

Vakuumska piroliza plastičnog otpada za dobivanje grafena i ugljikovih nano-cjevčica

Mirković, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:940521>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

VALENTINA MIRKOVIĆ

**VAKUUMSKA PIROLIZA PLASTIČNOG OTPADA ZA DOBIVANJE
GRAFENA I UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

izr. prof. dr. sc. Igor Petronić

Članovi povjerenstva

- 1) izr. prof. dr. sc. Aleksandra Anušić Vučinić
- 2) doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 3) Dr. sc. Vitomir Pucar, v. pred.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

ZAVRŠNI RAD

**VAKUUMSKA PRIOLIZA PLASTIČNOG OTPADA ZA DOBIVANJE
GRAFENA I UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA**

**KANDIDAT:
VALENTINA MIRKOVIĆ**

**MENTOR:
izv. prof. dr. sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ**

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: VALENTINA MIRKOVIĆ rod. KIŠUR

Matični broj: 2593 - 2015./2016.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

VAKUUMSKA PIROLIZA PLASTIČNOG OTPADA ZA DOBIVANJE
GRAFENA I UGLJIKOVIH NANO-CJEVČICA

- Rad treba sadržati:
1. Uvod
 2. Vakuumska piroliza plastičnog otpada
 3. Grafeni
 4. Ugljikove nano-cjevčice
 5. Zaključak
 6. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 18.03.2020.

Rok predaje: 03.09.2020.

Mentor:

Drugi mentor/komentor:

Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

Doc.dr.sc. Ivana Grcić

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

Vakuumska piroliza plastičnog otpada za dobivanje grafena i ugljikovih nanocjevčica

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. **Aleksandre Anić Vučinić**. Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 2. 9. 2020.

Valentina Mirković
(Ime i prezime)

Valentina Mirković
(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

Vakuumska piroliza plastičnog otpada za dobivanje grafena i ugljikovih nanocjevčica

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 26.8.2020.

Izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

(Mentor)

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Naslov rada: Vakuumska piroliza plastičnog otpada za dobivanje grafena i ugljikovih nanocjevčica

Ime i prezime: Valentina Mirković

Zbrinjavanje otpada je još uvijek veliki problem današnjice širom svijeta. Porastom primjene plastičnih materijala porasle su i količine plastičnog otpada, a time i problem njegovog zbrinjavanja. Neodgovorno odbačena plastika vidljivo i dugotrajno ima negativan učinak na održivi razvoj. Kvalitetno zbrinjavanje polimernog otpada poželjno je jer, donosi ekonomsku dobit i štiti okoliš od zagađenja.

U ovom radu opisane su provedene studije procesa vakuumske pirolize plastičnog otpada, tehnologija, njezini produkti (vosak i ulje) te daljnja prerada i primjena istih. Također je opisan proces dobivanja vrijednih materijala poput grafena i ugljikovih nanocjevčica iz različitih vrsta otpadne plastike.

Ključne riječi: vakuumska piroliza, plastični otpad, grafen, ugljikove nanocjevčice

ABSTRACT

Title: Vacuum pyrolysis of plastic waste to produce graphene and carbon nanotubes

Name and surname: Valentina Mirković

Waste management is still a major worldwide problem today. With the increase in the use of plastic materials, the quantities of plastic waste have also increased, and thus the problem of its disposal. Irresponsibly discarded plastic has a visible and long-term negative effect on sustainable development. Therefore, quality disposal of polymer waste is desirable because it brings economic benefits and protects the environment from pollution.

This paper describes studies which were made of the process of vacuum pyrolysis of plastic waste, technology, its products (wax and oil) and their further processing and application. The process of obtaining valuable materials such as graphene and carbon nanotubes from different types of waste plastics is also described.

Key words: vacuum pyrolysis, plastic waste, graphene, carbon nanotube

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. VAKUUMSKA PIROLIZA PLASTIČNOG OTPADA	2
2.1 Općenito o vakuumskoj pirolizi	2
2.2 Tehnologija vakuumske pirolize	3
2.3 Proces vakuumske pirolize plastičnog otpada.....	9
2.4 Produkti vakuumske pirolize plastičnog otpada.....	12
2.5 Utjecaj na okoliš	15
3. GRAFENI	17
3.1 Povijest nastanka i proces dobivanja grafena	18
3.2 Priprema sintetskog grafita iz otpadne PET plastike	18
3.3 Pretvaranje plastičnog otpada u korisnu grafensku foliju	22
3.4 Struktura grafena	24
3.5 Svojstva grafena	25
3.6 Vrste i primjena grafena	27
4. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE	29
4.1 Povijest nastanka i proces dobivanja ugljikovih nanocjevčica	29
4.2 Struktura i vrste ugljikovih nanocjevčica.....	32
4.3 Svojstva ugljikovih nanocjevčica	33
4.4 Primjena ugljikovih nanocjevčica.....	36
4.5 Utjecaj omjera Co/Mo na aktivnost CoMo/MgO katalizatora za proizvodnju visokokvalitetnih višezidnih ugljikovih nanocjevčica iz polietilenskog otpada	37
5. ZAKLJUČAK	41
6. LITERATURA	42
POPIS SLIKA	45
POPIS TABLICA	45
POPIS KRATICA	47

1. UVOD

Otpadna plastika je i dalje veliki problem za okoliš diljem svijeta. U ovom završnom radu je opisan je proces i tehnologija vakuumske pirolize plastičnog otpada i njezini produkti pirolitičko ulje, vosak, pirolitički plin i kruti ostatak. Iz tih produkata dobivaju se vrijedni materijali kao što su grafen i ugljikove nanocjevčice. Za izradu rada koristila se pretraživačka baza Science Direct te web preglednik. Pretraživanje baze Science Directa obuhvaćalo je pretraživanje prema ključnim riječima „vacuum pyrolysis“, „plastic waste“, „graphene“ i „carbon nanotubes“. Odabir članaka proveden je pregledom sažetaka i odabirom 20 relevantnih članaka. Obrada plastične ambalaže vakuumskom pirolizom trenutno je u eksperimentalnoj fazi što podrazumijeva laboratorijske eksperimente koji su opisani u odabranim znanstvenim člancima. Postrojenja za obradu plastike u industrijskim razmjerima navedenom tehnologijom trenutno ne postoje.

2. VAKUUMSKA PIROLIZA PLASTIČNOG OTPADA

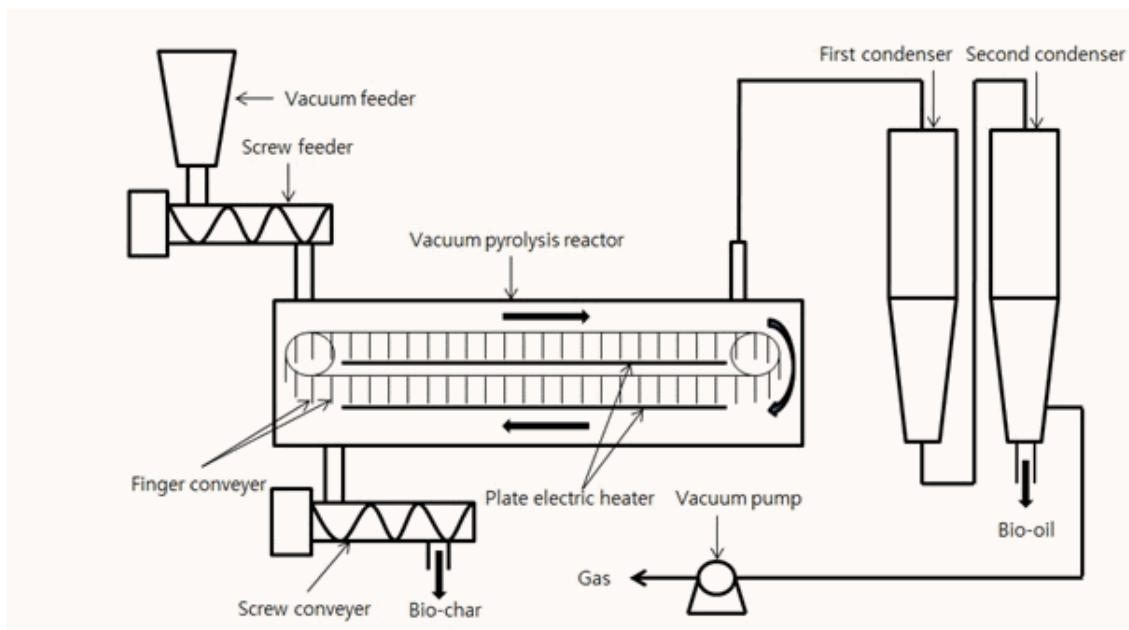
Svake godine se proizvodi velika količina komunalnog plastičnog otpada. Obrada i zbrinjavanje komunalnog plastičnog otpada rezultiraju gubitkom vrijednih kemikalija i sirovina. Plastika općenito nije biorazgradiva kada se zakopa u odlagališta. Ona može biti izvor nepoželjnih emisija (npr. dioksini i furani) kada se spaljuje. Atraktivna alternativa ovom problemu je recikliranje pirolizom. Piroliza uključuje termičku razgradnju organske tvari u okruženju bez kisika. Pirolizom plastičnog otpada uglavnom se stvara pirolitički plin i ugljenizirani kruti ostatak, koji su korisni proizvodi za proizvodnju energije ili kemikalija. U znanstvenom radu [1] opisana je tehnologija vakuumske pirolize, poznata kao pirocikliranje. Piroliza u vakuumu smanjuje učestalost sekundarnih reakcija u usporedbi sa sporom pirolizom pri atmosferskom tlaku. Recikliranje pirolizom ima veliki potencijal za heterogene otpadne materijale koji se ne mogu odvojiti na ekonomski prihvatljiv način. [1]

2.1 Općenito o vakuumskoj pirolizi

Vakuumska piroliza je tehnika u organskoj sintezi pri kojoj se provodi intenzivno i kratko grijanje molekula. Stoga, dva su ključna parametra navedenog procesa, temperatura i trajanje. Takva piroliza odvija se u uvjetima vakuuma kako bi se izbjegle nepotrebne kemijske reakcije, a i sigurnija je za okoliš. Bez obzira na navedeno, materijal koji se obrađuje vakuumskom pirolizom većinom je inertan [2]. Vakuumska piroliza je termička dekompozicija za pretvaranje biomase, gume, plastike i otpada vrijednih tvari u bio-ulje, bioplin i bio-ugljen. Kod vakuumske pirolize piroliza se vrši pod sniženim tlakom. Organski materijali koji imaju kompliciranu strukturu razgrađuju se na temeljniju strukturu kada se zagrijavaju u reaktoru. Polimeri koji se razgrađuju u baznu strukturu brzo se uklanjaju iz reaktora pomoću vakuum pumpe i sakupljaju se u kondenzator u obliku pirolitičkog ulja (slika 1). Kad je unutrašnjost reaktora vakuum, para se brzo uklanja, a polimer ostaje unutar reaktora. Kao rezultat, drugo termičko kreiranje može smanjiti raspadanje, repolimerizaciju i rekondenzaciju. Brzina reakcije može biti povećana i pod vakuumom, a ne pod

atmosferskim tlakom. Uz to, piroliza se javlja između 400-500 °C i 15-20 kPa. Niski tlak vakuuma važan je faktor u određivanju sastava i kvalitete bio-ulja. U vakumskom sustavu nije potreban prijenosni plin, a temperatura pirolize smanjena je za oko 100 °C više nego u reaktoru s fluidnim slojem. Vakuum prenosi samo pare bez ugljena, i stoga je moguće proizvesti gotovo bez bio-ulja. U usporedbi s pirolizom s fluidiziranim slojem, vakuum piroliza daje 2% više ugljika na 450 °C, što je niža temperatura od pirolize fluidiziranog sloja (550 °C). [3]

Kratko vrijeme zadržavanja organske pare u reaktoru, niske temperature raspadanja i smanjen intenzitet sekundarnih reakcija velike su prednosti vakuumske pirolize. Takav tip reaktora moguće je koristiti za različite vrste komunalnog otpada, ali vakuumsku pirolizu je teško naći u praksi. Nema informacija o korištenju tog procesa u industrijskim razmjerima već je sve u istraživačkoj fazi. [4]



Slika 1 Dvodimenzionalni shematski dijagram sustava vakuumske pirolize [3]

2.2 Tehnologija vakuumske pirolize

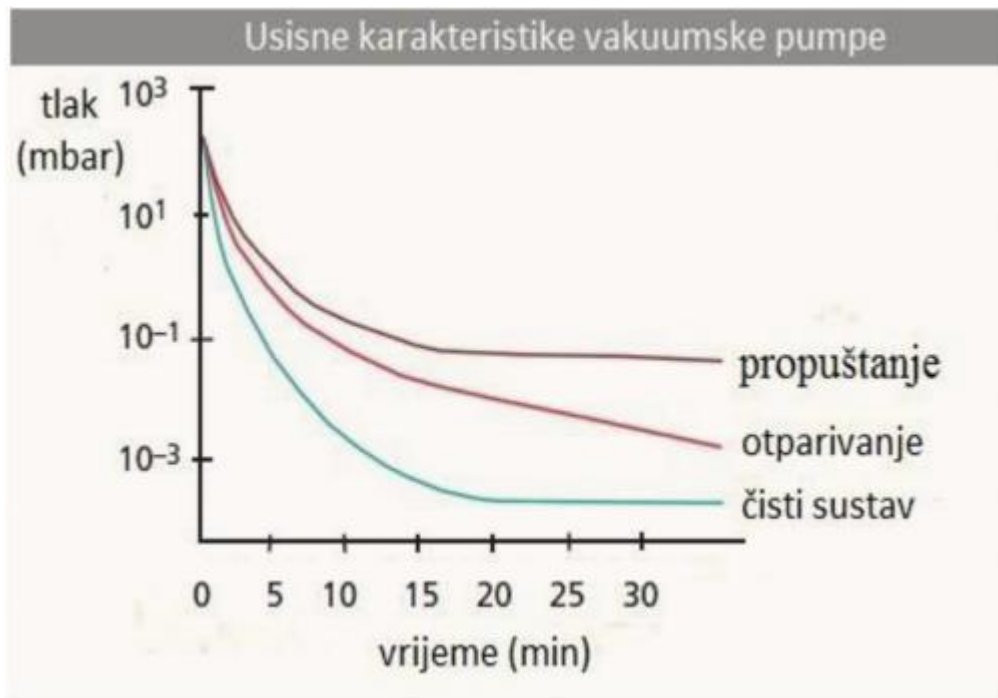
Kao što se iz samog naslova može zaključiti, ova vrsta termičke obrade se provodi u visoko-specijaliziranim pećima u kojima se pomoću crpki postiže

vakuum. Svaka vakuumska peć može imati nekoliko vakuumskih crpki. Tlak vakuuma je najčešće od 10^{-3} do 10^{-5} Pa, a moguće je postići vakuum i do 10^{-6} Pa. Vakuum služi kao zaštitna atmosfera u procesu termičke obrade. Uklanjanjem zraka iz komore za termičku obradu omogućuje se obrada predmeta bez oksidacije površine i razgradnja postojećih oksida. Materijali ostaju metalno svijetli i nakon termičke obradbe. Vakuum je podjeljen u tri grupe; "grubi" vakuum, "srednji" vakuum i "fini" vakuum. Različite kvalitete vakuuma postižu se različitim uređajima ustrojenim prema različitim fizikalnim principima. [5]

Uređaji za postizanje vakuuma su:

- mehanička rotacijska pumpa,
- difuzijska pumpa,
- turbomolekularna pumpa,
- ionska pumpa,
- kriogenska pumpa,
- sublimacijska pumpa

Na slici 2 prikazane su tri usisne karakteristike vakuumskih pumpi. Krivulja obojena smeđe prikazuje pad tlaka s vremenom kod vakuumskih peći pri pojavi propuštanja. Crvena krivulja pokazuje pad tlaka pri pojavi selektivnog otparivanja. Plava krivulja pokazuje sustav u kojem se ne bi javilo niti propuštanje niti selektivno otparivanje. [5]



Slika 2 Usisne karakteristike vakuumske pumpe [5]

Karakteristike vakuumske peći

Postoje mnoge prednosti, ali i nedostaci vakuumskih peći u odnosu na ostale tipove peći (plamene peći, električne peći...).

