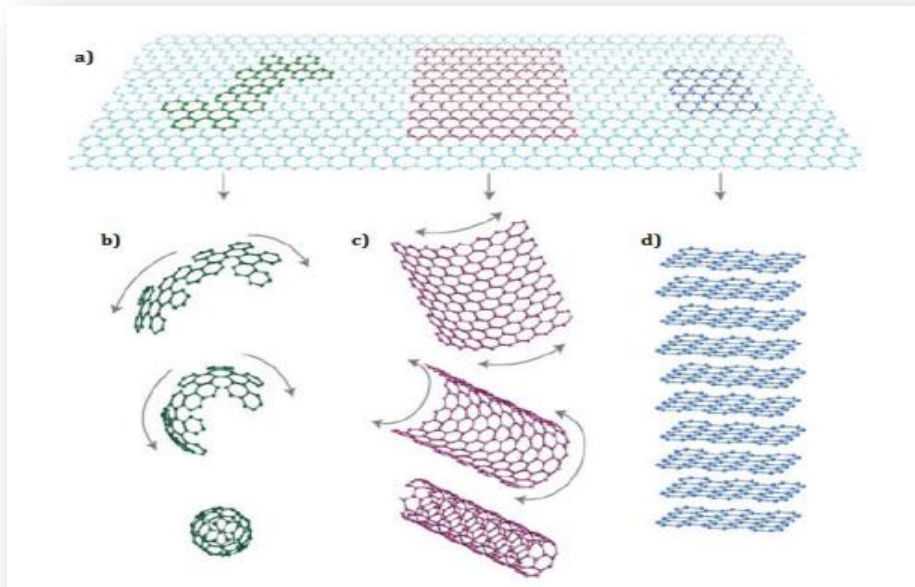
Slika 2.4. Metoda ljepljive trake

Nakon što je dobiven u dovoljnim količinama za pomnija istraživanja otkriveno je, pomoću Ramanove spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), da se svojstva grafena mijenjaju kako se povećava broj grafenskih slojeva. Stoga se grafenom naziva samo jedan sloj (list) grafita, 2-7 slojeva grafena se nazivaju „kvazi-grafenom“ što je prijelazna struktura između grafena i grafita, a naziv grafit se primjenjuje za 3D strukturu od 8 ili više slojeva. Ovisno o načinu dobivanja se pojavljuje u nekoliko oblika (**Slika 2.5.**), te se može vidjeti da su fuleren C_{60} i nanocjevčice i grafit zapravo grafen spojen na različite načine, manipulacijom monosloja [3]. Drugim riječima beskonačna 2D struktura grafena je osnova za dobivanje svih ugljikovih modifikacija, osim dijamanta (**Slika 2.5.a**), te sva svojstva ugljikovih nanocjevčica i fulerena proizlaze iz nanostrukture grafena.

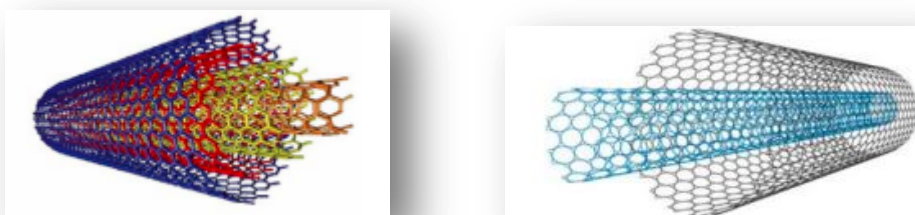
Fuleren C_{60} se dobiva spajanjem 60 ugljikovih atoma u loptu (**Slika 2.5.b**). Ma da postoje i fulereni od 70, 72, 74, 76 i 78 C – atoma, C_{60} je najpoznatiji i najčvršći. Dobiva se metodom pomoću električnog luka koju su 1990. godine otkrili znanstvenici *Kratschmer* i *Huffmann* [5].

Godinu dana kasnije je japanski znanstvenik Ijima otkrio višestjenčane nanocjevčice ugljika, odnosno „MWCNT“ („multi wall carbon nanotubes“) te dvostjenčane nanocjevčice ugljika, „DWCNT“ („double wall carbon nanotubes“) (**Slika 2.6.**). Trebalo je još dvije godine da uspije sinteza najjednostavnije jednostjenčane nanocjevčice [5]. Nanocjevčice su ništa drugo doli grafen savijen u cijev (**Slika 2.5.c**).

Iste pokazuju iznimna svojstva, naime na visokim temperaturama se ponašaju superplastično produljujući se do 280%. U drugim uvjetima se smanjuju i do 15 puta te pokazuju transportna i magnetna svojstva [5].



