



Funktionalisierung und Charakterisierung von Chitosan-Beads zur Adsorption von CO₂

von
Timothy Daniel Goller

Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg

Fachbereich
Angewandte Naturwissenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science
in
**Chemie mit
Materialwissenschaften**

2017

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Christina Oligschleger

Dr. rer. nat. Barbara Milow, DLR Köln

Betreuer: M. Sc. Philipp Niemeyer, DLR Köln



**Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg**
University of Applied Sciences





Genehmigt:

Name Erstprüferin / Erstprüfer

Name Zweitprüferin / Zweitprüfer

Vorsitzende/r des Prüfungsausschusses

Erklärung:

Ich bin damit einverstanden, dass meine Abschlussarbeit als Belegexemplar von der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg einbehalten wird.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Name

Unterschrift



**Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg**
University of Applied Sciences





Übersicht

Auf der Suche nach einem CO₂-Filtermaterial für niedrige Partialdrücke wurden Aerogel-Beads ¹ aus Chitosan analysiert. Da zahlreiche Publikationen und Reviews auf die Fähigkeit von Aminen CO₂ zu adsorbieren hinweisen, wurden diese Beads funktionalisiert, um den Amingehalt im Netzwerk und damit die Adsorptionskapazität zu erhöhen. Die Beads wurden mit Hilfe eines JetCutters hergestellt, mit Polyethylenimin (PEI), p-Phenylendiamin (PPD) und 1,2-Epoxyhexan (EH) funktionalisiert und anschließend überkritisch getrocknet. Die Ansätze wurden bei jeweils unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt, um Aussagen über den Einfluss von NaOH auf die Reaktion treffen zu können. Alle Proben wurden mit für Aerogele typischen Methoden charakterisiert und auf ihre CO₂-Adsorptionskapazität untersucht. Die Adsorptionskapazität der Chitosan-Beads konnte durch Aufpfropfen der oben genannten Stoffe nur leicht verbessert werden, während die Funktionalisierung mit PPD dagegen überraschender Weise negative Auswirkungen hatte. Eine Funktionalisierung findet auch in Abwesenheit von NaOH statt.

Schlüsselwörter: Chitosan Aerogel Beads, JetCutter, CO₂-Adsorption

¹ Engl. für Murmel, Kügelchen



Abstract

In search of a CO₂-filtering material for low partial pressures aerogel-beads out of chitosan were analyzed. As countless publications report the ability of amines to adsorb CO₂, these beads were functionalized to increase adsorption capacity. The beads were produced by means of jetcutting. They were functionalized with polyethyleneimine (PEI), p-phenylenediamine (PPD) and 1,2-epoxyhexane (EH) and subsequently supercritically dried. The experiments were performed with different pH values to study the influence of NaOH on the reaction. The beads were characterized with methods typical for aerogels and were examined regarding their CO₂-adsorption capacity. CO₂-adsorption capacity of the aerogel could only be slightly improved through grafting of the aforementioned educts onto chitosan while functionalization with PPD even had negative effects. Successful functionalization does seem not depend on the presence of NaOH.

Keywords: Chitosan Aerogel Beads, JetCutter, CO₂-Adsorption



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Stand des Wissens	6
2.1	CO ₂ -Adsorption	6
2.2	Chitin und Chitosan	8
2.3	Aerogele	9
2.4	Aerogel-Beads.....	11
2.4.1	Das JetCutting im Detail	14
3	Materialien und Methoden	16
3.1	Verwendete Chemikalien.....	16
3.1.1	Chitosan	16
3.2	Erläuterung der Probenomenklatur	16
3.3	Prozessschritte.....	17
3.3.1	Ansetzen der Chitosan-Lösung	17
3.3.2	Herstellung der Beads.....	17
3.3.3	Lösungsmittelaustausch und Trocknung	19
3.3.3.1	Schrumpfungsreihe	19
3.3.4	Funktionalisierung	20
3.3.4.1	Reaktion von Chitosan mit Epichlorhydrin.....	21
3.3.4.2	Reaktion mit dem Funktionalisierungsmittel	22
3.3.4.3	Variation der Edukte und des pH-Werts	23
3.3.4.4	Verringerung der Menge an Edukt	25
3.4	Charakterisierung	26
3.4.1	Rheologische Messung	26
3.4.2	Porosität	26



3.4.2.1	Umhüllende Dichte der Beads / Schüttdichte	26
3.4.2.2	Skelettale Dichte (AccuPyc)	27
3.4.3	Strukturaufklärung	28
3.4.3.1	Stickstoff-Physisorption	28
3.4.3.2	Rasterelektronenmikroskop (REM)	29
3.4.3.3	Infrarot-Spektroskopie	29
3.4.4	Dynamische CO ₂ -Gasadsorption	30
4	Ergebnisse	32
4.1	Rheologische Untersuchung der Chitosan-Lösung	32
4.2	Verluste beim JetCutting	33
4.3	Schrumpfung	34
4.4	Porosität	34
4.5	Strukturaufklärung	35
4.6	Infrarot-Spektroskopie	41
4.7	CO ₂ -Adsorptionkapazitäten	45
5	Zusammenfassung und Diskussion	48
6	Ausblick	53
7	Literaturverzeichnis	54
8	Abbildungsverzeichnis	55



1 Einleitung

Chitin gibt dem Exoskelett von Krebstieren und Insekten seine Festigkeit und ist das am zweithäufigsten auf der Erde vorkommende Biopolymer. Sein Derivat Chitosan verfügt statt einer Amidogruppe über eine reaktive Aminogruppe, die sich gut für chemische Modifikationen eignet. [8] Unter anderem lassen sich daraus Aerogele herstellen. Dabei handelt es sich um hochporöse, nanostrukturelle Feststoffe mit einer Porosität $\geq 90\%$. Da Amine in der Lage sind, CO_2 zu binden [4] und aufgrund der hohen Oberfläche von Aerogelen, bietet sich mit Chitosan-Aerogelen möglicherweise ein fähiges CO_2 -Filtermaterial für niedrige Partialdrücke, deren Eigenschaften durch Funktionalisierung weiter verbessert werden können. Ein solches Material könnte beispielsweise bei der Klimatisierung von geschlossenen Räumen Anwendung finden. Ziel dieser Arbeit ist demnach die Herstellung von Chitosan-Aerogel-Granulat mit verbesserter Fähigkeit, CO_2 zu adsorbieren.

2 Stand des Wissens

2.1 CO₂-Adsorption

Heutzutage werden zahlreiche Materialien zur Adsorption von CO₂ genutzt. Dabei kann zunächst zwischen anorganischen und organischen Adsorptionsmitteln, sowie organisch-anorganischen und organisch-metallischen Hybriden unterschieden werden. Zu Erstgenannten zählen Physisorptionsmittel, wie Zeolite, Aktivkohle und Metal-organic-frameworks (MOFs), aber auch Mittel zur Chemisorption, wie Metalloxide und hydrotalkitähnliche Verbindungen. [4]

Tab. 1 Auflistung aktueller, zur CO₂-Adsorption geeigneter Materialien mit relevanten Adsorptionskapazitäten [4, 12]

		p _{CO₂} /p	T	C _{CO₂}
		[bar]	[K]	[mmol/g]
Physisorption	Zeolite	0,15/1	298	0,79 – 1,25
	Aktivkohle	0,1/1	298	0,057 – 0,060
	Metal-organic-frameworks	0,05/?	298	0,4
Chemisorption	Metallbasiert (MgO)	0,2/?	273	0,64
	(Hydrotalkitähnlich)	<i>Im Vergleich nicht relevant</i>		
	Imprägnierte Amine	0,05/-	298	0,40
	Kovalent gebundene Amine			
	Amin beinhaltende Silane	0,05/?	298	0,33 – 2,05
	Oberflächenpolymerisation	0,1/?	298	0,68 – 0,98
	Amine auf org. Feststoffgerüsten	0,14/?	298	2,16 – 2,62

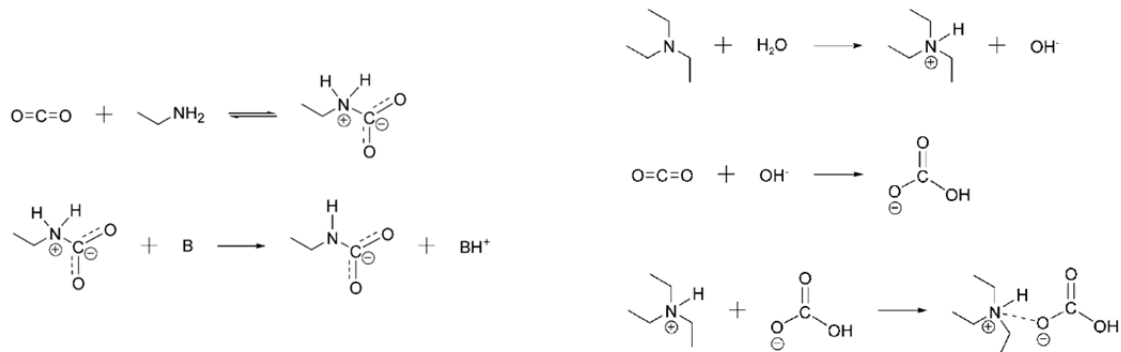


Abb. 1: Links: CO₂-Adsorptionsmechanismus primärer und sekundärer Amine. Rechts: Adsorptionsmechanismus tertiärer Amine [4]

Eine bewährte Methode zur Filterung von CO₂ aus Rauchgas ist der Einsatz von wässriger Amin-Lösung. Die verwendeten Amine sind meist Alkanolamine, wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA). Es reagieren sowohl primäre, als auch sekundäre Amine in einer nucleophilen Substitution zu Carbamaten. Tertiäre Amine hingegen reagieren nicht direkt mit CO₂, sondern katalysieren die Reaktion zu Bicarbamaten. Jedoch sind alle diese Stoffe reizend, MEA und DEA sind ätzend und DEA möglicherweise krebserzeugend. Weitere Nachteile sind der hohe für die Regeneration benötigte Energieaufwand sowie Degradation der Lösung und Korrosion der eingesetzten Gerätschaften. [4, 5]

Alternativ bietet es sich an, Wasser als Medium durch einen Feststoff, wie z.B. poröses Silica oder Ähnliches zu ersetzen, wodurch CO₂ nicht länger ab-, sondern adsorbiert wird. Als Weiterentwicklung dieser Methode bietet es sich an, Chitosan anstelle von Silica als Gerüst für solche Aminhaltigen Verbindungen zu verwenden. [5]

Wie beispielsweise im Review von Choi et al. dargestellt, gibt es viele verschiedene Wege Adsorptionskapazitäten zu messen. [4] Dazu gehören statische und dynamische Adsorptionsmessungen, Thermogravimetrische Messung (TGA), Massenspektrometrie (MS), Gaschromatographie (GC) und Temperatur-programmierte Desorption (TPD), welche Adsorptionskapazitäten alle in unterschiedlichen Zusammenhängen betrachten, was einen Vergleich der Ergebnisse erschwert. Weiterhin ist es wichtig zu wissen, dass die Adsorptionskapazität bei höheren Gasdrücken höher ist, als bei niedrigeren. Es ist also relativ einfach, hohe Kapazitäten zu erreichen, die dann allerdings kaum einen realistischen Anwendungsbezug haben.

2.2 Chitin und Chitosan

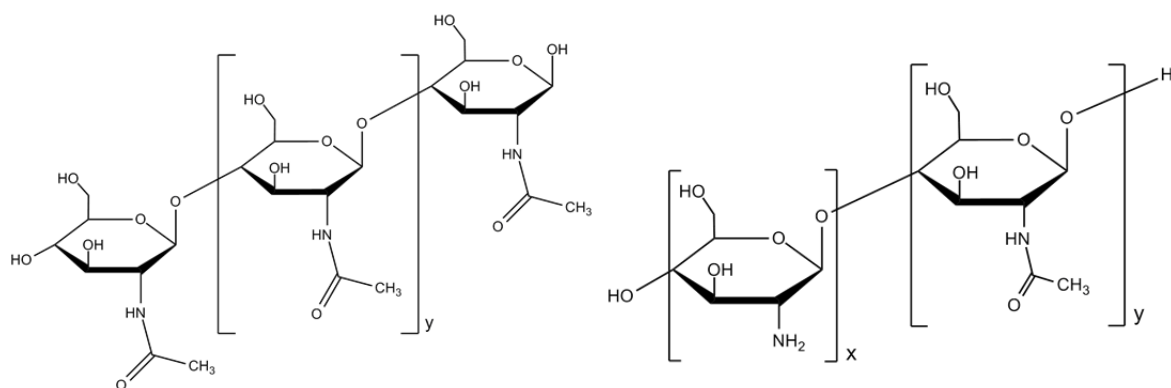


Abb. 2: Links: Strukturformel von Chitin. Rechts: Strukturformel von Chitosan; $\frac{x}{y} > 0,5$

Chitin (Abb. 2, Links) ist ein $\beta(1,4)$ -verkettetes Polymer des N-Acetylglucosamins und ist nach der sehr ähnlich aufgebauten Cellulose, die anstatt der Acetamid-Gruppe eine OH-Gruppe besitzt, das am häufigsten vorkommende Biopolymer der Erde. [1] Es gibt dem Exoskelett von Krebstieren und Insekten Stabilität und wirkt auch in den Zellwänden von Pilzen strukturstärkend. Chitosan (Abb. 2, Rechts),

das deacetylierte Derivat von Chitin kommt nur in einigen Pilzarten natürlich vor und wird durch Chitin Deacetylasen synthetisiert. [1] Die industrielle Herstellung erfolgt hauptsächlich durch das Kochen von Chitin in Natronlauge. Dabei läuft die Deacetylierung allerdings nie vollständig ab. Von Chitosan ist ab einem Deacetylierungsgrad $> 50\%$ die Rede. Chitin und Cellulose sind nur sehr schwer löslich und kaum reaktiv. [10] Chitosan dagegen ist aufgrund seiner primären Aminogruppe sehr gut in saurem Medium löslich und zudem, wegen des freien Elektronenpaars des Stickstoffs, das reaktivste der drei Moleküle. Da Amine in der Lage sind, CO_2 zu adsorbieren (s. 2.1.), sind sowohl Chitin als auch Chitosan als potenzielle Filtermaterialien von Interesse. Aus den oben genannten Gründen ist Chitosan jedoch das vielversprechendere Material, da es einfacher verarbeitet und modifiziert werden kann.

2.3 Aerogele

Der Begriff „Aerogel“ wurde erstmal 1931 von S. S. Kistler verwendet, als es ihm gelang, die Flüssigkeit verschiedenster nasser Gele, darunter auch Cellulose, durch Luft zu ersetzen, ohne dabei das Gelnetzwerk zu zerstören. [9] Die Bezeichnung der Gele ist abhängig von dem Medium, in dem sie sich befinden. Beispielsweise ist in Wasser von Hydrogelen die Rede, in Ethanol von Alkogelen und bei Austausch der Flüssigkeiten durch Luft von Aerogelen. Aerogele zeichnen sich durch ihre geringe Dichte (i.d.R. $< 0,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und hohe Porosität ($> 90\% \text{ v/v}$) aus. Laut IUPAC werden Aerogele als Gele definiert, welche aus einem mikroporösen Feststoff bestehen, der von einem Gas durchsetzt ist. Da diese Definition allerdings auch andere Werkstoffe, wie Zeolite oder mikroporöses Glas mit einschließen würde, ist ein Aerogel eher als „offenes, nichtflüssiges,

kolloidales oder polymerisches Netzwerk lose gepackter, gebundener Partikel oder Fasern [zu verstehen], das vollständig von einem Gas durchsetzt ist und dementsprechend eine sehr niedrige Dichte und hohe spezifische Oberfläche aufweist. [Entscheidend ist zudem] das Entfernen des Quellmittels aus dem ursprünglichen Gel ohne nennenswerte Volumenreduktion oder Verdichtung des Netzwerks.“ [21] ² Die irreversible Verformung und Schädigung des nanostrukturierten Netzwerks geschieht vor allem, wenn das Aerogel bei Atmosphärendruck getrocknet wird. Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit in den Poren wirken durch den sich zurückziehenden Meniskus zunehmend starke Kapillarkräfte auf die Porenwände, bis diese nicht länger standhalten können und kollabieren. Das Auftreten dieser Kräfte bei der Trocknung muss also verhindert werden. Eine Möglichkeit dazu bietet das Gefriertrocknen, bei dem das nasse Gel gefroren und die Flüssigkeit anschließend bei niedrigem Druck sublimiert wird. Das Resultat ist häufig ein Pulver und seltener ein Monolith, welche als Cryogel bezeichnet werden und über viele, durch die Bildung von Eiskristallen entstandene, Makroporen verfügen. Alternativ lässt sich die Trocknung überkritisch vollziehen, wie es schon Kistler im Falle der ersten Aerogele tat. Im überkritischen Zustand besitzen Gas- und Flüssigkeitsphase eines Stoffes die gleiche Dichte und sind deshalb nicht länger voneinander zu unterscheiden, was auch Oberflächenspannung bzw. Kapillarkräfte eliminiert. Dies geschieht bei erhöhten Temperaturen und Drücken und wird in einem Autoklav durchgeführt. Durch anschließendes Erniedrigen des Druckes oberhalb der kritischen Temperatur der Porenflüssigkeit wird diese in ein Gas überführt und so aus den Poren entfernt. Da der kritische Punkt von Wasser äußerst ungünstig bei 373 °C

² Übersetzung des Autors

und 220 bar liegt und es an diesem Punkt zu einem starken Lösungsmittel wird, wird die Porenflüssigkeit vor der Trocknung durch Ethanol ausgetauscht, welches einfacher in den überkritischen Zustand zu versetzen (241 °C, 63 bar) und weniger reaktiv ist. Aufgrund der Gefährlichkeit der Handhabung eines brennbaren und giftigen Lösungsmittels bei solch hohen Temperaturen, bei denen sich zudem vor allem organische Aerogele kaum realisieren lassen, kann Ethanol im Autoklav durch CO₂ ausgetauscht werden, welches noch mildere überkritische Bedingungen besitzt (31 °C, 74 bar). Allgemein ist zu beachten, dass die Porenflüssigkeit, zu der ausgetauscht werden soll, stets mischbar mit der vorliegenden Porenflüssigkeit ist. [22]

2.4 Aerogel-Beads

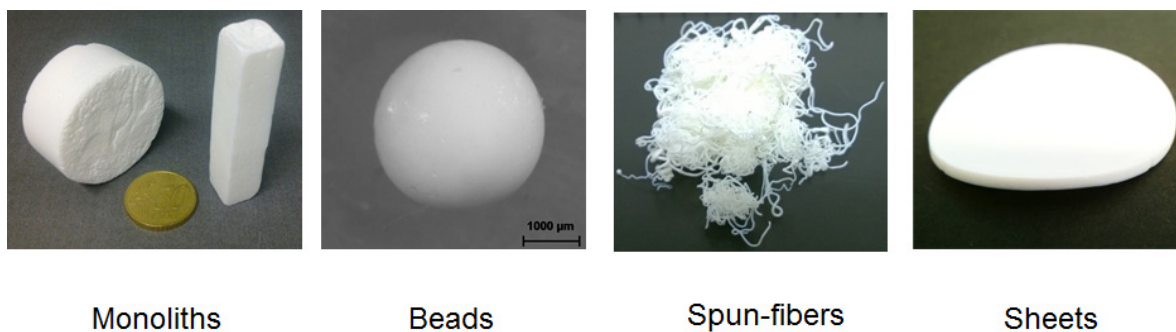


Abb. 3: Mögliche Formen von Polysaccharid-Aerogelen. [6]

Aerogele können in Form von Monolithen, Platten, Beads und in manchen Fällen auch als Fasern hergestellt werden (Abb. 3). Aerogelbeads sind in der Herstellung einfach zu handhaben und können als kugelige Granulate flexibel in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt werden.