Neke od prednosti su slijedeće:

- Predmet termički obrađen u vakuumskoj peći nije podložan procesu oksidacije zbog toga što je u komori za zagrijavanje vakuum i nema čestica koji bi stvarale štetne spojeve. U procesu zagrijavanja, na temperaturi obrade, dolazi do razgradnje postojećih oksida;
- Značajno manje deformacije i promjene mjera (iskrivljenja) u odnosu na ostale načine termičke obrade. To je posljedica odgovarajućeg šaržiranja i gašenja u struji stlačenog plina ili smjesi plinova;
- Mogućnost izvođenja više postupaka u jednom ciklusu;
- Najhumaniji radni uvjeti;
- Obrada bez otpadnih tvari i onečišćenja okoline.

Najveći nedostatak vakuumske peći je njezina cijena. Vakuumska peć unutar komore za zagrijavanje mora ostvariti vakuum, stoga ona ima dodatne komponente kao što su vakuumske pumpe, uređaji za mjerenje razine „vakuuma“, uređaji za detekciju propuštanja, različiti ventili, ventilatori i posebni sustavi za hlađenje. Komora za zagrijavanje mora biti hermetički zatvorena i ne smije biti propuštanja pa je izrada vakuumske peći vrlo zahtjevan proces. Posljedica je bolja kvaliteta termičke obrade, ali i znatno povećanje cijene u odnosu na druge peći za termičke obradu. [5]

Tipovi vakuumskih peći

Postoji širok spektar tipova vakuumskih peći koje su konstruirane prema zahtjevima korisnika odnosno prema obliku i volumenu stvari koje se obrađuju. Mogu se koristiti u različite svrhe koje uključuju kaljenje, tarenje, sinteriranje, nitriranje, cementiranje te sve ostale inačice postupaka kojima se površina obogaćuje određenim kemijskim elementima, otplinjavanje, postupak kemijskog prevlačenja iz parne faze te niz ostalih, ranije navedenih postupaka.

Prema konstrukciji izvedbe vakuumske peći dijele se na:

- horizontalne jednokomorne peći, (slika 3)
- horizontalne višekomorne peći (peći s hladnom komorom)
- vertikalne jamske peći,
- vertikalne peći sa spuštajućim dnom. [5]

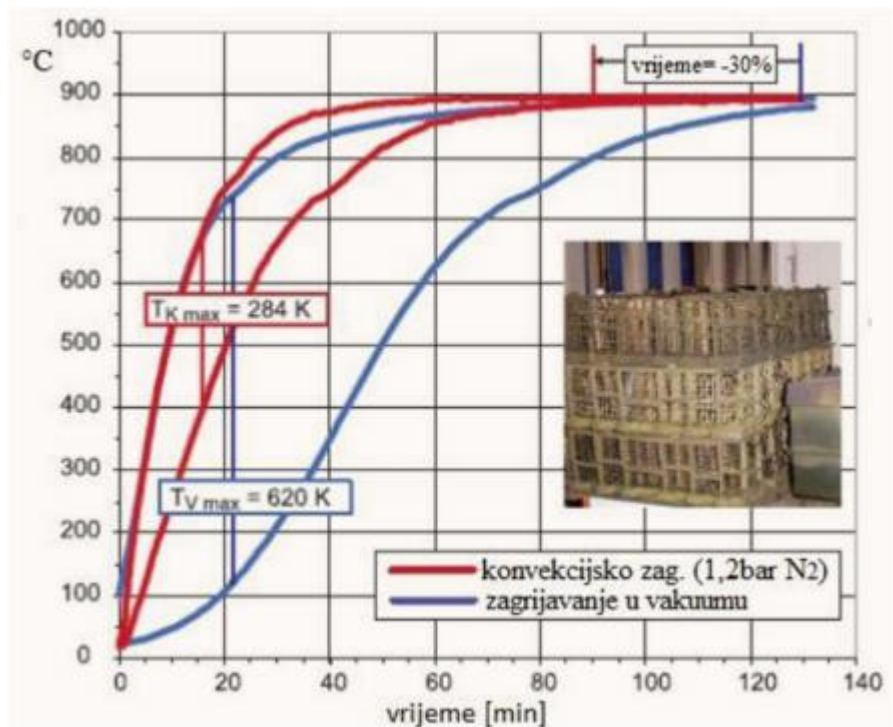


Slika 3 Vakuumska horizontalna jednodomna peć [6]

Način rada vakuumske peći

Način rada vakuumskih peći je kontroliranje tlaka unutar komore u kojoj se provodi termička obrada. Na taj način omogućuju da potrebne strukturne transformacije dostignu svoje odgovarajuće parametre. Svaka vakuumska peć prije ili kasnije uslijed dugogodišnjeg rada ili neispravne konstrukcije razvije pojavu propuštanja. Stupanj propusnosti peći je omjer porasta tlaka i vremena. To je veličina koja opisuje propusnost i ona mora biti manja od $1 \cdot 10^{-3}$ mbar/s. Svaki tip vakuumskih peći mora osigurati uvjete unutar komore kod kojih neće biti tako velike propusnosti koje uzrokuje povećanje tlaka, a s time smanjiti i opasnost od oksidacije površine. Propuštanje se može pojaviti na različitim mjestima. Najčešće se događa na vratima vakuumske peći ili na ventilima. Osim propuštanja u procesu termičke obrade može doći i do selektivnog otparivanja. To je proces koji uključuje sublimaciju ili isparavanje pojedinih elemenata (Mn, Cr, Si...) pri visokim temperaturama i niskim tlakovima. Selektivno otparivanja se pojavljuje već pri temperaturama većim od 950 °C. Ono može uzrokovati povećanje tlaka što je kod vakuumskih peći nepoželjno. Parcijalni tlakovi pojedinih elemenata rastu. Čišćenje površine ili individualna obrada svakog pojedinog dijela sklopa smanjuje selektivno otparivanje. Radne temperature koje se postižu u vakuumskim pećima prilikom zagrijavanja su od 1100 °C do 1500 °C. To je najčešće temperatura austenitizacije ili

homogenizacije koje iznose oko 1200 (1350) °C. Može se postići jednolika temperatura unutar komore za zagrijavanje s vrlo malim odstupanjima od nazivnih vrijednosti. Zagrijavanje se vrši radijacijom (zračenjem). Isisavanjem zraka i ostalih plinova sprječava se zagrijavanje konvekcijom. Neke vakuumske peći imaju poseban ventilator za ubacivanje inertnih plinova. Najčešće je to dušik koji kruži oko šarže i omogućava konvekcijsko zagrijavanje. Na slici 4 napravljena je usporedba krivulja zagrijavanje šarže u vakuumu (“vacuum heating”) u odnosu na konvekcijsko zagrijavanje (“convective heating”) dodavanjem dušika u vakuumsku komoru. Prednost zagrijavanja uz prisutstvo inertnog plina je izbjegavanje selektivnog otparivanja. [5]



Slika 4 Usporedba krivulja zagrijavanje šarže u vakuumu (“vacuum heating”) u odnosu na konvekcijsko zagrijavanje (“convective heating”) dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [5]

Pravilan izbor materijala i pravilna izrada komore za zagrijavanje su ključni u ostvarivanju jednolične temperature po čitavom volumenu komore. Fizikalna svojstva konstrukcije za zagrijavanje i njezinih elemenata koji vrše zagrijavanje i obavijaju šaržu utječu na mnoga svojstva zagrijavanje unutar vakuumskih peći. Konstrukcija za zagrijavanje koja obavija šaržu može biti izrađena od metalnih šipki, cijevi ili ploča, vlaknastog dielektrika ili od njihove kombinacije. [5]

Temperatura se unutar komore za zagrijavanje mjeri pomoću temperaturnih senzora, termoparova. Oni daju preciznu informaciju o temperaturi unutar komore što omogućuje točno mjerenje vremena zagrijavanja i držanja na temperaturi termičke obrade. Podaci o temperaturi se učitavaju u računalo, što obradu čini visoko automatiziranom i programabilnom. [5]

Kako bi se spriječilo onečišćenje uzoraka molekulama koje isparavaju u komoru za zagrijavanje, pomoću ventilatora ubacuje se inertni plin (najčešće dušik) pri tlaku od 1 bar koji štiti materijale. Onečišćenja uzrokuju promjene u fizikalnim svojstvima i loše utječu na kvalitetu uzorka.

Hlađenje u vakuumskim pećima se provodi pomoću struje stlačenog plina, ali postoje i izvedbe s posebnim komorama za hlađenje u ulju. Hlađenje se ostvaruje strujanjem plina oko uzorka. Brzina hlađenja je veća od hlađenja na mirnom zraku, ali sporija od hlađenja u ulju. Pojedini tipovi vakuumskih peći imaju posebnu komoru u kojoj se odvija hlađenje otpada što dodatno ubrzava proces hlađenja. [5]

Najčešće korišteni plinovi za ohlađivanje su argon, dušik, helij i u nekim slučajevima vodik. Fizikalne karakteristike nabrojanih plinova dane su u tablici 1. [5]

Tablica 1 Fizikalna svojstva plinova vodika, helija, dušika i argona [5]

SVOJSTVA	VODIK	HELIJ	DUŠIK	ARGON
Gustoća(kg/m ³)	0,303	-0,601	4,207	6,008
Spec.toplina(J/kgK)	1,4450	5200	1050	520
Top.vodlj.(x10 ⁴ W/(Mk))	2256	1901	326	222
Dinamička viskoznost(X10 ⁶ Ns/m ²)	10,8	24,4	21,6	28,2

2.3 Proces vakuumske pirolize plastičnog otpada

Vakuumska piroliza je tehnologija koja omogućuje oporavak kemikalija/sirovina i energije iz otpadnih materijala. Tijekom ovog procesa

otpadni materijal se termički razgrađuje na niskoj temperaturi (450 ± 550 °C) pod ukupnim tlakom između 2 i 15 kPa. Ovi relativno blagi uvjeti omogućuju obnavljanje velikih količina pirolitičkih ulja uz minimalnu proizvodnju plina. Svrha ovog procesa je oporavak visokih prinosa korisnih proizvoda od otpadne plastike te kontrola i minimiziranje svih potencijalnih štetnih proizvoda koji se oslobađaju tijekom pirolize plastike dobivene iz komunalnog plastičnog otpada. U Sjevernoj Americi otpadna plastika se sastoji uglavnom od polietilena (HDPE i LDPE), polipropilena (PP), polistirena (PS), polivinilklorida (PVC) i polietilen tereftalata (PET). [7]

Među ovim plastikama, PVC je sa stajališta pirolize najproblematičniji, zbog ispuštanja HCl. Pokazano je i da termičko razgradnja PVC-a može dovesti do proizvodnje kloriranih ugljikovodika poput klorobenzena. Slično tome, spaljivanje PVC-a može rezultirati prekursorima vrlo toksičnih emisija poput polikloriranih dibenzodioksina (PCDD), dibenzofurana (PCDF) i bifenila (PCBP).

Karakteristike uzorka sažete su u tablici 2. Elementarna analiza PVC uzorka i čvrstih ostataka dobivenih nakon pirolize prikazana je u tablici 3. [7]

Tablica 2 Karakteristike PVC uzorka [7]

Properties of PVC samples ^a	
Properties	Characteristics
Process	Suspension
Type	Homopolymer
Grade	SE-950EG
Appearance	white powder
Inherent viscosity, ml/g	903
Volatiles, wt. %	0.10
Bulk density, kg/m ³	574.4
RVC _M , ^b ppm	0.1

^a Data supplied by manufacturer.
^b Residual Vinyl Chloride Monomer.

Pokusi toplinske analize izvedeni su na TG/DTA sustavu s mikroprocesorskim upravljanjem Seiko 220, spojen na podatkovnu stanicu Seiko Model 5200. Uređaj koristi vodoravni mehanizam za uravnoteženje diferencijalnog sustava. Masa uzorka bila je $6,0 \pm 0,1$ mg za svaki eksperiment.