Slika 2.5. Grafen je osnova za izgradnju fulerena, ugljikovih nanocjevčica i grafita;
a) beskonačna 2D sačasta struktura grafena; **b)** 0D struktura lopte fulerena C_{60} ;
c) 1D jednostjenčana nanocjevčica; **d)** 3D struktura grafita

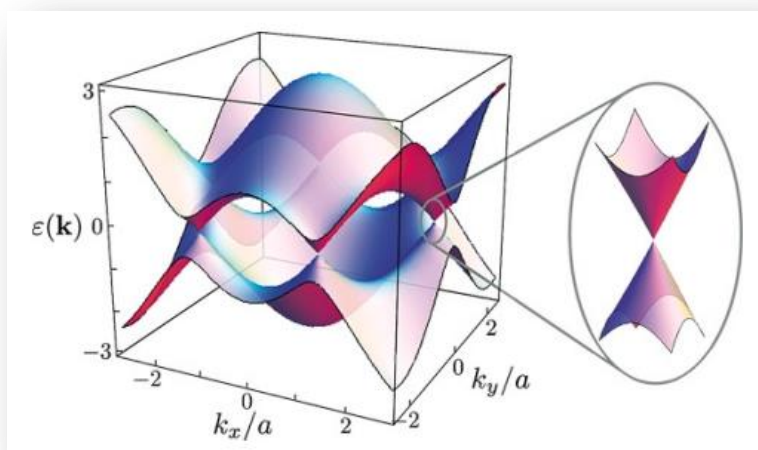


Slika 2.6. Višestjenčane nanocjevčice ugljika (lijevo) i dvostjenčane nanocjevčice ugljika (desno) [6]

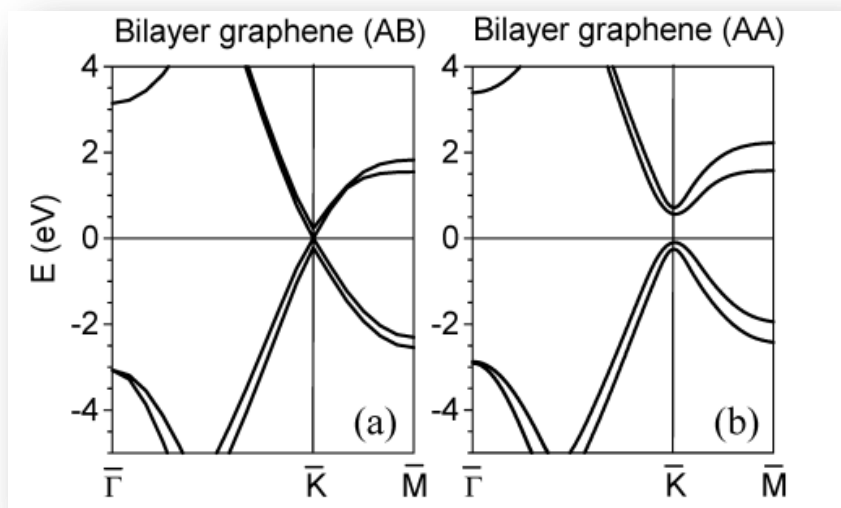
2.2.1. Struktura i primjena

Važnu ulogu u primjeni grafena imaju njegova dva najbitnija svojstva, a to su slojevita 2D struktura i amorfni karakter.

Amorfni karakter znači da se grafen ponaša kao okidans i kao reducens ovisno o tvarima sa kojima ulazi u kemijsku reakciju. Jednoslojni grafenski list smatra se jednim od najtanjih materijala ikada viđenih. Međutim slaganje slojeva jedan na drugi može se napraviti na dva različita načina što otkriva drugačija elektronska svojstva. Struktura vrpce grafena u dvosloju može biti AA ili AB. AA slaganje znači da je ugljikov atoma iz gornjeg sloja smješten direktno iznad ugljikovog atoma donjeg sloja dok kod AB slaganja C – atom gornjeg sloja sjedi iznad središta heksagona donjeg sloja. Što se stabilnosti tiče AB slaganje odgovara slaganju u prirodi u sklopu grafita i energetski je povoljnije. To objašnjava zašto je grafit polumetal (nema razmaka između vrpce). Valentna i vodljiva vrpca se preklapaju u Briullouinovoj zoni u takozvanoj Dirac-ovoj točki (**Slika 2.7.**) AB slaganje se opet može pripisati dodatnim polupopunjenim okomitim π – orbitalama koje pomažu tvoriti vodljive i valentne trake koje se preklapaju. Zbog toga se grafen ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone. S druge strane AA slaganje čini poluvodič sa određenim razmakom između dvije vrpce. [7] (**Slika 2.8.**)

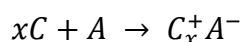
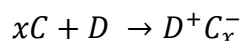


Slika 2.7. Struktura vrpce grafena, Diracova točka [7]



Slika 2.8. Strukture vrpca dvosloja grafena AB i AA [7]

Jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja grafita i grafena dolaze od strane amorfности njihova karaktera. Grafen može reagirati sa elektron donorima i elektron akceptorima prema sljedećim reakcijama:



gdje je C – grafen, A – elektron akceptor, D – elektron donor [2]

U reakcijama prijenosa naboja je također važna grafenova slojevita struktura jer osigurava dodatan prostor skupinama donora i akceptora koje su izreagirale sa grafenom. Izreagirane skupine se tokom i nakon reakcije smještaju između pojedinih slojeva čime se razmak između slojeva povećava, a samim time utjecaj slojeva jedan na drugi smanjuje. Takva vrsta interakcije se naziva *interkalacijom*, a donor ili akceptor se opisuje kao *interkalat*. Spoj koji nastaje ovakvom reakcijom grafena i interkalata je poznat kao *graphite intercalation compound* (GIC) odnosno grafitni interkalatni spoj. Prijenos naboja koji se dešava u interkalatnim spojevima povećava broj elektrona oko Fermijevog nivoa što čini GIC materijale metalnima. Drugim riječima dok je grafit ili grafen poluvodič ili polumetal, kada se na njega veže interkalat, taj spoj postaje metalom [2].