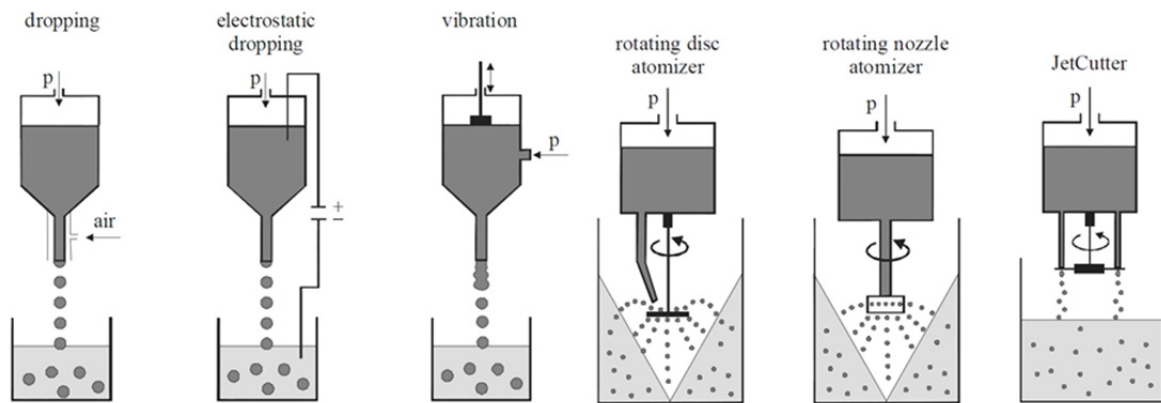


Abb. 4: Schematische Darstellungen der vorgestellten Beadproduktionsmethoden. [17]

Zur Herstellung von Beads bieten sich verschiedene Methoden. Die hier vorgestellten Methoden basieren alle auf demselben Prinzip: 1. Eine Lösung wird in gleichmäßige Flüssigkeitsteile (z.B. Tropfen) zertrennt. 2. Aufgrund von Oberflächenspannungen bilden sich entweder im freien Fall, oder beim Rotieren in einer zweiten, nicht mischbaren Flüssigkeit Kugeln. Die einfachste Methode ist das Tropfen der Lösung aus einer Düse. Dabei formt sich an der Spitze der Düse ein Tropfen, der abfällt, sobald sein Gewicht die Adhäsionskraft an der Düse übersteigt. Um die Größe der Beads unabhängig von ihrer Viskosität zu beeinflussen, kann ein elektrostatisches Feld angelegt oder die Düse in Vibration versetzt werden. Diese Techniken bieten den Vorteil einer engen Größenverteilung, allerdings nur einen geringen Durchsatz. Zudem sind sie nur anwendbar auf Lösungen, deren Viskosität weniger als $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ beträgt.³ Alternativ kann die zu verarbeitende Lösung kontinuierlich auf eine rotierende Scheibe aufgetragen werden, wo sie durch Fliehkräfte nach außen getragen wird und beim Abtrennen Tropfen formt. An Stelle der Scheibe ist auch ein mit

³ Die Viskosität begrenzt die erreichbaren Beadgrößen. Bei zu geringer Viskosität kann eine kritische kinetische Energie des Beads überschritten werden, sodass der Bead beim Auftreffen auf die Oberfläche des Regenerationsbads irreversibel verformt wird. Die obere Grenze der Beads wird durch die verschiedenen Technologien vorgegeben (z.B. Extrudierbarkeit).

zahlreichen Düsenöffnungen versehener Zylinder möglich. Vorteile dieser Methode sind, dass sie einen höheren Durchsatz als die Tropftechnik bietet und zusätzlich deutlich kleinere Beads von wenigen 100 μm Durchmesser hergestellt werden können. Allerdings können auch hier lediglich Lösungen mit weniger als 200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ verarbeitet werden und die Größenverteilung ist breiter als bei der Tropftechnik. Eine weitere Methode stellt das JetCutting dar. Hierbei wird die zu verarbeitende Lösung unter hohem Druck aus einer Düse extrudiert und mithilfe eines rotierenden Speichenrads aus dünnen Drähten in einzelne Zylinder geteilt, die im Fallen Kugeln formen. Bei dieser mechanischen Trennmethode fallen Schnittverluste (s. Abb. 5) durch die Drähte an. Diese sind jedoch vernachlässigbar bzw. rückführbar. Von deutlich größerer Wichtigkeit ist, dass mit dieser Methode die Verarbeitung von Flüssigkeiten mit einer Viskosität von mehreren tausend $\text{mPa}\cdot\text{s}$ möglich ist. Das JetCutting bietet den höchsten Durchsatz der vorgestellten Methoden und bei konstantem Massefluss und äquidistanten Drähten wird eine enge Größenverteilung der Beads ermöglicht. [17] Da für die ausstehenden Versuche eine große Menge an Beads benötigt wird und die Produktion und Funktionalisierung von Chitosan Beads in Zukunft den Labormaßstab übersteigen soll, ist das JetCutting von allen vorgestellten Methoden die geeignetste, um einen äußerst hohen Durchsatz bei gut kontrollierbarer Größenverteilung zu gewährleisten.

2.4.1 Das JetCutting im Detail

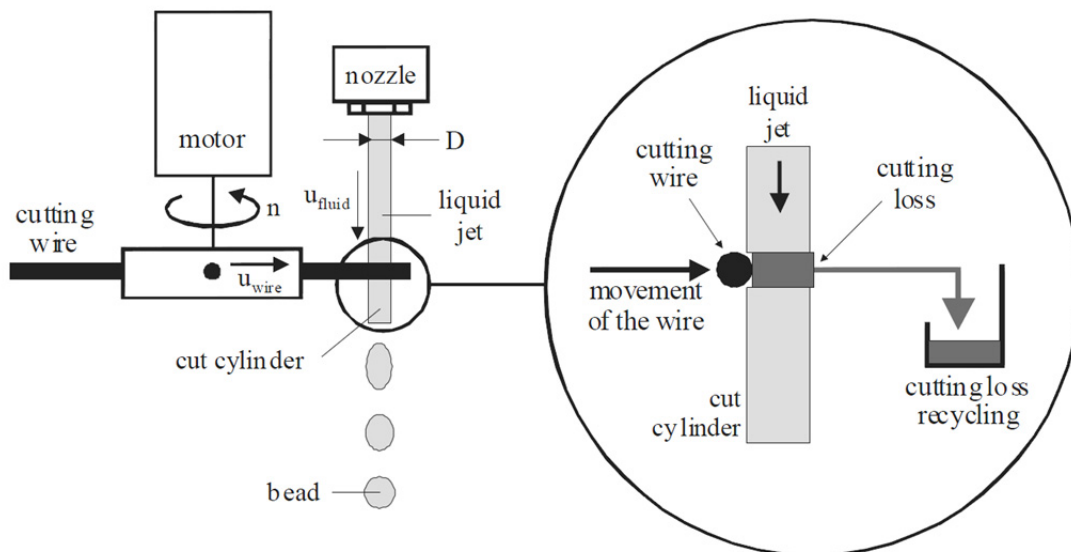


Abb. 5: Funktionsprinzip eines JetCutters [17]

Zum JetCutting wird die in Abb. 5 dargestellte Apparatur, ein sogenannter JetCutter der Firma geniaLab® verwendet. Er ermöglicht es, kleine Kugeln schnell und in großer Anzahl herzustellen. Dabei wird die zu verarbeitende Flüssigkeit unter einem Druck von bis zu 10 bar aus einer Düse durch ein rotierendes Rad mit dünnen Speichen extrudiert. Dadurch wird der Strahl in zahlreiche Zylinder geteilt, die durch die Oberflächenspannung Kugeln formen, anschließend in ein sogenanntes Regenerationsbad fallen und dort gelieren. Um den durch den Trennvorgang entstehenden Materialverlust zu minimieren, kann das Rad im Verhältnis zur Düse angewinkelt werden, sodass der Draht den Strahl effektiv auf einer Ebene teilt und nicht diagonal schneidet. Weiterhin muss die Viskosität der Lösung hoch genug sein, um beim Aufprall auf das Regenerationsbad nicht die Kugelform zu verlieren und niedrig genug, um überhaupt noch extrudiert werden zu können. Hierbei ist ein strukturviskoses Verhalten der Lösung von Vorteil, da an der Düse durch starke Verringerung des Durchmessers hohe Scherkräfte

auftreten. Lösungen mit Newtonschen Fließverhalten sind schwieriger einzustellen, da die Balance zwischen Extrudierbarkeit und Formstabilität schwerer fällt und dilatante Lösungen sind gänzlich zu vermeiden.

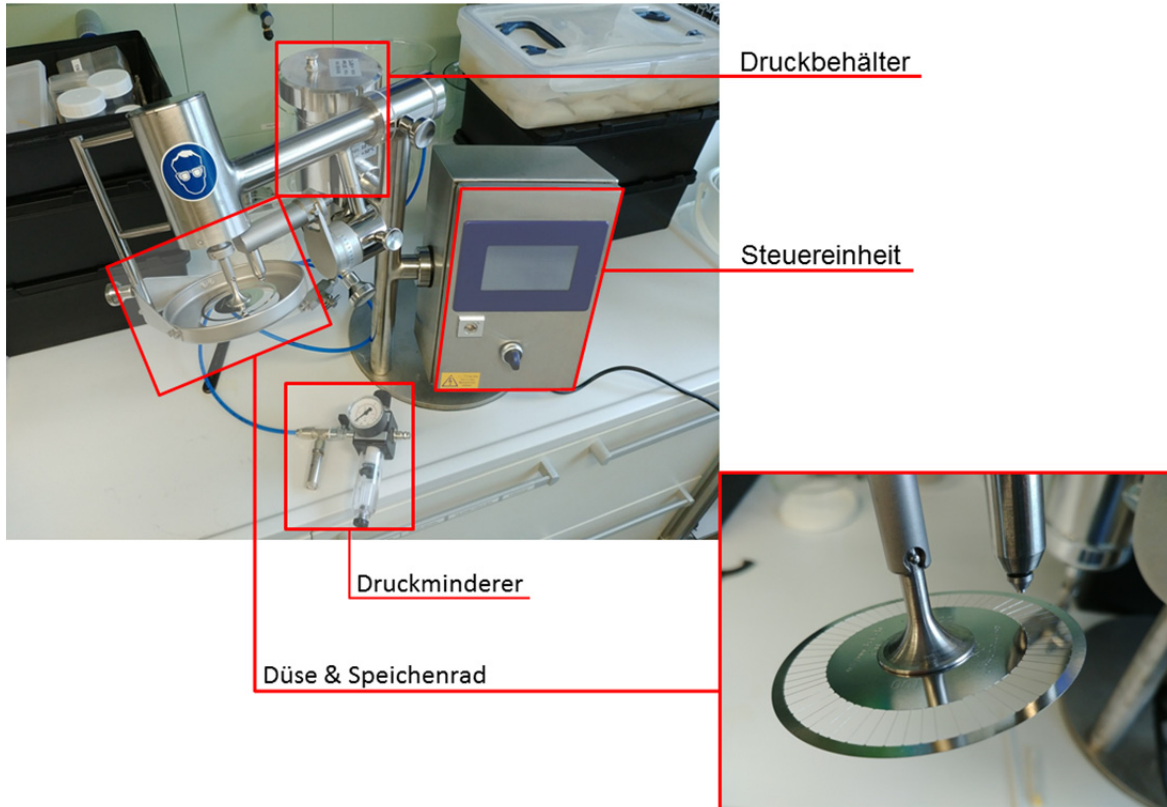


Abb. 6: Aufbau des JetCutters

3 Materialien und Methoden

3.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 2: Tabelle aller verwendeten Chemikalien

Name	Hersteller	CAS-Nummer	MW [g/mol]	Gehalt
Chitosan	Glentham Life Sciences	9012-76-4	890,000	k.A.
Eisessig	VWR	64-19-7	60,05	100%
Natriumhydroxid	Merck	1310-73-2	40,00	≤ 99,0%
(±)-Epichlorhydrin	Sigma-Aldrich	106-89-8	92,52	≤ 99,0%
Polyethylenimin, verzweigt	Sigma-Aldrich	25987-06-8	~ 800	k.A.
1,4-Phenylendiamin Dihydrochlorid	Sigma-Aldrich	624-18-0	181,06	≤ 99,0%
1,2-Epoxyhexan	Sigma-Aldrich	1436-34-6	100,16	97%
Ethanol	Chemsolute	64-17-5	46,07	99%

3.1.1 Chitosan

Ausgangssubstanz für sämtliche hier hergestellten Aerogele ist Chitosan der Firma Glentham LIFE SCIENCES (100 – 300 cps), low molecular weight. Der Deacetylierungsgrad beträgt 95,43 % und die Viskosität 121,2 cps. Das Pulver mit einer Partikelgröße von weniger als 0,2 mm enthält 1,95 % Wasser.

3.2 Erläuterung der Probenomenklatur

Die Proben wurden nach dem Schema „Rückgrat – addiertes Edukt – variierende Reaktionsbedingung“ benannt. CSPEI_{pH12} steht somit für mit Polyethylenimin funktionalisiertes Chitosan bei einem pH-Wert von 12. Beim anderen Probenstet (s. Tab. 3) ist anstelle des pH-Werts das molare Verhältnis der primären

Aminogruppen von Chitosan zu CSPEI angegeben. Die Erläuterungen aller weiteren Abkürzungen sind [Tabelle. 4](#) zu entnehmen.

Tab. 5: Erläuterung der Abkürzungen der bei den Experimenten verwendeten Chemikalien

CS	Chitosan
PEI	Polyethylenimin
PPD	para-Phenylendiamin
EH	1,2-Epoxyhexan
ECH	Epichlorhydrin

3.3 Prozessschritte

3.3.1 Ansetzen der Chitosan-Lösung

Für die in sämtlichen Versuchen verwendete Chitosan-Lösung werden 4 Gew-% Chitosan abgewogen und langsam unter Rühren in 92 Gew-% deionisiertes Wasser gegeben. Zum Rühren kommt ein KPG-Rührer mit Dissolver-Rührkopf zum Einsatz. Nach Zugabe des Chitosan-Pulvers werden 4 Gew-% Eisessig hinzugegeben und die Lösung für 1 Stunde bei 1000 rpm gerührt. Die fertige Lösung kann fein verteilte Luftblasen enthalten, welche meist über Nacht zur Oberfläche aufsteigen. Fertige Lösungen sind für den späteren Gebrauch gekühlt zu lagern, um Zersetzungsprozesse zu unterdrücken.

