

Sampsa Holm

# NANOSELLULOOSA AEROGEELI

ja sen ominaisuudet

Materiaalitekniikka  
Kandidaatintyö  
Maaliskuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Sampsa Holm: Nanoselluloosa aerogeeli ja sen ominaisuudet  
Tampereen yliopisto  
Kandidaatintyö  
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma  
Maaliskuu 2022

---

Tässä työssä käydään läpi nanoselluloosasta valmistetun aerogeeelin valmistuskeinoja, materiaaleja ja kuinka ne vaikuttavat sen ominaisuuksiin, sekä käydään läpi eri käyttökohteita. Tämän työn tavoite on myös selvittää mitä etuja nanoselluloosa-aerogeeelillä on epäorgaanisiin aerogeeleihin verrattuna ja voiko sitä käyttää vaihtoehtoisena materiaalina eri käyttökohteissa.

Nanoselluloosaa on mahdollista valmistaa kaikista selluloosaa sisältävistä materiaaleista, kuten puusta tai muista kasvikunnan lajeista. Koska se on luonnollinen materiaali sen voi myös helposti kierrättää.

Nanoselluloosasta valmistettua aerogeeeliä valmistetaan joko nanokiteen kokoisesta selluloosasta (engl. crystalline nanocellulose, CNC) tai mikrometrin pituisista selluloosakuiduista (engl. cellulose nanofibril, CNF). Nanoselluloosan valmistuksessa käytetään yleensä kolmea eri valmistusmenetelmää: happohydrolyysi, entsyymipohjainen happohydrolyysi ja TEMPO-oksidaatio. Tämän työn aikana käydään läpi molempien olomuotojen, CNC ja CNF, valmistuskeinot, sekä vaikutus aerogeeelin rakenteeseen ja ominaisuuksiin.

Aerogeeelin valmistusmenetelmissä on myös kolme eri vaihtoehtoa: Superkriittinen kuivaus, pakastekuivaus ja ilmakeivaus, joista jokaisella on omat vahvuudet ja heikkoudet. Valmistusmenetelmistä jokainen käydään aluksi yleisesti läpi ja myöhemmin vielä kuinka kyseinen valmistusmenetelmä vaikuttaa nanoselluloosa-aerogeeelin rakenteeseen ja ominaisuuksiin.

Ominaisuuksien puolesta nanoselluloosa-aerogeeli on erittäin monipuolisesti muokattavissa, niin valmistustavasta, kuin lähtöaineen pitoisuuksista tai tyypistä alkaen. Tässä työssä käydään läpi nanoselluloosa-aerogeeelin ominaisuuksia kuten tiheys, huokoisuus, spesifinen pinta-ala (engl. specific surface area, SSA), sekä mekaaninen kestävyys.

Lopuksi tarkastellaan käyttökohteita, kuten eristeitä, öljyn talteenottoa, ilmansuodattimia ja hiilidioksidin talteenottoa. Edellä mainituissa käyttökohteissa tarvitaan parhaan tehokkuuden saavuttamiseksi materiaalia, jolla on huokoinen rakenne kuten aerogeeleillä on. Käyttökohteissa tarkastellaan myös, kuinka ne hyödyntävät eri tavoilla valmistettua nanoselluloosa-aerogeeeliä.

Avainsanat: Nanoselluloosa, aerogeeli, selluloosa nanokristalli, CNC, selluloosa nanokuitu, CNF, TEMPO-oksidaatio, superkriittinen kuivaus, pakastekuivaus, ilmakeivaus, tiheys, SSA, huokoisuus

# ABSTRACT

Sampsa Holm: Nanocellulose aerogel and it's properties  
Tampere University  
Bachelor's degree  
Material sciences  
March 2022

---

Aerogel manufactured from nanocellulose has risen as one of the more interesting renewing materials in recent times. This work shows all the most common manufacturing methods for nanocellulose aerogel and all the different starting materials that can be used and how it all affects the properties of the aerogel. The goal of this literature review is to find out what is the most optimal way to prepare nanocellulose aerogel and how it is and could be used.

As a raw material nanocellulose is easily obtained from all cellulose-based materials. Because it is a natural material, aerogels made from it can be recycled or reused very easily, unlike aerogels made from non-organic materials for example. There are certain processes that are used to make nanocellulose from cellulose. If the cellulose is needed in nanocrystal form, or CNC, then acid hydrolysis or enzyme acid hydrolysis is used. Other form of nanocellulose is the fibrillated nanocellulose, or CNF, that can be manufactured by TEMPO-oxidation reaction. This work goes through all these different nanocellulose preparation methods and how the nanocellulose form, CNC, or CNF, affects the properties of the aerogel.

There are three different ways to dry the aerogel: supercritical drying, freeze drying and ambient room temperature drying, each of these have their own strengths and weaknesses. This work examines all these manufacturing methods and how they change the properties and structure of nanocellulose aerogel.

The properties of nanocellulose aerogel are very easy to manipulate in many ways, from the manufacturing process to concentrations or the type of the starting materials. In this work the following properties are examined: density, porosity, and specific surface area (SSA).

In the last part we go through some known or possible uses for this type of material and how the nanocellulose aerogel was prepared to each case.

Keywords: Nanocellulose, aerogel, CNC, CNF, TEMPO-oxidation, supercritical drying, freeze drying, ambient room temperature drying, density, SSA, porosity

# ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Tampereen yliopiston materiaalitekniikan laitokselle.

Ohjaajani toimi Tampereen yliopiston materiaaliopinlaitoksen yliopisto-opettaja Sanna Auvinen, joka oli kärsivällinen ja tukenani koko kirjoitus prosessin ajan. Ohjeiden ja kannustuksen avulla pääsin työssä eteenpäin. Sain myös työhöni tärkeää kritiikkiä sen ollessa paikallaan. Kiitän häntä varsinkin erittäin hyvästä yhteydenpidosta, kärsivällisyydestä ja tuesta koko kirjoitustyön ajan.

Tampereella, 15. helmikuuta 2022

Sampsa Holm

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. AEROGEEELIT YLEISESTI .....	2
2.1 Aerogeelien materiaalit ja ominaisuuksia .....	2
2.2 Aerogeelien valmistus superkriittisellä kuivauksella.....	3
2.3 Aerogeelin valmistus pakastekuivaamalla .....	5
2.4 Ilmakuivaus.....	6
2.5 Aerogeelien ominaisuudet.....	6
2.5.1 Tiheys .....	7
2.5.2 Huokoisuus .....	7
2.5.3 Spesifinen pinta-ala .....	7
3. NANOSELLULOOSAN VALMISTUS .....	8
3.1 Nanoselluloosan valmistus happohydrolyysillä .....	8
3.2 TEMPO-oksidaatio.....	10
3.3 Entsyymipohjainen prosessi.....	12
4. NANOSELLULOOSA-AEROGEEELIN VALMISTUS JA RAKENNE .....	14
4.1 Nanoselluloosa geelin valmistaminen .....	14
4.2 Valmistetun nanoselluloosageelin kuivaus .....	15
4.2.1 Superkriittinen kuivaus .....	15
4.2.2 Pakastekuivaus.....	16
4.2.3 Nanoselluloosageelin kuivaus huoneilmassa .....	19
4.3 Ominaisuudet ja niiden muokkaus.....	20
4.3.1 Tiheys ja huokoisuus .....	20
4.3.2 Spesifinen pinta-ala (SSA).....	22
4.3.3 Mekaaniset ominaisuudet .....	23
5. KÄYTTÖKOHTEET .....	25
5.1 Eristeet.....	25
5.2 Öljyn absorbointi vuodoista .....	26
5.3 Ilmansuodattimet.....	28
5.4 Hiilidioksidin talteenotto.....	29
6. YHTEENVETO.....	31
7. LÄHTEET.....	32

# KUVALUETTELO

- Kuva 1.** Valmiin piioksidi ( $\text{SiO}_2$ ) aerogelin ulkomuoto [4].....2
- Kuva 2.** Hiilidioksidin faasikuvaaja, josta voidaan havaita superkriittinen piste [5].....4
- Kuva 3.** Kuva 1. Selluloosan hajottaminen nanoselluloosaksi happohydrolyysillä, reaktio etenee ylhäältä alas [11].....8
- Kuva 4.** Havainnollistava kuva selluloosan pinnassa oleva C6 hydroksiryhmistä jotka reagoivat TEMPO-oksidaatioon [12].....9
- Kuva 5.** TEMPO-oksidaatio nanoselluloosan C6 hydroksyyllille, aineina: TEMPO/NaBr/NaClO, pH = 10–11 [12].....10
- Kuva 6.** TEMPO-oksidaatio, jossa aineina TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>, pH = 4.8–6.8 [12].....11
- Kuva 7.** . Nanoselluloosa-aerogelin huokosrakenne normaalissa pakastimessa -18°C (a) ja nestemäisessä työssä -190 °C (b), kuvattu SEM avulla [21].....15
- Kuva 8.** Jäädäytys-sulatus-sykliden vaikutus pakastekuivattuun nanoselluloosa-aerogelin rakenteeseen. Jäädäytys-sulatus-sykliden määrä vaakarivissä a-c on 1x kappaletta, d-f on 1.5x kappaletta ja g-i on 3x kappaletta. Pystyrivissä a-g on kuva poikkileikkauksesta, b-h pitkittäissuuntaisesta leikkauksesta ja c-i on kuvat pinnasta [22].....16
- Kuva 9.** Nanoselluloosa-aerogelin tiheyden muutos massaprosentin kasvaessa kirjallisuusarvoista [22,24,25,26,27,28].....19
- Kuva 10.** . Nanoselluloosa-aerogelin huokoisuuden muutos massaprosentin kasvaessa kirjallisuusarvoista [22,24,25,26,27,28].....19
- Kuva 11.** CNC ja CNF valmistettujen aerogelien SSA arvojen vertailua laatikkokaaviolla. Tumma viiva laatikon keskellä on keskiarvo, arvot kirjallisuudesta [22,24,25,26,27,28,32]...20
- Kuva 12.** Selluloosaketjun monomeerien väliset vetysidokset katkoviivalla, jotka lujittavat rakennetta, vetysidoksia tapahtuu myös kuitujen pintojen välillä, mikä selittää CNF paremmat mekaaniset ominaisuudet [30, s.974].....22
- Kuva 13.** Lasikuituilmansuodatin, johon on lisätty nanoselluloosa-aerogeliä pakastekuivauksen avulla, osio a on ilman nanoselluloosaa, b ja c nanoselluloosan lisäyksen jälkeen eri suurennoksilla [38].....26

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

<b>CNC</b>	Cellulose nanocrystals
<b>CNF</b>	Nano-fibrillated cellulose or cellulose nanofiber
<b>TEMPO</b>	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
<b>TOCN</b>	TEMPO-oxidized cellulose nanofiber
<b>SSA</b>	Specific surface area
<b>BTCA</b>	1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid
<b>GPTMS</b>	Glycidoxypropyltrimethoxysilane
<b>BET</b>	Brunauer-Emmet-Teller method
<b>MTES</b>	Methyltriethoxysilane or Silanol

**AEAPMDS** N-(2-Aminoethyl) -3-amino-propylmethylmethoxysilane

# 1. JOHDANTO

Aerogeelit ovat alhaisen tiheyden ja suuren pinta-alan omaavia materiaaleja, joilla on erittäin hyvä lämmöneristävyys ja ne ovat kevyitä. Perinteisesti ne valmistetaan epäorgaanisista materiaaleista, mikä rajoittaa niiden käyttökohteita. Rajoitukset johtuvat materiaalien hinnasta ja valmistusprosessin vaikeudesta. Tällä tavalla valmistetulla aerogeelillä on yleisesti heikot mekaaniset ominaisuudet: niitä ei voi taivuttaa tai ne eivät kestä kovia iskuja ilman sirpaloitumista.

Hyvien ominaisuuksien, kuten suuren spesifisen pinta-alan ja alhaisen tiheyden, takia on tutkittu tapoja, joilla aerogeelistä saisi mekaanisesti vahvempaa. On myös tutkittu voisiko sitä tehdä edullisemmasta ja uusiutuvasta materiaalista ja on havaittu, että epäorgaaniset lähtöaineet voi korvata orgaanisella nanoselluloosalla. Tällöin saada huomattavasti kestävämpiä aerogeelejä ja samalla pystytään pitämään kaikki hyvät ominaisuudet mitä perinteisillä aerogeeleillä on [1].

Nanoselluloosa on ollut jo useamman vuoden mielenkiintoinen tutkimuskohde sen ominaisuuksien kuten tiheyden, korkean lujuuden sekä helpon saatavuuden ansiosta. Sen avulla pystytään tekemään materiaaleja, joiden avulla voisi korvata nykyisessä käytössä olevia materiaaleja, jotka eivät ole uusiutuvia tai ovat kalliita. Samalla saataisiin pidettyä lähes samat tai jopa paremmat ominaisuudet ja sitä tuotetaan uusiutuvasta lähteestä, mikä on nykyään erittäin tärkeää [1].

Selluloosa on luonnonpolymeeri, joka esiintyy kasvien ja puiden rakennusaineena. Se koostuu pitkistä ketjuista, missä vuorottelevat amorfiset selluloosaketjut ja kiteiset selluloosa osuudet. Nanoselluloosaa varten tarvitaan vain kiteinen selluloosa, joka erotetaan amorfisesta selluloosasta kemiallisesti, jolloin saadaan selluloosa nanokiteitä eli CNC (myös CNF) tai mekaanisesti, jolloin saadaan mikrofibrilloitua selluloosaa eli MFC [1].

Tässä työssä tutustutaan nanoselluloosasta valmistettuun aerogeeleihin, sen rakenteeseen ja ominaisuuksiin, sekä miten ominaisuuksia voi muokata eri tavoilla. Tämän työn tarkoituksena pyritään myös vastaamaan kysymykseen, miten nanoselluloosa aerogeeli eroaa normaalista aerogeelistä ja onko se parempi vaihtoehto erilaisiin sovelluksiin kuten eristeisiin tai öljynkeräykseen.