Mehanička svojstva grafena poput savitljivosti, velike čvrstoće i optičke prozirnosti, uz električna i toplinska svojstva kao što su dobra toplinska vodljivost i izvanredna električna vodljivost, čine ga veoma zanimljivim materijalom svim znanstvenicima koji pokušavaju poboljšati ukupne aspekte proizvodnje i skladištenja energije. Visoka toplinska vodljivost i sposobnost podnošenja visokih temperatura omogućuje rad računala s grafenom na višim temperaturama [8]. Veliki Youngov modul elastičnosti od 1TPa, zajedno sa velikom savitljivošću i optičkom propusnosti do 97% opisuje ga idealnim za nove tehnologije savitljivih i ultratankih uređaja i ekrana [9]. Čvršći je od čelika oko 100 puta što otvara niz mogućnosti primjene. Ako se tome doda mala gustoća dolazimo do zaključka da je vrlo pogodan za izradu raznih kompozitnih materijala u avioindustriji [2]. S druge strane odlikuje ga velika pokretljivost naboja (15 000 cm/Vs na sobnoj temperaturi) što je veoma povoljno za superkondenzatore. To su uređaji koji skladište i pretvaraju energiju i koji bi trebali biti neka verzija budućih baterija [8]. Štoviše, grafen ima niski elektronički šum i time spada u materijale pogodne za pripremu svih vrsta senzora, posebice onih za detektiranje plinova [7].

2.3. Cink

Cink je kemijski element 12. skupine periodnog sustava elemenata sa atomskim brojem 30. Blago je krt materijal na sobnoj temperaturi i ima srebrenkasto-sivkasti odsjaj kada se ukloni oksidirani sloj. U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju. U zemljinoj kori ga ima otprilike stotinu puta više nego bakra [1] i 24. je najzastupljeniji materijal po redu (0,013% u kori, 0,008% u litosferi) te ima pet poznatih stabilnih izotopa. U hidrosferi i atmosferi ga ne nalazimo [10]. Glavne rude su mu *sفالerit*, mineral cinkova sulfida (ZnS) i *smitsonit*, cinkov karbonat ($ZnCO_3$) [1].

Dijamagnetičan je i ima heksagonalnu kristalnu strukturu s iskrivljenim oblikom heksagonalnog gustog pakiranja. Svaki atom ima 6 najbližih susjeda, na 265,9 pm, u vlastitoj ravnini te 6 drugih na većoj udaljenosti od 290,6 pm [11]. Pri sobnoj temperaturi je stabilan, a na zraku gori dajući cinkov oksid (ZnO). Cink je amfoteran jer reagira s kiselinama i lužinama dajući plinoviti vodik [10].

Koristi se najčešće za zaštitu željeza galvanizacijom, odnosno antikorozivnu zaštitu, primjerice na brodovima ili cijevima **[10]**. Galvanizacija cinkom se još koristi na lančanim ogradama, zaštitnim i visećim mostovima, rasvjetnim stupovima, metalnim krovovima, izmjenjivačima topline i dr. **[12]**. U uvjetima prisustva vode, kisika i elektrolita (primjerice morske vode) dolazi do korozije željeza, ono se oksidira dajući željezov hidroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Kako bi se oksidacija spriječila željezo se premazuje slojem cinka koji onda djeluje kao anoda i oksidira se, a nastali $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i dalje djeluje kao zaštita željezu. čak i ako se sloj cinka ili cinkovog hidroksida skine ili ošteti i dalje će željezo biti zaštićeno jer je termodinamički povoljnije da oksidira cink, a ne željezo **[10]**. Drugi način zaštite je da se cink koristi kao tzv. žrtvena anoda u katodnoj zaštiti. To je omogućeno relativnom reaktivnošću cinka i sposobnošću da privuče koroziju na sebe. Na primjer, katodna se zaštita ukopanog cjevovoda postiže da se isti spoji na anodu cinka koja se vođenjem električne struje do čeličnog cjevovoda polako korodira. Cink se još koristi za korozivnu zaštitu metala koji su izloženi morskoj vodi. Disk napravljen od cinka se pričvrsti na brodsko željezno kormilo te će disk polako korodirati dok kormilo ostaje netaknuto. Na isti način se štiti i brodski vijak (propeler) i brodska kobilica **[13]**.

Druga najčešća upotreba cinka je da se uklapa u legure sa bakrom, niklom i kositrom. Miješanjem cinka i bakra nastaje mjed koju karakteriziraju dobra vodljivost, povoljna mehanička svojstva i otpornost na koroziju. Mjed se lako obrađuje što je posljedica njezine strukture. Ovisno o udjelu cinka može biti od crvenozlatne (3%) preko zlatnožute i žute do srebrenkasto žute boje gdje sadrži najviše cinka (preko 45%) te tada prestaje imati karakteristična svojstva. Mjed se koristi za izradu limova, cijevi, armatura, dijelova strojeva i slično **[14]**.