3.3.2 Herstellung der Beads

Die entgaste Chitosan-Lösung wird mit einem ViscoJet-Rührkopf für 10 Minuten homogenisiert und anschließend in den Druckbehälter des JetCutters gegossen. Beim verwendeten JetCutter handelt es sich um ein Modell Typ S der Firma geniaLab®. Um die gewünschte Beadgeometrie zu erhalten, wird basierend vom

finalen Beaddurchmesser das experimentelle Setup gewählt. Der Beaddurchmesser entspricht dabei etwa dem doppelten Düsendurchmesser. Anschließend wird mit Hilfe eines Druckminderers der Massefluss so eingestellt, dass eine für die zu verarbeitende Lösung kritische Strahlgeschwindigkeit nicht überschritten wird. Im letzten Schritt wird eine Schneidscheibe gewählt. Über deren Drahtdicke, –zahl und Drehgeschwindigkeit wird die sogenannte Cylinder-Ratio (CR) und Jet-Wire-Ratio (JWR) eingestellt. Bei JWR und CR handelt es sich um Materialparameter, die spezifisch für ein Rezept sind und zuvor ermittelt werden müssen. Alle in diesem Fall verwendeten Parameter sind [Tab. 6](#) zu entnehmen. Der Massefluss wird gravimetrisch bestimmt. Die dabei entstandenen Verluste können, sofern nicht zu stark mit Luft versetzt, zurückgeführt werden.

Tab. 6: Typische Parameter für die Herstellung von Beads aus 4%-Chitosanlösung

Motor	Winkel	Drähte	Draht	Düse	Massefluss	Druck	JWR	CR
[Hz]	[°]		[μm]		[$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$]	[bar]		
4700	16	24	150	900	4,45	6	0,48	4,0

Ein Regenerationsbad von 10 kg 3,5 %iger NaOH-Lösung wird so aufgebaut, dass zwischen Düse und Bad eine Fallhöhe von 80 cm entsteht. Das Regenerationsbad wird mit Hilfe eines KPG-Rührers und einer möglichst horizontal geführten Propeller-Rührwelle gerührt. Beim Betreiben des JetCutters ist zu beachten, dass der aufgefächerte Strahl stets vollständig in einer Weise auf das Regenerationsbad trifft, dass die Beads nicht aufeinander landen (und schnell abgetragen werden). Die anzustrebende Umlaufgeschwindigkeit beträgt in etwa $0,58 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Eine anfängliche Qualitätskontrolle hinsichtlich der Form der Beads nach kurzer Zeit ist zu empfehlen. Bei Überladung des Bades sind die Beads

zwischendurch zu entnehmen. Von Überladung ist ab einem Verhältnis der Beads zum Bad von etwa 1:3 zu sprechen.

3.3.3 Lösungsmittelaustausch und Trocknung

Die Beads werden mehrfach mit deionisiertem Wasser bis zum Erreichen eines pH-Werts von 6 bis 8 gewaschen. Anschließend wird das Wasser in den Poren zu Ethanol ausgetauscht, wobei die ersten zwei Schritte mit 50 und 75 %iger Ethanol-Lösung durchgeführt werden, um eine übermäßige Schrumpfung zu vermeiden. [22] Die Wahl dieses Gradienten geht aus dem Experiment in Kapitel 4.3 hervor. Anschließend wird mit reinem Ethanol gewaschen, bis ein Wassergehalt $< 3\%$ erreicht ist. Dieser wird mithilfe eines Karl-Fischer-Titrators überprüft.

3.3.3.1 Schrumpfungsreihe

Der anfängliche Konzentrationsgradient für den Lösungsmittelaustausch wird durch eine Schrumpfungsreihe bestimmt, bei der ein definiertes Volumen an Chitosan-Beads (50 ml) mit je 500 ml unterschiedlich konzentrierter Ethanol-Lösungen versetzt wird. Nach kurzer Zeit wird der durch die Schrumpfung verringerte Füllstand der Beads abgelesen und so die Schrumpfung ermittelt. Dieser Versuch dient lediglich der Orientierung und untersucht die Schrumpfung durch Lösungsmittelaustausch nicht im Detail.

3.3.4 Funktionalisierung

Da wie in Kapitel 2.1 angesprochen Aminogruppen (Chemisorption) und unpolare Gruppen (Physisorption) der CO_2 Adsorption förderlich sind, werden Polyethylenimin (PEI) und p-Phenylendiamin (PPD) verwendet, um den Amingehalt des Gels zu erhöhen, während 1,2-Epoxyhexan (EH) dazu genutzt wird, um durch dessen unpolaren Charakter die Affinität zu CO_2 zu erhöhen.

Zur Funktionalisierung von Chitosan mit PEI und PPD (s. Abb. 7) wird Epichlorhydrin (ECH) als Ankermolekül (s. Kap. 3.3.4.1) verwendet. [5] 1,2-Epoxyhexan (EH) (s. Abb. 7) benötigt letzteres nicht, da es sich bereits um ein Epoxid handelt. Reaktionen mit den erstgenannten Edukten werden in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen NaOH (s. Tab. 7) durchgeführt, um den Einfluss von Hydroxid-Ionen auf die Reaktionen zu untersuchen.

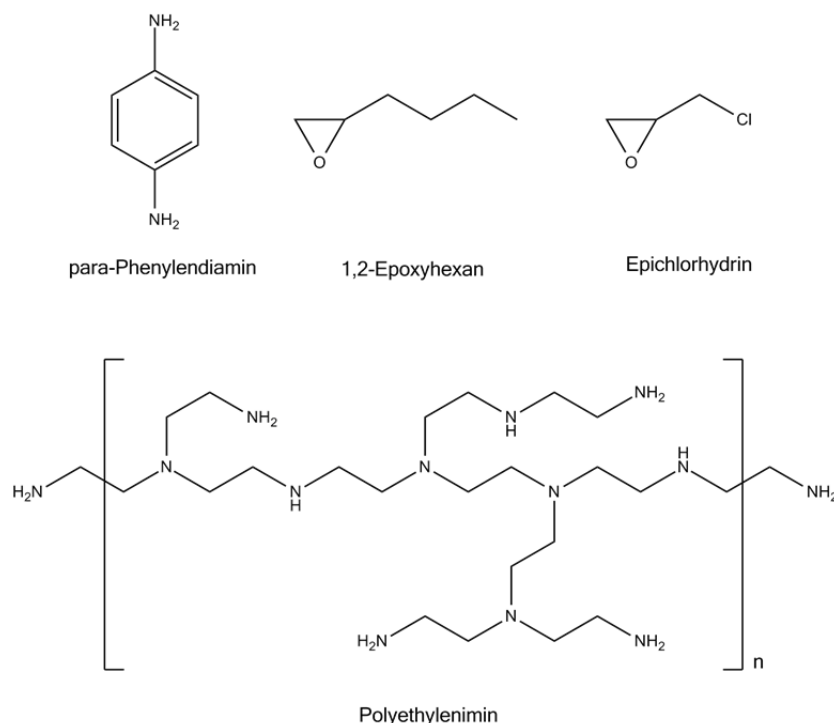
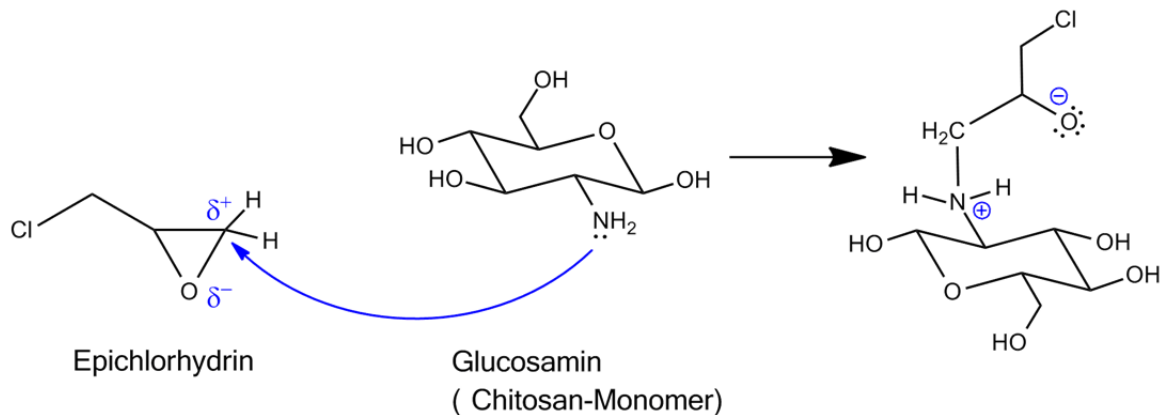


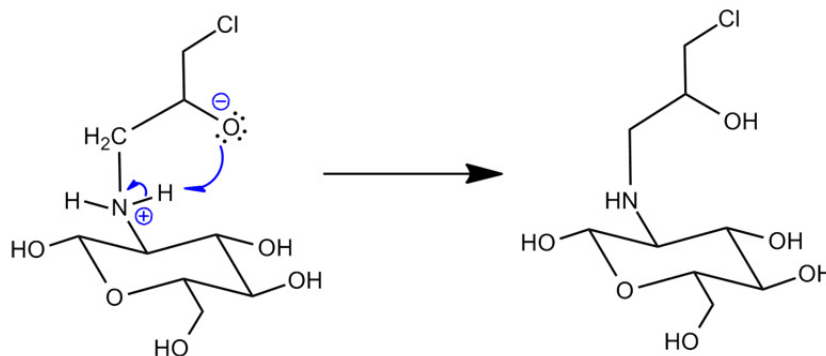
Abb. 7: Strukturformeln aller verwendeten addierten Edukte

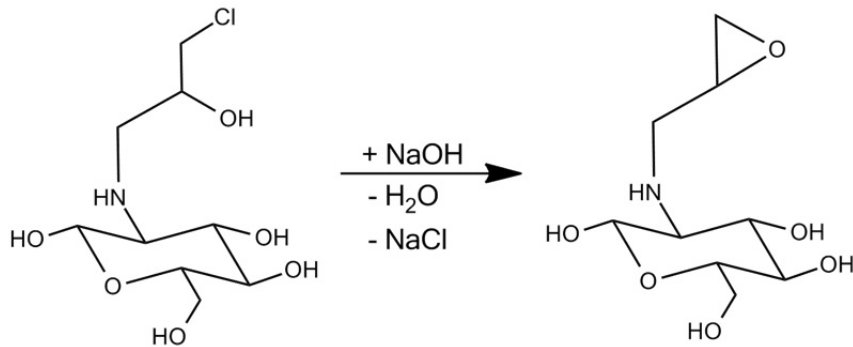
3.3.4.1 Reaktion von Chitosan mit Epichlorhydrin

Der vorliegende Reaktionsmechanismus entspricht dem einer Kalthärtung von Epoxidharzen. [7] Der Unterschied liegt darin, dass es sich hierbei nicht um eine Polyreaktion handelt.



Im ersten Schritt erfolgt ein nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaares der Amingruppe des Chitosans auf das partial positiv geladene Kohlenstoffatom im Epoxidring des Epichlorhydrins.

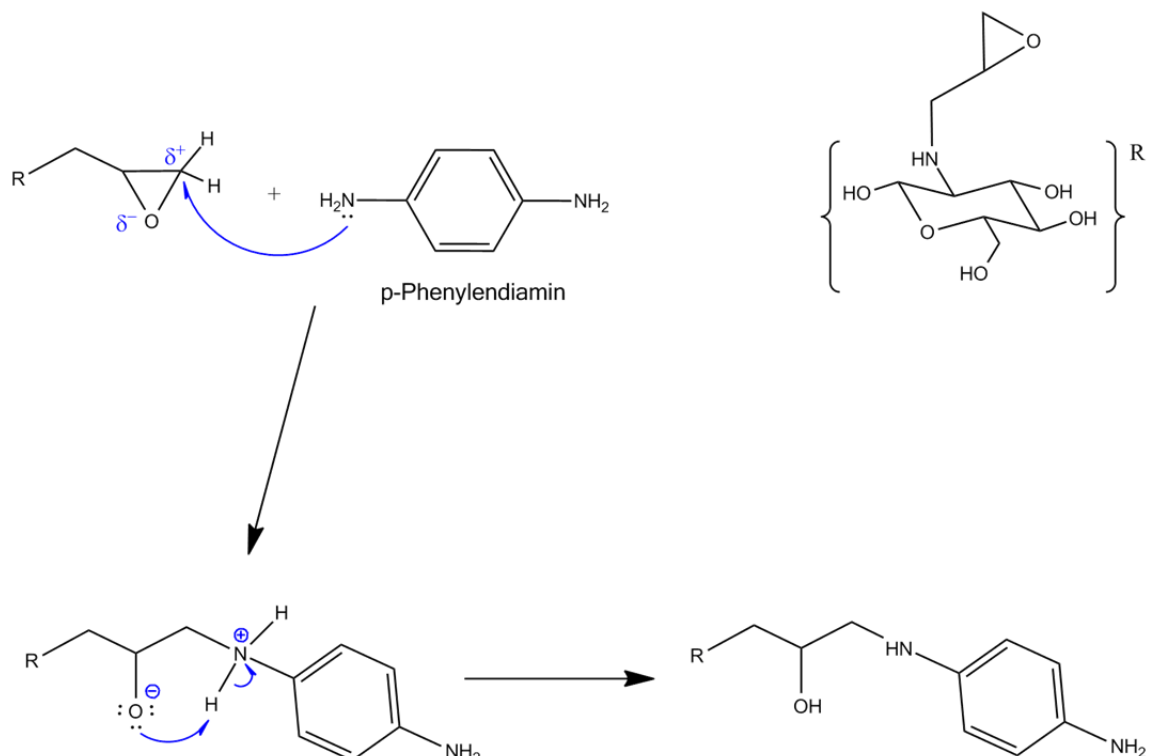




Die Wiederherstellung des Epoxidrings geschieht in Anwesenheit von Natronlauge unter Entstehung von Wasser und Natriumchlorid. Ein Angriff des nun sekundären Amins auf ein weiteres ECH-Molekül kann aufgrund von sterischer Hinderung durch das Chitosan-Netzwerk vernachlässigt werden.

3.3.4.2 Reaktion mit dem Funktionalisierungsmittel

Die Reaktion wird stellvertretend für alle aminhaltigen Additive am Beispiel von PPD aufgezeigt.



Da wie zuvor auch ein Epoxid mit einem Amin reagiert, verläuft die Reaktion nach dem gleichen Prinzip, wie in Abschnitt 3.2.5.

3.3.4.3 Variation der Edukte und des pH-Werts

Das molare Verhältnis der Edukte wurde so gewählt, dass die Aminogruppe des Chitosans, Epichlorhydrin und die primären Aminogruppen des Funktionalisierungsmittels im Verhältnis 1:5:5 zueinander stehen.

Tab. 7: Massen und Volumina der bei der Funktionalisierung verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	pH-Wert	m_{NaOH}	V_{ECH}	m_{Edukt}
		[g]	[ml]	[g]
CSPEI	-	-	8,57	21,86
CSPEI _{pH11}	11	0,0420		
CSPEI _{pH12}	12	0,4200		
CSPEI _{pH13}	13	4,2000		
CSPPD	-	-	8,57	11,82
CSPPD _{pH11}	11	0,0420		
CSPPD _{pH12}	12	0,4200		
CSPPD _{pH13}	13	4,2000		
CSEH	-	-	-	13,2

In einem 1 l Messzylinder werden 500 ml Beads möglichst hoher Packungsdichte abgemessen, in einen 2 l Zweihals-Kolben überführt und mit Ethanol auf 1 l aufgefüllt. NaOH wird in 50 ml H₂O gelöst und ebenfalls hinzugegeben. Die jeweiligen Einwaagen und Volumina der verwendeten Chemikalien sind Tab. 7 zu entnehmen. (Anmerkung: Durch Verwendung eines falschen Faktors bei der vorbereitenden Berechnung liegt der eingestellte pH-Wert um je 0,3 niedriger, als beabsichtigt.) Die Öffnungen des Kolbens werden mit Schliffeinsätzen verschlossen, wobei durch einen PTFE-Schlauch eventuelle Dämpfe direkt der

Abluft zugeführt werden. Der seitliche Schliff wird mit einem Einsatz versehen, der die Zuführung von Edukten über eine Kanüle ermöglicht. Somit ist der verwendete Aufbau hinreichend geschlossen, um die Freisetzung von Chemikalien während der Reaktion unter Laborbedingungen zu vermeiden. Das Gemisch wird unter Rühren mit einem Magnetrührer durch einen Heizpilz auf 50 °C erhitzt. Bei erreichter Temperatur wird das Epichlorhydrin durch die Kanüle dem Kolben zugegeben. Es wird mit wenigen ml Ethanol die Kanüle freigespült. Das Gemisch wird für 1 Stunde gerührt und anschließend auf 65 °C erhitzt.

Polyethylenimin (PEI) wird im Abzug abgewogen und zur besseren Handhabung 1:1 mit Ethanol verdünnt. PEI wird dem Reaktionsgemisch bei 65 °C mit einer Spritze über die Kanüle zugegeben und weitere 2 Stunden gerührt. Auch hier wird mit wenigen ml Ethanol gespült. Schließlich werden die Beads mehrfach mit Ethanol gewaschen, um nicht reagierte Edukte zu entfernen.

Alternativ wird p-Phenylendiamin (PPD) im Abzug eingewogen, bei 65 °C direkt über einen Schlifftrichter in das Reaktionsgefäß überführt und für 2 Stunden gerührt. Nach der Reaktion wird mit Ethanol gespült, bis sich die Beads in klarer Lösung befinden.