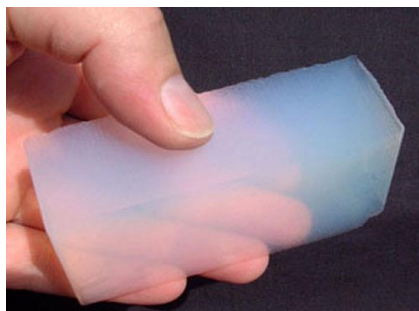


## 2. AEROGEEELIT YLEISESTI

### 2.1 Aerogeelien materiaalit ja ominaisuuksia

Aerogeelit määritellään kiinteiksi aineiksi, jotka ovat huokoisia ja joiden tiheys on erittäin alhainen. Ensimmäisen kerran aerogeeliä valmistti Samuel Stephens Kistrel vuonna 1931 [2]. Nimi tulee aerogeelin koostumuksesta, joka voi olla jopa 99.8 % ilmaa (aero) ja geeliosa tulee lähtöaineesta, joka on yleensä geelimäisenä ennen kuin siitä poistetaan neste ja se korvataan ilmalla. Tätä kutsutaan sol-gel prosessiksi, missä kiinteä lähtöaine liuotetaan ja siitä muodostetaan geeli, joka kuivataan [2]. Alhainen tiheys saavutetaan tällä prosessilla, sillä kun neste poistetaan geelistä, jää siinä oleva kiinteä aine samaan positioon toisiinsa linkittyneenä, kolmiulotteisessa avaruudessa, kuin se oli suspensiossa geelissä. Rakenteen atomit ovat vain muutamien sidosten kautta toisiinsa yhteydessä, tämän takia epäorgaanisista lähtöaineista valmistettu aerogeeli on joissain tapauksissa hyvin haurasta. Rakenne murenee pienestäkin iskusta, kun rakenneatomien sidokset eivät kestä rasitusta ja luhistuvat.

Valmistaessa aerogeelejä käytetään yleensä epäorgaanisia aineita kuten pii (Si), hiilinanoputkia, grafeenia tai metallinanopartikkeleita. Edellä mainituista ainesta valmistettu aerogeeli on piin ja hiilijohdannaisten kanssa hyvin alhaisen tiheyden omaavia 0,1–0,3 % suhteellinen tiheys verrattuna puhtaaseen kiinteään aineeseen. Metalleista valmistetut ovat huomattavasti tiheämpiä 0,5–10 % suhteellisella tiheydellä kiinteän aineen tiheyteen nähden [2]. Piistä valmistettua aerogeeliä nähtävissä kuvassa 1.



**Kuva 2. Valmiin piioksidi ( $\text{SiO}_2$ ) aerogelin ulkomuoto [4].**

Piistä ja muista eniten tutkituista epäorgaanisista lähtöaineista valmistetut aerogeelit ovat yleensä erittäin hauraita niiden rakenteen takia, kun halutaan mahdollisimman alhaista tiheyttä. Tämä tarkoittaa, että näistä lähtöainesta valmistetut aerogeelit soveltuvat vain hyvin rajoitettuihin tarkoituksiin, missä siihen ei kohdistu mekaanisia jännityksiä.

Metalleista valmistetut aerogeelit ovat kestävämpiä, mutta niissä ei ole niin hyvä tiheys. Huomioitavaa on myös lähtöaineiden hinta ja saatavuus osan näiden epäorgaanisten lähtöaineiden kanssa [2].

## 2.2 Aerogeelien valmistus superkriittisellä kuivauksella

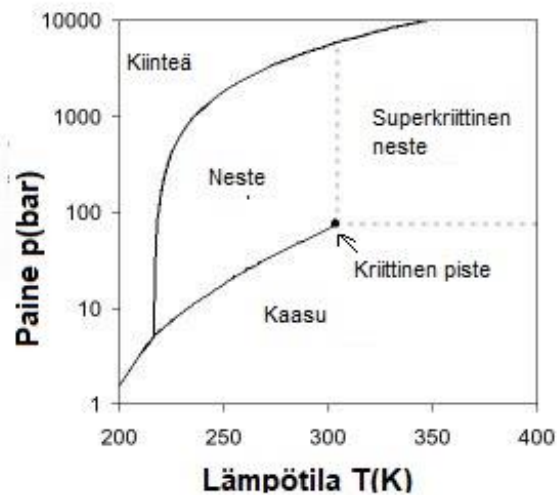
Superkriittinen kuivaus hyödyntää liuottimen viemistä kriittisenpisteen ohi, jolloin aerogeelin rakenne ei hajoa. Kuivaus tällä tavalla on aikaa kuluttava ja kallis prosessi, siinä on monia välivaiheita ja laitteisto on kallis. Aerogeelien valmistuksessa se on silti välttämätön, jos halutaan ehjä lopputuote.

Prosessi alkaa geelin valmistuksella, jossa liuottimena toimii yleensä alkoholi, mutta se valitaan aerogeelin lähtöaineen mukaan. Geeliä sekoitetaan, jotta kiinteä aine jakautuu mahdollisimman tasaisesti, jonka jälkeen sen annetaan jähmettyä. Valmis geeli on hyvin haurasta ja sille pitää suorittaa liuottimen vaihto, jossa geelin liuottimena toimiva neste vaihdetaan toiseen, jotta lopullinen liuottimen vaihto hiilidioksidiin onnistuisi paremmin. Tämä tapahtuu upottamalla geeli uuteen liuottimeen ja sen annetaan olla useita päiviä, jotta vanha liuotin on kokonaan poistunut. Tämä askel toistetaan mahdollisesti, jos vanhaa liuotinta on vielä geelissä. Liuotinvaihdossa on myös riskinä kiinteän faasin rakenteen murtuminen, sillä liuotin voi aiheuttaa kapillaarisia voimia, kun se poistuu rakenteen sisältä [3].

Liuottimen vaihdon jälkeen se toistetaan vielä kerran, mutta tällä kertaa se tapahtuu alkoholista nestemäiseen hiilidioksidiin. Tämä täytyy suorittaa painekammiossa, jotta hiilidioksidi pysyy nestemäisenä. Painekammion nestettä päästetään ulos tietyn väliajoin, jotta vanha liuotin pääsee poistumaan ja kammion sisään jää vain nestemäistä hiilidioksidia. Tämä saadaan selville, kun nesteen poiston yhteydessä ei tule enää vanhaa nestemäistä liuotinta ulos. Tällöin poistuu vain hiilidioksidia, joka poistuu vain kaasuna paineen alenemisen takia [3].

Nestemäinen hiilidioksidi viedään sitten superkriittiseen pisteeseen, jotta se voidaan poistaa aerogeelistä. Superkriittinen kuivaus on isoterminen prosessi eli siinä lämpötila pysyy samana ja painetta säätämällä se viedään superkriittiselle alueelle. Siinä hyödynnetään aineen ominaisuuksia, kun se on superkriittisen pisteen yläpuolella, eli se esiintyy nesteen ja kaasun välimuotona, jota sanotaan superkriittiseksi nesteeksi. Hiilidioksidi on yleisimmin käytetty aine superkriittisessä kuivauksessa, sen superkriittinen piste on 304.13K ja 73.8 bar, jotka ovat hyvin turvallisella alueella muihin aineisiin nähden. Se on

myös kemiallisesti stabiili, se on halpaa, ei ole myrkyllinen, eikä ole tulenarkaa. Muiden liuottimien käytössä on ongelmana tulenarkuus, sekä korkeampi superkriittinenpiste, kuten etanolilla tai metanolilla. Vesi ei myöskään toimi superkriittisessä kuivauksessa sillä sen aiheuttamat kapillaariset jännitykset hajottavat aerogeeelin huokoisen rakenteen, kun se poistuu aerogeeelin sisältä [3]. Hiilidioksidin superkriittinen piste faasikuvaajassa nähtävissä kuvassa 2.



**Kuva 3. Hiilidioksidin faasikuvaaja, josta voidaan havaita superkriittinen piste [5].**

Superkriittinen kuivaus toimii koska siinä hiilidioksidi ei koe faasimuunnosta vaan siitä tulee suoraan kaasua. Tämä tarkoittaa, että aerogeeelin rakenteisiin ei synny lainkaan kapillaarisia voimia ja sen rakenne säilyy samalla kun sen huokoset täyttyvät ensin hiilidioksilla ( $\text{CO}_2$ ) ja myöhemmin ilmalla. Myös muitakin aineita voi käyttää liuottimena superkriittisessä kuivauksessa, mutta ne eivät ole niin turvallisia kuin hiilidioksidi. Lämpötilat muiden aineiden kanssa ovat jopa useita satoja celsius asteita enemmän ja painetta vielä enemmän, kuin mitä on hiilidioksidin kanssa. Tämän takia tehdään liuotinvaihto useaan kertaan, vaikka se on työläämpi prosessi [3].

Tämä tapa valmistaa aerogeeeliä on aikaa kuluttava ja kallis. Myöskään epäorgaaniset aerogeeelit eivät ole laajasti ja yleisesti hyödynnettävissä niiden erittäin kohdistettujen käyttötarkoitusten takia, kuten avaruusalusten eristeet [3].

Edellä mainittujen asioiden takia on tutkittu uusia tapoja ja materiaaleja valmistaa aerogeeeliä. Raaka-aineina on kokeiltu useita eri materiaaleja kuten epoksi pii komposiitteja, hybridimateriaaleja polymeereista ja metallioksideoita, mutta näissä hinta on yleensä suuri [2].

Tämän johdosta on ryhdytty tutkimaan orgaanisia aineita, kuten nanoselluloosaa, josta valmistetulla aerogeelillä on huomattavasti paremmat mekaaniset ominaisuudet ja se on halvempaa, sekä helpompaa valmistaa nykyaikaisilla metodeilla. Nanoselluloosalla on myös hyvä saatavuus, joka yhdistettynä edellä mainittuihin ominaisuuksiin tekisi siitä erittäin hyvän vaihtoehdon epäorgaanisille aerogeeleille. Vaikka nanoselluloosa-aerogeeelin ominaisuudet ovat hieman huonommat kuin epäorgaanisilla, olisi siitä tuotetut johdannaiset paljon halvempia valmistaa ja ne saisi laajempaan käyttöön helpommin [1,3].

### 2.3 Aerogeeelin valmistus pakastekuivaamalla

Toinen tapa saavuttaa aerogeelille tarvittava rakenne on pakastekuivaus (engl. freeze-dry method). Siinä geeli jäädytetään joko hitaasti  $-20^{\circ}\text{C}$  eli peruspakastimessa ja sen jäädyttyä se laitetaan paineastiaan jossa 1–2 Pa alipaine sublimoi kiinteäksi jäätyneen geelin suoraan kaasuksi. Normaalissa pakastimessa geelin jäädyttäminen tapahtuu hitaasti ja tämän takia kiinteät partikkelit geelin sisällä alkavat kasaantua syntyvien jääkiteiden ympärille. Tästä tulee suuria kavitaatioita aerogeeelin sisärakenteeseen, joka pienentää spesifistä pinta-alaa ja aerogeeeli on mekaanisesti heikompaa [6].

Toinen tapa on käyttää nestemäistä typpeä, jolla saavutetaan noin  $-190^{\circ}\text{C}$ . Nestemäistä typpeä käyttäessä aerogeeelin rakenne pysyy parempana ja sillä saavutetaankin parempia spesifisiä pinta-aloja (SSA). Parempi rakenne johtuu siitä, että geeli jäätyy huomattavasti nopeammin, jolloin kiinteät partikkelit jähmettyvät paikalleen tasaisesti koko tilavuuteen ja tämä tarkoittaa, että reaktio pinta-ala on suurempi. Myös tässä valmistustavassa jäänyt geeli vietään alipaineeseen, joka on suurusluokkaa 1–2 Pa [7].

Pakastekuivaus sopii vain semmoisille aerogeeleille mitkä ovat mekaanisesti kestävämpiä sillä jäädyttäminen laajentaa geelin. Yleisimpiä materiaaleja tässä tavassa ovat polymeeri- ja komposiitti pohjaiset lähtöaineet, kuten nanoselluloosa tai grafeenioksidiepoksi komposiitti. Myös liuottimen pitää olla helposti jäätyvä. Käytettyjä yhdisteitä on esimerkiksi veden ja alkoholin tai gelatiinin ja alkoholin seokset [6,7].

Molemmilla jäädytys muodoilla on omat etunsa ja valmistustapa valitaan haluttujen ominaisuuksien mukaan mitä valmiin tuotteen käyttökohteessa vaaditaan. Yhteistä molemmilla prosesseilla on se, että ne ovat huomattavasti helpompia suorittaa ja yksinkertaisia verrattuna superkriittiseen kuivaukseen eli tällä tavalla voidaan valmistaa nopeasti ja suuria määriä tuotetta. Ominaisuudet eivät tietty ole niin hyvät kuin superkriittisellä

kuivauksella valmistetulla tuotteella, ja ne sopivat vain tiettyjen lähtöaineiden kanssa käytettäväksi [6,7].

## 2.4 Ilmakuivaus

Yksinkertaisin keino valmistaa aerogeeliä on antaa geelin kuivua haihduttamalla liuottimen pois ilman mitään laitteistoa sisätiloissa vetokaapissa. Esimerkiksi Li et al. huomasi että nanoselluloosa-aerogeeliä voidaan valmistaa samalla tavalla kuin jäätynyttä tofua. Nanoselluloosageelille tehtiin liuotinvaihto ensin pakastamalla se ja vesi vaihdettiin 2-propanoliin, kun geeli oli jäätyneenä. Helpommin haihtuvana liuottimena 2-propanoli haihtui ilman, että aerogeeelin rakenne sortui, kun nanoselluloosageeli sulii ja saavutti huonelämpötilan [8]. Tällä kuivausmenetelmällä saadaan pienillä kustannuksilla tehtyä nopeasti suuriakin määriä aerogeeliä.

Ilmanpaine kuivaus ei sovi kuitenkaan kaiken tyyppisille aerogeeleille, sillä liuottimen haihtuessa tapahtuu kapillaarista painetta, joka hajottaa aerogeeelin rakenteen. Varsinkin piioksidista ( $\text{SiO}_2$ ) tehty geeli ei käy tähän kuivausmenetelmään ollenkaan, se vain murtuisi heti kun liuotin alkaisi haihtua nesteestä kaasuksi.

Jotta saataisiin hyviä tuloksia tällä kuivausmenetelmällä, pitää käyttää semmoisia materiaaleja, jotka ovat hyvin verkostoituneita ja omaavat paremmat mekaaniset ominaisuudet. Esimerkiksi polymeerit, hiilinanoputket tai nanoselluloosa ovat tarpeeksi kestäviä tähän kuivaustapaan [9].