Također se koristi i u baterijama koje se ne mogu puniti. Sa standardnim elektrodnim potencijalom od -0,76 V, cink se koristi kao anodni materijal za baterije. Cink u prahu se koristi u alkalnim baterijama dok je kućište cink – ugljikovih baterija napravljeno od cinkovog lima **[15]**. Nalazi se u suhim baterijama koje se koriste u prijenosnim radijima, igračkama i svjetiljkama, a čija je prednost što su jeftine, sigurne i dostupne u mnogim veličinama. Zatim u alkalnim baterijama koje se koriste kao i suhe, ali su bolje po tome što kod njih ne dolazi do pada napona zbog čega su i skuplje. Nadalje cink je zastupljen u baterijama sa živom ili srebrom gdje se cink oksidira u cinkov

oksid na anodi, a dolazi do redukcije srebra ili žive. Ovakve baterije sa srebrom se koriste u kamerama, pacemakerima i u slušnim aparatima, a prednost im je što nisu toksične i male su, ali su zato skupe. Druge, sa živom se koriste u kalkulatorima i satovima, njima je prednost što su također male i izdržljive, ali su zato toksične. Razvijene su i baterije za električna vozila kod kojih se na katodi reducira kisik, a na anodi oksidira cink. Cink se još koristi u kemijskoj, vulkanizerskoj i poljoprivrednoj industriji [10].

2.3.1. Ekološki utjecaj

Prerađivanjem cinkovih ruda, najčešće onih sulfidnih proizvode se velike količine sumpornog dioksida i kadmijevih para. Troska nastala prilikom proizvodnje i drugi ostaci sadrže velike količine metala. Oko 1,1 milijuna tona cinka je iskopano i taljeno u belgijskim gradovima tijekom 1800-ih. Odlagališta zatvorenih rudnika u kojima su se iskopavale cinkove rude izlučuju cink i kadmij u okoliš. Sedimenti pripadajućih rijeka sadrže netrivijalne količine metala [16]. Emisije cinka su dosegle vrhunac 1980-ih u iznosu od 3,4 milijuna tona godišnje da bi pale na 2,7 milijuna tona u 1990-ima. Umjetne i prirodne emisije javljaju se u omjeru 20:1 [17]. Rijeke koje teku kroz rudarska područja mogu sadržavati količine cinka do 20 ppm. Na svu sreću učinkovito pročišćavanje otpadnih voda to smanjuje gdje imamo primjer pročišćavanje rijeke Rajne što je smanjilo udio cinka na 50 ppb. Količine od 2 ppm već utječu na ribe, smanjujući količinu kisika kojeg mogu nositi [12]. Tlo također može biti opterećeno cinkom i to nastalim rudarenjem, rafiniranjem ili gnojdbom muljem koji sadrži cink. Takva tla mogu sadržavati cink i do nekoliko grama po kilogramu suhog tla, dok razine veće od 500 ppm u tlu ometaju biljke u apsorpciji bitnih metala kao što su željezo i mangan. U nekim uzorcima tla su zabilježene razine cinka od 2000 ppm čak do 180 000 ppm (18%) [12].

S druge strane cink ima i mogući pozitivan utjecaj na okoliš. Naime, uz nagli porast potražnje za energijom i probleme pretjerane eksploatacije fosilnih energija mnoge su zemlje svoju pažnju, a samim time i ulaganja usmjerile u obnovljive izvore energije poput solarne, energije vjetra i hidroenergije. Iako postoje niskougljični, ili izvori energije bez ugljika, njihova proizvodnja i pretvorba je nekonstantna što

dodatno čini skladištenje i transport takvih oblika energije otežanim. Uz solarne baterije temeljene na olovu, najkorišteniji punjivi elektrokemijski uređaji su trenutno litij – ionske baterije (LIB). Međutim, zbog organskih elektrolita koji su izuzetno zapaljivi i zbog visoko reaktivnih litijevih tvari sve je veća zabrinutost oko potencijalnih sigurnosnih problema te to koči upotrebu takvih baterija. Uz to visoka cijena i nisko obilje resursa litija na zemlji ograničavaju daljni razvoj litij – ionskih baterija. U usporedbi s tradicionalnim organskim elektrolitima litij – ionskih baterija, vodene metal – ionske baterije su se pokazale obećavajućima u skladištenju energija velikih razmjera pošto vodeni elektrolit pokazuje veću sigurnost, niži trošak i lakšu obradu. Trenutno su razvijene cink – ionske baterije (ZIB), natrij – ionske baterije (SIB), kalij – ionske (PIB), magnezij – ionske (MIB), aluminij – ionske (AIB) te kalcij – ionske baterije (CIB). U usporebi s drugim metalima cink se može izravno koristiti kao anoda zbog svog redukcijskog potencijala od $-0,76$ V naspram standardne vodikove elektrode (SHE). Uz vodeni medij (Zn/Zn^{2+}) izvrsne reverzibilnosti i prirodno obilje veće od litijevog za 300 puta te dobru otpornost na okoliš cink je jeftin i lako preradiv. Još jako važno, cink ima visoki teoretski kapacitet od 820 mAh/g i 5854 mAh/cm³. To sve zajedno ga čini idealnim za razvoj novih tehnologija skladištenja energije. Naravno, postoje i problemi koji dolaze u obliku premale istraženosti anodnog dijela baterije odnosno istraživanje je još u primitivnoj fazi. Dok su katodni dijelovi poput manganovih i vanadijevih katoda puno bolje istraženi, na anodama dolazi do kvarova koji se ne mogu objasniti. Izazovi koje treba riješiti su rast dendrita na anodi, razvijanje vodika i korozija na Zn anodi u blagim vodenim otopinama [18].