Propisi su izvedeni u dva različita okruženja, protok dušika (60 ml/min) i vakuum (ukupni tlak 0,6 kPa) pri četiri brzine grijanja od 1, 5, 10 ili 20 °C/min. Svaki uzorak je stavljen u otvorenu aluminijsku posudu. Uobičajeni postupak za ispitivanje pod vakuumom bio je uvođenje protoka dušika u TG/DTA 30 minuta na sobnoj temperaturi, uzorak uvaljajte u posudu, pričekajte još 60 minuta pod dušikom, zatvorite sustav i uključite vakuum pumpu. Kada je ukupni tlak bio manji od 1 kPa, započeo je ciklus grijanja. Nakon završetka razgradnje PVC-a, plastika je zagrijana do temperature od 600 °C. Termogravimetrijska krivulja gubitka težine (TG,%) i derivatna krivulja gubitka težine (DTG, %/min) zabilježeni su kao funkcija vremena i temperature. [7]

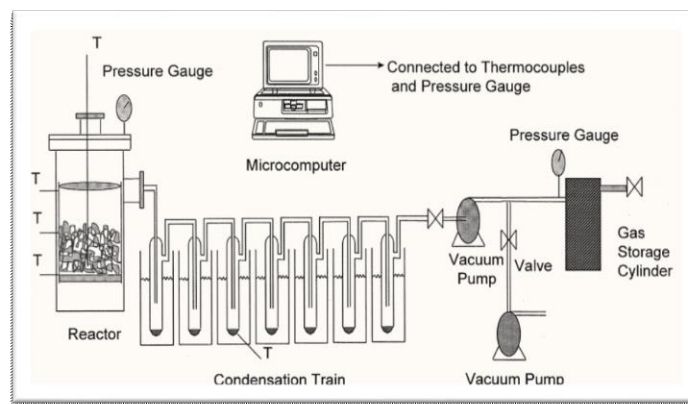
Tablica 3 Elementarna analiza PVC uzorka i čvrstih ostataka dobivenih nakon pirolize [7]

Elemental analysis of PVC feedstock and residue samples (Rs) after vacuum pyrolysis at 10°C/min and 1 kPa						
Sample	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)
PVC	37.83	4.75	0.05	0.2	0.07	57.10
Rs 220°C	68.21	6.25	0.09	0.1	ND	25.35
Rs 250°C	69.00	6.84	0.17	0.07	ND	23.92
Rs 320°C	91.38	8.20	0.24	0	ND	0.18
Rs 360°C	92.33	7.30	0.24	0	ND	0.14
Rs 520°C	94.82	4.86	0.32	0	ND	ND

ND: Not detected.

Korišteni šaržni reaktor od nehrđajućeg čelika ima zapreminu od jedne litre. Izvana se zagrijava električnim elementima. Provedeni su pokusi pirolize s oko 200 g sirovine. Sirovina se postavi unutar reaktora. Proizvedeni i ispareni plin prošli su kroz niz od sedam Pyrex-ovih zamki visine 310 mm i unutarnjeg promjera 50 mm. Zamke su održane na 10 °C, -78 °C, -78 °C, -10 °C, -10 °C, -78 °C, -78 °C. Prva zamka je korištena za sakupljanje teške tekuće faze nazvane "frakcija katrana", sljedeća druga i treća zamka korištene su za skupljanje lagane tekuće faze iz kondenzivnih plinova nazvanih "laka tekuća frakcija", četvrta i peta zamka korištene su za hvatanje HCl u otopini NaOH (4N), a posljednje dvije zamke su korištene za hvatanje vode koja je isparila zbog smanjenog tlaka. Nekondenzirani plin pumpa se u spremnik Pyrex (zapremina 5 L), prethodno postavljen pod vakuumom pomoću vakuumske pumpe. Krajnje temperature pirolize bile su miješane na 225 °C, 250 °C, 260°C, 320 °C, 360 °C i 520 °C. Svi su pokusi izvedeni pod vakuumom pri ukupnom tlaku 2 kPa.

Tekući proizvodi sakupljeni odvojeno od svakog zamke su izvagani. Ukupni udio organskog klora u pirolitičkom ulju i čvrstom ostatku određen je sagorijevanjem kisikove bombe i ionskom selektivnom elektrodom ASTM D 4208-83. HCl prikupljen u zamkama s NaOH izmjeren je titracijom. Plin bez HCl analiziran je i kvantitativno plinskom kromatografijom (GC). Vrhunski kruti ostatak iz različitih piroliznih ciklusa analiziran je TG-om i elementarnom analizom te je utvrđen ukupni udio klor. Slika 5 prikazuje shematski prikaz tijeka postupka, kao i mjesta na kojima su izmjereni temperatura i tlak svakih 30 sekundi, pomoću sustava za prikupljanje podataka. [7]



Slika 5 Shematski tok šaržnog piroliznog sustava (T-termoelement) [7]

2.4 Produkti vakuumske pirolize plastičnog otpada

Prinosi (eng. *yields*) vakuumske pirolize pojedinih plastičnih masa istraženi u ovom radu dani su u tablici 4. Vosak je bio najvažniji proizvod pirolize HDPE, LDPE i PP s prinosima 92,3, 88,0 i 70,0 % mase. Vosak je svijetlo smeđe boje i imao je meku konzistenciju. Svijetlosmeđi tekući pirolitički proizvodi iznosili su, naime, 5,4, 8,0 i 25,0 % mase. Nizak udio ugljena i plina nastao je pirolizom.[1]

Tablica 4 Prinosi vakuumske pirolize pojedinih plastičnih masa [1]

Pyrolysis plastics	Pyrolysis final temperature (°C)	Wax	Light liquid oil	Heavy liquid oil	HCl gas	Other gases ^b	Solid residue	Mass balance
HDPE	500	92.31	5.40			0.95	0.80	99.46
LDPE	500	88.00	8.00			2.70	1.00	99.70
PP	500	70.00	25.00			3.50	0.01	99.50
PS	500		58.58	40.72		^c	0.40	99.70
PVC	520		12.79	19.60	58.19	0.34 ^b	8.53	99.45
Mixture ^d	360		0.93	5.65	4.61	^c	88.31	99.50
Mixture ^d	520	62.69 ^e	20.08 ^e	9.10 ^e	4.65 ^e	1.62 ^{b,e}	1.25 ^e	99.39 ^e
	–	62.03	20.53	10.56	4.62	1.00 ^b	1.20	99.94
Mixture ^d	200–375° C		11.65 ^f				88.35 ^f	100.00 ^f
			11.69					
Mixture ^d	375–520° C		86.85 ^f				1.50 ^f	88.35 ^f
			87.11					

^a At a pressure of 2 kPa and a heating rate of 10°C/min.

^b May contain HCl.

^c Below the detection limit.

^d Mixture of HDPE/LDPE/PP/PS/PVC in mass proportion of 31/24/18.5/18.5/8.

^e Calculation based on pyrolysis yields from individual polymers.

^f Calculation based on TG results.

Vosak i ulje su glavni proizvodi vakuumske pirolize miješane plastike., Dvofazna vakuumska piroliza izvedena na temperaturama 360 i 520 °C omogućila je 99,55 % mase klora kao HCl, a zatim 62,0 % mase voska, 31,09 % težine ulja, 1,0 % težine plina i 1,20 % težine krutog ostatka (na osnovi početnog materijala). Ovi rezultati sugeriraju da su prinosi pirolize u plastičnim mješavinama slični onima izračunato na temelju ponašanja pirolize pojedinačnih polimera. [1]

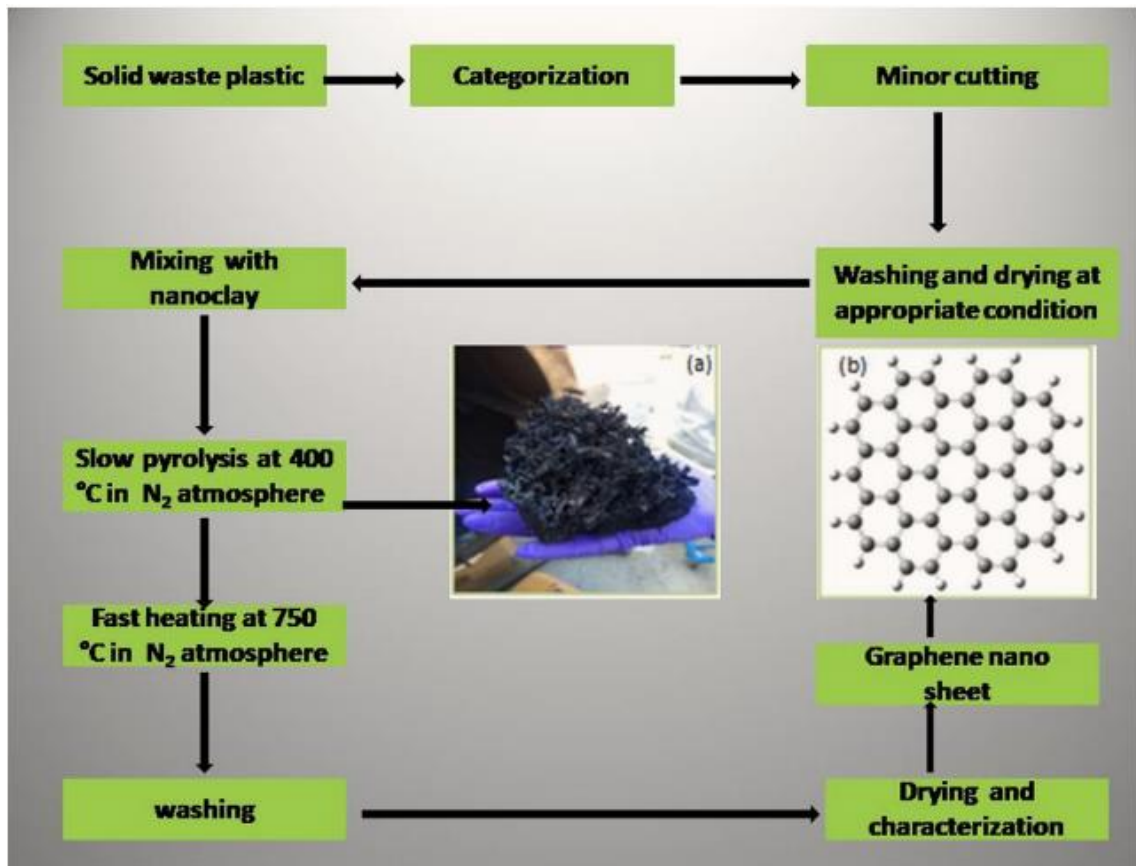
Suprotno PVC-u, piroliza miješane plastike proizvela je klorirane ugljikovodike samo u prvom koraku na 360 °C. Pronađeni klorirani ugljikovodici su: 2-kloro-2-metilpentan, 2-kloroetilbenzen i 3-kloro-3-metilpentan. Benzilklorid i kloro-benzen bili su glavni klorirani spojevi pronađeni tijekom pirolize PVC-a i nisu otkriveni tijekom pirolize miješane plastike. Razlika između kloriranih ugljikovodika nastalih čistom PVC pirolizom i pirolizom pomiješane plastike pokazatelj je interakcije komponenata dobivenih tijekom pirolize. Rezultati sugeriraju da količina kloriranih ugljikovodika nastalih tijekom pirolize MPW ovisi o početnom sadržaju klora.

Vakuumska piroliza plastičnih mješavina proizvodi ulje i vosak, koji može imati potencijalnu primjenu u petrokemijskoj industriji ili se u malim količinama može pomiješati s domaćim i industrijskim teškim loživim uljima ili biti kemijski

modificiran da bi se dobili korisni proizvodi. Nastali plin i kruti ostatak imaju visoku vrijednost grijanja i mogu se koristiti kao plinovita i kruta goriva. [1]

U znanstvenom radu [8] provedena je sinteza ugljikove nanocjevčice iz piroliznih plinova dobivenih plastikom. Sirova („djevičanska“) i otpadna plastika (polietilen, polipropilen, polistiren, poliamid, polivinil-klorid, komunalni plastični otpad) korišteni su kao sirovine i dovedeni u vodoravni cjevasti reaktor i pirolizirani bez katalizatora na 560–570 °C. Sirovine se mogu pretvoriti u 14–32% plinova i 15–44% piroliznih ulja, ovisno o vrsti sirovina. Piroliza komunalnog plastičnog otpada dala je najveći prinos plina, dok je piroliza netaknutog polipropilena dala najveći prinos ulja. Plinovi su prolazili kroz reaktor taloženja s kemijskim isparavanjem, gdje su transformirani u ugljikove nanocjevčice na 700 °C u polu-neprekidnom rotirajućem reaktoru s reakcijskim vremenom od 0,5 h. Da bi se poboljšala transformacija piroliznih plinova u ugljikove nanocjevčice (CNT) korišteni su katalizatori na bazi Fe i Co. Plinoviti i uljni produkti pirolize istraženi su plinskom kromatografijom. Proizvedeni CNT-ovi dodani su kao pojačanje u komercijalni polietilenski matriks niske gustoće pomoću grijanog dvovalnog mlina, a zatim su proizvedeni uzorci za testiranje. [8]

Još jedan jeftin i učinkovit način prilagođen okolišu je proizvodnja grafena iz čvrstog plastičnog otpada. Provodi se piroliza u dva koraka, prvo pri 400 °C u prisustvu nano gline, a zatim pri 750 °C u atmosferi dušika, čime se dobiva crni nabijeni ostatak. Na dobivenom ostatku izvodi se ramanska spektroskopija gdje se potvrđuje sinteza grafenovih nano listova. Na slici 6 prikazana je metodološka shema protoka za proizvodnju grafen nano limova, (a) fizičko stanje ugljičnih ostataka dobivenih sporom pirolizom, (b) skeletna struktura grafen nano listova nakon brzog zagrijavanja. [9]



Slika 6 Metodološka shema protoka za proizvodnju grafen nano limova, (a) fizičko stanje ugljičnih ostataka dobivenih sporom pirolizom, (b) skeletna struktura grafen nano listova nakon brzog zagrijavanja [9]

2.5 Utjecaj na okoliš

Velika potrošnja plastike i nizak prosječni vijek njenog trajanja izazivaju poteškoće u njenom odlaganju, a posebice stvara povećani teret na okoliš zbog svoje nerazgradive prirode. Plastika je rađena na bazi naftnih derivata pa se tako spaljivanjem ili izgaranjem njeni produkti mogu oporabiti u energetske svrhe. Spaljivanje otpada s druge strane opet stvara teret po okoliš, a posebice zrak. Kao alternativa navedenom, provode se istraživanja na obradi plastičnog otpada vakuumskom pirolizom. Vakuumska piroliza plastičnog otpada rezultira značajno manjim utjecajem na okoliš, nastaje puno manji udio otpada te se velik dio novonastalih produkata (ulje, plin, čađa) obradom plastične ambalaže procesima pirolitičke obrade može energetske oporabiti. Obrada plastične ambalaže vakuumskom pirolizom trenutno je u eksperimentalnoj fazi što podrazumijeva laboratorijske eksperimente i manje pilot projekte dok

postrojenja za obradu plastike u industrijskim razmjerima navedenom tehnologijom trenutno ne postoji. [10]