Valmiin aerogeeelin ominaisuudet jäävät myös heikommiksi kuin superkriittisessä tai pakastekuivauksessa. Ominaisuudet voivat silti olla riittävän hyvät tiettyihin käyttökohteisiin, jolloin valmistusmenetelmä on erittäin hyvä, sillä saadaan tuotettua melko halvalla ja paljon verrattuna muihin valmistusmenetelmiin [8,9].

## 2.5 Aerogeealien ominaisuudet

Aerogeealien tärkeimmät ominaisuudet ovat tiheys, huokoisuus ja spesifinen pinta-ala, joiden tarkoitus ja kaavat käydään tässä kappaleessa läpi. Mekaaninen kestävyys on suurimmalla osalla epäorgaanisista aerogeeleistä huono. Sitä tarkastellaan enemmän nanoselluloosa-aerogeeelin ominaisuuksissa, jossa sen vaikutus on suurempi.

## 2.5.1 Tiheys

Aerogeelin keveys suhteessa sen tilavuuteen johtuu sen alhaisesta tiheydestä, joka saavutetaan sen rakenteen ansiosta. Tiheys  $\rho$  voidaan laskea yleisellä tiheyden kaavalla, joka näkyvässä kaavassa 1.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Missä  $m$  on aerogeelin massa milligrammoina (mg) ja  $V$  on aerogeelin tilavuus kuutiokesanttimetreinä ( $\text{cm}^3$ ). Aerogeelien tiheys on yleensä välillä 1–500  $\text{mg}/\text{cm}^3$ , materiaalista ja valmistustavasta riippuen [2].

## 2.5.2 Huokoisuus

Aerogeelin huokoisuus määrittää kuinka suuri osuus sen tilavuudesta on ilmaa. Suuri huokoisuus on hyödyksi esimerkiksi eristeissä, joissa tarvitaan mahdollisimman paljon ilmaa parhaan eristyksen saavuttamiseksi. Huokoisuudessa pitää ottaa myös huomioon kiinteiden partikkeleiden sijoittuminen rakenteessa. Optimaalisinta olisi, jos partikkelit ovat tasaisesti jakautuneet, mutta valmistuksen tai jonkun muun virheen takia ne voivat myös kasaantua yhteen, jolloin huokoisuus on korkea, mutta rakenteellinen koostumus ja kestävyys eivät ole hyviä. Huokoisuuden  $P(\%)$  voi laskea kaavalla 2.

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_n}\right) \times 100\% \quad (2)$$

Missä  $\rho$  ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) on aerogeelin tiheys ja  $\rho_n$  ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) on aerogeelin lähtöaineena käytetyn materiaalin tiheys [2].

## 2.5.3 Spesifinen pinta-ala

Spesifinen pinta-ala määrittää kuinka suuri pinta-ala materiaalilla on suhteessa massaansa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Tähän ominaisuuteen vaikuttaa moni tekijä, kuten raaka-aine, valmistusmenetelmä tai lisäaineet. Yleensä SSA lasketaan BET eli Brunauer-Emmet-Teller metodin avulla. BET metodissa hyödynnetään kaasun adsorptiota kiinteään pintaan, josta spesifinen pinta-ala voidaan sitten laskea. Kaasuna siinä käytetään yleensä typpeä ( $\text{N}_2$ ) 77 K lämpötilassa [10].

### 3. NANOSELLULOOSAN VALMISTUS

Nanoselluloosaa voidaan valmistaa usealla keinolla eri raaka-aineista ja valmistusmenetelmä vaikuttaa suuresti minkä tyylistä nanoselluloosaa saadaan tuotettua ja kuinka korkea saantoprosentti saadaan. Tämän takia on tärkeä tarkastella millä eri tavoin nanoselluloosaa tuotetaan. Nanoselluloosan valmistustapa määrää myös mihin käyttötarkoitukseen siitä valmistettua aerogeeliä kannattaa käyttää.

Nanoselluloosa määritetään joko CNC:ksi (crystalline nanocellulose) tai CNF:ksi (cellulose nanofibrils), jotka eroavat toisistaan nanokiteiden pituuden suhteen [1]. CNC muodossa nanoselluloosa on lyhyimmässä mahdollisessa kiteisessä muodossa ja siitä tehty aerogeeli saa paremmat ominaisuudet suuren kiteisyysasteen takia. CNF:ssä taas nanoselluloosa muodostaa pidempiä kuituja, jotka voivat olla nanometreistä mikrometreihin asti. Suuremman koon takia aerogelin tiheys ei ole niin alhainen, mutta sen rakenteellinen kestävyys on erittäin korkea [1].

Nanoselluloosaa on ollut mahdollista valmistaa jo vuosikymmeniä perinteisellä happohydrolyysillä, mutta uudet tekniikat kuten TEMPO-oksidaatio ja entsyymi pohjainen hydrolyysi ovat nousseet esille viime vuosina parempien saantojen, pienemmän jätteen määrän ja energiatehokkuuden ansiosta.

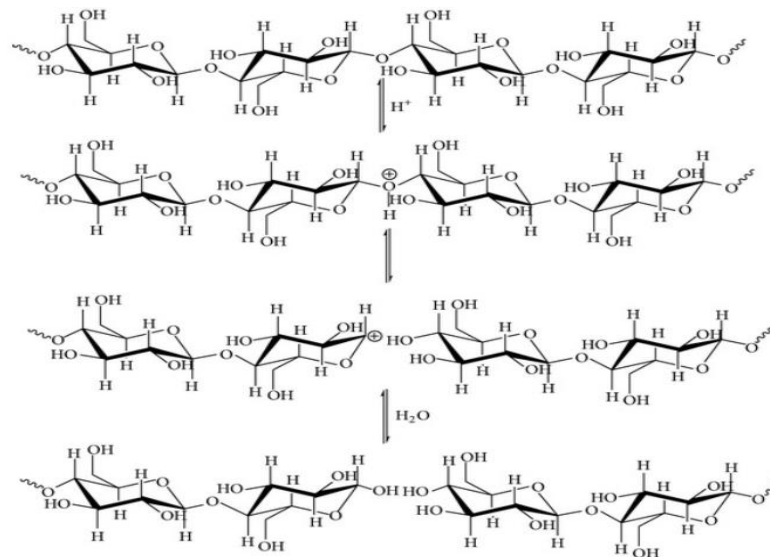
#### 3.1 Nanoselluloosan valmistus happohydrolyysillä

Nanoselluloosa aerogelin valmistus alkaa selluloosamassan erottamisella puusta tai jostain muusta kasvi- tai eläinkunnan lajista. Siihen käy mikä tahansa selluloosaa sisältävä lähde, mutta niiden välillä voi olla suuriakin eroja saantojen ja nanoselluloosa ketjujen pituuksien ja kiteisyyden suhteen. Kun halutaan korkeampi laatuista nanoselluloosaa, käytetään puulajeja, joiden puulaatu on kovaa, kuten koivua. Tämä ei ole kuitenkaan kestävä tapa valmistaa nanoselluloosaa, sillä tuoretta puuta voisi käyttää hyödyllisemmin muuallakin. On parempi käyttää puujätettä kuten sahanpurua tai muita sellupohjaisia materiaaleja kuten sokeriruokoa [1].

Voidaan myös käyttää eläinpohjaista tunisiinia, joka sisältää enemmän kiteistä selluloosaa ja sen kiteisyysaste on jopa 95 % [6]. Tunisiinia saadaan korallin kaltaisista vedessä elävistä vaippaeläimistä (Tunicata) [11].

Selluloosapohjaisista materiaaleista valmistetaan selluloosamassaa joko mekaanisesti tai kemiallisesti, jonka jälkeen se puhdistetaan. Puhdistus tapahtuu kemiallisesti ja siinä poistetaan kaikki muut komponentit, jotta saataisiin mahdollisimman puhdasta selluloosamassaa. Ensin suoritetaan alkaaliuutto lisäämällä selluloosamassa 2 % natriumhydroksidi (NaOH) liuokseen 80°C:ssa, tässä voidaan myös käyttää kaliumhydroksidia (KOH). Tämän jälkeen massa huuhdotaan ja suodatetaan, jolloin siitä poistuu polysakkaridit. Huuhdeltu selluloosa valkaistaan natriumkloriitilla (NaClO<sub>2</sub>), jolloin siitä saadaan poistettua ligniini, polyfenolit ja proteiinit [1, s.48].

Klassinen tapa valmistaa nanoselluloosakuituja on happohydrolyysi. Siinä joko vetykloridihappo (HCl) tai rikkihappo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hydrolysoi selluloosaketjut. Amorfiset selluloosa osuudet reagoivat nopeammin hapon kanssa ja muuttuvat veteen liukeneviksi komponenteiksi ja kiteinen osuus, joka halutaan ottaa talteen muodostaa liuokseen suspension. Rikkihapon käyttö on suositumpi keino happohydrolyysille mutta siinä selluloosan hydroksi (OH) ryhmät esteröityvät ja niiden tilalle tulee sulfaattiryhmät, jolloin selluloosan pinnoista tulee elektronegatiivisia ja ne alkavat hylkiä toisiaan. Tämän takia ne on helpompi ottaa talteen, mutta sulfaattiryhmät pitää poistaa talteenoton jälkeen nanoselluloosasta [1]. Selluloosan happohydrolyysi nähtävissä kuvassa 3.



**Kuva 4. Selluloosan hajottaminen nanoselluloosaksi happohydrolyysillä, reaktio etenee ylhäältä alas [12].**

Dufresene [1] huomauttaa, että talteen otettu selluloosa on vielä makrokoossa ja se pitää vielä käsitellä mekaanisesti, että saadaan nanokoon kuituja. Tämä voidaan tehdä usealla eri tavalla, kuten ultraäänellä, jauhamalla tai jäädyttämällä. Ultraäänierottelu on myös onnistuttu yhdistämään suoraan happo hydrolyysiin, jolloin nanokuidut erottuvat



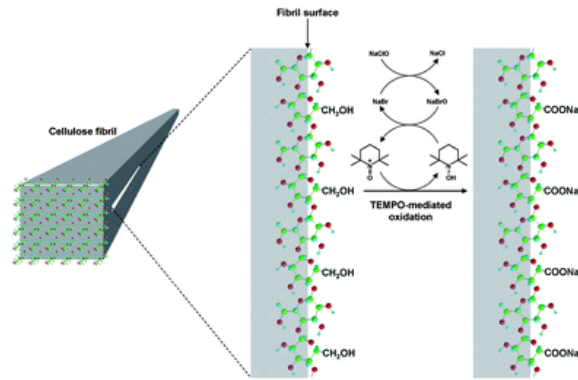
hydrolyysin aikana. Tällä keinolla ei tarvita niin voimakkaita happo konsentraatioita ja aikaa säästy, kun se tapahtuu yhdessä vaiheessa. Happohydrolyysissä on myös vaarana, että reaktioaika on liian suuri, jolloin selluloosa alkaa hajota sen rakenneaineiksi eli glukoosimonomeereiksi. Tätä varten reaktio pitää pysäyttää oikealla hetkellä [1].

Happohydrolyysin ollessa tunnettu ja perinteinen tapa valmistaa nanoselluloosaa, mutta sillä on myös huonoja puolia. Tällä menetelmällä saanto jää hyvin pieneksi 30–40 % ja siinä syntyy paljon kemikaalijätettä, joka tuo lisää kustannuksia nanoselluloosan valmistukseen. Myös käytetty energia tonnia valmistaa nanoselluloosaa kohden on erittäin korkea. Näiden syiden takia nanoselluloosa ei ole yleistynyt, vaikka siitä on tiedetty 50-luvulta asti [1], sillä sitä ei ole ollut järkevää valmistaa teollisesti suuria määriä. Happohydrolyysillä tuotettu nanoselluloosa on CNC muodossa eli tälle tuotantotavalle on vielä käyttöä, kun halutaan erittäin hyvät ominaisuudet nanoselluloosalle.

### 3.2 TEMPO-oksidaatio

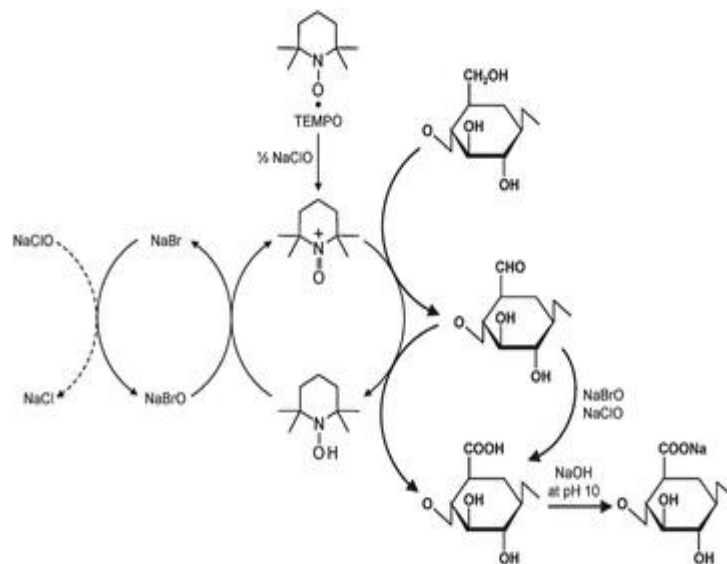
Nykyään on kehitetty useita eri menetelmiä, joilla saadaan nanoselluloosaa tuotettua laajemmassa mittakaavassa tehokkaammin. Yleisin tapa on TEMPO-oksidaatio, jossa katalyyttinä toimii (2,2,6,6-tetrametyyli-piperidin-1-yyli)oksyyli eli lyhennetyksi TEMPO [5] ja kirjallisuudessa tällä menetelmällä tuotettua nanoselluloosaa kutsutaan lyhenteellä TOCN eli TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [1, s.241]. Tällä menetelmällä syntyy pääosin CNF eli nanoselluloosa kuidut jäävät pitkiä.