2.4. Teorija funkcionala gustoće (DFT)

Teorija funkcionala gustoće je metoda koja se koristi za opisivanje elektronske ili nuklearne strukture sustava više tijela pretežito u atomima i molekulama. Najviše se koristi u kemiji, proučavanju materijala i fizici, a temelji se na računalnom modeliranju i kvantnoj mehanici. DFT je među najpopularnijim i najsvestranijim metodama u računalnoj fizici, fizici kondenzirane tvari i računalnoj kemiji. Korijeni teorije proizlaze iz Thomas – Fermijevog statističkog modela za računanje energije kojeg su predložili *Llewellyn Thomas* i *Enrico Fermi* (otac prvog nuklearnog reaktora). Njihov model se temelji na aproksimaciji raspodjele elektrona u atomu pri čemu je kinetička energija atoma bila izražena preko funkcionala elektronske gustoće. Tome su dodali izraze međudjelovanja energije elektrona i jezgre i elektrona međusobno, također preko elektronske gustoće. Zbog raznih problema Thomas – Fermijev model danas ne pronalazi primjenu, ali predstavlja prvi korak u razvoju teorije funkcionala gustoće čestica [19]. Današnja DFT temelji se na Hohenberg – Kohnovim teoremima koji kažu da je elektronska gustoća, a time i sva svojstva sustava, određena Hamiltonovim operatorom. Hamiltonov operator je operator iz Schrödingerove jednadžbe (1), te on uzima u obzir pet doprinosa ukupnoj energiji sustava, a to su kinetičke energije elektrona i jezgri, energija privlačenja elektrona i jezgri, međuelektronska odbijanja i međunuklearna odbijanja. Ti svi doprinosi se pridodaju potencijalnoj energiji i daju ukupnu energiju sustava.

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

H – Hamiltonov operator; ψ – valna funkcija; E – energija sustava

DFT nije samo još jedan od načina rješavanja Schrödingerove jednadžbe nego predstavlja pristup bilo kojem problemu međudjelovanja tako da ga točno pridruži jednostavnijem problemu bez međudjelovanja. DFT zamjenjuje složenu valnu funkciju N elektrona, koja ovisi o $3N$ prostornih koordinata i N spinskih koordinata funkcijom elektronske gustoće koja ovisi samo o 3 prostorne kordinate [20].

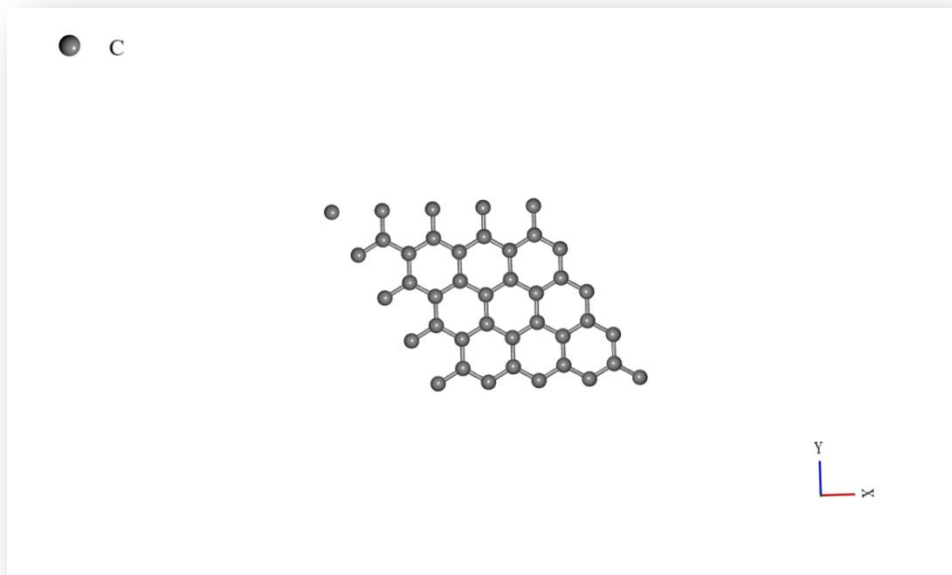
3. Kvantno – kemijski izračun

Svrha ovog rada je primjena kvantno – kemijskih izračuna kako bi se opisala interakcija grafena s cinkom. Za izračun je korišten program Quantum ESPRESSO [21] (QE), te Burai, GUI (graphical user interface) za QE kako bi se prikazale strukture grafena i atom cinka, a izračun se temelji na teoriji funkcionala gustoće. U radu su napravljena samo dva slučaja interakcije između grafena i cinka. Za cink i grafen su uzeti najjednostavniji opisi. Kod grafena je to bila ravnina jednog sloja od 32 atoma ugljika, a kod cinka jedan atom Zn. Razmak između slojeva grafena je određen sa 15 Å (angstrema, 1 Å = 10⁻¹⁰ m) kako slojevi ne bi imali utjecaj međusobno i na izračun. Energija interakcije je prikazana jednadžbom (2):

$$\Delta E_{int} = E_{G+Zn} - (E_G + E_{Zn}) \quad (2)$$

Energija je izražena u Ry, Rydberg gdje je 1 Ry = 13,6057 eV.