3. GRAFENI

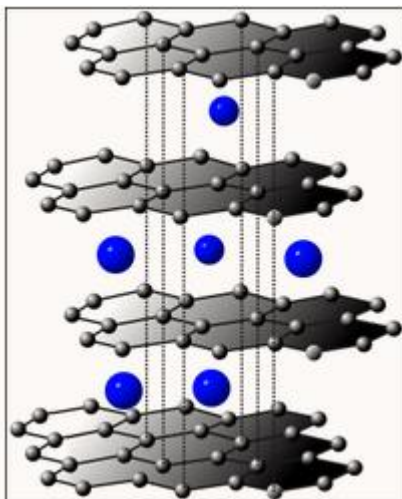
Najjednostavniji način da se opiše grafen je da je to jedan, tanki sloj grafita - mekani, pahuljasti materijal koji se koristi u olovci. Grafit je alotrop elementa ugljika, što znači da posjeduje iste atome, ali oni su raspoređeni na drugačiji način, što materiji daje različita svojstva. Na primjer, i dijamant i grafit su oblici ugljika, ali imaju vrlo različitu prirodu. Dijamanti su nevjerojatno jaki, dok je grafit krhki. Grafenovi atomi su raspoređeni u šesterokutnom rasporedu (heksagonalna struktura), prikazano na slici 7. To je puki jednoatom, prvi dvodimenzionalni materijal ikad otkriven. Unatoč tome, grafen je također jedan od najjačih materijala u poznatom svemiru. S vlačnom čvrstoćom od 130 GPa, jači je od čelika. Također je fleksibilan, proziran, vrlo vodljiv i naizgled nepropusan za većinu plinova i tekućina. Gotovo se čini kao da ne postoji područje na kojem se grafen ne ističe. [11]

Grafen je gotovo potpuno proziran, ali je istodobno i toliko gust, da ni najmanji atomi plina ne mogu proći kroz njega. Kao vodič struje je jednako dobar kao i bakar. Grafen, kao materijal, ima izuzetno specifična svojstva. To je veliki kristal, koji je vrlo čvrst – sto puta jači od najjačeg čelika – a može se rastegnuti i do 20%. [12]

Grafen je istovremeno i najtanji i najjači poznati materijal. Otkriće se odmah odrazilo na brojna druga područja znanosti, od kvantne fizike do praktične elektronike. Budući da je gotovo proziran i dobar je električni vodič, grafen je prikladan za izradu prozirnih zaslona osjetljivih na dodir (eng. *touch screen*), svjetlosnih panela i solarnih ćelija. Pomiješan s plastikom, omogućava izrade laganih i superjake kompozitnih materijala za sljedeću generaciju satelita, zrakoplova i automobila. Grafen nudi fizičarima mogućnost za proučavanje dvodimenzionalnih materijala s jedinstvenim svojstvima i zahvaljujući njemu mogući su pokusi koji omogućuju nove uvide u pojave kvantne fizike. Očekuje se da će grafenski tranzistori zamijeniti silicijske i omogućiti izradu još djelotvornijih računala. [12]

3.1 Povijest nastanka i proces dobivanja grafena

Grafit je već godinama dobro poznati materijal (ljudi ga koriste još od neolitika). Njegova atomska struktura dobro je dokumentirana, a dugo su znanstvenici razmišljali mogu li izolirati pojedine slojeve grafita. Do nedavno grafen je bio samo teorija, jer znanstvenici nisu bili sigurni hoće li ikada biti moguće srušiti grafit na jedan, atomski tanki lim. Prvi izolirani uzorak grafena otkrili su 2004. Andre Geim i Konstantin Novoselov na Sveučilištu u Manchesteru. Za očekivati bi bilo da su izolirali supstancu pomoću masivnog, skupog stroja, ali alat koji su koristili bio je jednostavan: kolut samoljepljive vrpce. Kada su koristili vrpcu za poliranje velikog bloka grafita, istraživači su primijetili izuzetno tanke pahuljice na vrpci. Nastavljajući guliti sloj po sloj ljuskice grafita, na kraju su proizveli što tanji uzorak. Pronašli su grafen. Otkriće je bilo tako bizarno, znanstveni svijet je u početku bio skeptičan. Popularni časopis Nature čak je dva puta odbio njihov rad o eksperimentu. Na kraju je objavljeno njihovo istraživanje, a 2010. Geim i Novoselov su za svoje otkriće dobili Nobelovu nagradu za fiziku. [11]



Slika 7 Molekularna struktura grafena[11]

3.2 Priprema sintetskog grafita iz otpadne PET plastike

Brzo povećanje plastičnog otpada postaje glavna prijetnja za sve žive organizme na zemlji. Od 2015. godine prikupljeno je ukupno 6,3 milijarde

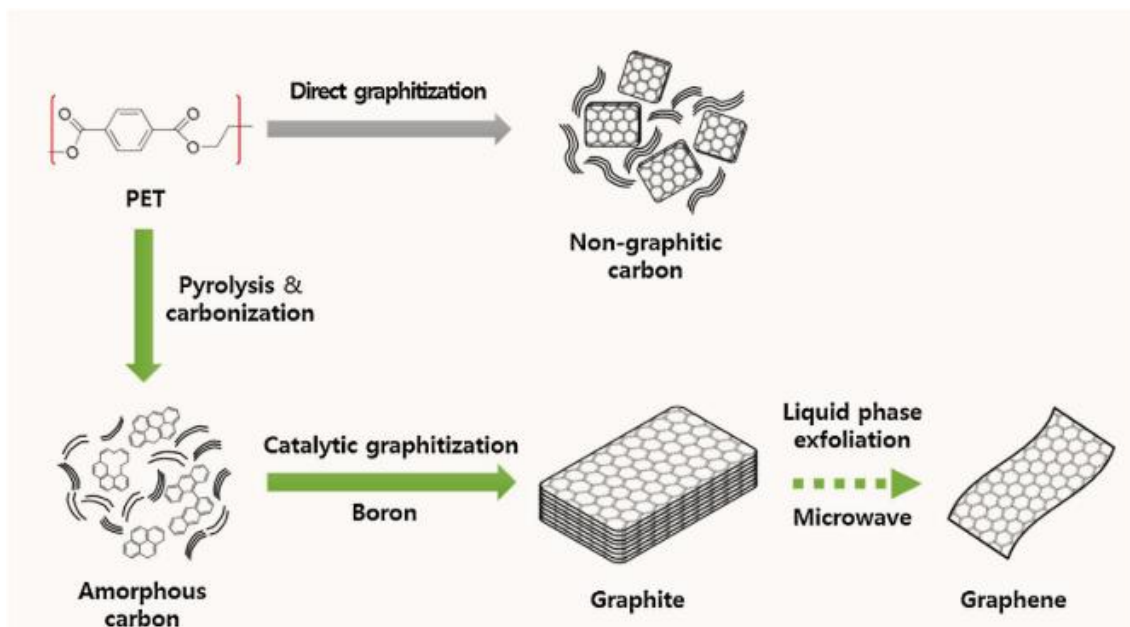
metričkih tona (MT) plastičnog otpada, ali samo 9% reciklirano. Od ostatka plastičnog otpada 79% se odlaže ili odlaže u ocean, dok se 12% spaljuje, uzrokujući ozbiljno onečišćenje okoliša. Polietilen tereftalat (PET) jedna je od najčešće korištenih plastika, a uglavnom se primjenjuje kao spremnici za različite tekućine i hranu zbog njihove pristupačnosti, prozirnosti i dobrih mehaničkih svojstava. Procijenjena količina potrošnje PET-a prešla je 24 milijuna MT godišnje i nastavlja se povećavati. To doprinosi značajnoj količini plastičnog otpada. Stoga su velike potražnje za novim inovativnim tehnologijama za naknadnu upotrebu PET-a i drugih plastičnih otpadaka kako bi se maksimizirala njihova korisnost i izbjeglo odlaganje na odlagališta ili spaljivanje. [13]

Upcycling je svaka tehnika koja pretvara otpadne materije u vrijedniji proizvodi. Nedavno su objavljena mnoga istraživanja o recikliranju otpadnog PET-a u različite vrijedne ugljične materijale, uključujući aktivni ugljen (AC), ugljične sfere, karbonske ploče i nanostrukturni ugljik. Glavni sastojak PET je ugljik s 62,5 % mase; ne sadrži anorganske sastojke, što ga čini dobrim izvorom za pripremu ugljičnih materijala. Zabilježeni su mnogi pokušaji pretvorbe PET-a u AC. Predložena je i primjena izmjeničnog metabolizma kao senzora platforme. Priprema poroznih ugljika osim AC-a iz PET-a, poput ploča poroznog ugljika i mezoporoznih ugljika, također je privukla značajnu pozornost. Što se tiče nanokarbona, pokušana je pretvorba PET-a u grafen-slične materijale, nanocjevčice i druge nanostrukturne ugljike. Nažalost, dosadašnje studije bile su ograničene na pretvorba PET-a u ugljične materijale s neuređenim (amorfnim ili turbostratnim) strukturama ili nanostrukturiranim ugljikom, a ne s vrlo uređenom grafitnom strukturom. Grafit je od velikog istraživačkog interesa i široko se koristi industrijski zbog svojstava koja proizlaze iz njegove jedinstvene kristalne strukture. [13]

Istraživanje pretvorbe PET-a u grafitne strukture je ograničeno zbog nekristalizirajuće prirode PET-a. Ne-grafitnost potiskuje strukturalnu evoluciju grafita tijekom procesa grafitacije, koji se obično izvode pri temperaturama iznad 1800 ° C u inertnim atmosferama . Uobičajenim postupkom grafitalizacije,

grafit se ne može dobiti iz PET-a. Stoga je grafitacija PET-a i dalje važan izazov. [13]

U ovoj studiji opisan je pokušaj pretvorbe PET otpada u grafit. PET boca korištena je kao polazni materijal i uspješno se pretvara u grafit s dobro razvijenom kristalnom strukturom. Sintetička metoda uključivala je pirolizu PET-a pod inertnom atmosferom i naknadnu katalitičku grafiku u prisutnosti bora, prikazano na slici 8. Nadalje, izvršen je piling u tekućoj fazi na rezultirajućem grafitu i uspješno su dobiveni grafenski listovi. Za svojstvenu ne-grafitabilnost PET-a prevladala je katalitička grafitacija izazvana borom. Dodavanje bora ugljičnim vlaknima poboljšava mehanička i toplinska svojstva ugljičnih vlakana. To je zbog katalitičkog učinka bora na grafizaciju. Katalitička grafilizacija izazvana borom korištena je za pripremu materijala visokog učinka ugljika iz različitih izvora ugljika, poput fenolne smole, polimida, glukoze, koksa i bituminoznog ugljena. Međutim, katalitički učinak bora se prethodno nije koristio za grafizaciju PET-a ili drugog plastičnog otpada. Na temelju dobivenih rezultata, izvješćuje se o prvoj upotrebi bora za grafizaciju plastičnog otpada i prvoj uspješnoj pretvorbi PET-a u grafit. [13]



Slika 8 Shematski prikaz pripreme grafita i grafena iz PET plastike [13]

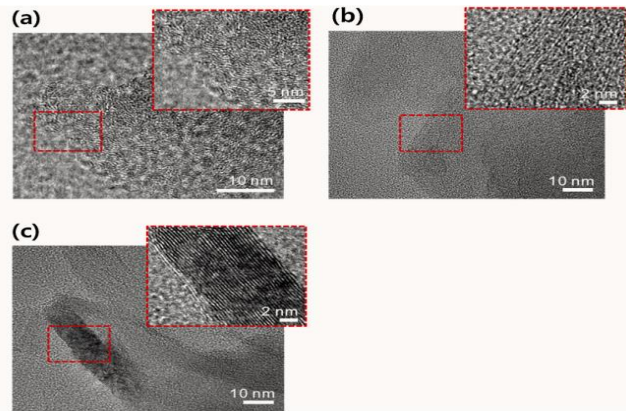
Priprema sintetskog grafita iz otpadnog PET-a

Kao početni materijal korištena je PET boca od vode. Izrezana je na komade dimenzija 10 mm x 10 mm i naknadno karbonizirana i grafizirana. Za karbonizaciju, 10 g PET pahuljica je stavljeno u cijevastu peć i zagrijano na 900°C uz stupanj rampe od 5 °C/min i držano 1 sat. Da bi se stvorila inertna atmosfera, proces se provodi u struji dušikom N₂. Ugljični materijal dobiven ovim postupkom pokazao je prinos ugljika od 19,0% i dobio je naziv wPET-C9 (slika 9). Za katalitičku grafizaciju, wPET-C9 je usitnjen i prosijan u prah veličine <250 µm veličine čestica. Zatim se prah wPET-C9 pomiješao sa amorfnim bornim prahom (prosječna veličina čestica 1 µm) s različitim omjerima miješanja od 0, 1, 2, 3, 4 i 5 % mase. Smjese su grafizirane u peći, koja ima oblik kutije, opremljenoj grafitnim grijaćim elementima. Toplinska obrada provedena je na 2400 °C 1 sat pod protokom plina helija. Stupanj rampe bio je 15 °C/min. Ovi procesi grafizacije proizveli su šest uzoraka iz serije wPET-Bx-G24 (0–5% bora), gdje x označava količinu dodanog bora. Svi su uzorci imali slične sadržaje bora, prinosi grafizacije od 86,0 ± 0,6% bez izrazitih odstupanja. Za izravnu grafizaciju stavljeno je 1 g PET pahuljica u istu peć, gore opisanu, u istim uvjetima, ali bez dodataka. Tako pripremljen proizvod nazvan je wPET-DG24 (slika 9) i pokazao je prinos ugljika od 17,1%. [13]

Priprema grafena iz grafita dobivenog od PET-a

Grafen je pripremljen iz wPET-B5-G24 (slika 9) putem mikrovalno–potpomognutog pilinga tekućom fazom. Za ekspanziju grafita, 1 g wPET-B5-G24 se stavi u tikvicu od 100 ml, a 40 ml sumporne kiseline i 12 ml isparavajuće dušične kiseline se dodaje odvojeno. Nakon miješanja tokom 24 sata na sobnoj temperaturi, smjesa je polako izlivena u deioniziranu (DI) vodu i filtrirana u vakuumu, čime se dobio kruti uzorak. Ta krutina je isprana nekoliko puta pomoću DI vode i sušena na 60°C tijekom 24 sata. Kiselinom obrađen grafit se hermetički zatvori u staklenu bočicu i propuše s Ar 2 sata. Posuda se zagrijava u mikrovalnoj pećnici 6 sekundi. Proširene grafitne pahuljice su suspendirane u N-metil-2-pirolidonu (NMP) s koncentracijom 3,33 mg/ml. Rezultirajuća suspenzija je potom eksfolizirana 3 sata u ultrazvučni uređaj. Dobivena

disperzija centrifugirana je 5 minuta pri 5000 o/min. Konačni grafen prah sakupljen je vakuum filtracijom. [13]