Tässä reaktiossa katalyytti hapettaa selluloosan kiteisen osuuden päädyissä olevan C6 (molekyylin 6:s hiili) hydroksiryhmän (-OH) karboksyyli ryhmäksi (-COOH), jolloin amorfinen osuus irtoaa ja liukenee veteen ja kiteinen nanoselluloosa jää suspension veteen. Kuituun jää silti amorfisia osia ja sen takia kiteisyysaste on pienempi ja tuotettu nanoselluloosa ei ole niin korkea laatuista [1]. Kuvassa 4 nähtävissä TEMPO-oksidaation reaktio nanoselluloosan pinnassa olevien funktionaalisten ryhmien kanssa.



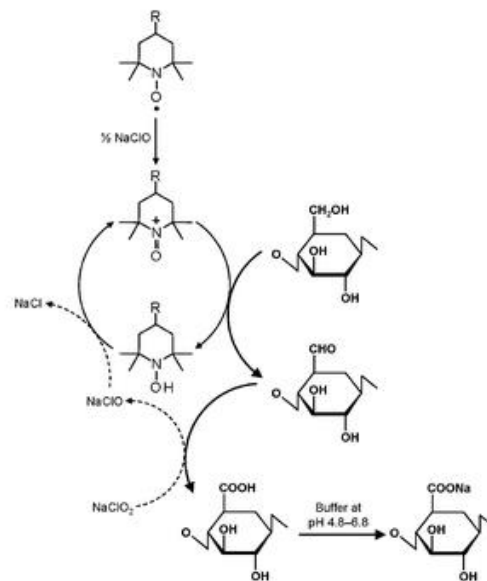
**Kuva 5. Havainnollistava kuva selluloosan pinnassa oleva C6 hydroksiryhmistä jotka reagoivat TEMPO-oksidaatioon [13].**

Tässä prosessissa TEMPO/NaBr/NaClO systeemi sekoitetaan veteen pH:n ollessa 10–11. Tässä reaktiossa vain NaClO ja NaOH kuluu eli sillä saadaan paljon pienemmällä kemikaalimäärällä aikaseksi eroteltua nanoselluloosaa. TEMPO:n avulla saadaan myös suuremmat saannot, jopa 90 %, ja siitä syntyy vähemmän jätettä kuin happo hydrolyysin avulla. Käytetyn TEMPO-katalyytin voi myös uudelleen käyttää kierrättämällä sen pois syntyneestä jätevedestä. TEMPO-oksidaatio toimii myös ligniiniä sisältäviin selluloosan lähteisiin, mutta silloin saanto jää vain 40 % tasolle [12]. Reaktiomekanismi nähtävissä kuvasta 5.



**Kuva 6. TEMPO-oksidaatio nanoselluloosan C6 hydroksyyllille, aineina: TEMPO/NaBr/NaClO, pH = 10–11 [13].**

Tämän voi myös tehdä toisella versiolla TEMPO-oksidaatiosta, jossa pH on 4.8–6.8. Tässä katalyyttinä toimii TEMPO ja NaClO ja hapettajana NaClO<sub>2</sub> [13]. Myös tässäkin primäärinen C6 hydroksiryhmä hapetetaan. Huomion arvoista on pintojen funktionaalisten ryhmien ollessa pääosin elektronegatiivisia eli tässä tapauksessa nanoselluloosa kuidut hylkivät toisiaan niiden ollessa suspensiossa. Huomion arvoista on pintojen funktionaalisten ryhmien ollessa pääosin elektronegatiivisia eli tässä tapauksessa nanoselluloosa kuidut hylkivät toisiaan niiden ollessa suspensiossa [13]. Reaktiomekanismi vaihtoehtoiselle TEMPO-oksidaatiolle nähtävissä kuvassa 6.



**Kuva 7. TEMPO-oksidaatio, jossa aineina TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>, pH = 4.8–6.8 [13].**

### 3.3 Entsympohjainen prosessi

Nanoselluloosa voidaan myös valmistaa entsyymi hydrolyysin avulla, jolloin sitä saadaan pääosin CNC muodossa. Entsyymit pilkkovat seluloosan samalla tavalla kuin happohydrolyysi ja tuotteena syntyy erittäin korkean kiteisyysasteen omaavaa nanoselluloosaa. Entsyymihydrolyysillä valmistettu nanoselluloosa on myös erittäin puhdasta sillä sen funktionaaliset ryhmät ovat pelkästään hydroksiryhmiä, kun happohydrolyysissä ja TEMPO-oksidaatiossa funktionaalsiin ryhmiin jää sulfaatti- ja karboksyyliiryhmiä vastavasti [1,13].

Entsyymeinä käytetään kolmen eri luokan entsyymejä: endoglukanaaseja, exoglukanaaseja ja  $\beta$ -glykosideja. Reaktiossa endoglukanaasi hydrolysoi selluloosan  $\beta$ -1,4-glykosididokset sattuman varaisesti, joka vapauttaa uusia selluloosaketjuja, jotka voivat reagoida. Seuraavaksi exoglukanaasit katkaisevat ketjut irti ja lopuksi  $\beta$ -glykosidi hydrolysoi irronnet ketjut glukoosiksi. Tässä reaktiossa amorfinen selluloosa reagoi nopeammin entsyymien kanssa ja kiteinen osuus jää kiinteäksi saostumaksi, joka voidaan ottaa talteen [14]. Entsyymi hydrolyysissa ongelmana on vielä erittäin kalliit raaka-aineet ja todella pitkät reaktioajat [14,15], jotka voivat olla useita päiviä, kun happohydrolyysi tai TEMPO-oksidaatio vie enintään tunteja [1,13,14,15].

On myös tutkittu etanolin valmistuksen yhteydessä tapahtuvaa nanoselluloosan valmistusta, jossa etanolin tuotantoon käytetty selluloosapohjainen sokeriruoko altistetaan entsyymeille. Tällä saadaan parannettua biotuotantolaitoksen kannattavuutta, kun voidaan etanolin lisäksi tuottaa nanoselluloosaa sivutuotteena minimaalisella vaikutuksella etanolin tuotantoon [14,15].

## 4. NANOSELLULOOSA-AEROGEE LIN VALMISTUS JA RAKENNE

Nanoselluloosa-aerogeelin valmistus tapahtuu lisäämällä nanoselluloosaa liuottimeen, joka yleensä on puhdasta vettä, veden ja alkoholin seos tai pelkkää alkoholia. Nanoselluloosa pyritään sekoittamaan niin, että kiinteät kuidut (CNF) tai kiteet (CNC) jakautuvat nesteeseen tasapuolisesti muodostaen dispersion [1]. Valmis geeli voidaan sitten kuivata joko superkriittisellä kuivauksella, pakastekuivaamalla tai huoneilmassa.

Valmistusmenetelmällä on suuri vaikutus aerogeelin mikrorakenteeseen ja ominaisuuksiin. Se on otettava huomioon, kun suunnitellaan mihin käyttötarkoitukseen valmis aerogeeli tulee.

### 4.1 Nanoselluloosa geelin valmistaminen

Nanoselluloosa geelin valmistus alkaa lisäämällä 0.1–2 w% nanoselluloosaa suhteessa nesteeseen, liiallinen määrä nanoselluloosaa lisää tiheyttä. Myöhemmin käydään läpi millä pitoisuuksilla tulee parhaat ominaisuudet. Nanoselluloosa kiteet tai kuidut pyritään sekoittamaan mahdollisimman tasaisesti liuottimen sisälle, se vaikuttaa kuinka hyvä spesifinen pinta-ala valmiilla aerogeelillä on. Tässä vaikuttaa myös minkä tyyppistä nanoselluloosaa käytetään, CNC saadaan parempi dispersio kiteiden pienen koon takia ja sitä kautta paremmat ominaisuudet [1, 16].

Kuitumaisen CNF dispersiossa puolestaan voi tapahtua useita asioita, jotka aiheuttavat kuitujen yhteen takertumisen, joka tarkoittaa tiiviimpää aerogeeliä ja huonompia ominaisuuksia. Yleisin takertumisen aiheuttaja on vetysidokset kuitujen välillä. Vetysidos syntyy, kun selluloosassa olevat vetyatomit sitoutuvat toisessa selluloosaketjussa olevaan elektronegatiiviseen molekyyliin, joka on yleensä happiatomi. Kun vetysidokset ovat siirtäneet kuidut lähekkäin toisiaan ne voivat fyysisesti takertua toisiinsa [16].

Muita takertumisen aiheuttajia on kemialliset ristsidokset [17], elektrostaattinen ja ioninen kanssakäyminen. Edellä mainituilla takertumismekanismeilla saadaan yleensä parannettua geelin rakennetta niin, että sen rakenne ei hajoa pakastekuivauksessa. Nanoselluloosan funktionaalisilla ryhmillä ja täyteaineella on suuri vaikutus edellä mainittuihin mekanismeihin [16].

Lisäämällä tert-butyylä (TBA), tai jotain muuta alhaisen polaarisuuden omaavaa alkoholia, veteen ennen geelin valmistusta parantaa CNF sekoittumista ja erottumista toisiinsa [16,17].

Nanoselluloosa muodostaa itsestään geelin veteen sekoitettuna, mutta jos halutaan paremmat sidokset kuitujen välille, se pitää vielä hyytelöidä joko kemiallisesti tai fyysisesti. Kemiallisessa hyytelöinnissä käytetään 1,2,3,4-butaanitetrakarboksylihappoa (1,2,3,4-butane-tetracarboxylic acid, BTCA). Tämä muodostaa kovalenttisia sidoksia ristisilloittamalla nanosellukuidut toisiinsa [1,17].

Fyysisessä, jota voisi myös sanoa sähkökemialliseksi, ristisilloituksessa geeliin lisätään epäorgaanisia suoloja kuten  $\text{CaCl}_2$  tai  $\text{CaSO}_4$ , joiden ansiosta syntyy reversiibeileitä ristisilloituksia eli suolan ionit vetävät puoleensa kuituja. Toinen tapa on lisätä metallioneja kuten  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  tai  $\text{Co}^{2+}$ , joka parantaa vetysidosten takia tapahtuvaa takertumista [18]. Kemiallinen ristisilloitus antaa paremmat ominaisuudet aerogeelille, koska kovalenttinen sidos on pysyvä, mutta vaatii enemmän valmistelua ja raaka-aineita.

## 4.2 Valmistetun nanoselluloosageelin kuivaus

Nanoselluloosageeliä voidaan kuivata aerogeeliksi kappaleessa 2. mainituilla kolmella eri menetelmällä, jotka olivat superkriittinen kuivaus, pakastekuivaus ja ilmanpainekuivaus. Kuten geelin valmistuksen yhteydessä piti valita pitoisuus ja minkä tyyppistä nanoselluloosaa käytetään, pitää tässäkin tapauksessa tarkastella mihin tarkoitukseen valmis aerogeeli tulee ja valita kuivausmenetelmä sen mukaan.

### 4.2.1 Superkriittinen kuivaus

Superkriittisessä kuivauksessa menetellään samalla tavalla kuin kappaleessa 2.2 on kerrottu. Nanoselluloosageeli on tehty veteen, jolle on vaikeaa suorittaa liuotinvaihto nestemäiseen hiilidioksidiin. Tätä varten pitää suorittaa liuottimen vaihto vedestä etanoliin. Etanolia voisi myös käyttää superkriittisessä kuivauksessa suoraan mutta sen superkriittinen piste on yli  $200^\circ\text{C}$ , joka tekee siitä paineen kanssa erittäin vaarallista. Tämän takia etanoli vaihdetaan vielä nestemäiseen hiilidioksidiin, kappaleen 2.2 kuvailemalla tavalla [3,19].

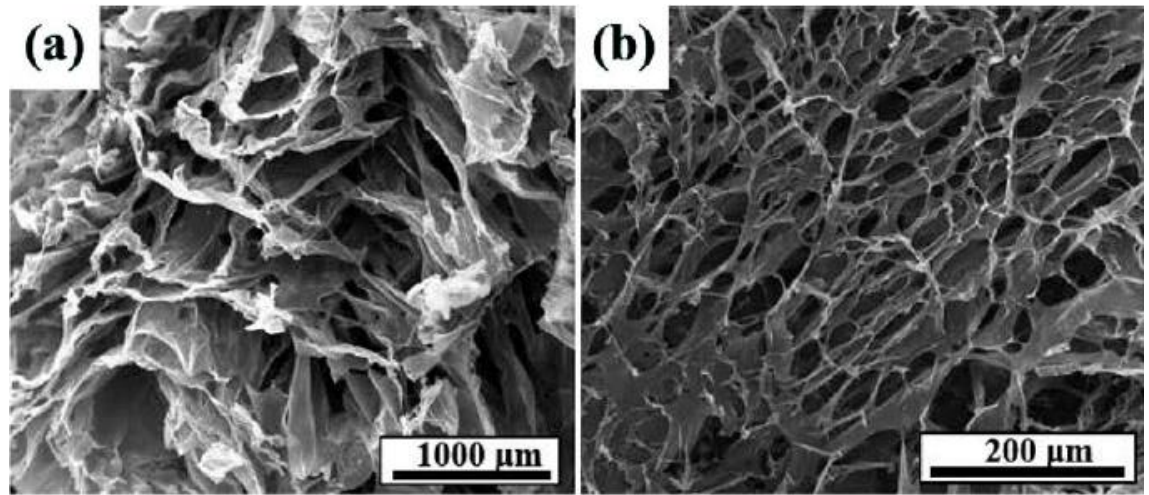
Superkriittisellä kuivauksella saadaan nanoselluloosa-aerogeeli, jossa on erittäin tasainen rakenne. Huokokset ovat samankokoisia ja tasaisesti jakautuneita koko rakenteessa, jonka ansiosta saavutetaan erittäin suuri SSA 299 m<sup>2</sup>/g, tai jopa 892 m<sup>2</sup>/g kun nanoselluloosa-aerogeeli muunnetaan hiiliverkostoksi pyrolyysillä, missä nanoselluloosa-aerogeeli poltetaan hapettomassa tilassa, jolloin jäljelle jää erittäin hieno hiiliverkosto [20]. Tässä voidaan käyttää lähtöaineena niin CNC tai CNF, mutta CNC käytettäessä tulee parhaat ominaisuudet.

## 4.2.2 Pakastekuivaus

Pakastekuivaus on tällä hetkellä yleisin tapa valmistaa aerogeelejä nanoselluloosasta ja kappaleessa 2.3 on käyty läpi sen pääpiirteet. Nanoselluloosa-aerogeeli valmistettuna tällä tavalla on erittäin lähellä superkriittisen kuivauksen tuloksia, joissain tapauksissa jopa samalla tasolla.