Als dritte Option wird 1,2-Epoxyhexan anstelle des Epichlorhydrins und ohne NaOH dem Ethanol-Bead Gemisch zugegeben, um einen erneuten Ringschluss des Epichlorhydrins für die Folgereaktion hervorzurufen. Gerührt wird für jeweils eine Stunde bei 50 °C und anschließend bei 65 °C.

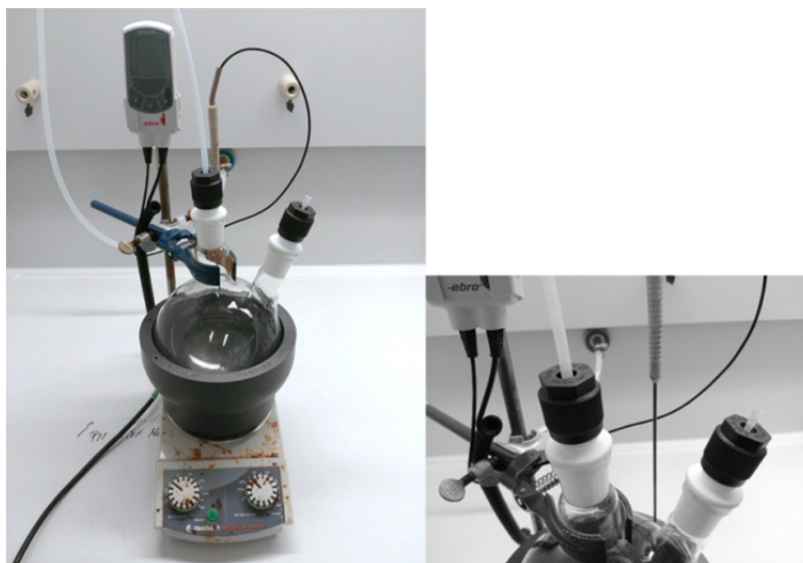


Abb. 8: Apparativer Aufbau zur Funktionalisierung

3.3.4.4 Verringerung der Menge an Edukt

Die Durchführung erfolgt analog zu Kapitel 3.1.4.1, mit dem Unterschied, dass ausschließlich Chitosan-Beads, Epichlorhydrin und Polyethylenimin in den Verhältnissen 1:5:4 bis 1:5:1 zur Verwendung kommen. Die jeweiligen Einwaagen und Volumina sind Tab. 8 zu entnehmen.

Tab. 8: Massen und Volumina der Chemikalien des zweiten Ansatzes

Bezeichnung	pH-Wert	m_{NaOH}	V_{ECH}	M_{PEI}
		[g]	[ml]	[g]
CSPEI 1:4	11	0,0420	8,57	17,50
CSPEI 1:3				13,13
CSPEI 1:2				8,77
CSPEI 1:1				4,39

3.4 Charakterisierung

3.4.1 Rheologische Messung

Die Untersuchung der Viskosität der Chitosan-Lösung findet an einem HAAKE™ MARS™ 60 Rotationsrheometer der Firma ThermoFischer Scientific statt. Dabei wird die zu untersuchende Lösung in einem dünnen Spalt zwischen einer stationären und einer rotierenden Platte geschert. Es kann entweder die Schubspannung oder ein Geschwindigkeitsgefälle festgelegt werden, um den jeweils anderen Wert zu bestimmen. [13] Die Messung dient dazu, die Eignung der Lösung für die Verarbeitung mit dem JetCutter zu bestätigen. Sie wird bei 20°C und über 30 s mit einer ansteigenden Scherrate von 0,1000 – 1000,1 s⁻¹ durchgeführt. Der Plattendurchmesser beträgt 60 mm.

3.4.2 Porosität

Die Porosität berechnet sich aus dem Verhältnis der umhüllenden Dichte ρ_{env} zur skelettalen Dichte ρ_S .

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_{env}}{\rho_S}\right) * 100\% \quad (1)$$

3.4.2.1 Umhüllende Dichte der Beads / Schüttdichte

Die umhüllende Dichte berücksichtigt die Porositäten von Festkörpern nicht, sondern nur deren äußere Form. Die dafür zur Verfügung stehende Messapparatur ist allerdings nicht für die Vermessung von Beads geeignet. Jedoch kann eine Annäherung über die Schüttdichte stattfinden. Bei unregelmäßigen Probenkörpern kann angenommen werden, dass die Schüttdichte etwa 50% der umhüllenden Dichte beträgt. Die Schüttdichte wird ermittelt, indem

beispielsweise in einem 100 ml Messzylinder 100 ml an Beads abgemessen und anschließend gewogen werden.

3.4.2.2 Skelettale Dichte (AccuPyc)



Abb. 9: Veranschaulichung der Begriffe skelettal und umhüllend. Die weißen Flächen stehen für das skelettale Volumen eines Beads; die vom blauen Umriss eingeschlossene Fläche für das umhüllende Volumen.

Bei der skelettalen Dichte handelt es sich um die Dichte des Netzwerkes ohne die Hohlräume, von denen es durchzogen wird. Sie wird mithilfe einer AccuPyc 1340 der micromeritics GmbH gemessen. Diese besteht aus einer Proben- und einer Referenzkammer exakt bekannten Volumens. Durch Bedrücken der Referenzkammer mit Helium und anschließendem Druckausgleich zwischen beiden Kammern kann das Gerät anhand des sich einstellenden Gleichgewichts das durch die Probe verdrängte Volumen und dementsprechend bei bekannter Masse auch die Dichte der Probe ermitteln. [14]

3.4.3 Strukturaufklärung

3.4.3.1 Stickstoff-Physisorption

Die Oberfläche und Porengrößenverteilung der hergestellten Aerogele wurde durch Gasadsorption mit einer TriStar II der Firma micromeritics untersucht. Dazu wird die Probe zunächst bei Hitze und unter Vakuum vorbehandelt, um das Material von Verunreinigungen zu befreien. Benötigte Temperatur und Dauer sind vom Probenmaterial abhängig. In der Messapparatur werden die Proben erneut evakuiert und auf -189°C , dem Siedepunkt von Stickstoff, heruntergekühlt. Dies geschieht damit das anschließend zugeführte Inertgas, sofern es sich dabei um Stickstoff handelt, in den Poren kondensieren kann. Der Gasdruck, bzw. die Stickstoffkonzentration, wird schrittweise erhöht. Bei jedem Schritt wird gewartet, bis sich Adsorbat und Adsorptiv im Gleichgewicht befinden. Da der Gasdruck durch die Adsorption nach anfänglichem Bedrücken pro Schritt wieder sinkt, kann bei bekannter Temperatur und Totvolumen die adsorbierte Menge berechnet werden. Diese wird nach jedem Dosierungsschritt aufgezeichnet und kann als Funktion des Partialdrucks dargestellt werden.

Die Auswertung der resultierenden Isotherme erfolgt hinsichtlich der Oberfläche mithilfe der BET (Brunauer, Emmet, Teller)-Methode und hinsichtlich der Porengrößen mithilfe der BJH (Barrett, Joyner, Halenda)-Methode. [2, 3, 15]

Alle Proben werden bei 120°C - im Regelfall über Nacht, mindestens aber bis zum Erreichen von Massenkonstanz - ausgeheizt. Vermessen werden jeweils etwa 0,1 g mit Stickstoff als Adsorptiv bei -196°C über 88 Messpunkte hinweg.

3.4.3.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Nanostruktur eines Aerogels kann mit einem Elektronenmikroskop untersucht werden. Verwendet wird ein Ultra 55 Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss. Für die Bildgebung ist ein Sekundärelektronen-(SE)-Detektor verantwortlich, der es ermöglicht, die Topographie einer Probe darzustellen.

Die Beads werden auf dem Objektträger mit einem leitenden Klebestreifen befestigt und stellenweise mit Skalpell aufgerissen. Da Chitosan nicht elektrisch leitfähig ist und sich durch den Elektronenstrahl aufladen würde, werden die Proben vor der Messung mit Platin beschichtet.

Die graphische Auswertung der Aufnahmen erfolgt durch das Linienschnittverfahren. Die Auflösung der Bilder beträgt 3072 x 2304 Pixel.

3.4.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Zur Beurteilung des Ausgangs der Reaktionen werden sämtliche Proben mittels FT-IR-Spektroskopie vermessen. Dabei werden die Proben mit IR-Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen, also unterschiedlicher Energie, bestrahlt. Moleküle, bzw. Bindungen sind nur in der Lage für sie spezifische Energien zu absorbieren, weshalb eine graphische Darstellung der Transmission des Strahls als Funktion der Wellenlänge Aussagen über die Struktur der Probe ermöglicht.

Die bereits überkritisch getrockneten Proben der vollständig funktionalisierten Beads werden unter Zugabe von flüssigem Stickstoff gemörsert und mit Kaliumbromid (KBr) im Verhältnis 1:3 vermischt.

Die KBr-Presslinge werden über Nacht bei 20 mbar in einem Vakuumtrockenschrank gelagert, um Wasser bei der Messung auszuschließen.

Beim verwendeten Infrarotspektrometer handelt es sich um einen Tensor 27 der Firma Bruker. Hinsichtlich der Auswertung ist zu beachten, dass für die Presslinge nie die exakt gleiche Menge Probenmaterial verwendet wurde. Daher sind quantitative Aussagen zu den Spektren nur stark eingegrenzt zu machen

3.4.4 Dynamische CO₂-Gasadsorption

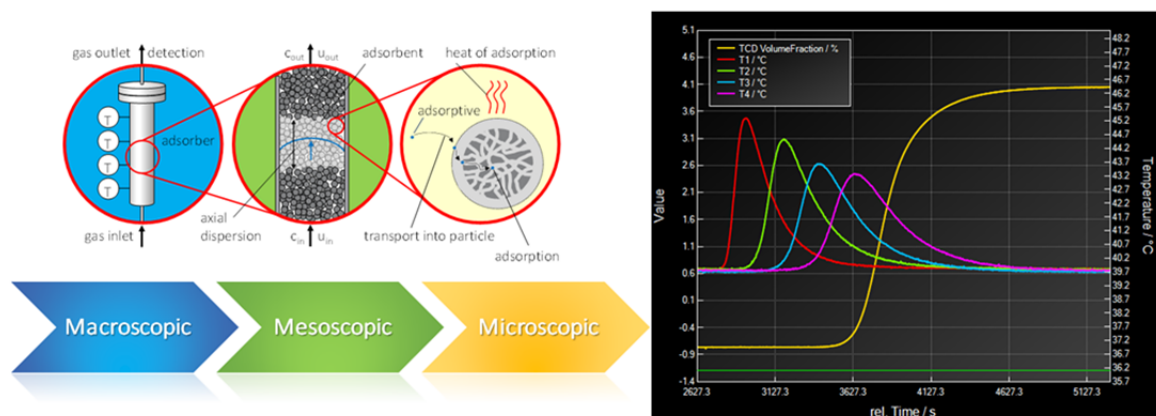


Abb. 10: Links: Drei Detailebenen der dynamischen Adsorption. Rechts: Beispiel einer Durchbruchkurve und Sorptionswärmen [18]

Die CO₂-Adsorptionskapazitäten der Beads werden mit einem dynaSorb BT von Quantachrome GmbH & Co. KG untersucht. Hierbei wird ein genau definiertes Gasmisch bei festgelegtem Druck und Temperatur durch eine mit dem Probenmaterial gefüllte Säule geleitet. Wie aus Abb. 10 anhand der Aufzeichnung der Adsorptionswärme hervorgeht, adsorbiert das Adsorptiv entlang der Flussrichtung des Gases bis ein Sättigungswert erreicht ist. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) misst während des Prozesses die aus der Säule austretende Gaskomposition, die demzufolge zunehmend mit CO₂

angereichert wird. WLD sind in der Lage die Wärmeleitfähigkeit eines Gases bzw. Gasgemisches zu messen. Da das Gasgemisch in diesem Fall aus nur zwei Komponenten besteht, von denen das Trägergas als inert betrachtet wird, kann über die Leitfähigkeit zu jedem Zeitpunkt der CO₂-Gehalt im Gasstrom bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist natürlich die Kenntnis der Leitfähigkeitswerte des reinen Trägergases sowie des Gemisches bei maximaler CO₂-Konzentration. Das Resultat ist eine sogenannte Durchbruchkurve (Abb. 10, Abb. 27, Abb. 28), durch deren Integration bei bekanntem Gewicht des zur Messung verwendeten Adsorbens die Adsorptionskapazität des Probenmaterials berechnet werden kann. Faktoren, die die Adsorptionskapazität seitens des Messapparats beeinflussen, sind die Größe und Form des Adsorbers, also der Säule, sowie die Flussgeschwindigkeit des Gases. [19]

Die Proben werden bei 1 bar, 120 °C und einem Gasfluss von 1000 ml*min⁻¹ mit Stickstoff (Reinheit 5.0) vorbehandelt. Die Messung findet bei 1bar, 25°C und einem Gasfluss von 2000 ml*min⁻¹ statt, von dem 5% CO₂ (Reinheit 4.5) ausmacht.

Tab. 9: Parameter der Dynamischen Gasadsorption

		T	p	Massefluss	CO ₂
		[°C]	[bar]	[ml*min ⁻¹]	[Vol.-%]
Vorbehandlung	Referenz	150	1	1000	/
	Proben	120	1	1000	/
Messung	Referenz	40	5	1000	5
	Proben	25	1	2000	5

4 Ergebnisse

4.1 Rheologische Untersuchung der Chitosan-Lösung

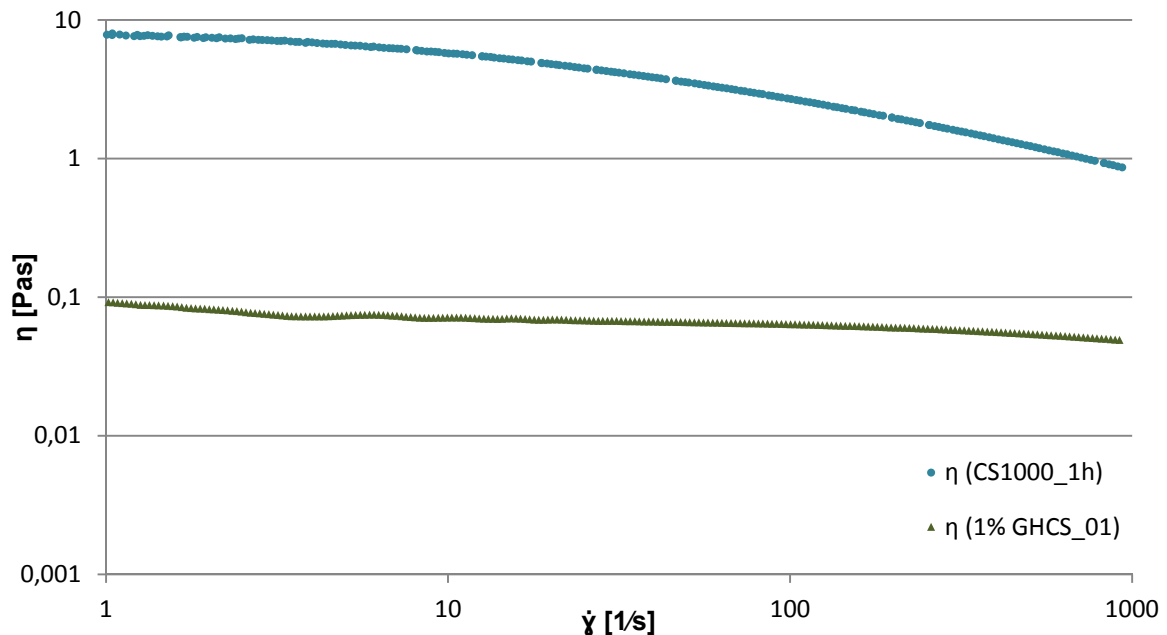


Abb. 11: Rheologisches Verhalten zweier unterschiedlich konzentrierter Chitosan-Lösungen

In Abb. 11 wird das rheologische Verhalten zweier unterschiedlich konzentrierter Chitosan-Lösungen dargestellt. Dabei handelt es sich um die eigens hergestellte 4 Gew.-% Chitosan-Lösung und eine, aus einer externen Versuchsreihe stammende, 1 Gew.-% Chitosan-Lösung. Die Viskosität beider Lösungen nimmt mit steigender Scherrate ab, was auf Scherverdünnendes Verhalten hinweist. Weiterhin liegt die Viskosität der niedriger konzentrierten Lösung wie zu erwarten stets unter der der höher konzentrierten.

4.2 Verluste beim JetCutting

Beim Arbeiten mit dem JetCutter kommt es aus verschiedenen Gründen zu Verlusten. Dazu zählt zum einen der Einstellungsverlust, also die Menge an Lösung, die notwendig ist, um den Massestrom zu messen und den Bead-Strahl korrekt auf das Regenerationsbad zu leiten und die dem Rest der Lösung nicht wieder zugeführt werden kann. Hinzu können Bedienungsverluste durch Verschütten oder falsches Positionieren des Strahls kommen. Unvermeidlich sind der Rückstand im JetCutter nach Verbrauch der Lösung, sowie der durch die Drahtscheibe verursachte Schnittverlust. Bei diskontinuierlichem Betrieb des JetCutters mit einem Druckbehältervolumen von 1 l bleiben unabhängig von der verarbeiteten Menge in etwa 110 bis 120 g Lösung ungenutzt. Werden 2 kg Chitosan-Lösung verarbeitet, entspricht der Rückstand somit etwa 3 Gew.-%. Durch die Einstellung gehen in etwa 1,5 Gew.-% verloren. Der Schnittverlust macht ca. 0,5 % aus.