Slika 9 a) wPET-C9 b) wPET-DG24 c) wPET-B5-G24[13]

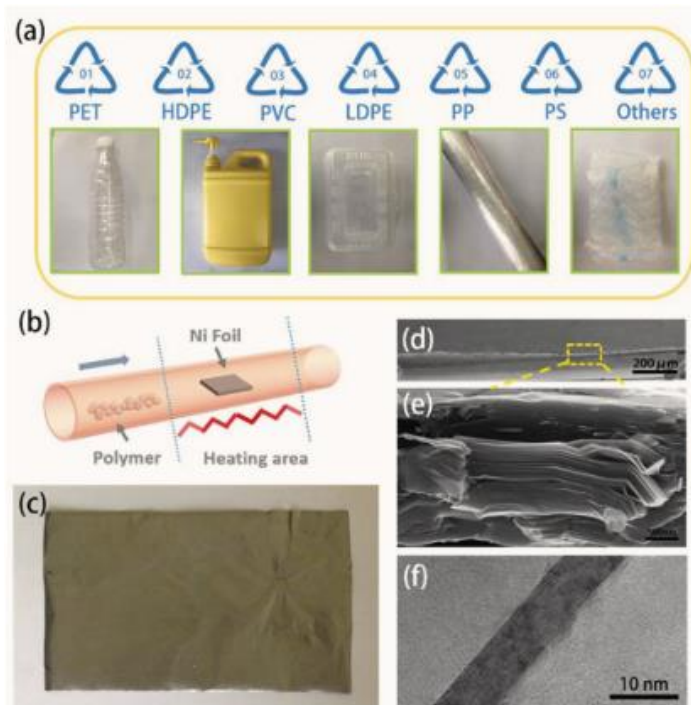
3.3 Pretvaranje plastičnog otpada u korisnu grafensku foliju

Recikliranje plastičnog otpada ima komercijalnu vrijednost i praktični značaj za sigurnost okoliša i za oporavak resursa. Da bi se realiziralo recikliranje otpada, razvijena je jeftina, jednostavna i sigurna metoda taloženja isparenja u čvrstom stanju koja omogućuje pretvaranje niza dnevnih plastičnih otpada u visokokvalitetnu grafensku foliju (GF) u velikoj mjeri. GF posjeduje visoku električnu vodljivost od 3824 S cm^{-1} , što je znatno više od klasičnog slobodno stojećeg grafenskog filma obrađenog na ekstremno visokoj temperaturi od 2200–2500 °C. Nadalje, GF može djelovati kao razni fleksibilni elementi poput stojeće elektrode u sklopivoj litij-ionskoj bateriji, što pokazuje stabilne elektrokemijske performanse. S druge strane, on nudi brzi i ultranaponski odziv koji se koristi kao fleksibilni elektro-toplotni grijač koji stvara temperaturu do 322,6 °C pri niskom ulaznom naponu od samo 5 V. Pogodno pretvaranje otpadne plastike u GF pruža blago jedinstven put za recikliranje otpada i otvara nove mogućnosti primjene grafena u raznim područjima. [14]

Materijali bogati ugljikom, nekoliko vrsta polimera ili plastike poput polimetilmetakrilata (PMMA), polistirena (PS) i polietilena (PE) korišteni su kao čvrsti izvori ugljika za sintezu grafena putem kemijskog taloženja pare (CVD). Prekursori čvrstog ugljika lako stvaraju grafen s oštećenjima, a većina tih oštećenja radije se samo-liječi pri visokoj temperaturi. Međutim, pripremljeni

grafen nastao pomoću CVD-a čvrstog stanja obično ima jedan sloj ili nekoliko slojeva, ustvari okrenut ogromnom izazovu koji uključuju postupak prijenosa i poteškoće u korištenju u velikoj ili makroskopskoj skali. Potencijalne primjene grafena u potpunosti ovise o razvoju tehnika rasta i integracije koje zahtijevaju adekvatnu razinu strukturalne kontrole i kvalitete materijala. U usporedbi s mehaničkim pilingom iz visoko orijentiranog pirolitičkog grafita i tradicionalnom CVD metodom, kemijska metoda može dovesti do pripreme velike količine grafena i njegove kontrolirane prerade u različite dimenzije. Međutim, skupocjeni grafen s oštećenom strukturom obično se dobiva pomoću kompliciranih proizvodnih postupaka kao što su metoda kemijske redukcije i obrada visokih temperatura, što uvelike ograničava njegovu primjenu u optičkim, električnim i toplinskim uređajima. [14]

I polimeri i plastični otpad nastao iz svakodnevnih životnih aktivnosti izabrani su kao izvor ugljika za sintezu GF (Slika 10 a). Numeriraju se odvojeno arapskim brojevima od 1 do 7 na temelju vrste supstrata. Da bi se osigurala kontinuirana opskrba izvora ugljika i potpuna reakcija između izvora ugljika i Ni folije, sve vrste polimera postupno su se unosile u područje grijanja, kao što je prikazano na slici 10 b. Postupak rasta izveden je na 1050 °C koristeći nikalnu foliju (40 µm) kao katalizator. Papirnata GF dobivena je u velikoj mjeri koristeći PS kao početni materijal (Slika 10 c). Folija je imala hijerarhijsku i homogenu laminiranu strukturu, a bila je sastavljena od višeslojnog grafena, koji je bio intenzivno složen uz dobru kristalizaciju (Slika 10 d-f). Ista struktura potvrđena je i kada je GF sintetizirana korištenjem druge plastike, što ukazuje na izvedivost i univerzalnost metode. [14]



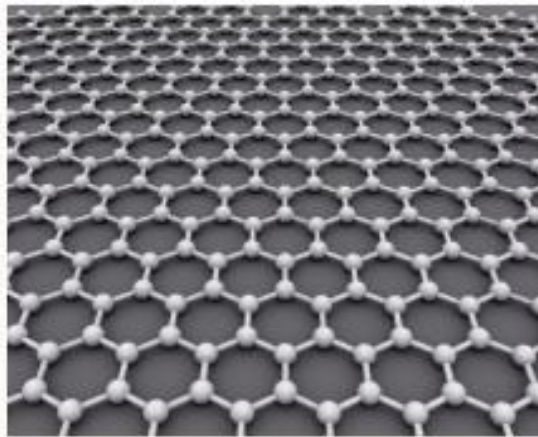
Slika 10 (a) Niz sirovina koje se koriste za sintezu GF. (b) Model postupka izrade GF. (c) Slika komada GF ($17 \times 10 \text{ cm}^2$). (d i e) Skeniranje elektronske mikroskopije (SEM) slike ruba GF s različitim povećanjima. (f) Elektronska mikroskopija s poprečnim presjekom (TEM) višeslojnog grafena u strukturi GF.[14]

Strategiju stvaranja visokokvalitetne slobodno stojeće GF iz plastičnog otpada, doista pruža način "od smeća do blaga" za proizvodnju grafena i praktične primjene. [14]

3.4 Struktura grafena

Grafen je materijal koji se sastoji isključivo od atoma ugljika smještenih u heksagonalnu dvodimenzionalnu kristalnu rešetku (slika 11). Debljina takve makromolekule je samo jedan atom, dok joj površina, na razini današnje tehnologije, može biti nekoliko kvadratnih metara zbog čega je grafen tipični predstavnik nove skupine materijala koji se nazivaju dvodimenzionalnim (2D) materijalima. Jake kemijske veze između atoma ugljika osiguravaju mu termodinamičku stabilnost zbog čega je mehanički i kemijski postojan čak i ukoliko je izložen atmosferi u standardnim uvjetima. Na zraku je otporan na oksidaciju i pri temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Ugljik je u spojevima najčešće

četverovalentan. U ovom materijalu tri elektrona su vezana sa susjednim atomima, dok je četvrti elektron relativno slabo vezan te se može slobodno kretati. Posljedično, grafen vodi električnu struju 1000 puta bolje nego bakar, dok je mehanički 1000 puta čvršći nego čelik. Ukoliko se njegovim svojstvima pridoda i optička prozirnost te vodljivost topline, koja je bolja od dijamanta, tada je razumljivo zašto su znanstvenici Geim i Novoselov 2010. godine Nobelovu nagradu za fiziku osvojili samo šest godina od objavljivanja njihova otkrića. [15]



Slika 11 Struktura grafena na nano-skali [15]

3.5 Svojstva grafena

Fizička i mehanička svojstva

Grafen je jedan od najtanjih materijala na svijetu, debljine od samo jednog ugljikovog atoma (oko 0,34 nm). Također je prepoznat kao najteži 2D materijal, mnogo tvrdi od čelika ili dijamanta istih dimenzija. Grafen ima vlačnu čvrstoću (najveći napon koji materijal može podnijeti dok se isteže ili povuče prije nego što se pokvari ili razbije) preko 1 TPa. Postoji samo jedan materijal koji je možda jači od grafena - karbin, koji je niz ugljikovih atoma, u osnovi jednoatomna grafenska vrpca. Međutim karbin je vrlo teško sintetizirati. [16]

Grafen je lagan - teži samo 0,77 miligrama po kvadratnom metru. Budući da je riječ o jednom dvodimenzionalnom listu, ima najveću površinu od svih materijala. Prepušteni sami sebi grafenski listovi će se složiti i oblikovati grafit, što je najstabilniji 3D oblik ugljika u normalnim uvjetima. Grafenski listovi su

fleksibilni, a ustvari grafen je najtežiji kristal - možete ga rastegnuti do 20% svoje početne veličine bez da ga razbijete. Konačno, savršeni grafen je također vrlo nepropustan, pa čak ni atomi helija ne mogu proći kroz njega. [16]

Elektronička svojstva

Grafen ima izuzetno visoku gustoću električne struje (milijun puta veću od bakra) i svojstvenu pokretljivost (100 puta veću od silicija). Grafen ima manju otpornost od bilo kojeg drugog poznatog materijala na sobnoj temperaturi, uključujući srebro. Postoje i neke metode da se pretvori u supervodič (može provoditi struju sa 100% -tnom efikasnošću).

Iako sve to čini grafen najbržim i najučinkovitijim provodnikom, on se ne može lako koristiti za izradu tranzistora jer nema pojas. Postoji nekoliko metoda za otvaranje pojasa koje postoje i neke koje su u fazi izrade. [16]

Toplinska vodljivost

Grafen je savršen toplinski provodnik. Ima rekordnu toplinsku vodljivost, veću od ugljikovih nanocjevčica, grafita i dijamanta (preko 5000 W/m/K). Grafen provodi toplinu u svim smjerovima - to je izotropni vodič. [16]

Optička svojstva

Grafen je izuzetno tanak, ali još uvijek je vidljiv materijal, jer apsorbira oko 2,3% bijele svjetlosti (što je prilično puno za 2D materijal). Kombinirajte to s nevjerovatnim elektroničkim svojstvima grafena, a ispada da se grafen teoretski može upotrijebiti za pravljenje vrlo učinkovitih solarnih ćelija.

Uz to, apsorpiranje 2,3% vidljive svjetlosti još uvijek čini grafen vrlo prozirnim za ljudsko oko, što može imati različite svrhe. Na primjer, može se koristiti za izradu prozirnih vodiča. [16]

Kemijska svojstva

Iako su svi atomi grafena izloženi okolišu, to je inertan materijal i ne reagira lako s drugim atomima. Međutim, grafen može "apsorbirati" različite atome i molekule. To može dovesti do promjene elektroničkih svojstava, a može se

koristiti i za izradu senzora ili drugih primjena. Grafen se također može funkcionalizirati u različitim kemijskim skupinama, što može rezultirati različitim materijalima kao što su grafen oksid (funkcionaliziran kisikom i helijem) ili fluorirani grafen (funkcionaliziran s fluorom). [16]

3.6 Vrste i primjena grafena

Jednoslojni grafen

List debljine jednog atoma, heksagonalno raspoređenih atoma ugljika. Bočne dimenzije nisu relevantne. Koristi se za dodirne ekrane (eng. *touch screens*), prozirne provodljive filmove i nanoelektroniku. [17]

Grafen od nekoliko slojeva (FLG)

Sastoji se od 2 do 5 složenih grafenskih slojeva sličnih bočnih dimenzija koji se koristi za senzore, baterije, presvlake i nanoelektroniku.

Višeslojni grafen (MLG)

Isti kao FLG, ali s većim odstupanjem slojeva (2-10). Koristi se za vodljivu tintu; maziva; aditivni materijal plastici, kompozitima, itd.

NanoPlatelets grafen (GNP)

2D grafitni materijal debljine i / ili dimenzija materijala manje od 100 nm, s više od 10 slojeva. Koristi se u iste svrhe kao i višeslojni grafen. [17]

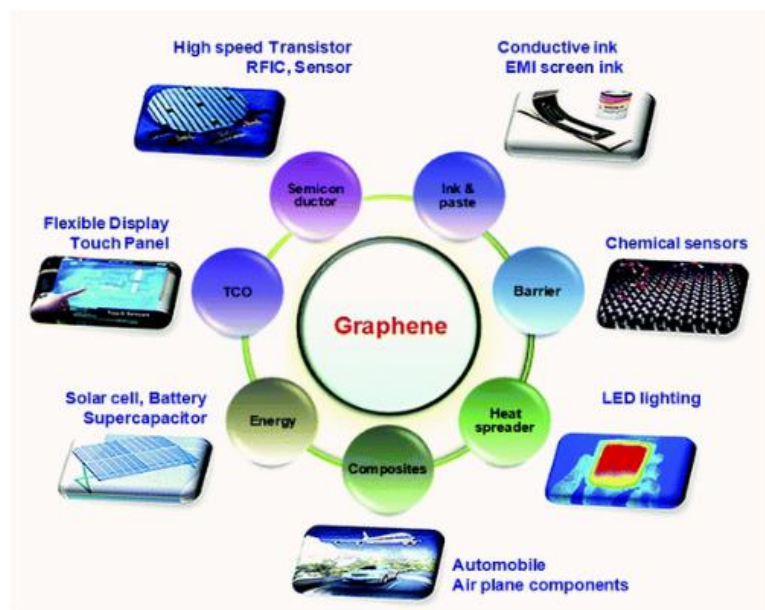
Grafen oksid (GO)

Modificirani grafen s omjerom C/O između 3,0 i 2,0. Izuzetno vodljiv, međutim gubi oksid svaki put kad se dogodi vodljivost.