Pakastekuivauksessa materiaalina käytetään pääasiassa CNF, sillä kuitumainen rakenne kestää paremmin jäädyttämistä, mutta CNC voidaan myös käyttää. Etuna CNF on myös, että sitä voidaan tuottaa suurempia määriä ja pakastekuivaus on helpompi skaalata suurempaan tuotantomääriin eli siitä valmistettu aerogeeli on kustannustehokkaampaa [6].

Tärkein ominaisuuksiin vaikuttava parametri on millä lämpötilalla nanoselluloosageeli jäädytetään. On huomattu, että rakenteen huokoisten koko on suoraan riippuvainen jäädytyslämpötilasta. Mitä korkeampi lämpötila sen suuremmat huokokset, -18°C huokokset ovat noin 150 µm ja nestemäisen tyypin kanssa lämpötilassa -196°C huokokset ovat noin 15 µm. Lämpötilat näiden välissä antavat rakenteen, jonka huokokset ovat välillä 15–150 µm. Huokoisten kokoon voi myös vaikuttaa lisäämällä veteen alkoholia kuten TBA:ta, se pakottaa nanokuidut erilleen geelissä mikä tarkoittaa, että ne myös jäätyvät kauempana toisistaan [21, 22]. Lämpötilan vaikutus huokosten kokoon hyvin esillä kuvassa 7.

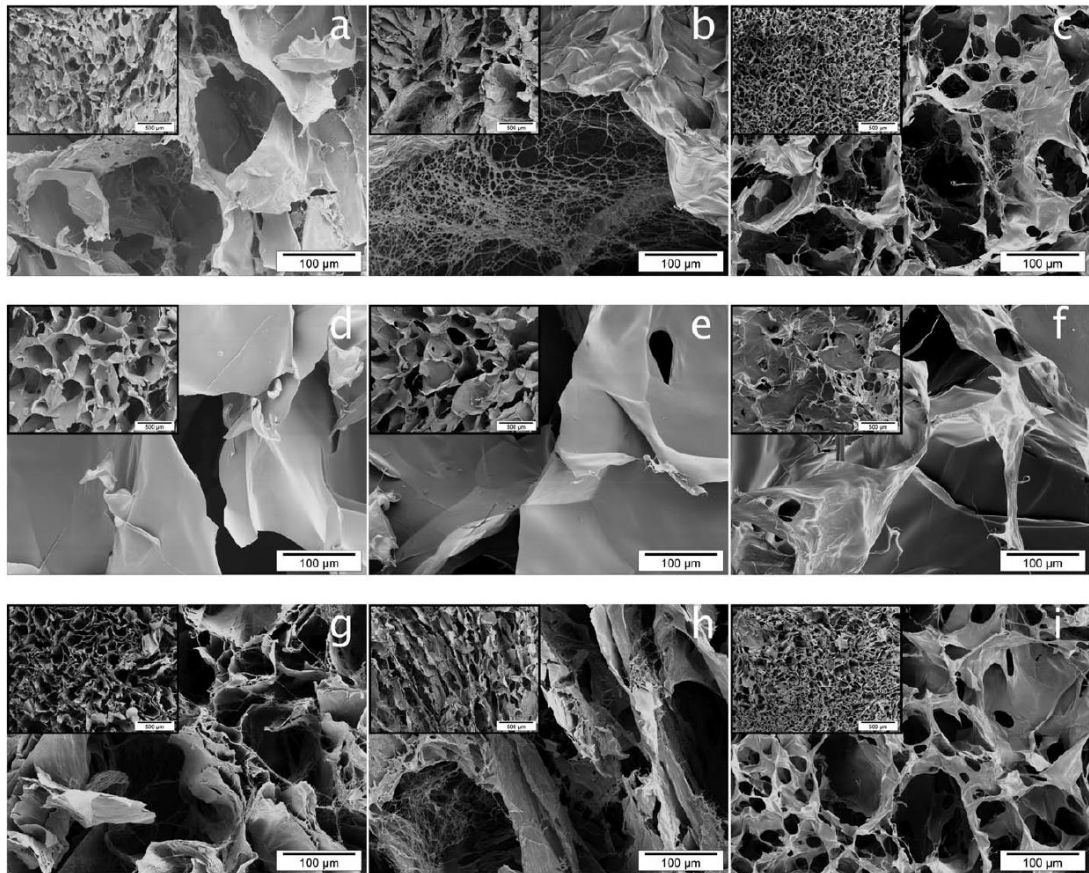


**Kuva 8. Nanoselluloosa-aerogeelin huokosrakenne normaalissa pakastimessa  $-18^{\circ}\text{C}$  (a) ja nestemäisessä työssä  $-190^{\circ}\text{C}$  (b), kuvattu SEM avulla [22].**

Pakastekuivauksessa on myös monia tapoja millä vaikuttaa valmiin aerogeelin rakenteeseen. Jian et al. [23, s. 350–359] huomasivat, että tekemällä usean jäädytys-sulatus-syklin, saadaan aerogeelille paremmat mekaaniset ominaisuudet. Geeli jäädytettiin ensin  $-20^{\circ}\text{C}$ , ja sen annettiin jäätymä kiinteäksi. Tämän jälkeen sen annettiin sulaa huoneen lämmössä takaisin geeliksi, joka jäädytettiin taas. Jäädytys-sulatus syklejä tehtiin haluttu määrä ennen pakastekuivausta [23].

Jäätymässä nanoselluloosa kuidut orientoituvat jäätyvien vesikiteiden ympärille ja useammalla jäädytys-sulatus syklillä saadaan aikaseksi parempi orientaatio. Syklejä voi olla myös liikaa, sillä liian monella syklillä nanoselluloosa kuidut alkavat kasaantua yhteen, jolloin niiden väliin jää liian suuria tyhjiöitä, joka heikentää rakennetta. Nanoselluloosa kuitujen orientoituminen on mahdollista koska sulanut liuos muuttuu taas geeliksi ja nanoselluloosakuidut säilyttävät orientaationsa sulamisen jälkeen [23]. Kun jäädytys-sulatus syklejä on tehty haluttu määrä, geeli pakastekuivataan eli se altistetaan vakuu-tilalle samalla kun se jäädytetään ja siinä oleva vesi sublimoituu pois geelistä ja se korvaantuu ilmalla [23].





**Kuva 9 Jäädätyssulatus-syklien vaikutus pakastekuivattuun nanoselluloosa-aerogeelin rakenteeseen. Jäädätyssulatus-syklien määrä vaakarivissä a-c on 1x kappaletta, d-f on 1.5x kappaletta ja g-i on 3x kappaletta. Pystyrivissä a-g on kuva poikkileikkauksesta, b-h pitkittäissuuntaisesta leikkauksesta ja c-i on kuvat pinnasta [23].**

Nanoselluloosa-aerogeelin rakennetta voidaan muokata halutun kaltaiseksi jo ennen valmistusta myös tällä keinolla kuten kuvasta 7. voidaan havaita. Kun geeliä on jäädäytetty ja sulatettu 3 kertaa, tulee aerogeelin sisärakenteesta paljon tiheämpää. Myös huomion arvoista on kohdassa h nähtävä orientoituminen, jossa jääkiteet ovat selvästi antaneet kuiduille suunnan. Myös huomioitavaa on, että 3 kertaisten ja 1 syklin jälkeen pinta paljon tiheämpi kuin 1.5 kertaisten syklien jälkeen. Nanoselluloosan osuus on jokaisessa sama 0.6 w-% veden ja tert-butanolin (TBA) liuoksessa.

Kuvista havaitaan, että lisäämällä jäädätyssulatus-syklien määrää saadaan pienempiä ja paremmin orientoituneita kammioita aerogeeliin. Tämä parantaa ominaisuuksia kuten rakenteellista kestävyyttä ja se on hyödyksi tietyissä käyttötarkoituksissa kuten sensoreissa tai kondensaattoreissa, joissa hyödynnetään saman suuntaisia nanoselluloosa kuituja [23].

Aerogeelin kennorakennetta voidaan myös muokata muillakin jäädäytystekniikoilla, kun edellä mainitulla keinolla. Yksi tapa on pakottaa jääkiteiden muodostuminen astian

pohjalta ylöspäin säätämällä lämpötilaa niin, että astian pohja on kylmempi kuin sen yläosa. Silloin geelin nanokuidut muodostavat kuvan 8. kaltaisen rakenteen. Toinen tapa on kaksisuuntainen jäädytys, jossa astian pohjaa kallistetaan 20° kulmaan, joka pakottaa geelin jäätymään eri tahdilla astian eri päädyissä, jolloin saavutetaan jälleen erilainen kennorakenne [23].

### 4.2.3 Nanoselluloosageelin kuivaus huoneilmassa

Kaikista yksinkertaisin tapa valmistaa aerogeeliä on kuivatus huoneenlämmössä ja normaali ilmanpaineessa. Tämä onnistuu varsinkin nanoselluloosan kuitumaisen CNF kanssa, sillä se on paremmin verkostoitunut kuin CNC, joka tarkoittaa parempaa kestävyttä. Geelin neste, yleensä vesi, haihtuu ja kohdistaa kapillaarisia voimia nanoselluloosa kuituihin faasimuunnoksen yhteydessä. Liian heikkorakenteinen geeli romahtaa [8,9].

Rakenteen romahtamista voidaan ehkäistä lujittamalla geeliä lisäaineilla kuten glysidoksypropyytrimethoksisilaania (glycidoxypropyltrimethoxysilane, GPTMS) tai vähentämällä veden pintajännitystä lisäämällä siihen alkoholia. Ilman lisäaineita valmis aerogeeli on helpommin kierrätettävää. Ennen kuivausta on tehtävä liuottimen vaihto jäädyttämällä geeli ja se kyllästetään 2-propanolilla, joka korvaa veden. Alkoholigeelin annetaan sitten kuivua huoneilmassa. Valmis aerogeeli muistuttaa suodatinpaperia, mutta on paksumpi ja erittäin huokonen [8].

Toinen tapa kuivata ilmanpaineessa on vakuumisuodatinta käyttämällä ja suorittamalla ylimääräinen liuottimen vaihto 2-propanolista oktaaniin. Tässä menetelmässä geeli laitetaan vakuumisuodattimeen ja siitä imetään vesi pois osittain. Seuraavaksi pitää suorittaa kaksi liuotin vaihtoa nopeasti, kaatamalla ensin 2-propanolia geelin päälle ja sen jälkeen suoritetaan vielä vaihto oktaaniin [9].

Liuotin vaihtojen jälkeen geelin annetaan hitaasti kuivua. Valmis aerogeeli on läpi-kuultavaa ja paksumpi kuin pelkän 2-propanolin kanssa valmistettu. Tämä johtuu siitä, että oktaani ei aiheuta niin suurta kapillaarista jännitystä, kun se haihtuu pois, jolloin rakenne ei mene kasaan niin paljon [9].

Ilmanpaine-kuivauksessa valmistuva aerogeeli ei ole ominaisuuksiltaan niin hyvää kuin kaksi muuta mainittua tapaa, se on tiheydeltään huomattavasti korkeampaa ja huokoisuus jää alhaiseksi. Sillä on silti omat etunsa minkä vuoksi sitä kannattaa pitää yhtenä

vaihtoehtona kuivaukselle. Se on huomattavasti halvempi valmistusmenetelmä, sillä voidaan tuottaa suuriakin määriä nopeasti ja se ei kuluta kemikaaleja läheskään niin paljon kuin kahdessa muussa valmistusmenetelmässä.

### 4.3 Ominaisuudet ja niiden muokkaus

Nanoselluloosan muokattavuus tekee siitä erittäin mielenkiintoisen raaka-aineen aerogeeliin. Selluloosaa on tutkittu jo kauan, jonka takia tiedetään, miten sen funktionaaliset ryhmät voi vaihtaa erilaisilla kemiallisilla reaktioilla. Aerogeelin ominaisuudet voidaan räätälöidä siten käyttökohteen mukaan käsittelemällä raaka-aine selluloosa kemiallisesti [1].

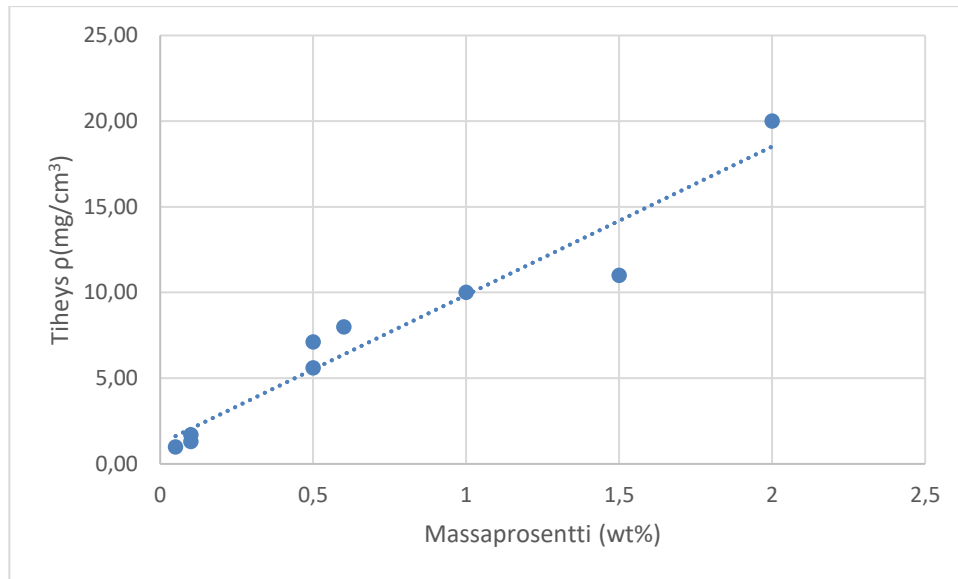
Funktionaalistenryhmien muokattavuus yhdistettynä fyysisiin ominaisuuksiin, kuten tiheys, huokoisuus ja spesifinen pinta-ala (SSA), mahdollistaa monipuolisen muokattavuuden. Tässä kappaleessa käydään läpi fyysiset ominaisuudet ja käyttökohteiden yhteydessä mainitaan, miten funktionaalisiryhmiä on mahdollisesti muokattu.