4.3 Schrumpfung

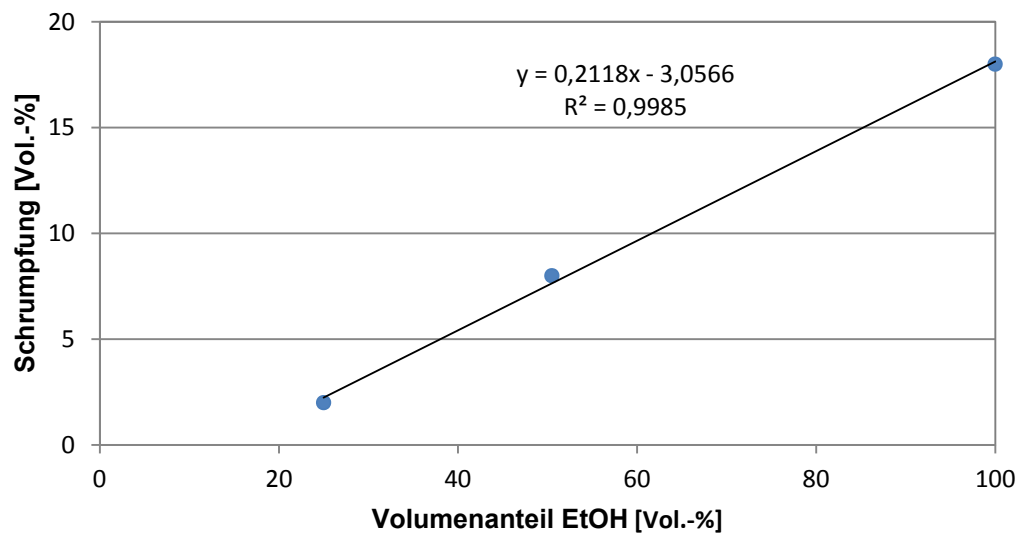


Abb. 12: Schrumpfung von Chitosan-Aerogel-Beads bei steigender Ethanol-Konzentration

Aus der Auftragung der Schrumpfung von Chitosan (CS) gegen die Ethanol-Konzentration in Abb. 12 geht ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Parametern hervor. Somit ist durch einen Waschvorgang im Verhältnis 1:10 Beads zu Ethanol eine maximale Schrumpfung von 18 % und durch die Auswertung der Geradengleichung der Regressionsgerade keine Schrumpfung bis zu einem Ethanolgehalt von 14,4% zu erwarten. Als Kompromiss aus Aufwand und akzeptabler Schrumpfung wird, wie in Kapitel 3.3.3.1 aufgezeigt, eine Ausgangskonzentration von 50 % Ethanol gewählt.

4.4 Porosität

Für vier der Proben können folgende, in Tab. 10 dargestellte, Dichten und daraus resultierende Porositäten gemessen werden. Alle Proben weisen eine Porosität von etwa 95% auf und erfüllen damit eine weitere Charakteristik von Aerogelen, siehe Kapitel 2.3. Es fällt auf, dass die Porositäten maximal lediglich um 0,6 %

voneinander abweichen. Umhüllende und skelettale Dichte aller Proben stehen also in einem ähnlichen Verhältnis zueinander. Als Material mit der geringsten Porosität weist mit PPD funktionalisiertes Chitosan auch die höchsten Dichten auf. CSEH dagegen verfügt bei vergleichsweise hoher Porosität über die geringste Dichte. CSPEI ist bezüglich Dichte und Porosität heomenahezu identisch zu nicht funktionalisiertem Chitosan, verfügt aber über eine leicht höhere skelettale und leicht niedrigere umhüllende Dichte.

Tab. 10: Dichten und Porositäten von Chit01, CSPEIpH13, CSPDPpH13 und CSEH

	Umhüllende Dichte	Skelettale Dichte	Porosität
	[g/cm ³]		[%]
Chit01	0,039	1,5577	97,5
CSPEIpH13	0,038	1,5602	97,6
CSPDPpH13	0,045	1,5785	97,1
CSEH	0,035	1,5380	97,7

4.5 Strukturaufklärung

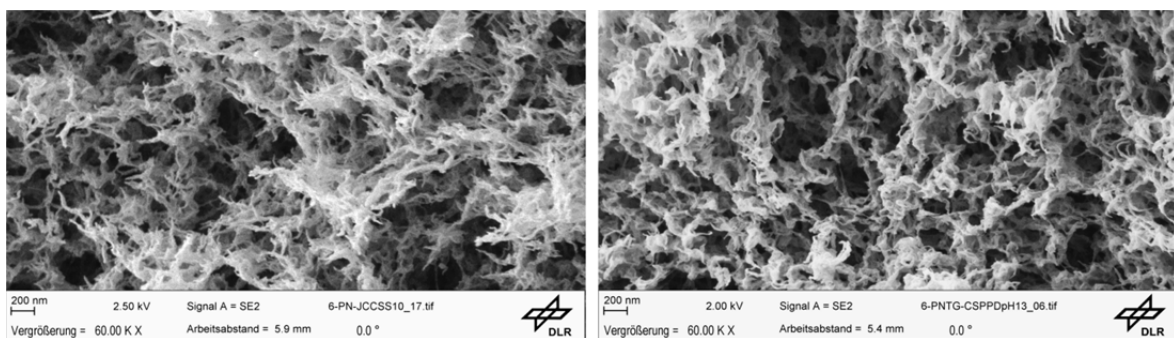


Abb. 13: Links: reines Chitosan-Aerogel. Rechts: mit PPD funktionalisiertes Chitosan-Aerogel (exemplarisch für alle funktionalisierten Chitosan-Aerogele)

Ein Vergleich der Nanostruktur von funktionalisiertem und nicht funktionalisiertem Chitosan (Abb. 13), welches allerdings nicht aus derselben Versuchsreihe stammt⁴, zeigt zunächst keine gravierenden Unterschiede. So sind die Poren in etwa gleich groß und auch die Fibrillen befinden sich in der gleichen

⁴ Beide Proben sind jedoch gleich zusammengesetzt.

Größenordnung. Jedoch scheint reines Chitosan etwas feiner verästelt zu sein, während CSPPD oft Wülste aufweist, die möglicherweise vom Additiv herrühren.

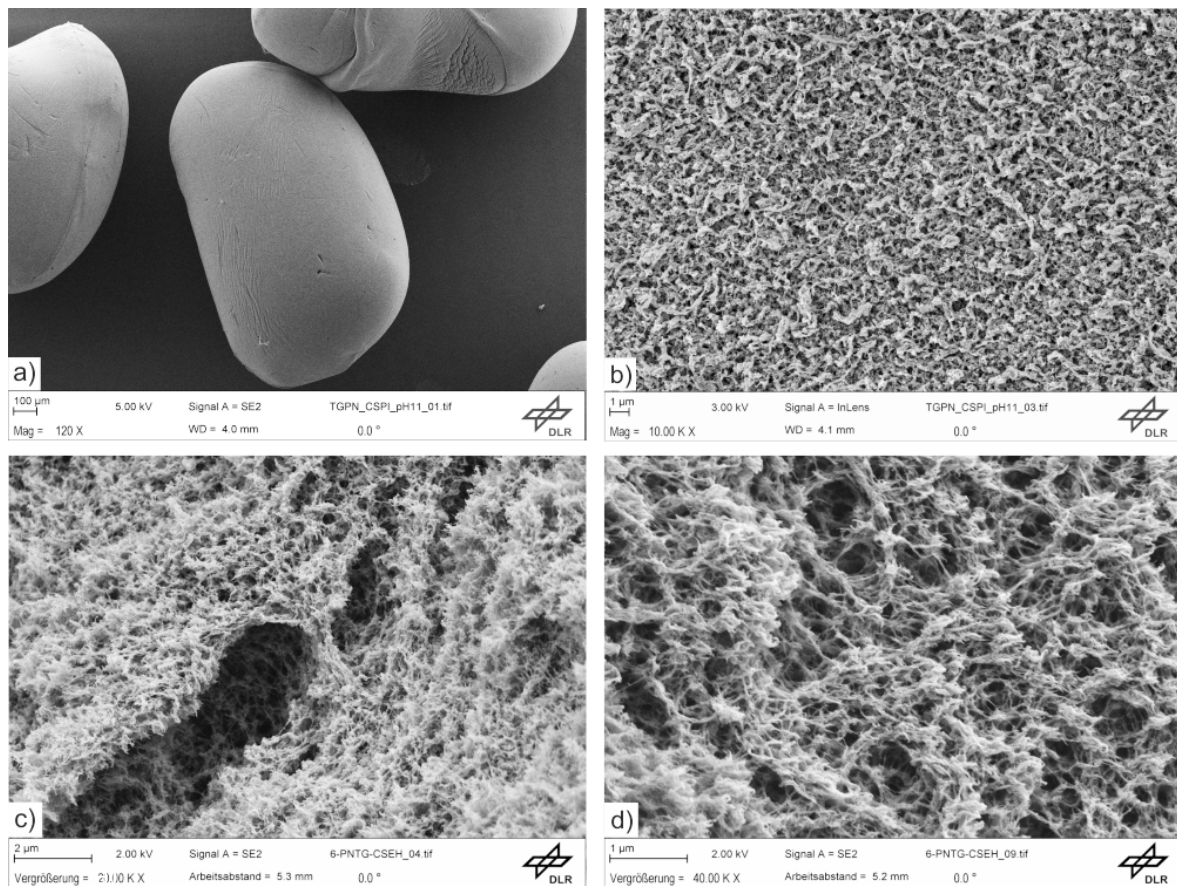


Abb. 14: a) Vollständiger CSPEI-Bead - exemplarisch für sämtliche Proben; b) Äußere Feinstruktur von CSPEI_{pH11}; c) innere Feinstruktur von CSEH mit Ausbildung von Makroporen; d) Nahaufnahme der Feinstruktur von CSEH

Abb. 14 zeigt REM-Aufnahmen unterschiedlicher Proben in zunehmender Vergrößerung. Da sich die Proben vor allem bei größeren Maßstäben kaum voneinander unterscheiden, wurden die Bilder der Grafik vor allem nach Eignung gewählt, um einen kohärenten Vergrößerungsverlauf darzustellen. Die drei Beads in a) besitzen alle eine ähnliche Größe, sind annähernd kugelförmig und verfügen mit Ausnahme des oberen Beads über eine ebene Oberfläche. Letzterer scheint drei verschiedene Segmente, bzw. Schichten aufzuweisen, von denen das mittlere Segment Risse oder Furchen aufweist. Bild b) zeigt, dass die scheinbar ebene

Oberfläche in Wirklichkeit aus zahlreichen, in Durchmesser und Form variierenden Fibrillen besteht. Die gleiche Struktur ist auch im Inneren der Beads wiederzufinden, wie in den Aufnahmen c) und d) zu sehen ist. C) zeigt zudem, dass das Netzwerk an Fibrillen Makrostrukturen, bzw. -poren ausbilden kann.

Abb. 15 gibt weitere Details der schon in Abb. 14 b) vorgefundenen Schichten wieder. Allem Anschein nach ist ein Teil des in den Bildern a) und b) zu sehenden Beads abgerissen, was die Untersuchung seines Durchschnitts ermöglicht. Der Bead ist - ähnlich einer Zwiebel - aus mehreren, äußerst scharf voneinander getrennten Schichten aufgebaut.

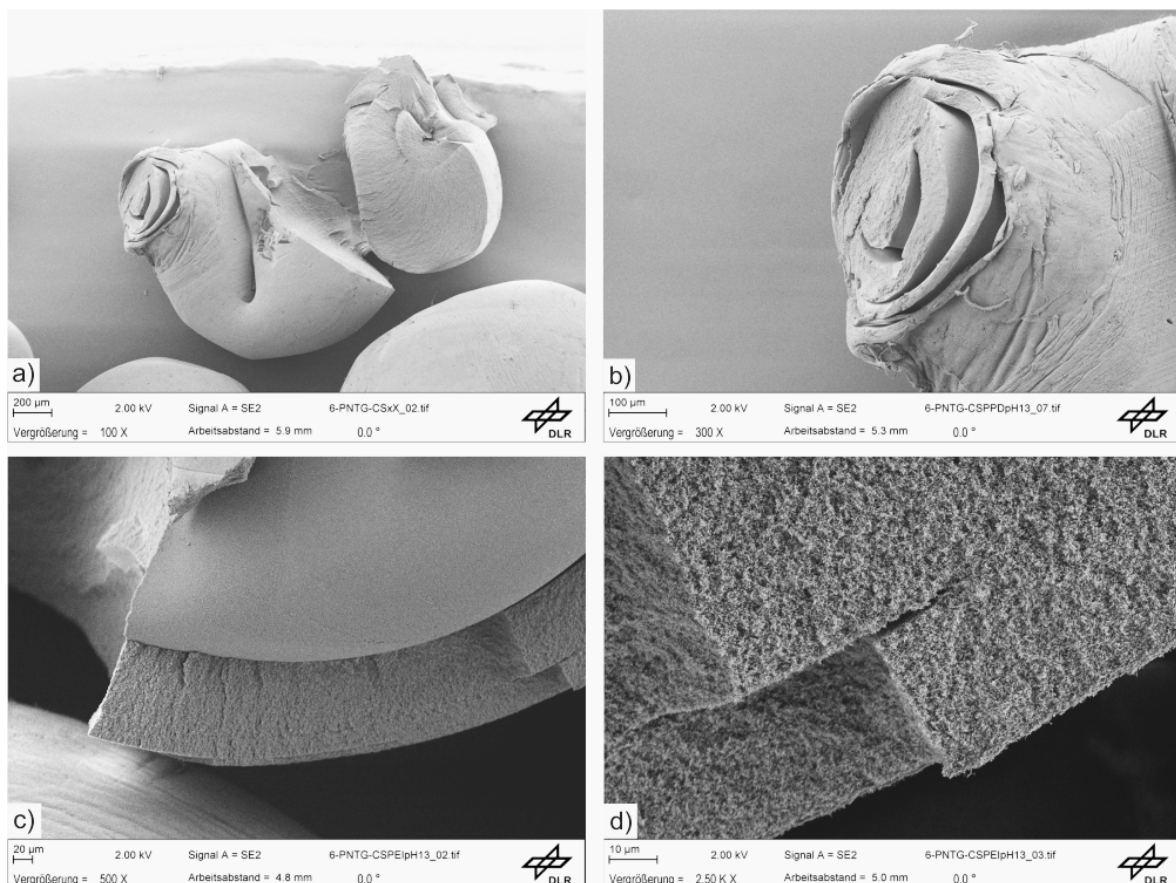


Abb. 15: a), b) REM-Aufnahmen eines aufgerissenen Beads der Versuchsreihe CSPDPH13, der eine deutliche Schichtbildung aufweist; c), d) Nahaufnahmen einer solchen Schicht anhand eines aufgerissenen Beads der Versuchsreihe CSPEIpH13

Die REM-Aufnahmen in Abb. 16 und Abb. 17 zeigen die Feinstruktur von CSPEIpH13 und CSPPDpH13 genauer. Beide weisen die für Polysaccharide typische, nanofibrilläre Struktur auf. Der Durchmesser der sicht- und messbaren Fibrillen liegt zwischen 15 und 40, seltener auch 65 nm. Sie haben in der Regel keinen einheitlichen Durchmesser und enden oft unverknüpft.

Die graphische Auswertung der Aufnahmen hinsichtlich der Porenweiten ergeben Mittelwerte von 93 nm für CSPPDpH13 und sogar 147 nm für CSPEIpH13.