Reducirani grafen oksid (rGO)

Sličan prethodnom GO, ali smanjeni omjer C/O atoma. Stabilniji od GO, ali se ipak mijenja pod vodljivošću. [17]

Na slici 12 je prikazana primjena grafena. [18]



Slika 12 Uporaba grafena [18]

4. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE

Ugljikove nanocjevčice (eng. *carbon nanotubes*, CNT) su cilindrične molekule koje se sastoje od valjanih listova jednoslojnih ugljikovih atoma (grafena). Mogu biti jednozidni (eng. *single wall CNT*, *SWCNT*) s promjerom manjim od 1 nanometar (nm) ili višezidni (eng. *multiwall CNT*, *MWCNT*), koji se sastoje od nekoliko koncentrično povezanih nanocjevčica, a promjeri dosežu više od 100 nm. Njihova duljina može doseći nekoliko mikrometara, pa čak i milimetara. Kao i njihov građevni blok, grafen, CNT-ovi su kemijski povezani sp^2 vezama, izuzetno snažnim oblikom molekularne interakcije. Ova značajka u kombinaciji s prirodnom sklonošću ugljikovih nanocjevčica da se vežu zajedno pomoću van der Waalsovih sila, pružaju mogućnost razvoja materijala visoke čvrstoće, male težine, koji posjeduju visoko provodljiva električna i toplinska svojstva. To ih čini vrlo atraktivnim za brojne primjene. [19]

4.1 Povijest nastanka i proces dobivanja ugljikovih nanocjevčica

Tisuće radova objavljuju se svake godine o CNT-u ili srodnim područjima, a većina tih radova zaslužuje otkriće CNT-a Sumiou lijima koji je 1991. godine objavio revolucionarni članak (pod nazivom "Spiralne mikrotubule od grafitnog ugljika") izvještavajući o otkriću višezidnih ugljikovih nanocjevčica. Kada se detaljno pogleda znanstvena literatura, može se steći dojam da je lijima stvarni otkrivač ugljikovih nanocjevčica. Naravno, nema sumnje da je na terenu dao dva seminarska priloga, međutim pažljiva analiza literature sugerira da on sigurno nije prvi koji je izvijestio o postojanju CNT-a. U časopisu Carbon ("Kome treba pripisati zaslugu za otkriće ugljikovih nanocjevčica?") pokušao je razjasniti situaciju opisujući kronološke događaje koji su doveli do otkrića ugljikovih nanocjevčica. Uvlačenjem dublje u povijest ugljikovih nanocjevčica postaje sasvim očito da bi podrijetlo CNT-ova moglo biti čak pretpovijesne prirode. [19]

Sinteza CNT-a može se dogoditi iz različitih izvora: ugljikovodici u plinovitom i tekućem obliku ili čak polimeri iz otpada, pružajući alternativnu metodu za gospodarenje otpadom. A. Bazargan i G. McKay saželi su u [20] različite

metode sinteze CNT-a iz plastičnog otpada. Predloženo je da su kemijsko taloženje isparenja (CVD), katalitičko kemijsko taloženje para (CCVD), lučno pražnjenje, visokotlačni ugljen-monoksidni raspad i laserska ablacija preferencijalne tehnologije za proizvodnju CNT-a vezano uz konstrukciju reaktora, autoklava, kvarcne cijevi, peći za izgaranje ili fluidizirani sloj. Na proizvodnju CNT-a i svojstva CNT-a bitno su utjecali konstrukcija reaktora i sirovine. Jedna od ključnih točaka sinteze je trovanje katalizatora zagađivačima unutar sirovina, poput klora, što bi moglo dramatično pogoršati stvaranje CNT-a. [8]

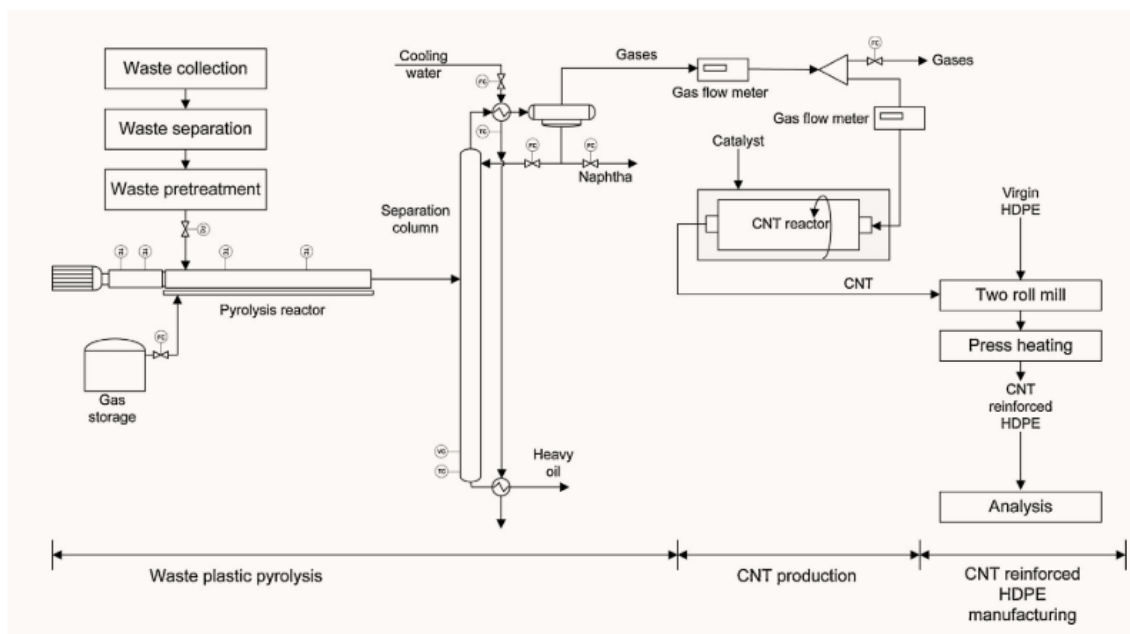
Proizvodnja CNT-a također ima nedostatke, npr. visoke radne temperature i velike potrošnje energije. S obzirom na parametre postupka, potrebni troškovi i visoka temperatura mogu biti smanjeni razvojem učinkovitih katalizatora ili optimizacijom konstrukcije reaktora. Na primjer, za katalitičku proizvodnju CNT-a iz poliolefina prijavljen je usporedni postupak niske temperature (450–480 °C) s fluidiziranim slojem.

Nedavno su CNT-i sintetizirani iz otpadnih polimera pomoću katalizatora poput Ni, Ni/Zn, Ni/Ca, Ni/Mg, Ni/Ce, Ni/Al ili Ni/Mo/Mg. Općenito su metalne čestice impregnirane na površini nosača katalizatora (npr. Al₂O₃), a međusobna interakcija je bitna za rast CNT-a. Veća količina metala impregniranih na potpornoj površini smanjuje unutarnji promjer CNT-a, a omjer različitih metala također je presudan parametar. Otkriveno je i da je proizvodnja nitastih ugljika veća korištenjem polietilena, nego polipropilena ili polistirena. [8]

CNT je sintetiziran iz plinske frakcije pirolizom otpadnog polimera, u skladu s postupkom prikazanim na slici 13. Sirovine su pirolizirane u električno grijanom tubularnom reaktoru na 560–570 °C bez katalizatora koristeći istu brzinu doziranja (0,5 kg h⁻¹). Razlog temperature pirolize bio je dvostruk. S jedne strane, zahvaljujući konstrukciji reaktora, to je ograničenje u primjeni visoke temperature (npr. formiranje taloga koksa na unutarnjem zidu reaktora). S druge strane, nije poželjno povećavati neželjene spojeve u pirolitičkom ulju stvorenom na visokoj temperaturi. U slučaju stvarnih otpadnih sirovina, usitnjeni su i mljeveni u odgovarajuću veličinu čestica (2–4 mm); zatim su dodavani kroz

električno zagrijani ekstruder, gdje su se polimeri topili između 205 i 280 °C. Ekstruder je izravno spojen na cjevasti reaktor pirolize. Cjevasti reaktor ima poseban vijak iznutra za smanjenje taloženja koksa na stijenci reaktora i izbjegavanje njegovog ispadanja. Unutar reaktora dugački ugljikov lanac sirovina razbija se u pare plinova i tekućina. Temperatura reaktora je izmjerena i kontrolirana pomoću termoparova i PID regulatora u četiri različite točke duž duljine reaktora. Produkti pirolize su separirani na plinove, pirolitička ulja i teška ulja atmosferskom destilacijskom kolonom sa L/D omjerom 15. Kolona za odvajanje sastoji se od pakiranog ležaja i multi-cjevastog izmjenjivača topline hlađenog vodom. Voda za hlađenje dovedena je u strani školjke. Najviša temperatura bila je između 140 i 150 °C, a donja temperatura 370–380 °C.

Nakon procesa pirolize, proizvodi plina su izbačeni u CCVD reaktor, koji je polukontinuirani rotacijski reaktor. U CCVD reaktoru pirolitički plinovi transformirani su u CNT pri 700 °C koristeći vrijeme reakcije 0,5 h. Izvješteno je da se CNT proizvodi iz pirolitičkih plinova koristeći katalizatore koji sadrže Fe i Co (kobalt-acetat i željezo-acetat impregnirani su u 2,5-2,5 w/w% na aluminijev silikat) u polu-neprekidnom rotirajućem reaktoru. Nakon reakcije, pomoću držača izvađen je uzorak CNT vakuumskom opremom. [8]



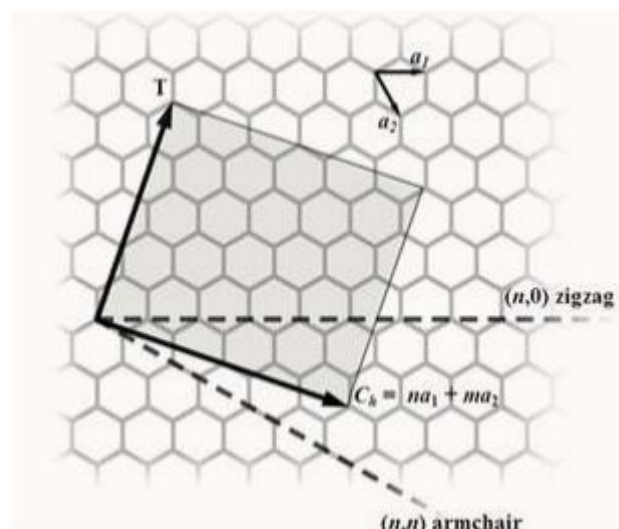
Slika 13 Proces dobivanja CNT-a pirolizom iz plastičnog otpada prema [8]

4.2 Struktura i vrste ugljikovih nanocjevčica

Struktura ugljikove nanocjevčice formirana je slojem ugljikovih atoma koji su spojeni zajedno u šesterokutnu (saće) mrežu. Ovaj jednoatomni sloj ugljika zove se grafen i on je zamotan u obliku cilindra i spojen zajedno da formiraju ugljikovu nanocjevčicu. Nanocjevčice mogu imati jedan vanjski zid ugljika, ili mogu biti izrađeni od više zidova (cilindri unutar ostalih cilindara od ugljika). Ugljikove nanocjevčice imaju niz električnih, toplinskih i strukturnih svojstava koja se mogu mijenjati na temelju fizičkog dizajna nanocjevčice. [21]

Jednozidna struktura ugljikove nanocjevčice (SWCNT)

Jednozidne ugljikove nanocjevčice mogu se oblikovati u tri različita dizajna: naslonjač (eng. *Armchair*), Chiral i Zigzag. Dizajn ovisi o načinu na koji je grafen zamotan u cilindar. Na primjer, kada bi se valjao list papira iz njegovog ugla, što se može smatrati jednim dizajnom, a može biti i drugi dizajn formiran valjanjem papira s njegovog ruba. Struktura jednog zida nanocjevčice predstavljena je parom indeksa (n, m) nazvanih kiralnim vektorom. Kiralni vektor definiran je na slici 14. [21]



Slika 14 Kiralni vektor [21]

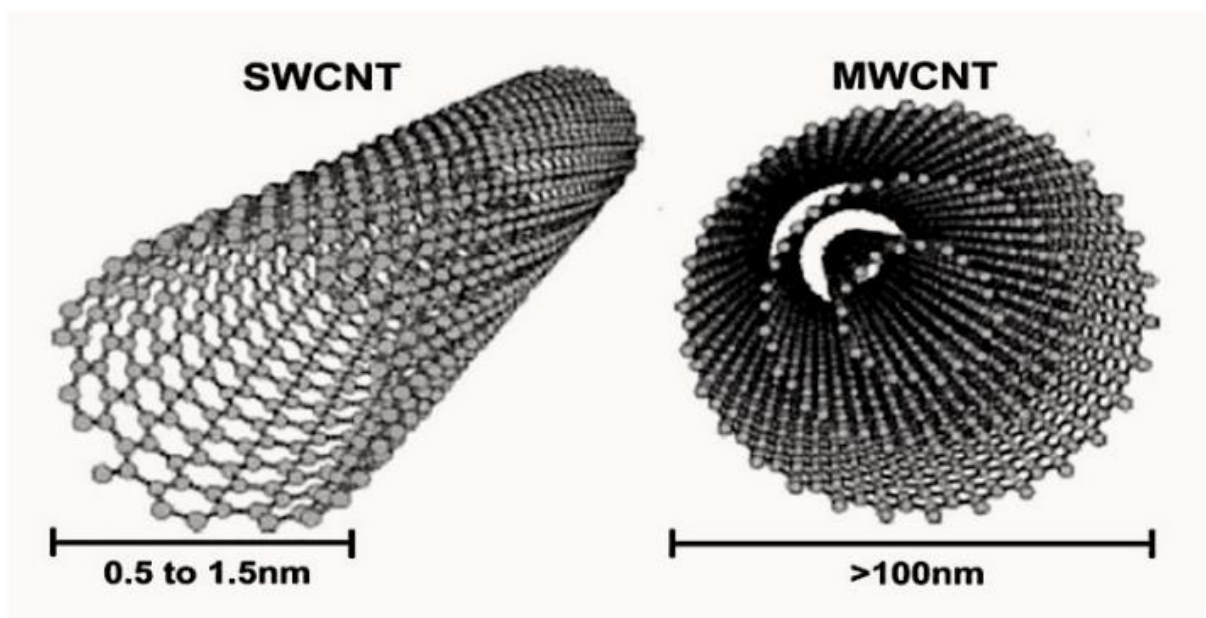
Konstruktivski dizajn izravno utječe na električna svojstva nanocjevčice. Kad je $n - m$ više od 3, tada je nanocjevčica opisana kao "metalna" (jako

provodljiva), inače nanocjevčica je poluvodič. Dizajn naslonjača je uvijek metalik, dok drugi dizajni mogu napraviti nanocjevčicu kao poluvodič. [21]

Višezidna struktura ugljikove nanocjevčice (MWCNT)

Postoje dva strukturalna modela višezidnih nanocjevčica. U modelu "ruska lutka", ugljikova nanocjevčica sadrži drugu nanocjevčicu unutar nje (unutarnja nanocjevčica ima manji promjer od one vanjske nanocjevčica). U modelu "pergamet" jedan se grafenski list više puta okreće oko sebe, nalik namotanom svitku papira. Višezidne ugljikove nanocjevčice imaju slična svojstva kao jednozidne nanocjevčice, no vanjski zidovi na višezidnim nanocjevčicama mogu zaštititi unutarnje ugljikove nanocjevčice od kemijskih interakcija s vanjskim materijalima. Višezidne nanocjevčice također imaju veću vlačnu čvrstoću od jednozidnih nanocjevčica. [21]

Na slici 15 je prikazan shematski prikaz jednozidne i višezidne strukture ugljikovih nanocjevčica.