#### 4.3.1 Tiheys ja huokoisuus

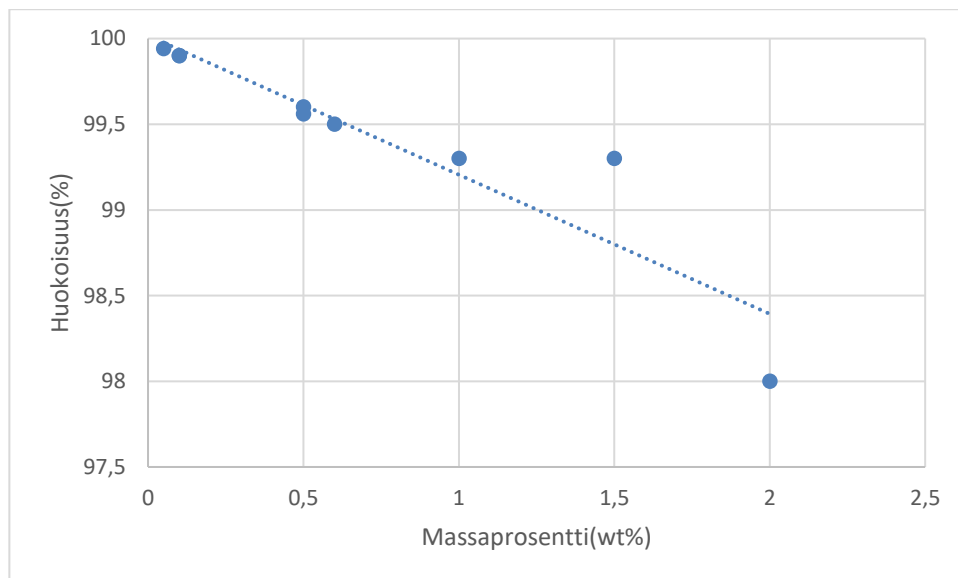
Valmiin nanoselluloosa-aerogeelin tiheys lasketaan yksinkertaisesti jakamalla sen massa tilavuudella kuten kappaleen 2.5.1 kaavassa 1 on esitetty. Kun aerogeelin tiheys tiedetään, voidaan laskea sen huokoisuus  $P$  (%), tai kuinka suuriosa rakenteesta on ilmaa, vertaamalla laskettua aerogeelin tiheyttä selluloosan tiheyteen  $\rho_s$  joka on  $1.6 \text{ g/cm}^3$  [24], joka näkyvissä kappaleen 2.5.2 kaavassa 2, mutta tässä tapauksessa  $\rho_n = \rho_s$ .

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad (2)$$

Näitä molempia ominaisuuksia määrää nanoselluloosa kiteiden/kuitujen (CNC tai CNF) massaosuus (wt%) geelissä ennen kuivausta. Myös lisäaineiden kuten alkoholin lisäys parantaa näitä ominaisuuksia [16].



**Kuva 10. Nanoselluloosa-aerogelin tiheyden muutos massaprosentin kasvaessa kirjallisuusarvoista [23,25,26,27,28,29].**



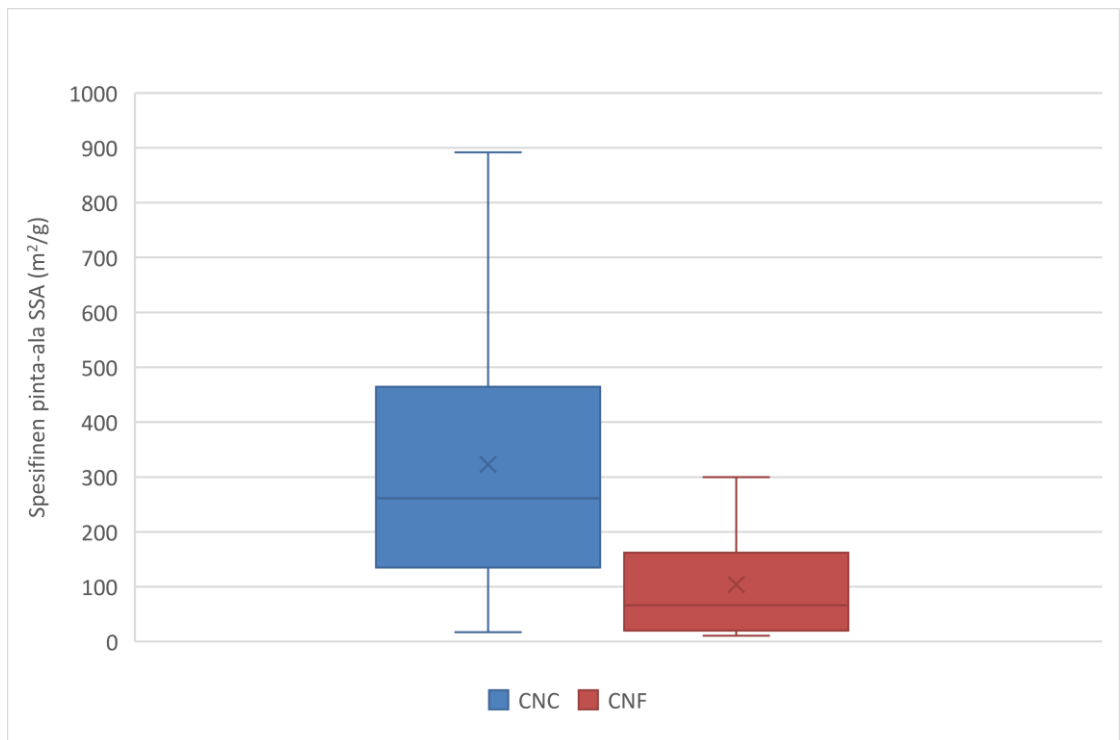
**Kuva 11. Nanoselluloosa-aerogelin huokoisuuden muutos massaprosentin kasvaessa kirjallisuusarvoista [23,25,26,27,28,29].**

Kuvista 9 ja 10 voidaan havaita miten massaosuuden (wt%) kasvaessa nanoselluloosa-aerogelin tiheys kasvaa ja huokoisuus pienenee. Tässä pitää ottaa myös huomioon, jos massaosuus on liian alhainen, tulee aerogelistä liian heikkoa rakenteellisesti, vaikka sen huokoisuus ja tiheys olisivatkin parempia. Kirjallisuudessa esiintyvän korkealaatuisen nanoselluloosa-aerogelin massaosuus on yleensä välillä 0,5–1 wt%, jolloin se on vielä erittäin huokoista, mutta samalla myös kestävä.

### 4.3.2 Spesifinen pinta-ala (SSA)

Nanoselluloosa-aerogeelein spesifiseen pinta-alaan vaikuttaa moni tekijä. Ensimmäisenä on edellisessä kappaleessa mainittu huokoisuus, vähemmän huokoisella materiaalilla on vähemmän ilmaa kuitujen välissä eli ne ovat tiiviimpiä. Suuri huokoisuus ei kumminkaan tarkoita automaattisesti hyvää SSA arvoa.

Valmistuksessa pitää ottaa myös huomioon käytetäänkö CNC vai CNF nanoselluloosaa. CNC antaa yleensä paremmat ominaisuudet, mutta CNF on helpompi valmistaa ja sen avulla päästään myös hyvin lähelle CNC:n ominaisuuksia. Erona näissä on, että CNC kiteet ovat erittäin pieniä, jonka takia kiinteät CNC partikkelit pysyvät erillään helpommin geelissä. Tämä tarkoittaa tasalaatuista ja pieniä huokoisia aerogeeleissä, joka mahdollistaa suuren SSA arvon [1,17,18].



**Kuva 12. CNC ja CNF valmistettujen aerogeelein SSA arvojen vertailua laatikko-kaaviolla. Tumma viiva laatikon keskellä on keskiarvo, arvot kirjallisuudesta [23,25,26,27,28,29,32].**

Eri nanoselluloosan olomuotojen, CNC tai CNF, vaikutus aerogeelein SSA arvoon on nähtävissä kuvassa 11. Havaitaan, että CNC:llä saadaan keskimääräisesti noin 260 m<sup>2</sup>/g SSA ja CNF:llä noin 70 m<sup>2</sup>/g SSA. Tietyillä menetelmillä CNF:kin kanssa saadaan lähes yhtä korkeita arvoja kuin CNC:n avulla saa.

Huomion arvoista on myös, että molemmilla kaikki alhaiset SSA arvot kirjallisuudessa ovat pakastekuivauksen avulla ilman lisäaineita valmistettuja aerogeelejä. Suurimmat SSA arvot puolestaan on saatu superkriittisen kuivauksen kanssa tai monimutkaisemman pakastekuivausprosessin ja lisäaineiden avulla saatuja.

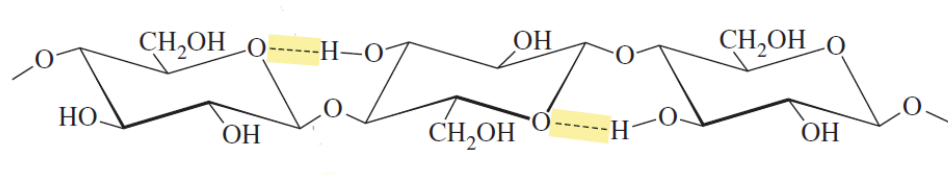
CNF tapauksessa tapahtuu myös takertumista kuitujen välillä, vetysidosten suuren määrän takia, kun nanoselluloosa sekoitetaan puhtaaseen veteen. Silloin aerogeeli saa hyvän huokoisuuden, mutta nanoselluloosa on kasaantuneena huokosten ympärille. Tämä tarkoittaa, että sen sisällä on suuria huokosia ja sen takia SSA on huono. CNF tapauksessa tämä voidaan estää lisäämällä geeliin TBA:ta, joka pitää kuidut erillään ja huokosrakenteesta tulee paljon tasalaatuisempi [16].

Pakastekuivauksessa eron näkee parhaiten, kun käytetään eri jäädytyslämpötiloja. Korkeilla lämpötiloilla (-20–35°C) geeli jäätyy hitaasti ja siihen syntyy isoja jääkiteitä, joiden ympärille nanoselluloosa kasaantuu, koska nanokuitujen liike on vielä mahdollista ennen kuin se jäätyy kiinteäksi. Alhaisilla lämpötiloilla (-190°C) jäätyminen on nopeaa ja syntyy monia pieniä jääkiteitä, jolloin nanoselluloosalla ei ole aikaa kasaantua, joka puolestaan johtaa pienempiin huokosiin ja suurempaan SSA arvoon, joka voi olla lähellä superkriittisellä kuivauksella valmistetun aerogeeelin SSA arvoa [22,23]. Ilmakuivauksessa SSA arvo on alhaisin, koska tiheyttä ei saada yhtä alhaiseksi kuin kahdella muulla valmistusmenetelmällä.

### 4.3.3 Mekaaniset ominaisuudet

Yksi tärkeimmistä ominaisuuksista miksi nanoselluloosasta valmistettu aerogeeli on parempi vaihtoehto epäorgaanisista valmistetulle aerogeelille on selluloosan luonnostaan hyvät mekaaniset ominaisuudet sen rakenteen ansiosta. Nanoselluloosa-aerogeeli on taipuvaa ja sillä on hyvä kimmokerroin  $E$  eli se kestää myös puristusta ja jonkun verran venytystä [1].

Molekyylin sisäiset vetysidokset lujittavat CNC ja CNF kiderakenteen, CNF tapauksessa tapahtuu vielä enemmän kahden eri kuidun välisiä vetysidoksia kuitujen pituuksien ansiosta. Edellä mainittujen asioiden takia CNF saadaan yleensä korkeampia lujuusarvoja [30]. Rakennetta vahvistavat vetysidokset nanoselluloosa kuidussa nähtävissä kuvasta 12.



**Kuva 13. Selluloosaketjun monomeerien väliset vetysidokset katkoviivalla, jotka lujittavat rakennetta, vetysidoksia tapahtuu myös eri kuitujen pintojen välillä, mikä selittää CNF paremmat mekaaniset ominaisuudet [30, s.974].**

Suurin vaikutus nanoselluloosa-aerogeelin lujuuteen on sen pitoisuus eli massaosuus (wt%) geelissä. Kuten kuvista 9. ja 10. nähtiin massaosuuden kasvaessa sen tiheys kasvaa ja huokoisuus laskee.

Sehaqui et al. havaitsivat, että samalla sen lujuus kasvaa, kun massaosuus kasvaa, varsinkin kun kyseessä on CNF:stä valmistettu aerogeeli. Tiheyden muuttuessa arvosta  $14 \text{ mg/cm}^3$  arvoon  $29 \text{ mg/cm}^3$ , sen huokoisuus  $P$  (%) laski 99 % vain 98 %, mutta sen kimmokerroin  $E$  nousi arvosta 34.9 kPa arvoon 199 kPa [31]. Tämä on huomattava parannus lujuuteen ja aerogeeli on silti huokoista.

Nanoselluloosa-aerogeelin kimmokertoimen  $E$  voi laskea kaavalla 3 [32].

$$E \sim \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (3)$$

Missä  $\rho$  on aerogeelin laskettu tiheys,  $\rho_s$  on puhtaan selluloosan tiheys ja  $n$  on rakenteen tietokonemallinnuksen avulla saatu kerroin, joka on yleensä välillä  $n = 1 - 2$ , esimerkiksi CNF:lle tulee  $n = 1.51$ . Tämä  $n$  arvo tarkoittaa, että rakenne on hunajakennon ja avoimen solun välillä, joka voidaan todentaa SEM kuvauksella [32].

## 5. KÄYTTÖKOHTEET

Nanoselluloosasta valmistettua aerogeeliä voidaan käyttää useissa eri käyttökohteissa ja sen ominaisuuksia voi muokata rakennetta ja funktionaalisia ryhmiä muokkaamalla, jotta sen ominaisuudet vastaavat käyttökohteen vaatimia ominaisuuksia. Tässä kappaleessa käydään läpi muutama käyttökohde nanoselluloosa-aerogeelille ilmaston ja ympäristön parantamisen kannalta. Käyttökohteita on jo niin paljon, että niitä kaikkia ei voi käydä tässä työssä läpi.