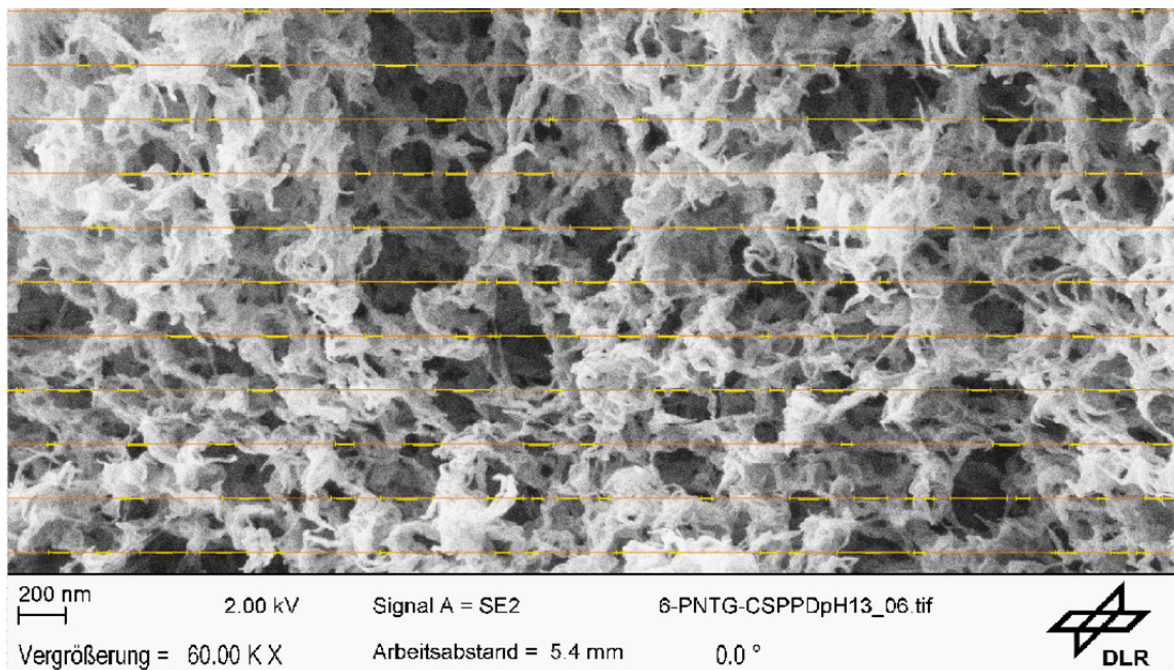


Abb. 16: REM-Aufnahme von CSPPDpH13. Auswertung der Porengrößen über das Linienschnittverfahren

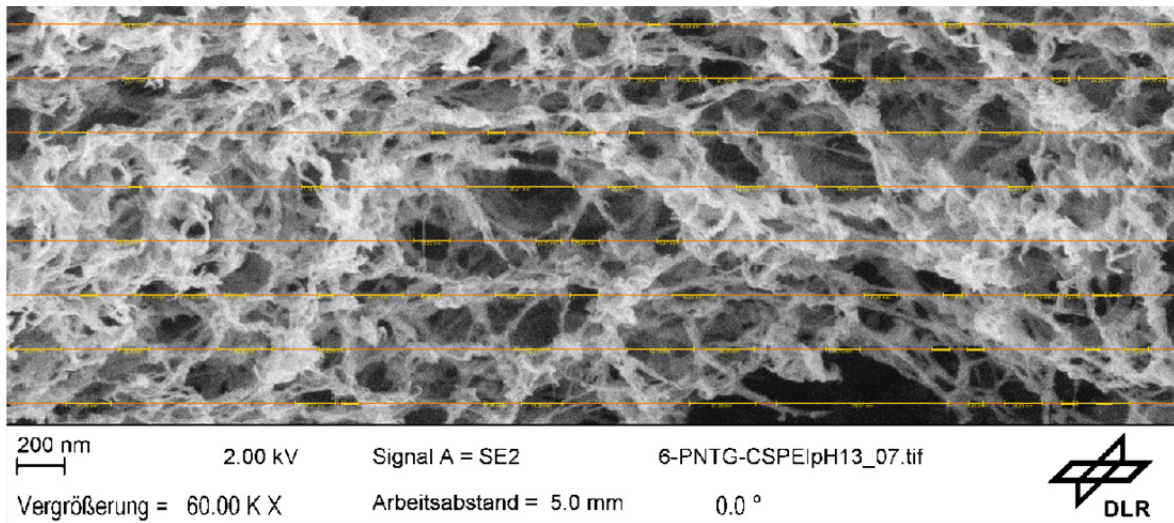


Abb. 17: REM-Aufnahme von CSPEI pH13. Auswertung der Porengrößen über Linienschnittverfahren

Tab. 11: Ergebnisse Stickstoff-Physisorptionsmessungen

	BET Surface Area	BJH Pore Width
	[m ² *g ⁻¹]	[nm]
Chit01	257	20
CSEH	291	16
CSPEI	271	19
CSPEI pH11	225	19
CSPEI pH12	216	20
CSPEI pH13	257	20
CSPPD	268	18
CSPPD pH11	264	18
CSPPD pH12	275	19
CSPPD pH13	244	19

Die Werte in Tab. 11 zeigen, dass die durch Stickstoff-Physisorption vermessenen Oberflächen der hergestellten Aerogele zwischen 240 und 280 m²*g⁻¹ liegen. Weiterhin werden nach der BJH-Methode im Schnitt Porengrößen von 18 – 20 nm gemessen. CSPEI pH11 und CSPEI pH12 verfügen über die niedrigsten Oberflächen, während CSEH über die höchste verfügt. Es scheint kein direkter Zusammenhang zwischen Oberfläche und Porengröße zu bestehen. Nennenswert

ist allerdings, dass nicht funktionalisiertes Chitosan über die größten Poren verfügt. Mit Ausnahme von CSPEI_{pH13} scheinen die Oberflächen mit zunehmendem pH-Wert kleiner zu werden. Ein solcher Trend ist bei den Porengrößen nicht zu beobachten.

Beim Vergleich der ermittelten Porengrößenverteilungen durch BJH und REM (Abb. 18, Abb. 19) fällt auf, dass die meisten durch BJH gemessenen Porenweiten ≤ 20 , bzw. 40 nm sind. Diese Größenordnung wird durch die graphische Auswertung kaum erfasst. Entsprechend sind größere Poren in höherer Zahl repräsentiert. Während die Verteilung beider Methoden in Abb. 18 einem ähnlichen Verlauf folgt, sind solche Zusammenhänge in Abb. 19 kaum zu erkennen.

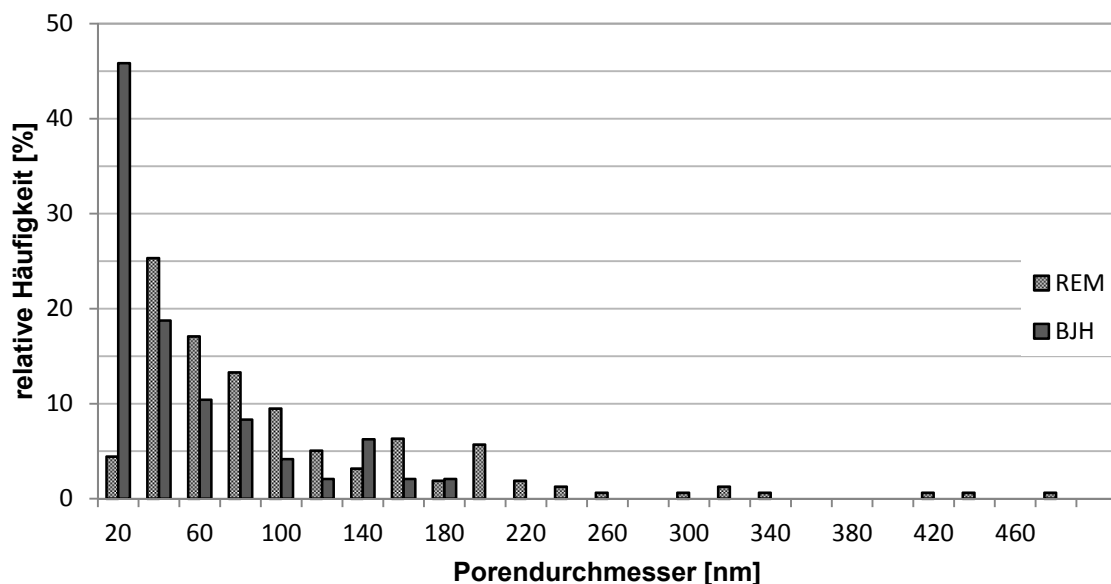


Abb. 18: Porengrößenverteilung von CSPPD_{pH13}; ausgewertet mittels BJH (dunkelgrau) und graphisch aus REM-Aufnahmen (schraffiert).

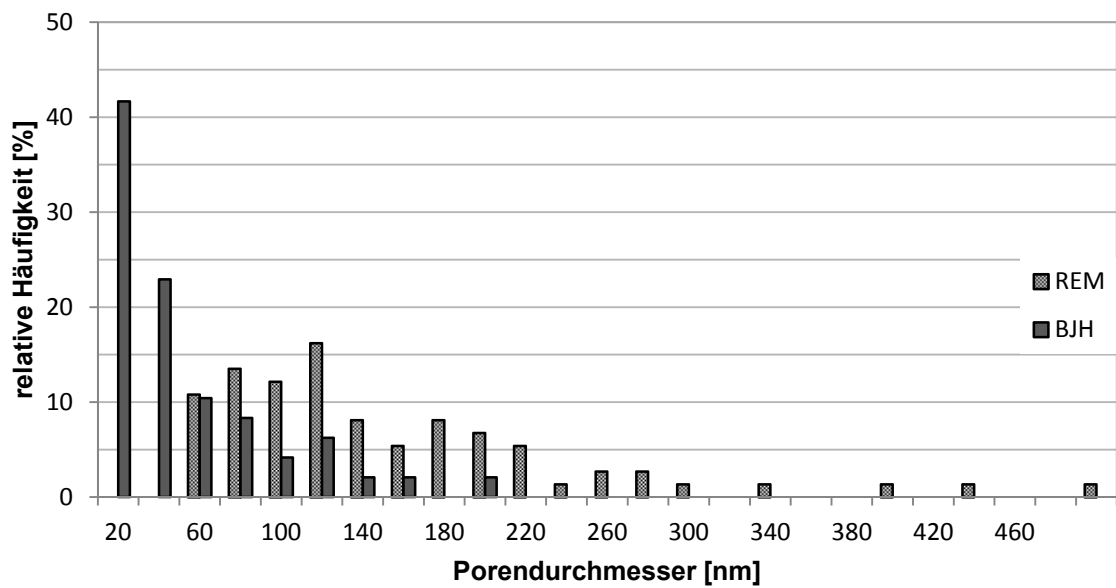


Abb. 19: Porengrößenverteilung von CSPEIpH13; ausgewertet mittels BJH und graphisch aus REM-Aufnahmen

4.6 Infrarot-Spektroskopie

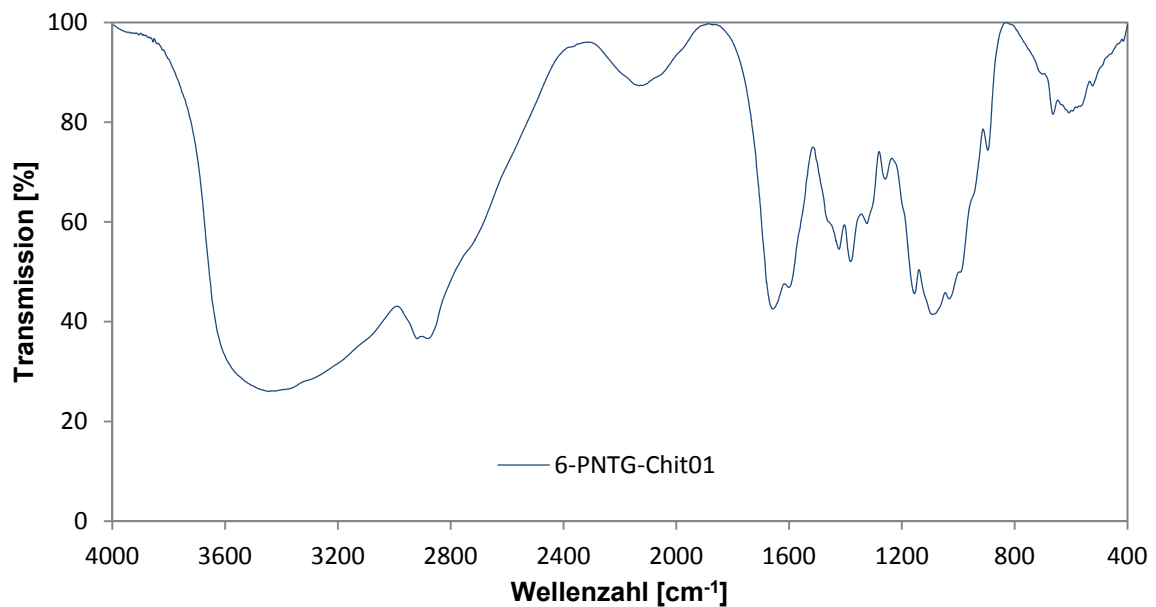


Abb. 20: FT-IR Spektrum von Chitosan

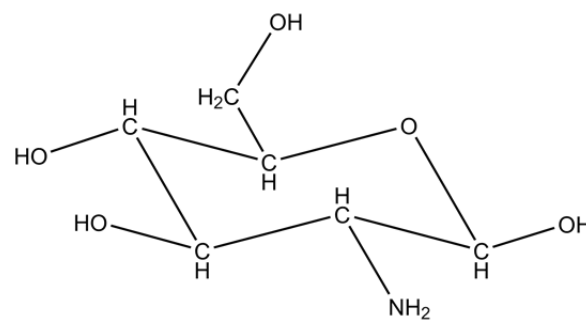


Abb. 21: Strukturformel eines Glucosamin-Moleküls

Abb. 20 zeigt das Infrarot Spektrum von Chitosan. Charakteristisch ist der besonders starke und breite Peak von $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, hervorgerufen durch N-H- und O-H-Streckschwingungen. Das Dublett bei 2919 und 2883 cm^{-1} stammt von C-H-Streckschwingungen. Für das zweite Dublette bei 1658 und 1607 cm^{-1} sind Amin-Deformationsschwingungen verantwortlich. Der Peak bei 1324 cm^{-1} stammt von C-N-Streckschwingungen. C-O-C-Streckschwingungen finden sich im Peak bei 1259 cm^{-1} wieder. [11]

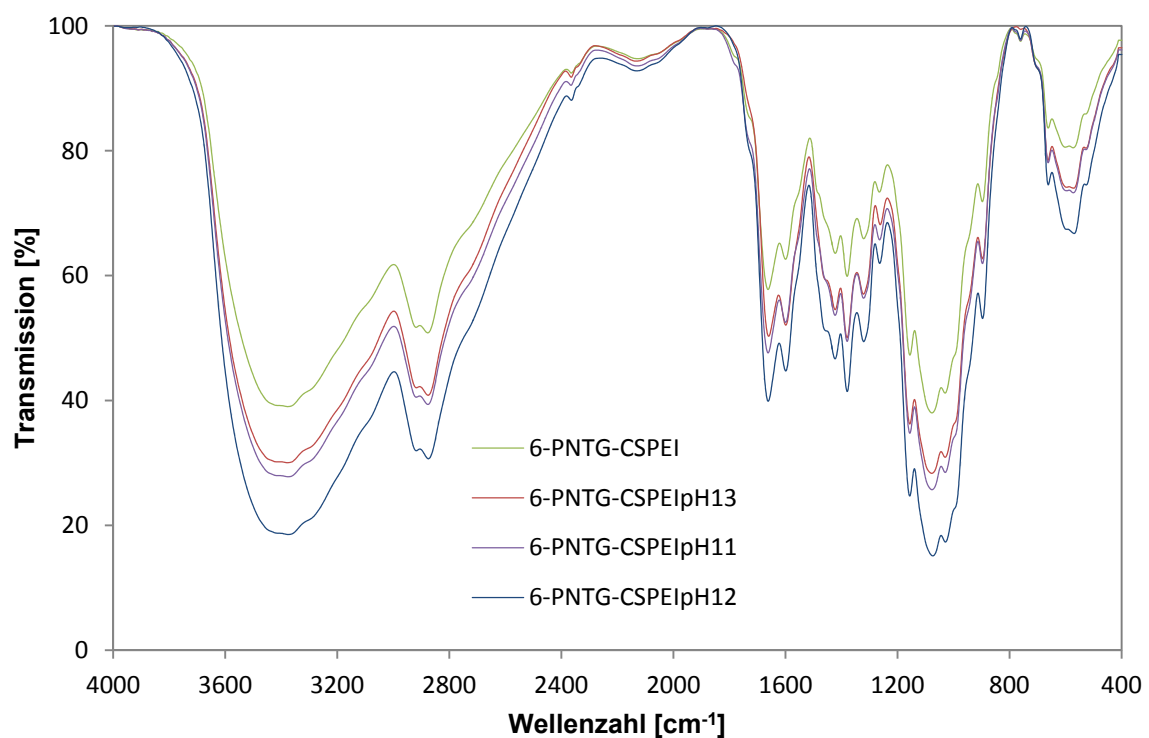


Abb. 22: FT-IR-Spektren von CSPEI bei unterschiedlichen pH-Werten

Beim Vergleich der FT-IR-Spektren von CSPEI in Abb. 22 wird deutlich, dass sich die Spektren kaum voneinander unterscheiden. Keines der Spektren weist Peaks auf, die in den anderen Spektren nicht zu sehen sind. Die Intensitäten variieren leicht, allerdings sind die relativen Intensitäten der Peaks eines Spektrums untereinander für alle Spektren in etwa gleich. Gleiches gilt für CSPPD, wie in Abb. 23 zu sehen ist.