Najprije je sagledan jedan sloj grafena (**Slika 3.1.**) i jedan atom cinka te su izračunate njihove pojedinačne energije u osnovnom stanju. Izračunate energije su prikazane u tablici 1.

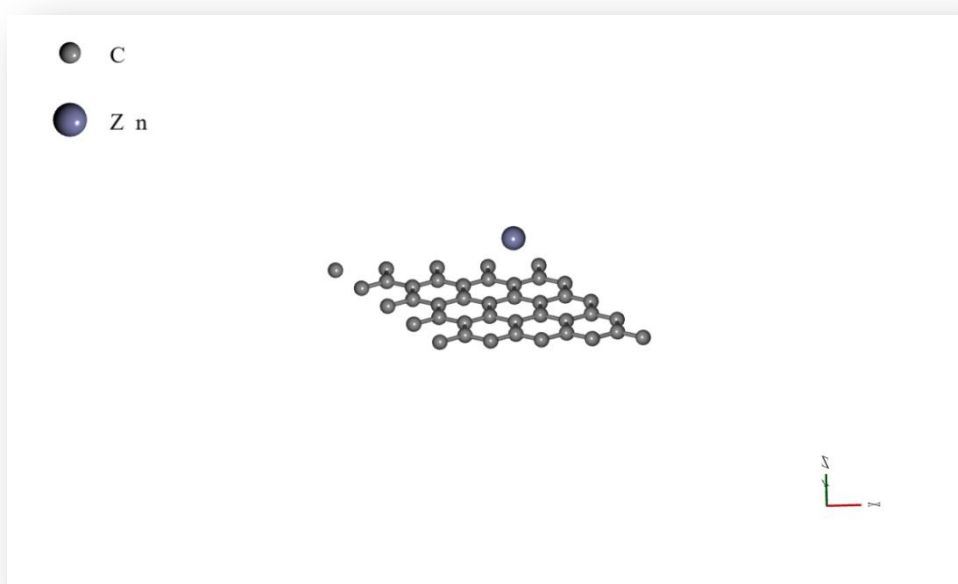


Slika 3.1. Monosloj grafena od 32 atoma

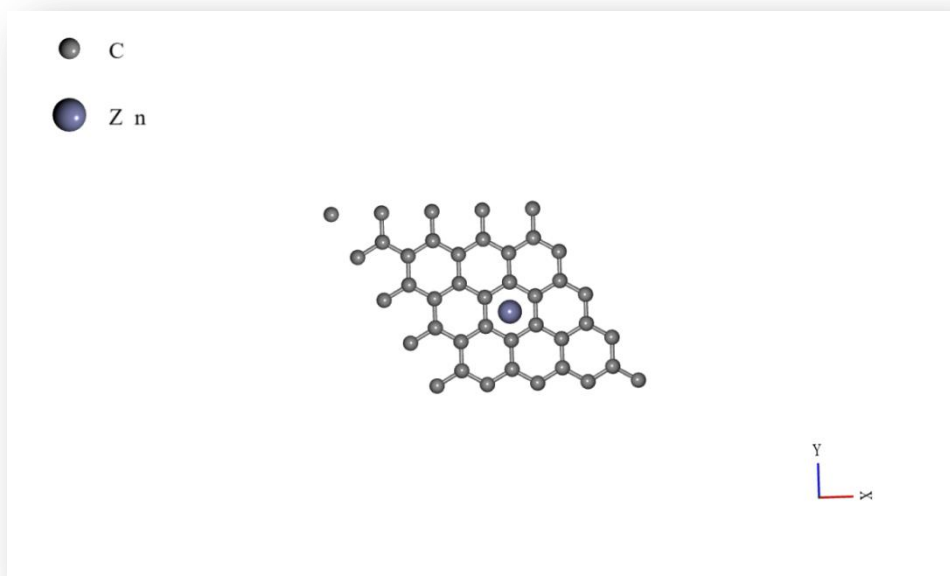
Tablica 1. Vrijednosti energija u osnovnom stanju

Sudionik	Energija osnovnog stanja, Ry
GRAFEN, 32 ATOMA (monosloj)	-364,64622
CINK, 1 ATOM	-126,50019

U prvom slučaju interakcije cinkov je atom smješten točno u sredinu iznad heksagona od 6 atoma ugljika (**Slika 3.2. i 3.3.**) te je izračunata njihova interakcija i udaljenost monosloja od Zn – atoma i vrijednosti su dane u tablici 2.