Nanoselluloosan tuotantomäärän kasvaessa sen käyttö on lisääntynyt jatkuvasti ja käyttökohteita on jo useita ja niitä keksitään jatkuvasti lisää. Tällä hetkellä ajankohtaisia käyttökohteita ovat esimerkiksi öljyvudon puhdistus, hiilidioksidin talteenotto, ilman-suodattimen ominaisuuksien parantaminen ja eristemateriaalit. Etuina tässä materiaalissa kaikissa näissä käyttökohteissa on selluloosan ekologisuus ja hyvä saatavuus verrattuna vaihtoehtoisiin materiaaleihin.

### 5.1 Eristeet

Yksinkertaisin sovellus nanoselluloosa-aerogeelille on sen käyttö eristemateriaalina huokoisen rakenteen ansiosta. Huokoisuus takaa hyvän eristävyuden koska suurin osa tilavuudesta on ilmaa, joka on tunnetusti hyvä eriste. Tässä ongelmana on kuitenkin puhtaan nanoselluloosa-aerogeeelin hydrofiilisyyden ilman funktionaalistenryhmien muokkausta [1]. Se tarkoittaisi kosteusvaurioita ja hometta. Silloin täytyy muokata funktionaalisia ryhmiä niin että nanoselluloosa-aerogeeli on hydrofobista, joka onnistuu lisäämällä aineita, jotka sisältävät pitkiä hiiliketjuja.

Chen et al. onnistuivat tekemään nanoselluloosa-aerogeeliä, joka oli hydrofobista lisäämällä metyylietoksisilanaa (engl. methyltriethoxysilane, MTES), joka polykondensoituu polysiloksaani partikkeleiksi nanoselluloosan pintaan. Nanoselluloosana toimi CNF ja se pakastekuivattiin. Muokkauksen avulla saavutettiin lämmönjohtavuus arvo  $0,03249 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , joka on sama kuin puhtaan nanoselluloosa-aerogeeelin lämmönjohtavuus, mutta erona on kosteuden kesto. Tutkimuksissa huomattiin myös lämmönjohtavuuden kasvu, eli eristävyys huononee, kun nanoselluloosa pitoisuutta kasvatettiin [33].



Lämmönjohtavuuden kasvu pitoisuuden kasvaessa sopii hyvin havaintoon edellisen kappaleen kuvista 9 ja 10, missä pitoisuuden kasvu tarkoitti tiiviimpää aerogeeliä eli vähemmän ilmaa, joka puolestaan tarkoittaa huonompaa eristystä.

Nanoselluloosa-aerogeeli olisi ympäristöystävällisempi vaihtoehto eristeeksi kuin polyuretaanieristeet, lasivilla tai Styrox. Tarkastelemalla yleisiä eristemateriaaleja huomataan, että nanoselluloosa-aerogeeelin lämmönjohtavuus on hyvin lähellä kaupallisten eristeiden arvoja. Polyuretaanilla lämmönjohtavuus on  $0.023 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , lasivillalla  $0.032 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ja Styroxilla  $0.036\text{--}0.038 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [34].

Myös epäorgaaniset aerogeelit käyvät eristeeksi, kuten piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ) voidaan valmistaa eristettä, jonka lämmönjohtavuus on noin puolet nanoselluloosa-aerogeeelin arvosta, noin  $0.015 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [33]. Vaikka piioksidista valmistettu aerogeeli on parempi eriste, sen suurimmat heikkoudet ovat sen huono kestävyys ja hankala valmistus, kun verrataan nanoselluloosa-aerogeeeliin [2].

Nanoselluloosasta valmistetun aerogeeelin sopivuus eristemateriaaliksi on erittäin hyvä ja se voisi korvata joitain materiaaleja, jotka ovat haitallisia ympäristölle, kuten polyuretaanit, joissa on haitallisia MDI-isosyanaatti yhdisteitä [34]. Esteenä sen yleistymiselle on vielä korkeat raaka-ainekustannukset verrattuna jo olemassa oleviin kaupallisiin eristeisiin.

## 5.2 Öljyn absorbointi vuodoista

Öljyvuojojen putsaus on hankala prosessi normaaleilla menetelmillä, joita ovat yleensä aineen poisto fyysisesti lapiolla tai muilla työkaluilla, missä poistuu öljyn lisäksi muutakin ainesta. Toinen keino on polttaa valunut öljy, mutta sekin on erittäin huono tapa savun ja epäpuhtauksien vapautuessa ympäristöön. Öljyä voi myös absorboida erilaisiin materiaaleihin ja poistaa se esimerkiksi vedestä, öljyn ollessa imeytyneenä kyseiseen materiaaliin. Tässä kappaleessa käydään läpi muutama esimerkki nanoselluloosa-aerogeeleistä, joka on muokattu öljyn talteenottoa ajatellen [35].

Jiang et al. [35] tutki nanoselluloosa-aerogeeelin öljyn talteenotto kyvyn parantamista lisäämällä trietoksi(oktyyli)silaania (engl. triethoxyl(octyl) silane) kaasufaasipinnoituksella. Aerogeeli valmistettiin TEMPO-oksidaatiolla tehdystä CNF:stä joka pakastekuivatettiin. Ilman muokkausta, aerogeeelin ollessa hydrofiilinen, se kykeni sitomaan  $210 \text{ g/g}$  vettä ja  $375 \text{ g/g}$  kloroformia. Kaasufaasipinnoituksen jälkeen siitä tuli erittäin hydrofobista ja

oleofiilistä. Pinnoituksen jälkeen aerogeeli kykeni sitomaan jopa 139–356 g/g ei-polaarisia hiilivetyjä, polaarisia aproottisia liuottimia ja öljyä. Myös nanoselluloosan pitoisuus vaikutti siihen, kuinka hyvin se pystyi sitomaan eri aineita. Jiang et al. testasivat 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ja 0.6 wt% nanoselluloosa pitoisuuksilla tehtyjä aerogeelejä. Esimerkiksi kloroformin sitomiskyky laski arvosta 375 g/g arvoon 128 g/g pitoisuuden noustessa 0.2–0.6 wt%. Eroavana arvona pitoisuudella 0.1 wt% oli huonompi sitomiskyky kuin 0.2 tai 0.3 wt%, vain 251 g/g [35].

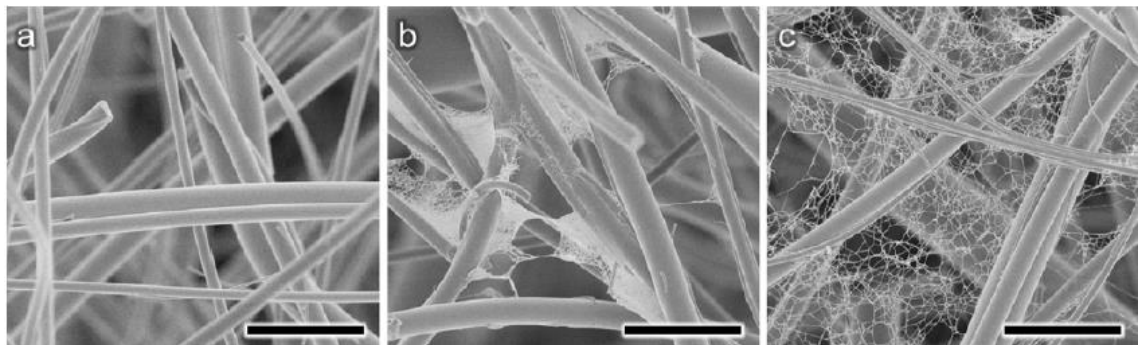
Huomion arvoista oli jälleen nanoselluloosan pitoisuuden vaikutus aerogeelein toimintaan. Tämäkin on hyvin selitettävissä sillä, että pitoisuuden kasvaessa aerogeelein kenorakenne ei ole niin suuri eli SSA on pienempi, joka huonontaa sitomiskykyä. Selityksenä nanoselluloosa pitoisuuden 0.1 wt% huonompaan sitomiskykyyn, vaikka sen huokoisuus on parempi, on luultavasti, että sen rakenne on liian avoin. Liian avoin rakenne tarkoittaa, että aerogeelein sisällä oleva neste ei kykene sitoutumaan niin hyvin kuitujen funktionaalsiin ryhmiin, koska etäisyydet kuitujen välillä ovat liian suuret.

Toinen tapa valmistaa oleofiilistä nanoselluloosa-aerogeeliä on päällystää aerogeeli titaanidioksidilla ( $\text{TiO}_2$ ), joka tekee pinnasta hydrofobista eli se voi kellua myös veden pinnalla. Samalla se on myös oleofiilistä eli se päästää öljyn läpi, jotta nanoselluloosa-aerogeeli voi imeä öljyn itseensä, joka on erittäin hyödyllinen ominaisuus, kun öljyä on vuotanut vesistöön [36].

Korhonen et al. havaitsivat myös, että öljyn talteenoton jälkeen se voidaan poistaa aerogeelein sisältä puristamalla ja öljy voidaan ottaa uudelleen käyttöön. Aerogeeli, josta öljy poistettiin, voidaan myös käyttää uudelleen kuivauksen jälkeen ja sen teho pysyy melkein ennallaan. Lopuksi käytetty aerogeeli voidaan myös hyödyntää polttoaineena. Pinnoitteen titaanioksidi ei ole ympäristölle myrkyllistä eli se ei aiheuta ylimääräisiä ongelmia, kun tuotetta käytetään. Tässä nanoselluloosa-aerogeeli valmistettiin myös pakastekuivaamalla CNF:ää. Tässä tutkimuksessa saavutettiin talteen otetun öljyntilavuus suhde aerogeelein tilavuuteen jopa 80–90 % ja 20–40 kertaa öljyä nanoselluloosan painoon verrattuna [36]. Molemmat näistä menetelmistä osoittavat etunsa muihin tehokkaista öljyntalteenoton menetelmistä. Epäorgaanisista materiaaleista valmistetut aerogeeelit, kuten piidioksidi tai hiilinanoputkista [35], ovat erittäin toimivia öljyn talteenotossa, mutta niiden kanssa ongelmaksi tulee korkea hinta ja öljyä on vaikea erottaa materiaalista.

### 5.3 Ilmansuodattimet

Ilmansuodattimet perustuvat verkkomaiseen rakenteeseen, joka estää ilman mukana kulkevien partikkeleiden etenemisen suodattimen läpi. Nykyaikaisia suodattimia voidaan parantaa lisäämällä niiden rakenteeseen nanoselluloosaa. Ilmansuodattimissa tärkein ominaisuus on maksimoida ilmassa olevien partikkeleiden törmäys suodattimen sisällä, jotta ne jäävät sinne. Tämä onkin tärkeää HEPA (High-efficiency particulate air) ja ULPA (Ultralow penetration air) suodattimissa, millä puhdistetaan yleensä sisäilmaa pienhiukkasista. HEPA-suodattimen pitää suodattaa 99,997 % 0,3  $\mu\text{m}$  kokoisista partikkeleista ja ULPA-suodattimen pitää suodattaa 99,999 % 0,1–0,2  $\mu\text{m}$  partikkeleista. Suodatuksen pitää myös tapahtua ilman että tapahtuu suurta ilmanpaineen vaihtelua eli mitä suurempi paine-ero syntyy sen vaikeampi ilman, on kulkea sen läpi [37]. Teollisiin HEPA- ja ULPA-suodattimiin lisättiin nanoselluloosageeliä, joka valmistettiin TOCN:sta ja se pakaste-kuivattiin, jolloin se muodosti komposiittimateriaalin suodattimen sisälle [37]. Nanoselluloosa-aerogeeli suodattimessa voidaan havaita kuvasta 13.



**Kuva 14. Lasikuituilmansuodatin, johon on lisätty nanoselluloosa-aerogeeliä pakastekuivauksen avulla, osio a on ilman nanoselluloosaa, b ja c nanoselluloosan lisäyksen jälkeen eri suurennoksilla [38].**

Nanoselluloosa-aerogeeli valmistettiin eri menetelmillä, pelkän veden kanssa, sekä veden ja tert-butanolin (TBA) seoksena eri pitoisuuksilla. Suodattimissa tärkein ominaisuus, joka vaaditaan aerogeeliltä on sen SSA arvo ja havaittiin, että nanoselluloosa geeliin lisäämällä 20–40 % nesteen tilavuudesta TBA:ta saavutettiin parempi ilman suodatuskyky [38]. Kuten kappaleessa 4 mainittiin, TBA:n lisääminen parantaa CNF huokosrakennetta eli tässä tapauksessa parantaa SSA arvoa, joka puolestaan parantaa suodattimen tehokkuutta [37].

Nemoto et al. saivat selville, että parhaimmillaan nanoselluloosa-aerogeelillä vahvistettu suodatin päästi läpi 0.0004 % 0.125  $\mu\text{m}$ , 0.0002 % 0.175  $\mu\text{m}$  ja 0.0001 % 0.250  $\mu\text{m}$

kokoisista partikkeleista, paine-eron ollessa vain 48 Pa suurempi kuin suodattimella ilman nanoselluloosa-aerogeeliä [38]. Kun tarkastellaan aiemmin määritettyjä vaatimuksia partikkelin suodatusprosentteille HEPA- ja ULPA-suodattimille huomataan, että nanoselluloosalla vahvistettu suodatin täyttää vaatimukset hyvin ja parantaa molempien suodattimien kykyä poistaa haitalliset pienhiukkaset ilmasta.

## 5.4 Hiilidioksidin talteenotto

Hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ) talteenotto on nykyään kasvihuonepäästöjen takia yksi tärkeimmistä tutkimuksen kohteista, jotta saataisiin vähennettyä päästöjä. Hiilidioksidia voidaan ottaa talteen materiaaleilla kuten erilaisilla silikaateilla sekä aktiivihiili johdannaisilla. Jotta hiilidioksidia saataisiin otettua talteen, täytyy materiaalilla olla suuri pinta-ala, jonka läpi pakokaasut johdetaan ja hiilidioksidi jää materiaaliin, josta se voidaan erotella. Nanoselluloosasta valmistettu aerogeeli täyttää vaatimuksen suuresta reaktiopinta-alasta tai toisin sanoen suuresta SSA arvosta [40].

Zhang et al. tutkivat kuinka nanoselluloosa-aerogeeliä voisi muokata, jotta se sitoisi hiilidioksidia itseensä. Ilman muokkausta nanoselluloosa pystyi ottamaan talteen 0.19 mmol/g hiilidioksidia ja aminosilaani muokattu aerogeeli pystyi sitomaan jopa 1.59 mmol/g hiilidioksidia, mikä on noin 8 kertaa enemmän. Aerogeeli valmistettiin CNC ja TBA seoksesta pakastekuivaamalla [40].