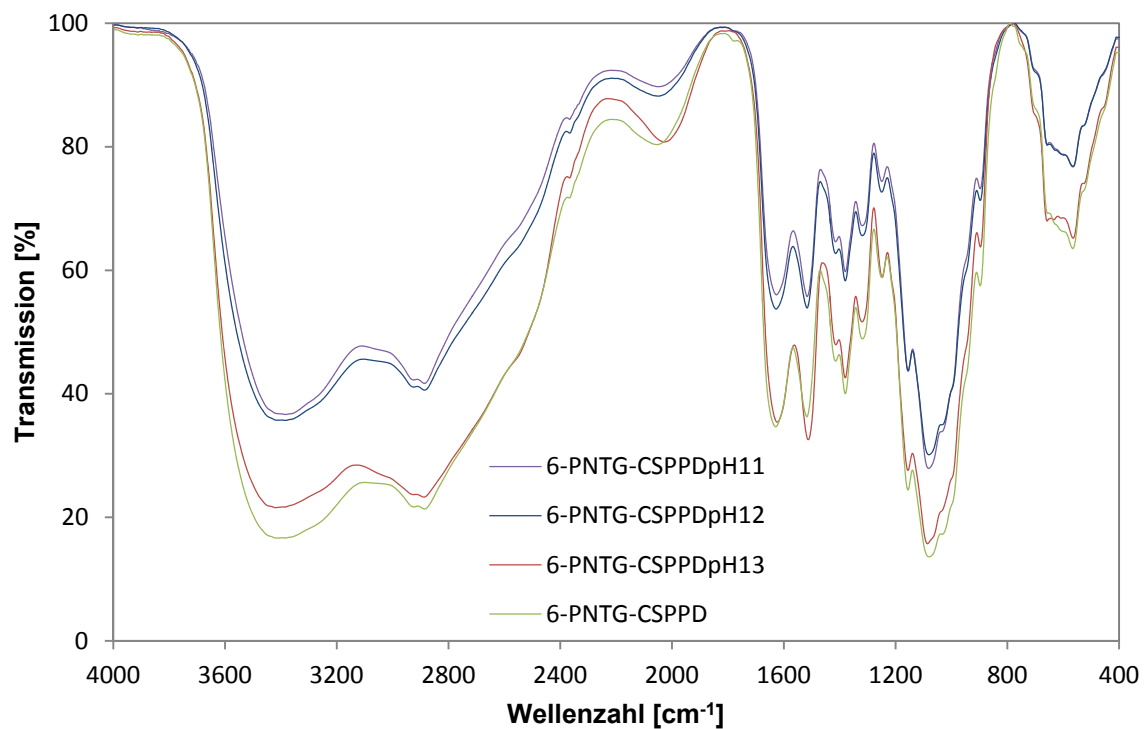


Abb. 23: IR Spektren von CSPPD bei unterschiedlichen pH-Werten

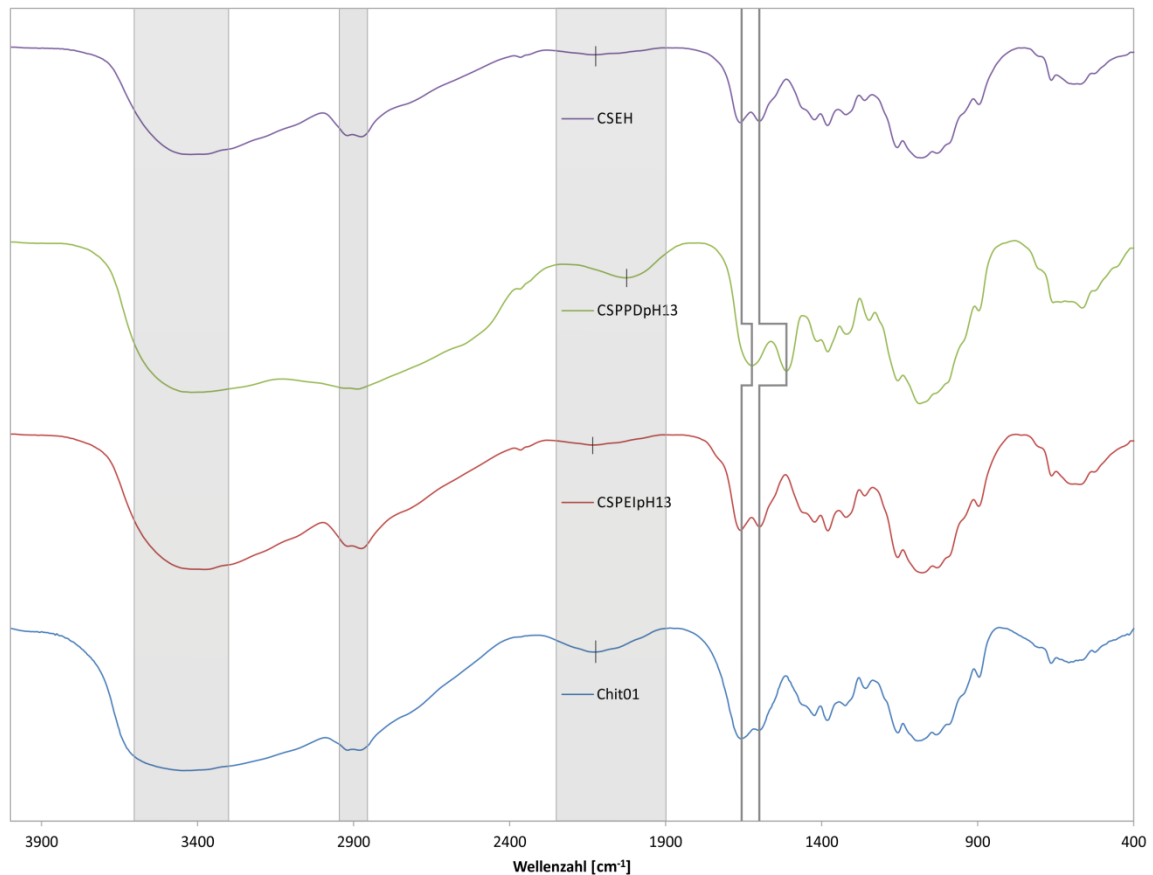


Abb. 24: Vergleich der FT-IR-Spektren aller funktionalisierten Proben und der Referenz (Chit01) untereinander

In Abb. 24 werden die Spektren sämtlicher Proben untereinander verglichen. Da für die Presslinge nie die exakt gleiche Menge Probenmaterial verwendet wurde, sind quantitative Aussagen zu den Spektren nur stark eingegrenzt zu machen. Es fällt auf, dass die Peaks größtenteils an identischer Position liegen und nur veränderte relative Intensitäten zueinander zu erkennen sind. Lediglich CSPPD, welches allein ein aromatisches System beinhaltet, zeigt stellenweise deutliche Unterschiede zu den restlichen Materialien. So ist das C–H-Dublett bei 2900 cm^{-1} sichtbar breiter und der Peak um 2130 cm^{-1} ist um etwa 100 cm^{-1} nach rechts verschoben. Weiterhin sind für aromatische Verbindungen charakteristische Peaks

zu beobachten. Gemeint sind zwei durch C=C-Doppelbindungen verursachte Peaks im Bereich von $1630 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ sowie ein bei $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ auftretender Peak, der von C–H-Streckschwingungen herrührt. [11, 20]

4.7 CO₂-Adsorptionskapazitäten

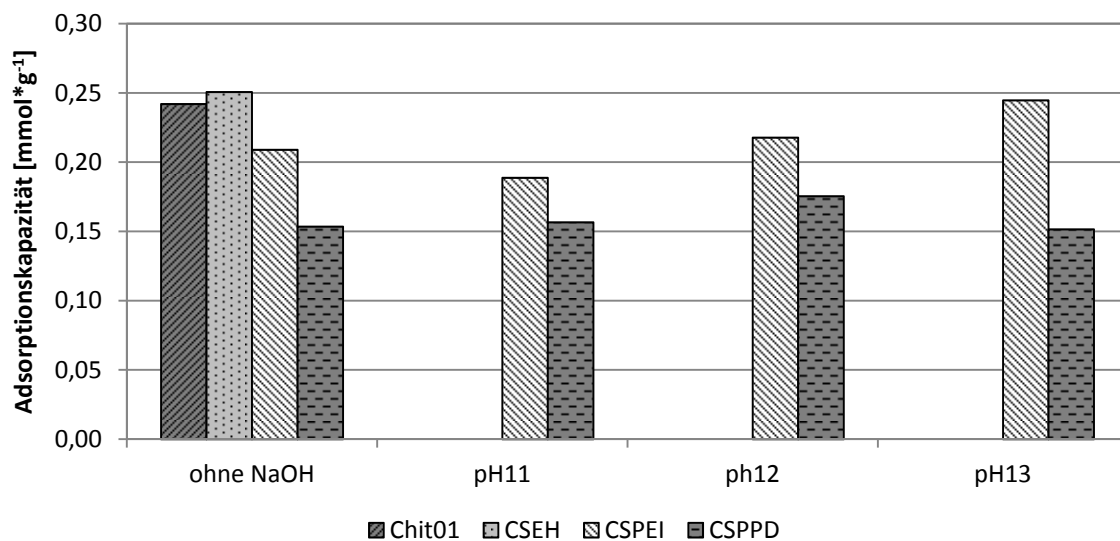


Abb. 25: Vergleich der Adsorptionskapazitäten der einzelnen Chitosan Komposite bei unterschiedlichen pH-Werten

In Abb. 25 werden die Adsorptionskapazitäten der verschiedenen, bei unterschiedlichen pH-Werten funktionalisierten Chitosan-Aerogele gegenübergestellt. Dabei fällt zunächst auf, dass mit PPD funktionalisiertes Chitosan am schlechtesten CO₂ adsorbiert und dabei kaum vom während der Synthese eingestellten pH-Werts beeinflusst wird. CSPEI ist dagegen eher vom pH-Wert abhängig, wobei höhere OH⁻-Konzentrationen mit höheren Kapazitäten zusammenfallen. Die Ausnahme stellt CSPEI (ohne NaOH) dar, das eine höhere Kapazität aufweist, als CSPEI_{pH11}. Wider Erwarten verfügen Chit01 und CSEH über die höchsten Adsorptionskapazitäten.

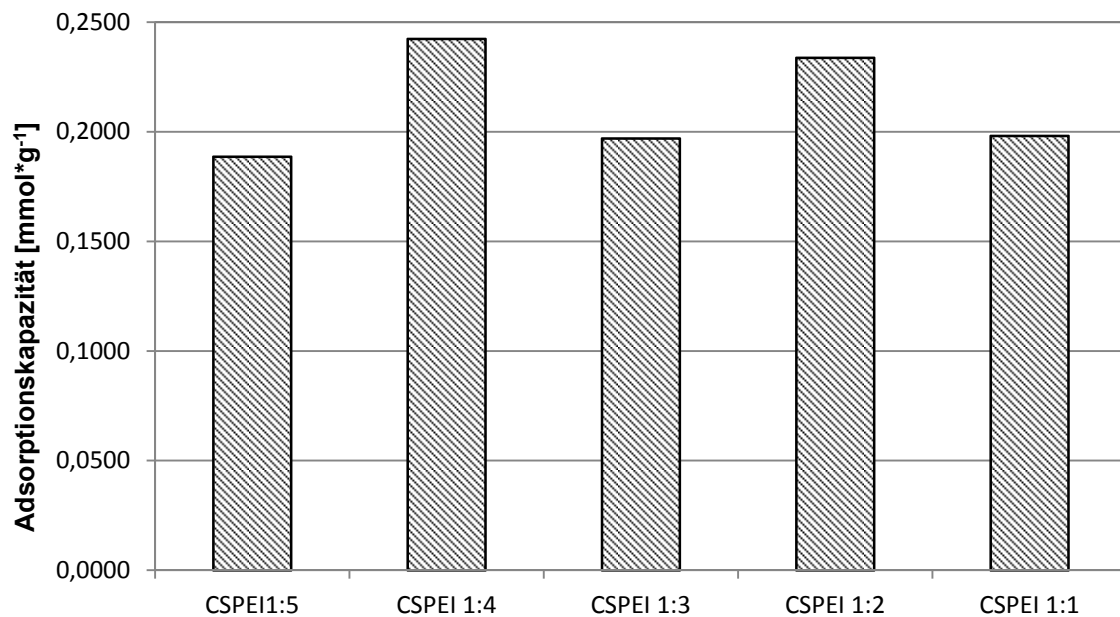


Abb. 26: Abhängigkeit der Adsorptionskapazität des Chitosan-Polyethylenimin-Hybrid von der Menge PEI. CSPEI 1:5 entspricht CSPEI_{pH11}.

Der Verdacht, dass eine zu große Menge des Edukts durch Blockierung der Poren des Aerogels negative Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität hat, lässt sich, wie in Abb. 26 zu sehen ist, nicht bestätigen (siehe auch Tab. 11). Ebenso wenig lässt sich sagen, dass eine Verringerung der Menge des PEIs negative Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität hat. So adsorbieren alle Proben zwischen $0,18$ und $0,24 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ CO}_2$ und folgen dabei keinem ersichtlichen Trend.

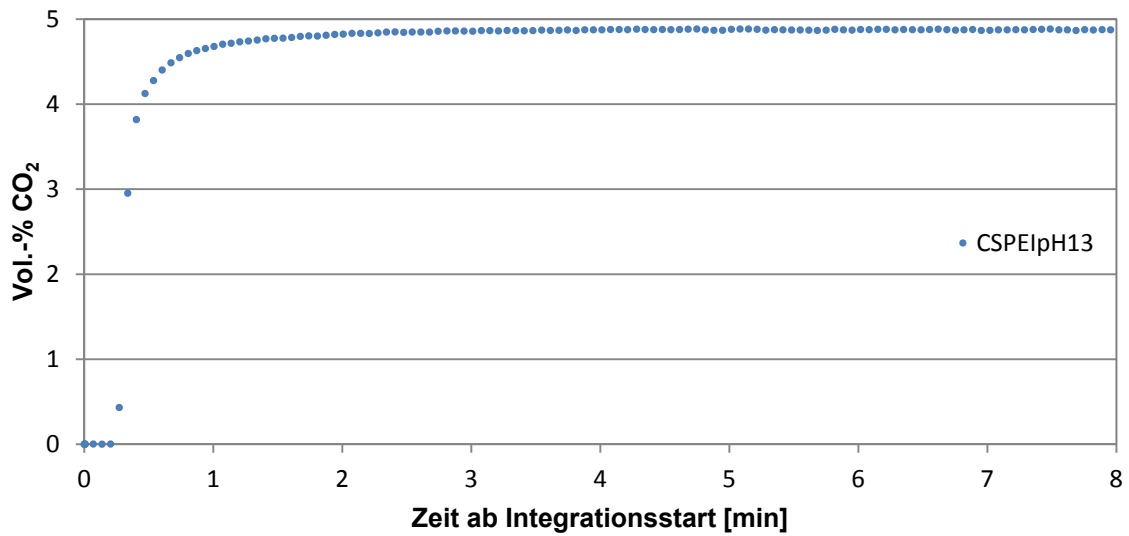


Abb. 27: Durchbruchskurve für CSPEIpH13; exemplarisch für sämtliche Aerogel-Proben [1 bar | 25 °C | 5% CO₂]

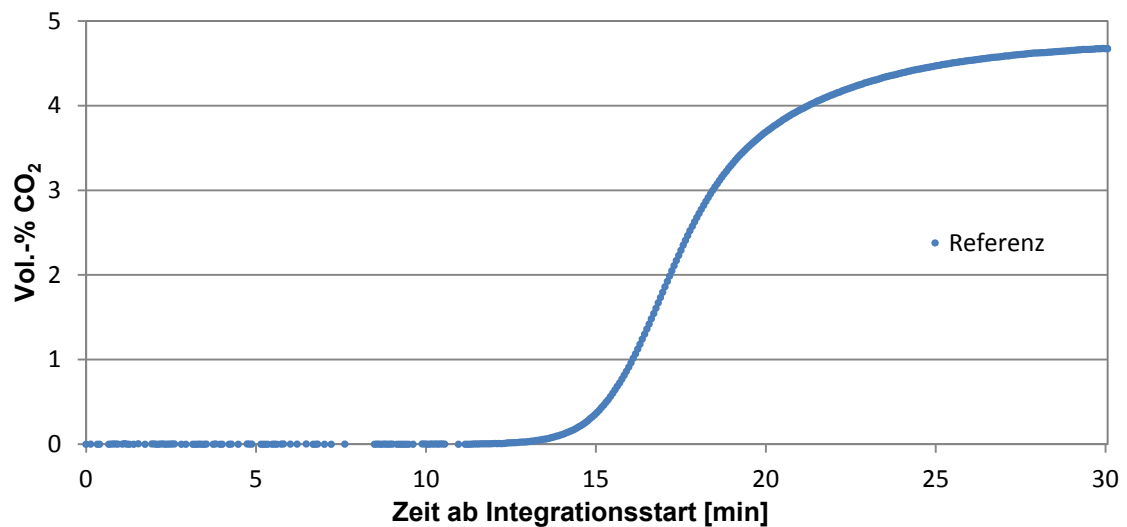


Abb. 28: Durchbruchskurve des Referenzmaterials (Aktivkohle) [5 bar | 40 °C | 5% CO₂]

Die oben abgebildeten Adsorptionskapazitäten werden durch die Integration sogenannter Durchbruchkurven ermittelt. In Abb. 27 und Abb. 28 sind solche Durchbruchkurven für CSPEIpH13 und eine Aktivkohle-Referenz zu sehen. Aufgetragen sind die vom WLD gemessenen CO₂-Konzentrationen über die Zeit, die seit dem vom Gerät vorgegebenen Integrationsstart vergangen ist. Während

beim Aerogel weniger als acht Minuten vergehen, bis der Detektor wieder die ursprüngliche Menge CO₂ registriert, bzw. weniger als drei, bis sich dieser Zustand annähernd vollständig einstellt, dauert es bei der Aktivkohle mehr als eine halbe Stunde. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Messung jedoch programmbedingt beendet. Es ist zu beachten, dass die Aerogel-Kurve steiler verläuft und die einzelnen Datenpunkte im Vergleich zu Referenz zu unterscheiden sind. So machen nicht einmal 30 Punkte den Großteil der Aerogel-Durchbruchskurve aus, während dies bei der Referenz mehrere hundert sind.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Auf der Suche nach einem Filtermaterial zur CO₂-Aufnahme wurden Chitosan-Aerogel-Beads hergestellt. Zur Verbesserung der CO₂-Adsorptionskapazität wurden die Chitosan-Beads nachträglich mit PEI, PPD, oder EH funktionalisiert, um den Stickstoffanteil im Molekül und damit ihre CO₂-Adsorptionskapazität zu erhöhen. Im Hinblick auf einen größeren Produktionsumfang wurden Masseverluste bei der Beadproduktion untersucht. Die hergestellten Proben wurden mittels BET, BJH, REM und Dichtemessungen charakterisiert. Die ermittelten Werte stimmen mit den für Aerogele typischen Eigenschaften überein.