Slika 15 Shematski prikaz SWCNT i MWCNT [22]

4.3 Svojstva ugljikovih nanocjevčica

Električna provodljivost

Pokazao se znatan praktični interes za vodljivost CNT-a. CNT-ovi s određenim kombinacijama N i M (strukturni parametri koji pokazuju koliko je nanocjevčica uvijena) mogu biti vrlo provodljivi, pa se stoga može reći da su metalni. Pokazalo se da je njihova vodljivost funkcija njihove hiralnosti (stupnja nabora), kao i njihovog promjera. CNT-ovi mogu biti električni ili polu-provodljivi u svom električnom ponašanju. [23]

Čvrstoća i elastičnost

Ugljikovi atomi jednog (grafenskog) lista grafita tvore ravninsku rešetku saća u kojoj je svaki atom povezan jakom kemijskom vezom s tri susjedna atoma. Zbog ovih čvrstih veza, bazalni ravni elastični modul grafita jedan je od najvećih od svih poznatih materijala. Iz tog razloga, očekuje se da CNT-ovi budu vlakna vrhunske čvrstoće. SWNT-ovi su krući od čelika i vrlo su otporni na oštećenja od fizičkih sila. Pritiskom na vrh nanocjevčice prouzročit će se savijanje, ali bez oštećenja vrha. Kada se sila ukloni, vrh se vraća u prvobitno stanje. Ovo svojstvo je veoma korisno i omogućuje korištenje CNT-a za sonde za mikroskopiranje vrlo visoke rezolucije. [23]

Kvantificiranje ovih učinaka je prilično teško, a točna brojčana vrijednost nije dogovorena. Pomoću mikroskopa atomske sile (AFM), nesidreni krajevi slobodnostojeće nanocjevčice mogu se izbaciti iz ravnotežnog položaja i može se izmjeriti sila koja je potrebna za guranje nanocjevčice. Trenutačna Youngova vrijednost modula SWNT-a iznosi oko 1 TPa, no ta je vrijednost osporavana, a zabilježena je i vrijednost od 1,8 TPa. Također su zabilježene i druge vrijednosti znatno veće od onih.

Razlike vjerojatno nastaju različitim eksperimentalnim tehnikama mjerenja. Drugi su teoretski pokazali da Youngov modul ovisi o veličini i kiralnosti SWNT-a, u rasponu od 1,22 TPa do 1,26 TPa. Izračunali su vrijednost od 1,09 TPa za generičku nanocjevčicu. Međutim, radeći s različitim MWNT-ovima, drugi su primijetili da modulusna mjerenja MWNT-ova pomoću AFM tehnika ne ovise

snažno o promjeru. Umjesto toga, oni tvrde da modul MWNT-a odgovara količini nereda u zidovima nanocjevčica. Nije iznenađujuće, kada se MWNT-ovi slome, najudaljeniji slojevi se prvo razbiju. [23]

Toplinska vodljivost i širenje

Novo istraživanje sa Sveučilišta u Pennsylvaniji pokazuje da su CNT-ovi možda najbolji materijal koji provodi toplinu. Ultra mali vodiči SWNT-a čak su pokazali da pokazuju superprovodljivost ispod 20°K. Istraživanja sugeriraju da će se ove egzotične žice, već najavljene zbog svoje neusporedive snage i jedinstvene sposobnosti usvajanja električnih svojstava bilo poluvodiča ili savršenih metala, jednog dana naći i kao minijaturni toplinski vodovi u mnoštvu uređaja i materijala. [23]

Snažne grafičke C-C veze u ravnini čine ih izuzetno jakim i čvrstim u odnosu na aksijalne napone. Gotovo nulta unutarnja toplinska ekspanzija, ali veliko širenje unutar ravnine SWNT-a, podrazumijeva snažno spajanje u ravnini i veliku fleksibilnost u odnosu na neaksijalne napone. Predložene su mnoge primjene CNT-ova, poput molekularne elektronike u nanorazini, senzora i pokretačkih uređaja ili kao ojačavajući aditivna vlakna u funkcionalnim kompozitnim materijalima.

Također su objavljena izvješća o nekoliko nedavnih eksperimenata u pripremi i mehaničkoj karakterizaciji CNT-polimernih kompozita. Ova mjerenja sugeriraju skromna poboljšanja karakteristika čvrstoće matrica ugrađenih na CNT u odnosu na gole polimerne matrice. Preliminarni eksperimenti i simulacijske studije toplinskih svojstava CNT-a pokazuju vrlo visoku toplinsku vodljivost. Stoga se očekuje da pojačanja nanocjevčica u polimernim materijalima mogu također značajno poboljšati toplinska i termo-mehanička svojstva kompozita. [23]

Emisija elektrona

Emisija polja rezultat je tuneliranja elektrona s metalnog vrha u vakuum, pod primjenom jakog električnog polja. Mali promjer i visoki omjer CNT-a vrlo su povoljni za emisiju na terenu. Čak i za umjerene napone, snažno električno polje razvija se na slobodnom kraju podržanih CNT-ova zbog njihove oštine. [23]

To su primijetili de Heer i njegovi suradnici na EPFL-u 1995. Također je odmah shvatio da ti polja odašiljači moraju biti superiorniji od konvencionalnih izvora elektrona i mogu naći svoj put u svim vrstama primjene, što je najvažnije pločastim ekranima. Izuzetno je što je nakon samo pet godina Samsung zapravo realizirao vrlo svijetli zaslon u boji, koji će se uskoro komercijalizirati pomoću ove tehnologije.

Proučavajući svojstva emisije polja MWNT-a, Bonard i suradnici na EPFL-u primijetili su da, zajedno sa elektronima, emitira se i svjetlost. Ova luminiscencija inducirana je emisijom polja elektrona, jer nije detektirana bez primijenjenog potencijala. Ova emisija svjetlosti događa se u vidljivom dijelu spektra, a ponekad se može vidjeti golim okom. [23]

Visoki omjer slike

CNT-ovi predstavljaju vrlo mali provodni dodatak visokog omjera za plastiku svih vrsta. Njihov visoki omjer slike znači da je za postizanje iste električne vodljivosti potrebno niže opterećenje (koncentracija) CNT-a u usporedbi s ostalim vodljivim dodacima. Ovo malo opterećenje čuva veću čvrstoću polimernih smola, posebno pri niskim temperaturama, kao i održavanje drugih ključnih svojstava matriks smole. CNT-ovi su se pokazali izvrsnim dodatkom za prijenos električne vodljivosti u plastiku. Njihov visoki omjer (oko 1000: 1) daje električnu vodljivost pri manjim opterećenjima u usporedbi s uobičajenim aditivnim materijalima kao što su čađa, sjeckana ugljična vlakna ili vlakna od nehrđajućeg čelika. [23]

4.4 Primjena ugljikovih nanocjevčica

Veoma brzo nakon otkrića ugljikovih nanocjevčica spoznaje o njihovim izuzetnim svojstvima potaknule su brojna istraživanja usmjerena na njihovu primjenu. Brojne mogućnosti kovalentne i nekovalentne modifikacije CNT-a omogućava primjenu u području nanobiotehnologije, posebice za biosenzore, ciljano dostavu lijekova, terapijske svrhe te inženjerstvo tkiva. Funkcionalizacijom stijenki nanocjevčica moguće je na nanocjevčicu kovalentno vezati specifične antigene ili biofunkcionalne ligande koji su neophodni za ciljano djelovanje lijekova. Poseban izazov za ove namjene u pripravi CNT-a, koji još nije postignut, predstavlja kontrola dimenzija duljine i promjera nanocjevčica s obzirom na to da je sterička struktura važan čimbenik na ponovljivost i predvidljivost ponašanja agensa *in vivo*. Općenito, budući da su kemijski inertne, nanocjevčice se smatraju netoksičnim za sisavce. Međutim, do sada nisu provedena opširnija istraživanja toksičnosti nanocjevčica.

Specifična električna svojstva ugljikovih nanocjevčica omogućuju njihovu primjenu u području nanoelektronike, posebice za nove generacije tranzistora, logičkih sklopova i integriranih krugova te ekrana koji rade na principu emisije elektrona pomoću jakih polja. Mehanička svojstva ugljikovih nanocjevčica mogu se iskoristiti za poboljšanje svojstava konstrukcijskih materijala, polimera, metala ili keramike. [24]

4.5 Utjecaj omjera Co/Mo na aktivnost CoMo/MgO katalizatora za proizvodnju visokokvalitetnih višezidnih ugljikovih nanocjevčica iz polietilenskog otpada

Sinteza CNT-a katalitičkom razgradnjom otpadne LDPE plastike (prozirne vrećice) izvršena je dvostupanjskom metodom. Prvo, LDPE vrećice su očišćene i izrezane na male dijelove prije nego što su korištene kao izvor ugljika. Kao što je prikazano na slici 16, vertikalni i vodoravni kvarcni reaktori (vanjski promjer = 4 cm) korišteni su za katalitičku pirolizu LDPE i rast CNT-a. Okomiti reaktor bio je zaključan s donjeg kraja i direktno pričvršćen na kondenzator na vrhu. Međutim, CNT su proizvedeni u vodoravnom reaktoru. Vertikalni pirolizni reaktor bio je napunjen sa 15 g LDPE otpada kao izvora ugljika i 0,75 g HZSM-5 katalizatora (Alfa Aesar, SiO₂/Al₂O₃ omjer 23.1), što je

potrebno za katalitičko krekiranje plastičnog otpada na niskoj temperaturi od 400 °C. Međutim, vodoravni reaktor napunjen je sa fiksnom količinom (0,5 g) katalizatora koji sadrži Co ili CoMo, koja je potrebna za razvoj CNT-a. Ti katalizatori (Co/MgO i CoMo/MgO) su prethodno reducirani koristeći smjesu od 30 sccm N₂ i 60 sccm H₂ pri 600 °C 1 sat. Zatim je protok H₂ isključen i temperatura katalizatora povećana na 700 °C. [25]

U ovom se trenutku vertikalna temperatura reaktora povećala na 400 °C radi postizanja katalitičke pirolize LDPE. Kao rezultat toga, u reaktoru za pirolizu stvorena je mješavina nekondenzacijskih i kondenzacijskih ugljikovodika. Nekondenzacijski plinovi (C₁-C₅) koji nastaju u vertikalnom reaktoru prenose se kroz kondenzator u vodoravni reaktor. Također su se ovi plinovi koristili samo kao izvor ugljika za proizvodnju CNT-a na površini Co/MgO i CoMo/MgO katalizatora. Međutim, kondenzabilni ugljikovodici (>C₅) proizvedeni u vertikalnom reaktoru ponovno su slomljeni kako bi se proizvelo više nekondenziranih plinova. Korak pirolize nastavio je stvarati nekondenzirane plinove tijekom 90 minuta. Napokon, protok plina N₂ pretvorio se u obilaznu liniju, dok je ugljični produkt ohlađen na temperaturu okoline. Masa je zatim određena za ugljik, plinove i ostatke. Nakon toga, prinosi ugljika, plinova i ostataka izračunati su prema početnoj masi LDPE otpada koristeći sljedeću jednadžbu:

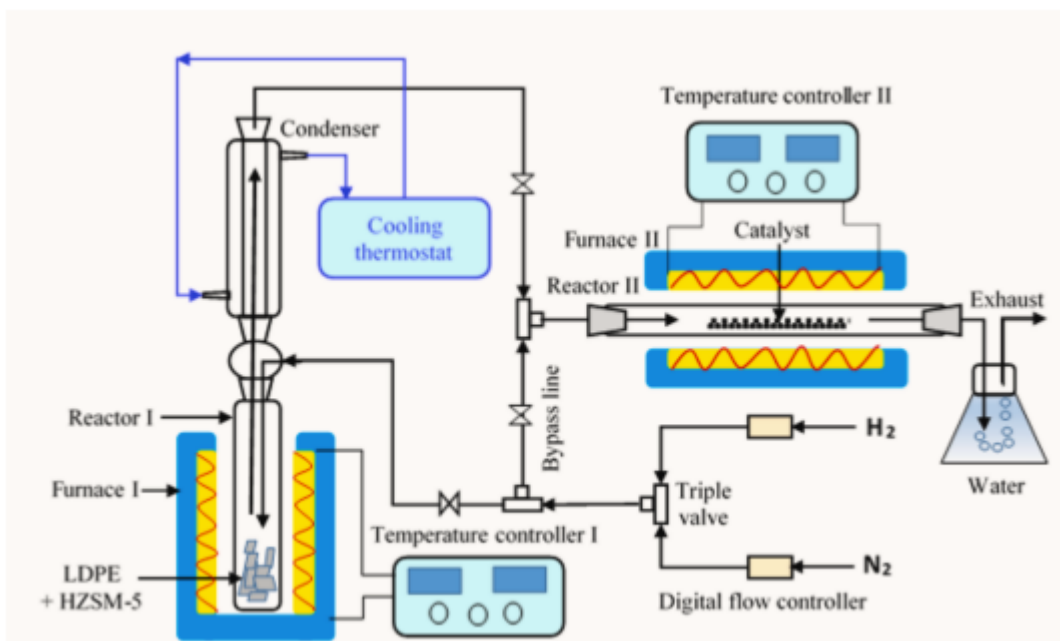
$$w\% = \frac{M_x}{M_{LDPE}} \times 100$$

gdje se M_x odnosi na masu ugljika, plinova ili ostataka, a M_{LDPE} je početna masa upotrijebljenog LDPE.