Valmis aerogeeli muokattiin tämän jälkeen lisäämällä se ja N-(2-Aminoetyyli) -3-amino-propyyylimetyylidimetoksisilaania (engl. N-(2-Aminoethyl) -3-amino-propylmethyl-dimethoxysilane, AEAPMDS) reaktioastiassa painekammioon, johon luotiin alipaine ja se lämmitettiin  $140^\circ\text{C}$  öljyhauteen avulla. Reaktion annettiin edetä 10 tuntia, jonka jälkeen nanoselluloosa-aerogeeelin huokosrakenteeseen syntyi aminosilaania. AEAPMDS:ia lisättiin 0, 0.6, 1.2 ja 2.4 g CNC aerogeeeliin, jotta nähtäisiin, onko sen pitoisuudella vaikutusta tehokkuuteen. Parhaiten hiilidioksidia otti talteen aerogeeli, jossa oli suurin pitoisuus AEAPMDS:ia, mutta sen huokoisuus laski 33 % ja SSA arvo laski 45 % puhtaaseen aerogeeeliin verrattaessa. Silikaattiyhdisteellä on saavutettu 2.49 mmol/g hiilidioksidin adsorptio arvo, johon verrattuna nanoselluloosa-aerogeeelin korkeimpaan adsorptio arvo on melko hyvä [40].

Nanoselluloosa-aerogeeliä, jota on muokattu aminosilaanilla, on erittäin hyvä vaihtoehto silikaatti pohjaisille materiaaleille. Ongelmaksi voi tulla funktionaalisten ryhmien muokkauksen aikana alenevat huokoisuus ja SSA arvot, mikä tarkoittaa huonompaa pakokaasun läpäisyä materiaalin läpi. Tämän estämiseksi voisi mahdollisesti käyttää ohuempaa suodatinta tai käyttää pienempää määrää AEAPMDS:ia, jolloin nanoselluloosa-aerogeelin rakenne säilyy hieman parempana [40].

## 6. YHTEENVETO

Nanoselluloosa-aerogeeli eroavaisuuksia epäorgaanisiin aerogeeleihin on sen parempi luonnollinen rakenteellinen lujuus, raaka-aineen helppo saatavuus ja mahdollisuus yksinkertaisempaan valmistusprosessiin. Nanoselluloosan monipuolisuus mahdollistaa sen käytön laajemmassa mittakaavassa edullisemmin kuin epäorgaaniset vaihtoehdot. Tietyissä käyttökohteissa kuten öljyn talteenotossa se on osoittautunut paremmaksi materiaaliksi. Luonnonmateriaalina se on myös ekologisempi vaihtoehto, jonka voi kierrättää tai uusiokäyttää. Tuotantomäärien kasvaessa siitä tulee myös huomattavasti halvempaa, kuin esimerkiksi hiilinanoputkista valmistettu aerogeeli.

Selluloosan tutkimushistorian ansiosta sen funktionaalisia ryhmiä osataan muokata usealla tavalla ja tämä tutkimustieto on suoraan käytettävissä nanoselluloosa-aerogeelein ominaisuuksia muokattaessa. Nanoselluloosan houkuttelevimmat puolet ovat raaka-aineen laaja saatavuus, alhaisemmat valmistuskustannukset ja lyhyempi valmistusaika. Edellä mainitut seikat mahdollistaisivat nanoselluloosa-aerogeeli tuotteiden laajan levi-kin ja erilaisten tuotteiden tekemisen.

Epäorgaanisilla aerogeeleillä on kuitenkin omat etunsa, kuten melkein aina suurempi spesifinen pinta-ala (SSA), palamattomuus ja hyvät puolijohdeominaisuudet. Näistä ominaisuuksista on hyötyä varsinkin, kun tarvitaan erikoismateriaalia jotain tiettyä kohdetta varten. Esimerkiksi avaruusalusten eristeeksi epäorgaaninen aerogeeli sopii hyvin, koska se on palamatonta ja erittäin kevyttä. Suurimmat heikkoudet epäorgaanisille aerogeeleille ovat kallis ja aikaa vievä valmistus, sekä huono kierrätettävyyys verrattuna nanoselluloosa-aerogeeleihin.

Nanoselluloosa-aerogeeliä käytetään tuotantomäärien lisääntyessä enemmän ja tutkimusten määrän kasvaessa käyttökohteita tulee jatkuvasti lisää. Mahdollisuudet tällä materiaalilla on melkein rajattomat, sen raaka-aineen ollessa laajasti saatavilla ja pienellä muokkauksella sen saa tekemään monia asioita, jotka voisivat korvata haitallisia tai kalliita materiaaleja.

## 7. LÄHTEET

[1] Dufresne, Alain. Nanocellulose from Nature to High Performance Tailored Materials. Berlin: De Gruyter, 2018. Print. saatavilla: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?pq-origsite=primo&docID=5157473>

[2] Ziegler, Christoph et al. "Modern Inorganic Aerogels." *Angewandte Chemie (International ed.)* 56.43 (2017): 13200–13221. Web. Saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201611552>

[3] Ruohong Sui, Amin S. Rizkalla, and Paul A. Charpentier. Synthesis and Formation of Silica Aerogel Particles By a Novel Sol–Gel Route in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004 108 (32), 11886–11892. DOI: 10.1021/jp036973d Saatavilla: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp036973d>

[4] Aerogeelin ulkomuoto kuva. Saatavilla: [https://www.researchgate.net/figure/Silica-aerogel-in-block-form\\_fig1\\_271451182](https://www.researchgate.net/figure/Silica-aerogel-in-block-form_fig1_271451182)

[5] Faasidiagrammi, josta havaittavissa hiilidioksidin superkriittinen alue. Saatavilla: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/01/Carbon\\_dioxide\\_pressure-temperature\\_phase\\_diagram.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/01/Carbon_dioxide_pressure-temperature_phase_diagram.jpg)

[6] Korhonen JT. *ACS applied materials & interfaces*. ACS applied materials & interfaces. 2011;3. saatavilla: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am200475b>

[7] Chen Y. *ACS applied materials & interfaces*. ACS applied materials & interfaces. 2020;12. saatavilla: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c10645>

[6] Jalal Uddin, Ahmed, Jun Araki, and Yasuo Gotoh. "Extremely Oriented Tunicin Whiskers in Poly(vinyl Alcohol) Nanocomposites." *Polymer international* 60.8 (2011): 1230–1239. Web. saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.3067>

[8] Li, Yinyong et al. "Nanocellulose Aerogels Inspired by Frozen Tofu." *ACS sustainable chemistry & engineering* 5.8 (2017): 6387–6391. Web. saatavilla: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.7b01608>

[9] Toivonen MS, Kaskela A, Rojas OJ, Kauppinen EI, Ikkala O. Ambient-Dried Cellulose Nanofibril Aerogel Membranes with High Tensile Strength and Their Use for Aerosol Collection and Templates for Transparent, Flexible Devices. *Advanced functional materials*. 2015;25(42):6618–26. saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201502566>

[10] Jaroniec M, Kruk M, Sayari A. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science & Technology; 1998. p. 325–32. saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/bookseries/studies-in-surface-science-and-catalysis/vol/117>

[11] Kimura, Satoshi, and Takao Itoh. "Occurrence of High Crystalline Cellulose in the Most Primitive Tunicate, Appendicularian." *Progress in Biotechnology*. Vol. 18. N.p., 2001. 121–125. Web. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921042301800630>

[12] Selluloosan happohydrolyysi kuva. saatavilla: [https://www.researchgate.net/figure/Acid-hydrolysis-of-cellulose-in-to-nanocellulose\\_fig9\\_266026683](https://www.researchgate.net/figure/Acid-hydrolysis-of-cellulose-in-to-nanocellulose_fig9_266026683)

[13] Isogai Akira, Saito Tsuguyuki, Fukuzumi Hayaka. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*, 2011, 3, s. 71-85. Saatavilla: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/nr/c0nr00583e>

[14] Rusli, R. "Biomacromolecules." *Biomacromolecules*. 11 (2010): n. pag. Print. saatavilla: <https://pubs.acs.org/toc/bomaf6/2010>

[15] Farinas, Cristiane S, José Manoel Marconcini, and Luiz Henrique C Mattoso. "Enzymatic Conversion of Sugarcane Lignocellulosic Biomass as a Platform for the Production of Ethanol, Enzymes and Nanocellulose." *Journal of renewable materials* 6.2 (2018): 203–216. Web. saatavilla: <https://www.proquest.com/publiccontent/docview/2397209147?parentSessionId=9nTqXMDBEq%2FS0xcfl2NdCl%2Fq0MOPhB1V4plf6K0oQvw%3D&pq-origsite=primo&accountid=14242>

[16] Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindström T, Ankerfors M, Gray D, et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie (International ed)*. 2011;50(24):5438–66. saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201001273>

[17] Mo L, Pang H, Tan Y, Zhang S, Li J. 3D multi-wall perforated nanocellulose-based polyethylenimine aerogels for ultrahigh efficient and reversible removal of Cu(II) ions from water. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*. 2019;378:122157. saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719315517>

[18] Nascimento DM, Nunes YL, Figueirêdo MCB, de Azeredo HMC, Aouada FA, Feitosa JPA, et al. Nanocellulose nanocomposite hydrogels: technological and environmental issues. *Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC*. 2018;2(11):2428–48. saatavilla: <https://browzine.com/libraries/2233/journals/18490/issues/154847188>

[19] García-González C., Camino-Rey M., Alnaief M, Zetzl C, Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of supercritical fluids*. 2012;66:297–306. saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844612000757b>

[20] Zu G. Carbon science and technology. *Carbon science and technology*. 2016;99. saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315304875>

[21] Mueller S. *Journal of applied polymer science*. *Journal of applied polymer science*. 2015;132. saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.41740>

[22] Chen, Y., Zhou, L., Chen, L. *et al.* Anisotropic nanocellulose aerogels with ordered structures fabricated by directional freeze-drying for fast liquid transport. *Cellulose* **26**, 6653–6667 (2019). saatavilla: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02557-z>

[23] Jiang F, Hsieh Y-L. Super water absorbing and shape memory nanocellulose aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils via cyclic freezing–thawing. *Journal of materials chemistry A, Materials for energy and sustainability*. 2014;2(2):350–9. Saatavilla: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/TA/C3TA13629A#!divAbstract>

[24] Kobayashi Y, Saito T, Isogai A. Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angewandte Chemie (International ed)*. 2014;53(39):10394–7. saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201405123>

[25] Wang M, Shao C, Zhou S, Yang J, Xu F. Preparation of carbon aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for organic solvents absorption. *RSC advances*. 2017;7(61):38220–30. Saatavilla: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c7ra05506d>



- [26] Rafieian F, Hosseini M, Jonoobi M, Yu Q. Development of hydrophobic nanocellulose-based aerogel via chemical vapor deposition for oil separation for water treatment. *Cellulose (London)*. 2018;25(8):4695–710. Saatavilla: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-018-1867-3>
- [27] Yang X, Shi K, Zhitomirsky I, Cranston ED. Cellulose Nanocrystal Aerogels as Universal 3D Lightweight Substrates for Supercapacitor Materials. *Advanced materials (Weinheim)*. 2015;27(40):6104–9. Saatavilla: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201502284>
- [28] Pääkkö M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, Kosonen H, Ankerfors M, Lindström T, et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft matter*. 2008;4(12):2492–. Saatavilla: <https://browzine.com/libraries/2233/articles/40340044>
- [29] Cervin NT, Aulin C, Larsson PT, Wågberg L. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. *Cellulose (London)*. 2011;19(2):401–10. Saatavilla: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-011-9629-5>
- [30] Bruice, Paula Yurkanis. *Organic Chemistry*. Global edition. Harlow, Essex, England: Pearson, 2017. Print. Sivu 974.
- [31] Sehaqui, Houssine, Qi Zhou, and Lars A Berglund. "High-Porosity Aerogels of High Specific Surface Area Prepared from Nanofibrillated Cellulose (NFC)." *Composites science and technology* 71.13 (2011): 1593–1599. Web. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635381100234X?via%3Dihub>
- [32] Lavoine N, Bergström L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. *Journal of materials chemistry A, Materials for energy and sustainability*. 2017;5(31):1615–16117. Saatavilla: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/sc/c7ta02807e>
- [33] Chen C, Li C, Yu D, Wu M. A facile method to prepare superhydrophobic nanocellulose-based aerogel with high thermal insulation performance via a two-step impregnation process. *Cellulose (London)*. 2021;29(1):245–57. Saatavilla: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-021-04275-x>
- [34] Anttalainen, Minna, Luonnonmukaisten lämmöneristeiden käyttö uudis- ja korjausrakentamisessa, 2019, Metropolia Ammattikorkeakoulu, Opinnäytetyö, Saatavilla: <http://www.theseus.fi/handle/10024/159897>
- [35] Jiang F, Hsieh Y-L. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. *Journal of materials chemistry A, Materials for energy and sustainability*. 2014;2(18):6337–42. Saatavilla: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ta/c4ta00743c>
- [36] Korhonen JT, Kettunen M, Ras RHA, Ikkala O. Hydrophobic Nanocellulose Aerogels as Floating, Sustainable, Reusable, and Recyclable Oil Absorbents. *ACS applied materials & interfaces*. 2011;3(6):1813–6. Saatavilla: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am200475b>
- [37] White E. HEPA and ULPA filters. *Journal of validation technology*. 2009;15(3):48–. saatavilla: <https://www.proquest.com/docview/205489363>
- [38] Nemoto J, Saito T, Isogai A. Simple Freeze-Drying Procedure for Producing Nanocellulose Aerogel-Containing, High-Performance Air Filters. *ACS applied materials & interfaces*. 2015;7(35):19809–15. Saatavilla: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b05841>
- [40] Zhang T, Zhang W, Zhang Y, Shen M, Zhang J. Gas phase synthesis of aminated nanocellulose aerogel for carbon dioxide adsorption. *Cellulose (London)*. 2020;27(6):2953–8. Saatavilla: <https://www.proquest.com/docview/2378629718?pq-origsite=primo&accountid=14242>