Slika 3.2. Cink smješten iznad središta heksagona



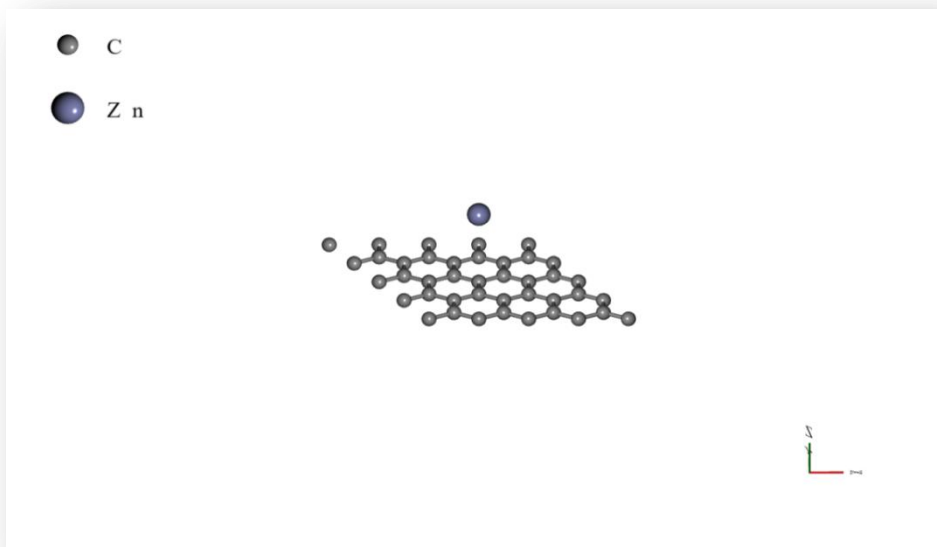
Slika 3.3. Cink smješten iznad središta heksagona – pogled odozgo

U drugom slučaju atom cinka je smješten točno iznad atoma ugljika (**Slika 3.4. i 3.5**) te su vrijednosti interakcije i udaljenost prikazani također u tablici 2.

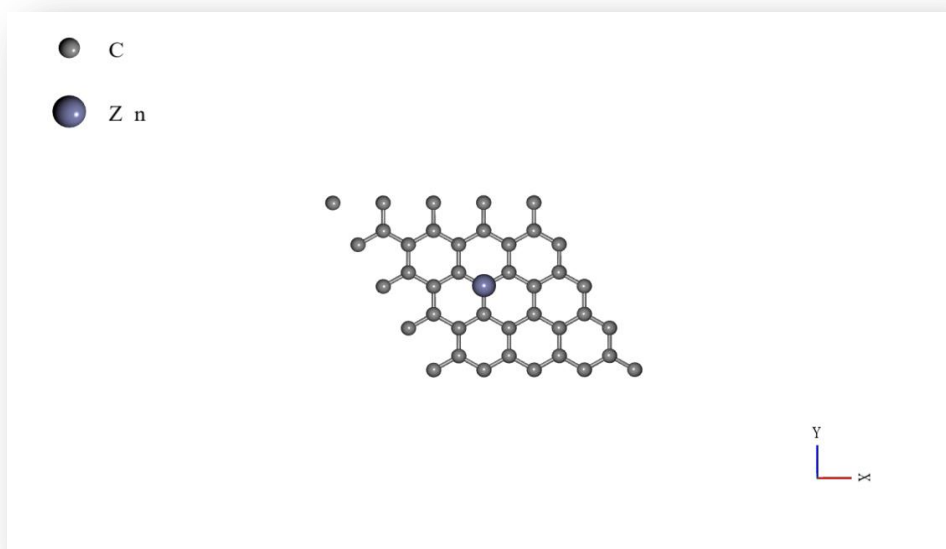
Tablica 2. Energije osnovnog stanja i udaljenosti za oba slučaja

Slučaj	Energija osnovnog stanja, R_y	Udaljenost, Å
1. Zn iznad heksagona	-491,11063	3,81542
2. Zn iznad C – atoma	-491,11053	3,86967

U slučaju broj 1, kada je cink iznad središta heksagona od 6 atoma ugljika, energija osnovnog stanja računatog sustava je niža. Što znači da je to energetski povoljniji položaj nego u drugom slučaju. Energije se slažu i sa izračunatim udaljenostima, gdje je u prvom slučaju manja udaljenost.



Slika 3.4. Cink iznad atoma ugljika



Slika 3.5. Cink iznad atoma ugljika – pogled odozgo

Računanje počinje tako da se prema jednažbi (2) prvo zbroje energije osnovnog stanja cinka i grafena iz tablice 1. te taj iznos oduzmemo od energije osnovnog stanja spojenih cinka i grafena u tablici 2. za svaki pojedini slučaj.

$$(E_G + E_{Zn}) = -364,64622 \text{ Ry} + (-126,50019 \text{ Ry}) = -491,14641 \text{ Ry}$$

1. slučaj: $\Delta E_{int} = -491,11063 \text{ Ry} - (-491,14641 \text{ Ry}) = 0,03578 \text{ Ry} = 0,48681 \text{ eV}$

$$d_1 = 3,81542 \text{ \AA}$$

2. slučaj: $\Delta E_{int} = -491,11053 \text{ Ry} - (-491,14641 \text{ Ry}) = 0,03588 \text{ Ry} = 0,48817 \text{ eV}$

$$d_2 = 3,86967 \text{ \AA}$$

Dobivene energije interakcije u oba slučaja su pozitivne. Da je stvarno došlo do povoljnog međudjelovanja energije bi bile negativne. Kada nastane povoljan spoj on ima nižu energiju od reaktanata u osnovnom stanju. Tako da možemo reći da nije došlo do vezanja jednog atoma cinka na monosloj grafena.