Također, prinos od razvijenog ugljičnog materijala izračunat je prema masi katalizatora koristeći sljedeću jednadžbu:

$$w\% = \frac{M_{tot} - M_{cat}}{M_{cat}} \times 100$$

gdje je M_{tot} ukupna masa potrošenog katalizatora koja sadrži ugljični produkt, a M_{cat} masa svježe kalciniranog katalizatora. [25]



Slika 16 Shematski dijagram dvostupanjskog sustava za pretvorbu LDPE u CNT [25]

Utjecaj CoMo/MgO katalizatora s različitim Co/Mo molarnim omjerima (14.5, 6.5, 2.5, 1 i 0.4) na proizvodnju MWCNT-a proučavan je korištenjem LDPE kao izvora ugljika metodom u dvije faze. U tom je procesu katalitička piroliza LDPE provedena pri 400 °C, a rast CNT-a proveden je na 700 °C. Zaključeno je da stupanj interakcije između komponenata katalizatora ovisi o omjeru Co/Mo. Također, vrsta Co_3O_4 bila je prevladavajuća komponenta u katalizatorima s omjerima Co/Mo od 14.5, 6.5 i 2.5, dok su CoMoO_4 i MgMoO_4 glavne komponente u omjerima Co/Mo od 1 i 0.4. Među svim bimetalnim katalizatorima CoMo (6.5)/MgO katalizator pokazao je najveće vrijednosti specifične površine, prosječnog polumjera pora i ukupnog volumena pora. Primijećeno je da je odstupanje Co/Mo omjera u katalizatoru značajno povezano s iskorištenjem, čistoćom, kvalitetom i prosječnim promjerom CNT-a koji se talože. [25]

Optimalni prinos CNT-a (1040 % mase) Dobiven je korištenjem CoMo (6.5) / MgO katalizatora, što može biti posljedica velike disperzije metalnih čestica u ovom katalizatoru. Pomoću TEM analize proizvedeni su CNT visokog stupnja čistoće koristeći bimetalni katalizator s omjerima Co/Mo od 14.5 i 6.5, dok se mješavina CNT-a, CNF-a i CNO-a formirala preko CoMo (0.4)/MgO katalizatora. Smanjivanjem Co/Mo omjera sa 14.5 na 0.4 broj tankih CNT-a se

smanjio, dok se broj CNT-ova velikog promjera povećao. Također, prosječni promjer CNT-a povećan je smanjenjem Co/Mo omjera sa 14.5 na 0.4. Ramanski spektri ilustrirali su da su CNT-ovi najbolje kvalitete i čistoće dobiveni nad katalizatorima s omjerima Co/Mo od 14.5 i 6.5, dok je rast CNT-ova s najnižom kvalitetom i čistoćom postignut korištenjem CoMo (0,4) / MgO katalizatora. Općenito, rezultati su pokazali da je dodavanje malog postotka Mo u Co pogodno za pojačavanje aktivnosti katalizatora za dobivanje visokokvalitetnih MWCNT-ova. Suprotno tome, upotreba CoMo/MgO katalizatora s visokim sadržajem Mo nije bila povoljna za proizvodnju visokokvalitetnih CNT-ova. [25]

5. ZAKLJUČAK

Spaljivanje otpada stvara teret za okoliš, a posebice zrak. Kao alternativa, provode se istraživanja na obradi plastičnog otpada vakuumskom pirolizom. Recikliranje plastičnog otpada vakuumskom pirolizom ima veliku prednost zbog dobivanja vrijednih materijala kao što su pirolitičko ulje, plin, vosak i kruti ostatak koji se koriste za proizvodnju energije ili kemikalija. Takva piroliza odvija se u uvjetima vakuuma kako bi se izbjegle nepotrebne kemijske reakcije, a i sigurnija je za okoliš. Ova vrsta termičke obrade se provodi u visoko-specijaliziranim pećima u kojima se pomoću crpki postiže vakuum, a dva su ključna parametra navedenog procesa, temperatura i trajanje.

Pirolizom u dva koraka, prvo pri 400 °C u prisustvu nano gline, a zatim pri 750 °C u atmosferi dušika, dobiva se kruti ostatak na kojem se izvodi ramanska spektroskopija i utvrđuje se sinteza grafenovih nano listova. Grafen ima široku primjenu. Koristi se u nanoelektronici, npr., za dodirne ekrane (eng. *touch screen*). Dobar je toplinski provodnik i provodi toplinu u svim smjerovima. Jako je tanak pa se koristi i za izradu solarnih ćelija.

Piroliza komunalnog plastičnog otpada dala je najveći prinos plina koji prolazi kroz reaktor taloženja s kemijskim isparavanjem, gdje je zatim transformiran u ugljikove nanocjevčice na 700 °C u polu-neprekidnom rotirajućem reaktoru s reakcijskim vremenom od 0,5 h. Brojne mogućnosti kovalentne i nekovalentne modifikacije CNT-a omogućava primjenu u području nanobiotehnologije, posebice za biosenzore, ciljanu dostavu lijekova, terapijske svrhe te inženjerstvo tkiva. Specifična električna svojstva ugljikovih nanocjevčica omogućuju njihovu primjenu u području nanoelektronike, posebice za nove generacije tranzistora, logičkih sklopova i integriranih krugova te ekrana koji rade na principu emisije elektrona pomoću jakih polja. Mehanička svojstva ugljikovih nanocjevčica mogu se iskoristiti za poboljšanje svojstava konstrukcijskih materijala, polimera, metala ili keramike.

6. LITERATURA

- [1] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, and C. Vasile, "Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, no. 1, pp. 47–67, 2001.
- [2] X. Ma *et al.*, "Study on vacuum pyrolysis of oil sands by comparison with retorting and nitrogen sweeping pyrolysis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 163, no. 163, pp. 51–59, 2017.
- [3] Y. M. Ju, K. C. Oh, K. Y. Lee, and D. H. Kim, "Performance Analysis of a Vacuum Pyrolysis System," *J. Biosyst. Eng.*, vol. 43, no. 1, pp. 14–20, Mar. 2018.
- [4] D. Czajczyńska *et al.*, "Potential of pyrolysis processes in the waste management sector," *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 3. Elsevier Ltd, pp. 171–197, 01-Sep-2017.
- [5] S. Novak, "SVEUČILIŠTE U ZAGREBU GEOTEHNIČKI FAKULTET SAMANTA NOVAK PRIMJENA VAKUUMSKE PIROLIZE U OBRADI OTADA," Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet., Sep. 2018.
- [6] "Horizontal vacuum cracking furnace."
<https://www.vacfurnace.com/horizontal-vacuum-cracking-furnace>
(Preuzeto 26.6.2020).
- [7] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, "Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, no. 1, pp. 127–144, Apr. 1999.
- [8] N. Borsodi, A. Szentes, N. Miskolczi, C. Wu, and X. Liu, "Carbon nanotubes synthesized from gaseous products of waste polymer pyrolysis and their application," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 304–313, 2016.

- [9] S. Pandey *et al.*, "Bulk synthesis of graphene nanosheets from plastic waste: An invincible method of solid waste management for better tomorrow," *Waste Manag.*, vol. 88, pp. 48–55, 2019.
- [10] I. Ficko, "Mogućnosti zbrinjavanja ostataka plastične ambalaže nakon obrade vakuumskom pirolizom," Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet., Sep. 2019.
- [11] "What Is Graphene? Here's What You Should Know." <https://www.digitaltrends.com/cool-tech/what-is-graphene/> (Preuzeto 27.3. 2020).
- [12] "Šta je to grafen? - Sva Fizika." <https://svafizika.org/2017/05/07/sta-je-to-grafen/> (Preuzeto 11.6.2020).
- [13] S. Ko, Y. J. Kwon, J. U. Lee, and Y. P. Jeon, "Preparation of synthetic graphite from waste PET plastic," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 83, pp. 449–458, 2020.
- [14] L. Cui, X. Wang, N. Chen, B. Ji, and L. Qu, "Trash to treasure: Converting plastic waste into a useful graphene foil," *Nanoscale*, vol. 9, no. 26, pp. 9089–9094, 2017.
- [15] "Z.Ereš - Grafen." <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvjezimo-znanje-137-138.pdf> (Preuzeto 11.6. 2020).
- [16] "An overview of graphene's properties | Graphene-Info." <https://www.graphene-info.com/graphene-properties> (Preuzeto 11.6.2020).
- [17] "Types of Graphene – American Carbon Company." <http://amcarbon.com/products/advanced-materials/graphene/graphene-types/> (Preuzeto 11.6. 2020).
- [18] "Application - graphene."

- <https://sites.google.com/site/grapheneeeeeeeeeee/properties> (Preuzeto 30.6. 2020).
- [19] “Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for.”
https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php (Preuzeto 27.3. 2020).
- [20] A. Bazargan and G. McKay, “A review - Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, pp. 377–391, 2012.
- [21] C. Scoville, R. Cole, J. Hogg, O. Farooque, and A. Russell, “Carbon Nanotubes.”
- [22] B. Ribeiro, E. C. Botelho, M. L. Costa, and C. F. Bandeira, “Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review,” *Polimeros*, vol. 27, no. 3. Associacao Brasileira de Polimeros, pp. 247–255, 01-Sep-2017.
- [23] “Carbon Nanotubes Properties and Applications | Cheap Tubes.”
<https://www.cheaptubes.com/carbon-nanotubes-properties-and-applications/> (Preuzeto 12.6. 2020).
- [24] I. Pucko and N. Vodljivost Polimera Završni Rad, “SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ.”
- [25] A. A. Aboul-Enein and A. E. Awadallah, “Impact of Co/Mo ratio on the activity of CoMo/MgO catalyst for production of high-quality multi-walled carbon nanotubes from polyethylene waste,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 238, no. July, p. 121879, 2019.

POPIS SLIKA

Slika 1 Dvodimenzionalni shematski dijagram sustava vakuumske pirolize [3] .	3
Slika 2 Usisne karakteristike vakuumske pumpe [5].....	5
Slika 3 Vakuumska horizontalna jednokomorna peć [6]	7
Slika 4 Usporedba krivulja zagrijavanje šarže u vakuumu (“vacuum heating”) u odnosu na konvekcijsko zagrijavanje (“convective heating“) dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [5]	8
Slika 5 Shematski tok šaržnog piroliznog sustava (T-termoelement) [7]	12
Slika 6 Metodološka shema protoka za proizvodnju grafen nano limova, (a) fizičko stanje ugljičnih ostataka dobivenih sporom pirolizom, (b) skeletna struktura grafen nano listova nakon brzog zagrijavanja	15
Slika 7 Molekularna struktura grafena[11]	18
Slika 8 Shematski prikaz pripreme grafita i grafena iz PET plastike [13].....	20
Slika 9 a) wPET-C9 b) wPET-DG24 c) wPET-B5-G24[13].....	22
Slika 10 (a) Niz sirovina koje se koriste za sintezu GF. (b) Model postupka izrade GF. (c) Slika komada GF (17×10 cm ²). (d i e) Skeniranje elektronske mikroskopije (SEM) slike ruba GF s različitim povećanjima. (f) Elektronska mikroskopija s poprečnim presjekom (TEM) višeslojnog grafena u strukturi GF.[14]	24
Slika 11 Struktura grafena na nano-skali [15].....	25
Slika 12 Uporaba grafena [18].....	28
Slika 13 Proces dobivanja CNT-a pirolizom iz plastičnog otpada prema [8]	31
Slika 14 Kiralni vektor [21]	32
Slika 15 Shematski prikaz SWCNT i MWCNT [22]	33
Slika 16 Shematski dijagram dvostupanjskog sustava za pretvorbu LDPE u CNT [25].....	39

POPIS TABLICA

Tablica 1 Fizikalna svojstva plinova vodika, helija, dušika i argona [5].....	9
Tablica 2 Karakteristike PVC uzorka [7]	10
Tablica 3 Elementarna analiza PVC uzorka i čvrstih ostataka dobivenih nakon pirolize [7].....	11
Tablica 4 Prinosi vakuumske pirolize pojedinih plastičnih masa [1].....	13

POPIS KRATICA

HDPE – engl. high-density polyethylene - polietilen visoke gustoće

LDPE – engl. low-density polyethylene – polietilen niske gustoće

PP- polipropilen

PS – polistiren

PVC - polivinilklorid

PET - polietilen tereftalat

PCDD - poliklorirani dibenzodiodksin

PCDF- poliklorirani dibenzofuran

PCBP - poliklorirani bifenil

GC - engl. gas chromatography - plinska kromatografija

TG/DTA – engl. Thermogravimetric / Differential thermal analysis -
Termogravimetrijska / diferencijalna toplinska analiza

TG/DTG – engl. thermogravimetric weight loss curve (TG, %) and the derivative
curve of the weight loss (DTG, %) - termogravimetrijska krivulja gubitka težine
(TG,%) i derivatna krivulja gubitka težine (DTG,%)

PMMA - polimetilmetakrilat

PE - polietilen

CVD – engl. chemical vapor deposition- taloženje kemijskog isparavanja

FLG – engl. few-layer graphene – grafen od nekoliko slojeva

GF – grafenska folija

MLG – engl. multi-layer graphene – višeslojni grafen

GNP – engl. graphene NanoPlatelets

GO – grafen oksid

rGO – reducirani grafen oksid

CNT – engl. carbon nanotubes – ugljikove nanocjevčice

CNO – engl. carbon nano -onions

CNF – engl. carbon nanofibers – ugljikova nanovlakna

SWCNT – engl. single-walled carbon nanotube – jednozidne ugljikove
nanocjevčice

MWCNT – engl. multi-walled carbon nanotube – višezidne ugljikove
nanocjevčice

Co/Mo – kobalt / molibden