Verluste beim Arbeiten mit dem JetCutter sind vor allem der Satzweisen Betriebsart zu zuschulden. Bezogen auf eine größere und höchstwahrscheinlich auch kontinuierlich betriebene Pilotanlage spielen Einstellungs-, Bedienungsverlust und Rückstand nur noch eine verschwindend geringe Rolle. Lediglich der Schnittverlust steigt proportional zur verarbeiteten Menge, doch auch

dieser ließe sich ohne großen Aufwand auffangen und zu großen Teilen zurückführen.

Die gemessenen Adsorptionskapazitäten liegen ausnahmslos unter denen der in Tab. 1 aufgeführten Materialien. Dem ist jedoch hinzuzufügen, dass nicht in allen Fällen Ergebnisse gefunden wurden, die den für den eigenen Anwendungsfall relevanten Messparametern entsprechen. Zudem wurden in den meisten Fällen lediglich die Partialdrücke des CO₂ angegeben und nicht der Gesamtdruck. Es ist bekannt, dass sich erhöhter Druck positiv auf Adsorptionskapazitäten auswirkt. Wäre dies der Fall, so müsste von niedrigeren Literaturwerten ausgegangen werden. Weiterhin sind auch die eigens gemessenen Adsorptionskapazitäten nicht als Absolutwerte, sondern nur untereinander vergleichbar anzusehen. Grund dafür ist eine nicht genau definierbare Totzeit und dass der verwendete Messapparat nicht für solch geringe Adsorptionskapazitäten ausgelegt ist, wie es bei Chitosan aufgrund seiner geringen Masse und Dichte der Fall ist. So ist das dynaSorb BT nur in der Lage, alle vier Sekunden Werte aufzunehmen. Da die nahezu vollständige Beladung der untersuchten Aerogele in weniger als drei Minuten stattfindet, stellt ein Messintervall von vier Sekunden hier einen signifikanten Unsicherheitsfaktor dar. Dieser Umstand ist deutlich in Abb. 27 anhand der im Vergleich zu Abb. 28 äußerst schlecht aufgelösten Durchbruchskurve zu sehen. Während die IR-Spektren keinen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Erfolg der Reaktion vermuten lassen, lässt sich zumindest im Fall von CSPEI eine solche Abhängigkeit anhand der Adsorptionskapazitäten beobachten. Selbst wenn nicht von Absolutwerten auszugehen ist, bietet CSEH die höchste Adsorptionskapazität aller Proben. Es ist das einzige Molekül mit einem signifikanten unpolaren Rest. Dies lässt vermuten, dass CO₂ zumindest unter den gegebenen

Versuchsbedingungen stärker mit unpolaren Resten interagiert, als mit Aminogruppen. Auch eine Verringerung des molaren Verhältnisses von Additiv zu Chitosan hat keine nennenswerten Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität. Vermutlich hätten bessere Ergebnisse erzielt werden können, wäre die Versuchsreihe bei pH13 durchgeführt worden. Da allerdings zum Entscheidungszeitpunkt die Auswertungssystematik für die dynamische Gasadsorption noch zu ungenau war, deutete damals alles auf pH11 als geeignete Reaktionsbedingung hin. Die REM Aufnahmen der Proben zeigen, dass die Funktionalisierung ohne signifikante Änderung der Nanostruktur einhergeht.

Bezieht man die molare Masse des Stickstoffanteils von CS, PEI und PPD auf die jeweiligen molaren Massen des gesamten Moleküls bzw. der Wiederholungseinheit ergeben sich für CS 9 %, für PEI 33 % und für PPD 26 % Stickstoff. Unter der Annahme, dass maßgebend primäre Aminogruppen für die Chemisorption von CO₂ verantwortlich sind, verändert sich dieses Verhältnis jedoch. Somit kann für PPD aufgrund der Funktionalisierung nur noch eine Aminogruppe berücksichtigt werden. Bei PEI kann dieser Umstand vernachlässigt werden, da es sich um ein stark verzweigtes Molekül mit einem hohen Anteil an primären Aminogruppen pro Wiederholungseinheit handelt. In beiden Fällen kann allerdings auch das Chitosan-eigene Amin nicht mehr berücksichtigt werden. Aus diesen Überlegungen ergeben sich weiterhin 9 % Stickstoff für CS, jedoch 12 % für PEI und 13% für PPD. Bedenkt man die Mängel der Methode zur Messung der Gasadsorption und eventuelle Fluktuationen bei der Vollständigkeit der Funktionalisierung, stimmen diese Werte gut mit den gemessenen Adsorptionskapazitäten überein.

Die Stickstoffkonzentration bietet des Weiteren eine Erklärung dafür, wieso die IR-Spektren kaum voneinander zu unterscheiden sind.

Auch die gemessenen BET-Oberflächen heben sich nicht sonderlich voneinander ab. Aus den Messergebnissen geht jedoch ohnehin kein direkter Zusammenhang zwischen Adsorptionskapazität und Oberfläche hervor. Allerdings sind auch die BET bzw. BJH-Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten. Durch die Desorption des Stickstoffs steigt - wie auch bei der Trocknung - der Kapillardruck, was dazu führen kann, dass die Fibrillen nachgeben und mehr Stickstoff freigesetzt wird, als es bei diesem Partialdruck eigentlich der Fall wäre. Dies führt im Fall der BJH-Methode zu einer Verschiebung der Ergebnisse zu größeren Porenweiten.

Die Auswertung der Porengrößen über das Linienschnittverfahren ist schwierig objektiv durchzuführen, aufgrund der chaotischen Nanostruktur der Chitosan-Aerogele. Hinzu kommt die geringe Auflösung der REM-Aufnahme, wegen der vor allem kleinere Poren kaum, bis nicht auszumachen sind und zu größeren zusammengefasst werden. Eine Erhöhung der Auflösung bzw. Vergrößerung ist jedoch nicht ohne Kompromisse umzusetzen. Da damit eine Erhöhung der Energie des Elektronenstrahls einhergeht, ist verstärkt mit aufladungsbedingten Artefakten zu rechnen. Um dem entgegen zu wirken, müsste länger gesputtert werden, was wiederum Feinheiten der Nanostruktur reduzieren könnte. Aus diesen Gründen sind in REM-Aufnahmen erst Poren aufwärts von 40 nm gut zu erkennen. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der Porengrößenverteilung wieder und verfälscht diese dahingehend. Es ist also davon auszugehen, dass die



Auswertung einer besser aufgelösten Aufnahme eher mit der BJH-Porengrößenverteilung übereinstimmt.

Dass sich die IR-Spektren der unterschiedlichen Proben so stark gleichen, ist zu erwarten, da durch das Funktionalisieren, vom Phenylring einmal abgesehen, keine zusätzlichen Elemente oder funktionellen Gruppen addiert werden. PEI beinhaltet zwar unterschiedliche Amine, jedoch adsorbieren primäre und sekundäre Amine beide in einem ähnlichen Wellenzahlbereich um 3300 cm^{-1} , der zusätzlich noch von den O–H-Streckschwingungen des Chitosans überlagert wird. Weiterhin ist davon auszugehen, dass der ohnehin überlagerte Epoxidring ($3060 - 3040\text{ cm}^{-1}$) [11] des EH sich nach der Reaktion nicht wieder schließt, da kein NaOH vorhanden ist. Im Anbetracht der vergleichbaren Stickstoffkonzentrationen ist sogar davon auszugehen, dass selbst eine quantitative Auswertung mittels IR-Spektroskopie schwerfallen würde, da die Stickstoffkonzentration zusätzlich zu den bereits erwähnten Überlagerungsproblemen mindestens zwischen CSPEI und CSPPD sowie CS und CSEH sehr ähnlich sind.

6 Ausblick

Möglichkeiten zur Verbesserung der CO₂-Adsorptionskapazitäten bieten sich unter anderem darin, den Adsorptionsvorgang in Anwesenheit von Wasser durchzuführen, da sich laut Choi et al. die theoretische Amineffektivität von 0,5 mol CO₂ pro mol N auf 1 mol erhöhen würde. [4] Weiterhin kommt der Einsatz anderer Edukte infrage. PEI ist ein großes und stark verzweigtes Molekül mit vielen Aminogruppen. PPD dagegen ein kleineres Molekül mit entsprechend weniger Aminogruppen. Die effektive Amindichte ist damit ähnlich, jedoch bei PEI immer noch höher, was sich auch in der höheren Adsorptionskapazität widerspiegelt. Es ist demnach zu überlegen, wie ein Molekül mit höherer Amindichte, wie z.B. Melamin (C₃H₉N₆), oder Pentaethylenhexamin (PEHA) (C₁₀H₂₈N₆) sich auf die Adsorptionskapazität auswirkt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Aerogel-Beads zu pyrolysieren, wodurch das Netzwerk zu einem Kohlenstoffgerüst reduziert würde. Da CO₂ aufgrund seiner Linearität ebenso wie Kohlenstoff unpolar ist, würden Interaktionen mit dem Netzwerk gefördert. Im Gegensatz dazu ist Chitosan äußerst polar und kann mit CO₂ demnach nur über den Mechanismus der Chemisorption interagieren. Des Weiteren würde durch die Pyrolyse Mikroporosität erzeugt, welche ebenfalls wichtig für die Physisorption von CO₂ ist. [16]

7 Literaturverzeichnis

1. Banks, I.R., et al. (2005) A chitin synthase and its regulator protein are critical for chitosan production and growth of the fungal pathogen *Cryptococcus neoformans*, *Eukaryot Cell*, 4, pp. 1902-1912.
2. Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P. (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, pp. 373-380.
3. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, pp. 309-319.
4. Choi, S., Drese, J.H., and Jones, C.W. (2009) Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem*, 2, pp. 796-854.
5. Fujiki, J. and Yogo, K. (2014) Carbon dioxide adsorption onto polyethylenimine-functionalized porous chitosan beads, *Energy & Fuels*, 28, pp. 6467-6474.
6. Ganesan, K., Ratke, L., and Milow, B. *On the versatile properties of polysaccharide aerogels after physical and chemical modifications.* in *5th EPNOE International Polysaccharide Conference*. 2017. Jena, Deutschland.
7. González, M.G., Cabanelas, J.C., and Baselga, J. (2012) Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake, *Infrared Spectrosc. Mater. Sci. Eng. Technol.* 2012, InTech.
8. Kawamura, Y., et al. (1993) Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin, *Ind. Eng Chem Res*, 32, pp. 386-391.
9. Kistler, S.S. (1931) Coherent expanded aerogels and jellies, *Nature*, 127, pp. 741.
10. Kumar, M.N.V.R. (2000) A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polym.*, 46, pp. 1-27.
11. Lambert, J., B, et al. (2012) Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, Book Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie. Pearson Education Deutschland GmbH, München.
12. Mason, J.A., et al. (2011) Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption, *Energy Environ. Sci.*, 4, pp. 3030-3040.
13. Mezger, T.G. (2012) Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, Book Das Rheologie Handbuch:

Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. Vincentz Network, Hannover.

14. Micromeritics Instrument Corporation, AccuPyc II 1340 Pycnometer, <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AccuPyc-II-1340.aspx>, 09.10.2017.
15. Micromeritics Instrument Corporation, *Gas Adsorption Theory*. micromeritics Instrument Corporation.
16. Primo, A., et al. (2012) From biomass wastes to highly efficient CO₂ adsorbents: graphitisation of chitosan and alginate biopolymers, *ChemSusChem*, 5, pp. 2207-2214.
17. Prüße, U., et al. (2002) Bead production with JetCutting and rotating disc/nozzle technologies, *Landbauforschung Völkenrode, SH241*, pp. 1-10.
18. Quantachrome GmbH & Co. KG, Breakthrough Curves, <http://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement/>, 03.11.2017.
19. Quantachrome GmbH & Co. KG, Durchbruchskurven: dynamische Sorption von Gas- und Dampfgemischen, <http://www.quantachrome.de/messmethoden/#messmethoden-durchbruchskurven>, 09.10.2017.
20. Saifuddin, N., Nur, Y., and Abdullah, S. (2011) Microwave Enhanced Synthesis of Chitosan-Graft-Polyacrylamide Molecular Imprinting Polymer for Selective Removal of 17β-Estradiol at Trace Concentration, *Asian J. Biochem.*, 6, pp. 38-54.
21. Smirnova, I. and Gurikov, P. (2017) Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*
22. Subrahmanyam, R., et al. (2015) On the Road to Biopolymer Aerogels—Dealing with the Solvent, *Gels*, 1, pp. 291-313.

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Links: CO₂-Adsorptionsmechanismus primärer und sekundärer Amine. Rechts: Adsorptionsmechanismus tertiärer Amine [4]

Abb. 2: Links: Strukturformel von Chitin. Rechts: Strukturformel von Chitosan;
 $\frac{x}{y} > 0,5$

Abb. 7: Strukturformeln aller verwendeten addierten Edukte

Abb. 3: Mögliche Formen von Polysaccharid-Aerogelen. [6]

Abb. 4: Schematische Darstellungen der vorgestellten Beadproduktionsmethoden.
[17] Mit freundlicher Genehmigung von Kathirvel Ganesan.

Abb. 5: Funktionsprinzip eines JetCutters [17]

Abb. 6: Aufbau des JetCutters

Abb. 7: Strukturformeln aller verwendeten addierten Edukte

Abb. 8: Apparativer Aufbau zur Funktionalisierung

Abb. 9: Veranschaulichung der Begriffe skelettal und umhüllend. Die weißen Flächen stehen für das skelettale Volumen eines Beads; die vom blauen Umriss eingeschlossene Fläche für das umhüllende Volumen.

Abb. 10: Links: Drei Detailebenen der dynamischen Adsorption. Rechts: Beispiel einer Durchbruchskurve und Sorptionswärmen

Abb. 11: Rheologisches Verhalten zweier unterschiedlich konzentrierter Chitosan-Lösung

Abb. 12: Schrumpfung von Chitosan-Aerogel-Beads bei steigender Ethanol-Konzentration

Abb. 13: Links: reines Chitosan-Aerogel. Rechts: mit PPD funktionalisiertes Chitosan-Aerogel (exemplarisch für alle funktionalisierten Chitosan-Aerogele)

Abb. 14: *a)* Vollständiger CSPEI-Bead - exemplarisch für sämtliche Proben; *b)* Äußere Feinstruktur von CSPEI_{pH11}; *c)* innere Feinstruktur von CSEH mit Ausbildung von Makroporen; *d)* Nahaufnahme der Feinstruktur von CSEH

Abb. 15: *a), b)* REM-Aufnahmen eines aufgerissenen Beads der Versuchsreihe CSPPD_{pH13}, der eine deutliche Schichtbildung aufweist; *c), d)* Nahaufnahmen einer solchen Schicht anhand eines aufgerissenen Beads der Versuchsreihe CSPEI_{pH13}

Abb. 16: REM-Aufnahme von CSPPD_{pH13}. Auswertung der Porengrößen über das Linienschnittverfahren

Abb. 17: REM-Aufnahme von CSPEI_{pH13}. Auswertung der Porengrößen über Linienschnittverfahren

Abb. 18: Porengrößenverteilung von CSPPD_{pH13}; ausgewertet mittels BJH (dunkelgrau) und graphisch aus REM-Aufnahmen (schraffiert).

Abb. 19: Porengrößenverteilung von CSPEI_{pH13}; ausgewertet mittels BJH und graphisch aus REM-Aufnahmen

Abb. 20: FT-IR Spektrum von Chitosa

Abb. 21: Strukturformel eines Glucosamin-Moleküls

Abb. 22: FT-IR-Spektren von CSPEI bei unterschiedlichen pH-Werten

Abb. 23: IR Spektren von CSPPD bei unterschiedlichen pH-Werten

Abb. 24: Vergleich der FT-IR-Spektren aller funktionalisierten Proben und der Referenz (Chit01) untereinander

Abb. 25: Vergleich der Adsorptionskapazitäten der einzelnen Chitosan Komposite bei unterschiedlichen pH-Werten

Abb. 26: Abhängigkeit der Adsorptionskapazität des Chitosan-Polyethylenimin-Hybrid von der Menge PEI. CSPEI 1:5 entspricht CSPEIpH11.

Abb. 27: Durchbruchkurve für CSPEIpH13; exemplarisch für sämtliche Aerogel-Proben [1 bar | 25 °C | 5% CO₂]

Abb. 28: Durchbruchkurve des Referenzmaterials (Aktivkohle) [5 bar | 40 °C | 5% CO₂]