U prvom slučaju vidimo da je energija interakcije nešto manja, a udaljenost između monosloja i cinka isto tako manja. To bi se moglo protumačiti time što je u prvom slučaju cinkov atoma smješten točno iznad središta samo jednog heksagona s kojim je u interakciji, pa kao da točno „pada“ u prazninu iznad središta te je zbog toga udaljenost manja, a položaj povoljniji (**Slika 3.3.**). Što se energije interakcije tiče, Zn atom je u drugom slučaju u međudjelovanju sa tri susjedna heksagona (**Slika 3.5.**) pa je zato i energija veća jer je položaj nepovoljniji. Cink je direktno iznad C atoma te je zbog toga i udaljenost veća naspram prvog slučaja.

4. Zaključak

Možemo sa sigurnošću reći da su grafen i cink potencijalni materijali budućnosti, a i sadašnjosti. Grafen krasi izvanredna fizikalno – kemijska svojstva. Uz to veoma je zanimljiv sa električnog i toplinskog stajališta. Jedini, mogli bismo reći, nedostatak je nedovoljna istraženost obzirom da je prvi puta otkriven tek 2004. godine. Svakako je potrebno što veću pažnju i resurse usmjeriti prema razvoju materijala temeljenih na grafenu. Cink, s druge strane, je već dobro poznat u svijetu električnih uređaja i zaštite drugih materijala. Ima određene mane, ali i veliki ekološki potencijal zbog svoje velike zastupljenosti u tlu i lake obrade. U kvantno kemijskom izračunu smo uspjeli proučiti samo najjednostavniji slučaj njihove interakcije za koji se dobilo slabo međudjelovanje grafena i cinka. U daljnim proračunima potrebno je istražiti i utjecaj postavki samog računa. Naime, korišteni su standardni pseudopotencijali za ugljik i cink i bilo bi dobro istražiti opisuju li drugi pseudopotencijali bolje samo međudjelovanje. Što se samog grafena tiče, sljedeći korak bi bio obogaćivanje sa oksidima ili nekim atomima odnosno *interkalacija*, za što mi nismo imali mogućnosti najviše zbog ograničenosti vremenom. Pretpostavka je da bi se na taj način povećala reaktivnost, ali ćemo pretpostavke ostaviti za neka druga istraživanja.

5. Literatura

1. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, (1995.) 816-819, 1096
2. Sačer, D., *Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu*, (2014.).
3. D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer-Verlag London Ltd., (2014.) 1-20 143-155
4. Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson and Craig E. Banks, *A decade of graphene research: production, applications and outlook*, *Materials Today* 17 (2014.), 426-432,
5. Prister V., *Nanomaterijali: Izazovi suvremene znanosti*, <http://www.eho.com.hr/news/nanomaterijali> (Pristup 06.09.2022.)
6. Jerković, Z., *Završni rad, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, (2015.)
7. Elgammal, K., *Density functional theory calculations for graphene-based gas sensor technology*, PhD Thesis, Stockholm, Sweden (2018.)
8. Yong Toh S., Shyuan Loh K., Kartom Kamarudin S., Wan Ramli Wan Daud, *Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation*, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014.) 422-434
9. Qi Li, Xinli Guo, Yao Zhang, Weijie Zhang, Chuang Ge, Li Zhao, Xiaojuan Wang, Hongyi Zhang, Jian Chen, Zengmei Wang, Litao Sun, *Porous graphene paper for supercapacitor applications* 33 (2017.), 793-799

10. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, Mc Graw Hill, New York, (2003), 923-925., 954.
11. Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edition, Oxford Science Publications, (1984.), str. 1277
12. Emsley, J., *Nature's building blocks: An A-Z guide to the Elements, Zinc*, Oxford, England, UK, (2001.), 499-505.
13. Lehto, R. S., *The Encyclopedia of the Chemical Elements, "Zinc"* New York: Reinhold Book Corporation, (1968.), 822–830
14. Smrkulj, V., Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, (2019.)
15. Besenhard, Jürgen, O., *Handbook of battery materials*, Wiley-VCH, (1999.)
16. Kucha, H., Martens, A., Ottenburgs, R., De Vos, W., Viaene, W. "Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium". *Environmental Geology*, 27 (1996)., 1-15
17. Broadley, M. R.; White, P. J.; Hammond, J. P.; Zelko I.; Lux A., „Zinc in plants“, *New Phytologist*. **173**, (2007.), 677–702.
18. Jinzhang, Y., Bosi, Y., Ying, S., Hongge, P., Wenping, S., Boahua, J., Siwen, Z., Tianyi, M., „Zinc anode for mild aqueous zinc-ion batteries: challenges, strategies, and perspectives“, *Nano-Micro Letters*, 14:42, (2022.), str 2-3
19. Zhou, Di, *An introduction of Density Functional Theory and its application*, <https://drexel.edu/coas/academics/departments-centers/physics/> (Pristup 09.09.2022.)

20. Burke, K., and friends, „*The ABC of DFT*“, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA, (2007.)

21. Giannozzi P. et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open – source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009.), 395502